THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École Doctorale 649 :
« *Rosalind Franklin* » - Énergie – Environnement - Biosanté

Secteur de Recherche :
Structure et évolution de la terre et autres planètes

Présentée par :

Flora Parrotin

****

Effet des conditions acides sur les propriétés de confinement des milieux poreux riches en analcime

****

Directeur.trice de Thèse :
Emmanuel Tertre, Sophie Billon

****

Soutenue le 4 décembre 2024
devant la Commission d'Examen

****

JURY

Rapporteur	Alexandra Courtin	Professeure des Universités, Université d'Orsay
Rapporteur	Christophe Tournassat	Professeur des Universités, Université d'Orléans
Membre	Patricia Patrier-Mas	Professeure des Universités, Université de Poitiers
Membre	Martine Leermakers	Professeure des Universités, Université de Bruxelles
Membre	Sébastien Savoye	Docteur HDR, CEA
Membre	Michaël Descostes	Docteur HDR, ORANO
Directeur	Emmanuel Tertre	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Directrice	Sophie Billon	Maitresse de conférence, Université de Poitiers

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ **1**

ABSTRACT **2**

INTRODUCTION **3**

CHAPITRE I : CONTEXTE GÉOLOGIQUE

I. LE BASSIN DE TIM MERSOÏ **7**
I.1. Cadre géographique régional **7**
I.2. Le contexte tectonique **7**

II. LE SOCLE ET LES FORMATIONS DU BASSIN SÉDIMENTAIRE **12**
II.1. Le socle précambrien **12**
II.2. Les séries sédimentaires **12**
II.2.1. La série de Terada (Devonien inférieur – Viséen supérieur) 12
II.2.2. La série de Tagora (Viséen supérieur – Carbonifère supérieur) 13
II.2.2.a. Le Tagora inférieur *13*
II.2.2.b. Le Tagora supérieur *13*
II.2.3. Le Continental Intercalaire 14
II.2.3.a. Le groupe d'Izegouandane (Permien) *14*
II.2.2.b. Le groupe d'Agadès (Trias – Jurassique) *15*
II.2.2.c. Le groupe de l'Irhazer et la série du Tégama (Crétacé inf.) *15*
II.3. Évolution du contexte sédimentaire **17**
II.4. Le volcanisme **17**

III. LES GISEMENTS D'URANIUM **20**
III.1. Généralité du l'histoire de l'Uranium au Niger **20**
III.2. Exploitation du minerai d'uranium **23**
III.2.1. Nature des gisements 23
III.2.2. Le traitement d'un minerai d'uranium 25
III.2.3. Projets miniers passés et futurs 26

IV. L'HYDROGÉOLOGIE DE LA RÉGION D'IMOURAREN **27**
IV.1. Généralité sur les aquifères **27**
IV.2. L'Abinky : écran entre la nappe du Tchirézrine II et du Téloua **30**
IV.3. La géochimie des nappes **31**

V. ORIGINES POSSIBLES DES ANALCIMOLITES **32**
V.1. Transformation de matériel volcanique **32**
V.1.1. Transformation métamorphique/diagenétique 32
V.1.2. Transformation par l'hydrothermalisme 33
V.1.3. Transformation lacustre 33
V.2. Les analcimes formées par précipitation de gels **34**
V.3. Transformation d'argile sous l'action de sel sodique **35**
V.4. Discussion sur les données bibliographiques **36**

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

I. ÉCHANTILLONNAGES 41
I.1. Présentation des différentes campagnes d'échantillonnage et faciès géologiques . 41
I.2. Présentation des échantillons 46
I.2.1. Échantillons de la campagne 2022 46
I.2.1.a. Carotté 1228-5 46
I.2.1.b. Carotté 2527-4 49
I.2.1.c. Carotté 2527-3 51
I.2.2. Échantillons supplémentaires 53
I.2.2.a. Échantillon de l'affleurement de l'Abinky (Cominak) 53
I.2.2.b. Autres échantillons : campagne 2007 55

II. MÉTHODES 56
II.1. Observations en loupe binoculaire et microscopie optique 56
II.2. Diffraction des rayons X (DRX) 56
II.2.1. Préparation des poudres 56
II.2.1.a. Préparation de poudres de roches totales 57
II.2.1.b. Préparation de la fraction < 10 µm 57
II.2.2. Paramètres d'acquisitions des diffractogrammes de rayons X 58
II.2.2.a. Poudres désorientées 58
II.2.2.b. Préparations orientées de la fraction < 10 µm 58
II.2.3. Ajustements Rietveld 58
II.3. Microscopies électroniques 59
II.4. Expériences d'échanges ionique et modélisation 60
II.4.1. Expériences 60
II.4.2. Modélisation des données 62
II.5. Mesures de porosité 63
II.5.1. Porosité par la méthode ^{14}C-PMMA 63
II.5.1.a. Préparation des échantillons et imprégnations 63
II.5.1.b. Polymérisation et autoradiographie 64
II.5.1.c. Autoradiographie 65
II.5.1.d. Traitement des données : de l'activité à la porosité 65
II.5.2. Porosité à l'eau 67
II.5.2.a. Acquisition des masses sèches (m_{sec}) 67
II.5.2.b. Acquisition des masses saturées (m_{sat}) 68
II.5.2.c. Acquisition du volume total apparent (Vt) 68
II.5.2.d. Calcul de la porosité à l'eau et erreurs de mesure 69
II.5.3. Porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) 69
II.5.3.a. Généralité 69
II.5.3.b. Information sur la taille des goulots : le diamètre seuil 70
II.5.4. Isotherme d'absorption de gaz 71
II.5.4.a. Généralité sur l'adsorption de gaz 72
II.5.4.b. Méthode BET 72
III.4.2.b. La méthode t-plot 73
II.5.5. Analyses ThermoGravimétrique et Thermique Différentielle (ATG-ATD) 74
II.5.6. Complémentarité des méthodes de mesures de la porosité 74
II.6. Expérience de diffusion 75
II.6.1. Principe et généralités 75
II.6.1.a. Le set-up « dynamique » 76
II.6.1.b. Le set-up « statique » 78
II.6.2. Conditions expérimentales étudiées 82

II.6.3. Analyses chimiques 83
II.6.3.a. HDO 83
II.6.3.b. Analyses ioniques 84
II.6.3.c. Analyses des radionucléides 84
II.6.4. Interprétation du flux 85
I.6.5. Analyses post-mortem des solides 88

CHAPITRE III : INVENTAIRE MINÉRALOGIQUE ET PÉTROGRAPHIQUE

I. INVENTAIRE MINÉRALOGIQUE 91
I.1. L'Abinky 92
I.1.1. Les analcimolites 92
I.1.2. L'altération des analcimolites 94
I.1.2.a. L'altération bleue à épontes beiges filamenteuses 94
I.1.2.a. L'altération kaki 96
I.1.3. Les analcimolites gréseuses de l'Abinky 98
I.1.4. Discussion et conclusions sur les analcimolites de l'Abinky 100
I.2. Le Tchirézrine II 102
I.2.1. Les intraclastes d'analcimolite du Tchirézrine II 103
I.2.2. Les faciès gréseux du Tchirézrine II 105
I.2.3. Les niveaux analcimolitiques du Tchirézrine II 105
I.2.4. Conclusion sur les roches du Tchirézrine II 108

II. CARACTÉRISATIONS TEXTURALE ET CRISTALOCHIMIQUE 110
II.1. Analcime 110
II.1.1. Les habitus de l'analcime 110
II.1.1.a. Les analcimes polycristallines 110
II.1.1.b. Les analcimes monocristallines 114
II.1.1.b.i. Analcimes monocristallines des grès du Tchirézrine II 115
II.1.1.b.ii. Analcimes monocristallines de l'Abinky 115
II.1.2. Chimie de l'analcime 118
II.1.2.a. Variabilité chimique des analcimes vs. formation géologique et habitus 118
II.1.2.c. Variabilité chimique des analcimes vs. le faciès des analcimolites 119
II.1.3. Conclusions sur les analcimes 120
II.2. Les minéraux argileux 121
II.2.1. Les chlorites 121
II.2.1.a. Morphologie des chlorites 122
II.2.1.b. Caractérisation par DRX de la chlorite 124
II.2.1.b.i. Caractérisation structurale des chlorites 124
II.2.1.b.ii. Identification du polytype des chlorites 125
II.2.1.c. Chimie des chlorites 128
II.2.2. La tosudite (interstratifié chlorite/smectite) 130
II.2.2.a. Morphologie de la tosudite 130
II.2.2.b. Caractérisation DRX de la tosudite 130
II.2.3. Conclusion sur les minéraux argileux 132
II.3. Les oxydes de fer 134

III. LA POROSITÉ 137

III.1. Généralité sur les cages et les canaux du type « ANA » 137
III.2. La porosité totale par faciès 139
III.3. La microporosité : les cages de l'analcime 140
III.3.1. ATD-ATG 140
III.3.2. Les isothermes d'adsorption 142
III.3.2.a. Adsorption de l'argon à 87° K 142
III.3.2.b. Adsorption de l'H_2O, 298° K 144
III.3.3. La porosité par intrusion de mercure (MIP) 146
III.3.3.a. Porosité totale au mercure vs eau 146
III.3.3.b. La taille des goulots 147
III.3.4. Discussion sur la microporosité dans les analcimolites 148
III.5. La distribution de la porosité dans l'Abinky 149
III.5.1. Porosité totale 149
III.5.1.a. La porosité des analcimolites saines 149
III.5.1.b. Ouverture de porosité liée à l'altération 150
III.5.2. Porosité de la matrice 152
III.5.3. Porosité des analcimes polycristallines 155
III.6. Bilan : discussion sur la porosité des analcimolites 160

IV. BILAN DE RÉPARTITION ET ÉVOLUTION MINÉRALOGIQUES 161
IV.1. Au sein de l'Abinky 161
IV.2. Au sein du Tchirézrine II 165
IV.3. Impact de ces résultats sur une potentielle exploitation ISR 165

CHAPITRE IV : PROPRIÉTÉ D'ÉCHANGE DE L'ANALCIME

I. ÉTUDE SUR POUDRE DES PROPRIETES D'ECHANGE DE ROCHES ANALCIMEUSES 169
I.1. Étude de l'accessibilité du sodium de l'analcime 169
I.2. Les isothermes d'échange Na^+/H^+ et Na^+/NH_4^+ sur poudre < 10 µm 171
I.2.1. Objectif de l'étude 171
I.2.2. Article Science of the Total Environment 925 (2024) 171615 172
1. Introduction 173
2. Material and method 175
2.1. Natural samples and preparation 175
2.2. Solid characterization 177
2.2.1. X-ray powder diffraction and Rietveld refinement setup 177
2.2.1.1. Rietveld refinement of natural samples. 178
2.2.1.2. SEM/EDS analyses and total rock chemistry 179
2.2.2. Ion-exchange experiments and modeling 179
2.2.2.1. Experiments 179
2.2.2.2. Ion-exchange modeling 181
3. Results and discussion 182
3.1. Rock mineralogy and analcime crystal chemistry 182
3.1.1. Validation of phase quantification using synthetic samples 182
3.1.2. Comparison between mineralogical and chemical rock data 183
3.1.3. Discussion on analcime crystal chemistry 185
3.2. Ion exchange 186
3.2.1. Experimental Na^+/NH_4^+ exchange at neutral pH 186

3.2.2. Na^+/H^+ exchange: experiment and modeling 188
3.2.2.1. Exchange vs. dissolution contributions 188
3.2.2.2. Thermodynamic modeling of Na^+/H^+ exchange 190
3.3. Application to a mining context 192
4. Conclusion *194*
I.3. L'échange Na^+/Ca^{2+} 197

II. RESULTATS MARQUANTS ET DISCUSSION 197
II.1. Discussion des résultats 197
II.2. Impact des résultats sur une potentielle exploitation ISR 199

CHAPITRE V : PROPRIÉTÉ DE DIFFUSION DES ANALCIMOLITES

VOLET 1 : SANS GRADIENT DE pH

I. GÉNÉRALITÉ SUR LA DIFFUSION DANS UN MILIEU POREUX 205
I.1. La diffusion de l'eau 205
I.2. La diffusion d'ions 206
I.3. Interprétation du flux avec une simple et double porosité 207
I.4. Conditions d'équilibre d'une analcimolite 209

II. ESSAIS PRÉLIMINAIRES ET SENSIBILITÉ EXPÉRIMENTALE 210
II.1. Essais de reproductibilité avec gradient de salinité 210
II.2. Effet de la présence ou de l'absence d'un gradient de salinité sur la diffusion du traceur de l'eau 212
II.3. Variation de set-up : dynamique vs. statique – sans gradient de salinité 213
II.4. Variation du traceur de l'eau : HTO vs HDO – statique – sans gradient de salinité 214
II.5. Bilan des tests de sensibilité 214

III. PROPRIÉTÉS DE DIFFUSION DANS LES ANALCIMOLITES SANS GRADIENT DE pH 215
III.1. Évolution de la diffusion du traceur de l'eau en fonction du faciès 215
III.2 Diffusion d'ion sans gradient de salinité 218
III.2.1. Le chlore-36 ($^{36}Cl^-$) 218
III.2.2. Le sodium-22 ($^{22}Na^+$) 220
III.3. Diffusion des ions avec gradient de salinité 220
III.3.1. Impact de la force ionique : NaCl 10^{-1} M vs. NaCl 10^{-2} M 221
III.3.2. Impact de la nature du sel : Na_2SO_4 vs NaCl 222
III.3.2. Comparaison des flux expérimentaux par normalisation du D_0 222

IV. DISCUSSION DES RESULTATS SUR LA DIFFUSION SOUS GRADIENT DE pH NEUTRE 225

VOLET 2 : GRADIENT DE pH ACIDE

I. ÉVOLUTION DE LA DIFFUSION SOUS GRADIENT ACIDE 231
I.1. Diffusion du traceur de l'eau (HDO) sous gradient acide 233
I.2. Diffusion des sulfates sous gradient acide 235

II. SUIVI DE LA DISSOLUTION DANS LE RÉSERVOIR AMONT 236
II.1. Dissolution de la chlorite-Fe 238
II.1.1. Rapport Fe/Mg 239
II.1.2. Rapport Si/Fe 240
II.2. Dissolution de l'analcime 240
II.2.1. Rapport Na/Al 240
II.2.2. Rapport Na/Si 241
II.3. Indice de saturation : modèle PhreeqC 242
II.4. Bilan de la cinétique de dissolution des analcimolites 243

III. ÉTUDE POST-MORTEM DU SOLIDE 244
III.1. Observation des analcimolites post-mortem 244
III.2. Études du front de dissolution 247
III.2.1. Analyses aux rayons X et quantification minéralogique 247
III.2.2. Analyses chimiques (micro-sonde EDS) 249
III.2.3. Les analcimes après acidification 250
III.2.4. Les chlorites après acidification 252
III.2.4.a. Les chlorites dans le front d'altération 252
III.2.4.b. Les chlorites dans l'aval 254
III.2.5. Les barytines 255
III.2.5.a. Les habitus observés 255
III.2.5.b. Le baryum 257
III.3. Discussion des résultats de l'analyse post-acidification du solide 259
IV. CONCLUSION SUR LA DISSOLUTION DES ANALCIMOLITES 262

CONCLUSION GÉNÉRALE DE L'ÉTUDE 267

IMPACT DES RESULTATS SUR L'EXPLOITATION ISR 269

SUITE DE L'ETUDE 271

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 277

ANNEXES 293

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : CONTEXTE GÉOLOGIQUE

Figure 1.1 : Cartographie du bassin du Tim Mersoï.....8
Figure 1.2 : Coupe et carte géologique des bassins sédimentaires du Tim Mersoï et de ses sous-bassins (adaptées de Joulia 1959 ; Pacquet, 1969).....9
Figure 1.3 : Géologie régionale et accidents tectoniques du bassin du Tim Mersoï ainsi que la localisation des principaux gisements d'Uranium du Niger.....11
Figure 1.4 : Stratigraphie des formations du bassin de Tim Mersoï (Dévonien – Crétacé).....16
Figure 1.5 : Carte de l'Afrique et localisation des sources de volcanismes proches du Niger.....20
Figure 1.6 : Frise chronologique de l'historique des mines nigériennes et des relations avec la France.....22
Figure 1.7 : Carte d'iso-accumulation de l'unité 1 du Tchirézrine II à la coupure 0,3‰ en U et découpage géologique.....24
Figure 1.8 : Carte de la région d'Imouraren et Coupe géologique Ouest-Est (A-B) des formations sédimentaires (Grizard, 2021).....29
Figure 1.9 : Localisation des forages dans la région d'Imouraren et connectivité entre Tchirézrine II et Téloua.....30
Figure 1.10 : Analcimolites de Popi Agie (Chugwater) datant du Triasique.....36

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Figure 2.1 : Localisation des forages des campagnes de 2007 et 2022 sur le site d'Imouraren (Niger).....42
Figure 2.2 : Distribution des faciès de l'Abinky sur les levés (2527-3, 2527-4 et 1228-5).....45
Figure 2.3 : Photos des échantillons provenant de la carotte 1228-5 (W005, W006, W007, W008, W009, W011 et W012).....48
Figure 2.4 : Photos des échantillons provenant de la carotte 2527-4 (X028, X029, X031, X032, X033, X034, et X035).....50
Figure 2.5 : Photos, schémas et échantillonnage de la carotte 2527-3.....52
Figure 2.6 : Photo et schéma du site de Cominak (Niger).....53
Figure 2.7 : Observations des échantillons d'analcimolites de l'Abinky affleurant, provenant du site de Cominak (Niger).....54
Figure 2.8 : Méthode de l'autoradiographie.....67
Figure 2.9 : Méthode de porosimétrie par intrusion de mercure (MIP).....71
Figure 2.10 : Schéma de la cellule de diffusion dynamique.....76
Figure 2.11 : Schéma du set-up de diffusion dynamique.....77
Figure 2.12 : Préparation de l'échantillon pour la cellule de diffusion dynamique.....78
Figure 2.13 : Schéma du set-up de la cellule de diffusion « statique ».....80
Figure 2.14 : Préparation de l'échantillon pour la cellule de diffusion « statique ».....81
Figure 2.15 : Schéma théorique et idéal d'une courbe de flux d'un traceur obtenue dans l'aval d'une expérience de TD.....87

CHAPITRE III : INVENTAIRE MINÉRALOGIQUE ET PÉTROGRAPHIQUE

Figure 3.1 : Schéma des nomenclatures attribuées aux 5 types de faciès analysés. 91
Figure 3.2 : Minéralogique quantitative et chimie totale des faciès d'analcimolites de l'Abinky. . 93
Figure 3.3 : Évolution de la chimie des majeurs entre l'analcimolite saine du faciès rosé et altéré du faciès bleu. 95
Figure 3.4 : Évolution de la chimie du faciès kaki, l'altération du faciès rouge. 97
Figure 3.5 : Diffractogrammes et quantifications minéralogiques des analcimolites gréseuses de l'Abinky 99
Figure 3.6 : Bilan du front d'altération d'une analcimolite. 101
Figure 3.7 : Diffractogramme et quantification minéralogique de l'intraclaste d'analcimolite (Y003_X2) du Tchirézrine II. 104
Figure 3.8 : Diffractogrammes RX et quantifications minéralogiques des faciès gréseux du Tchirézrine II 106
Figure 3.9 : Diffractogrammes et quantifications minéralogiques des niveaux analcimolitiques du Tchirézrine II 107
Figure 3.10 : Inventaire minéralogique obtenu au Rietveld des faciès d'intérêts 109
Figure 3.11 : Morphologies des analcimes sphériques en microscopie optique (LPNA) dans des analcimolites. 112
Figure 3.12 : Morphologies des analcimes sphériques présentant des déformations ductiles en microcopie optique (LPNA). 113
Figure 3.13 : Observations au MEB (SED) d'analcimes monocristallines présentant une forme trisoctaédrique. 114
Figure 3.14 : Analcimes monocristallines présentes dans les niveaux gréseux du Tchirézrine II, observées au MEB (BSE). 116
Figure 3.15 : Observations en microscopie optique (LPNA) des contacts entre les analcimes monocristallines au sein des analcimolites de l'Abinky (photos orientées haut bas du forage) 117
Figure 3.16 : Comparaison de la chimie des analcimes monocristallines et des analcimes sphériques dans le Tchirézrine II et l'Abinky. 118
Figure 3.17 : Comparaison de la chimie des analcimes en fonction de leurs faciès. 120
Figure 3.18 : Morphologie des chlorites d'une analcimolite de l'Abinky (W009b) observées au MEB-FEG en SED 123
Figure 3.19 : Diffractogramme d'une préparation orientée (fraction < 10 µm) d'une analcimolite de l'Abinky (faciès rose sain) 124
Figure 3.20 : Étude de la d(060) des argiles des analcimolites sur leurs diffractogrammes en poudre désorientée < 10 µm. 125
Figure 3.21 : Schéma des quatre polytypes de chlorite (modifié d'après Bailey 1988). 126
Figure 3.22 : Diffractogrammes de la fraction < 10 µm désorientés d'une analcimolite de l'Abinky (W011_X2, faciès bleu). 128
Figure 3.23 : Analyses chimiques des chlorites-Fe dans et hors des analcimes sphériques. 129
Figure 3.24 : Observations de la tosudite au MEB sur blocs d'analcimolites gréseuses 130
Figure 3.25 : Schéma structural de la transformation de la berthiérine en chlorite 133
Figure 3.26 : Observations des oxydes de fer dans des analcimolites de l'Abinky. 135
Figure 3.27 : Représentation 2D et 3D d'une zéolithe type « ANA ». 138
Figure 3.28 : Porosité à l'eau des différents faciès de l'Abinky et du Tchirézrine II. 140
Figure 3.29 : Thermogrammes (ATD et ATG) d'une analcimolite du faciès rosé (W009-X2). 141
Figure 3.30 : Adsorption de l'argon sur une analcimolite du faciès rosé (W009_X2). 142
Figure 3.31 : Adsorption de l'eau sur une analcimolite du faciès rosé (W009_X2). 144

Figure 3.32 : Porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) sur des analcimolites du faciès rosé, de transition et rouge. 147
Figure 3.33 : Carte de porosité des analcimolites saines..... 150
Figure 3.34 : Études des altérations des analcimolites au travers de l'ouverture de la porosité. 151
Figure 3.35 : Exemple d'étude des porosités des matrices (entres les analcimes sphériques)... 154
Figure 3.36 : Mise en évidence des analcimes polycristallines non-poreuses..... 156
Figure 3.37: Étude de la porosité d'un anneau d'analcime (cas d'une analcime polycristalline du faciès rouge). 157
Figure 3.38 : Observation en loupe binoculaire d'une l'analcime polycristallines présentant des anneaux concentriques. 158
Figure 3.39 : Observations au MEB-FEG du mélange des anneaux interne et externe des analcimes polycristallines du faciès rosé (W009b). 159
Figure 3.40 : Bilan des observations pétrographiques de la formation de l'Abinky. 164

CHAPITRE IV : PROPRIÉTÉ D'ÉCHANGE DE L'ANALCIME

Figure 4.1 : Évolution de la quantité de Na^+ échangée par 1 M de NH_4^+ en fonction de la quantité d'analcimes obtenue par affinement Rietveld, pour les 3 tailles de grains étudiées. 170
Figure 4.2 : Évolution de la quantité de Na^+ échangée par 1 M de NH_4^+ et 1 M de $CaCl_2$. 197

Figures from the publication:

Figure 1 : Comparison of the weighed experimental data ($wt\%_{exp.}$) and the Rietveld refinement data ($wt\%_{Riet.}$) for synthetic three-phase mixtures composed of quartz, analcime and zincite crystals in varying proportions, using two weight percentages for the internal standard (zincite). 183
Figure 2: Comparison of the total oxide percentages ($ox\%_{exp.}$) obtained using rock total chemistry data with those calculated from Rietveld refinement ($ox\%_{Riet.}$). 183
Figure 3: Proportions (wt%Riet.) of crystalline and amorphous phases obtained by Rietveld refinement for the four facies of interest (see Section 2.1). 184
Figure 4: Comparison of analcime chemistry between data from the literature* obtained for analcimes located in different geological formations and data obtained in this study by Rietveld refinement and SEM/EDS local analysis. 186
Figure 5: Evolution of the analcime percentage ($wt\%_{Riet.}$) obtained by Rietveld refinement as a function of the amount of Na^+ exchanged with 1 M NH_4^+. 187
Figure 6: Comparison of the aqueous Na/Si ratio measured in supernatants after Na^+/H^+ exchange and Na/Si ratio of analcime obtained by MEB/EDS analysis. 189
Figure 7: Comparison between the amount of adsorbed Na^+ measured experimentally (calculated from Eq. 1; symbols) and the modeled amount (lines) as a function of pH. 191
Figure 8: Simulated data reporting the evolution of pH at the outlet of the analcime-rich column as a function of the number of pore volumes percolating through the column following an injection of acid solution (pH = 2). 194

CHAPITRE V : PROPRIÉTÉ DE DIFFUSION DES ANALCIMOLITES

VOLET 1 : SANS GRADIENT DE PH

Figure 5.1 : Évolution de l'épaisseur de la double couche électrique (en nm) autour de particules solides chargées en fonction de la force ionique dans le cas d'un solvant = eau à 25° C. 207
Figure 5.2 : Comparaison de l'interprétation du flux normalisé d'HDO mesuré en aval en utilisant un modèle à simple et un modèle à double porosité. 208
Figure 5.3 : Observation de l'ouverture de la porosité d'une analcimolite (W009) au contact avec de l'eau MilliQ (pH ~ 5,5) suite à une expérience de TD (15 jours). 209
Figure 5.4 : Évolution de la diffusion du traceur de l'eau (HDO) avec gradient de salinité. 211
Figure 5.5 : Évolution de la diffusion du traceur de l'eau (HDO) avec et sans gradient de salinité. 212
Figure 5.6 : Impact du changement de set-up (statique vs. dynamique) sur la diffusion du traceur de l'eau (HDO) sans gradient de salinité. 213
Figure 5.7 : Impact de la nature isotopique l'isotope de l'eau sur la diffusion du traceur de l'eau (HDO vs HTO) sans gradient de salinité. 214
Figure 5.8 : Évolution du coefficient de diffusion (De) et de la capacité de roche (α) en fonction du faciès d'analcimolite. 217
Figure 5.9 : Diffusion d'un traceur de l'eau (HTO), de $^{36}Cl^-$ et $^{22}Na^+$ au travers une analcimolite du faciès rosé (W009_D2). 219
Figure 5.10 : Flux instantané de Cl^- (diffusion du sel) mesuré en aval dans le cas d'un amont présentant du NaCl avec deux forces ioniques (0,01 M et 0,1 M) au travers d'un échantillon d'analcimolite du faciès rosé (W009_D1). 221
Figure 5.11 : Flux instantané de Cl^- et SO_4^{2-} mesuré en aval au travers d'un échantillon d'analcimolite du faciès rosé (W009_D1) pour des amonts présentant respectivement 0,01 M de NaCl et 0,01M de Na_2SO_4. 222
Figure 5.12 : Comparaison des De (rappel du Tableau 5.2) normalisés à leurs D_0 respectifs (présentées dans le Tableau 5.1). 224

VOLET 2 : GRADIENT DE PH ACIDE

Figure 5.13 : Évolution du pH des réservoirs des set-up de TD lors des expériences menées sous gradient de pH acides. 232
Figure 5.14 : Évolution du flux instantané moyen normalisé de l'HDO en fonction du temps avant et pendant l'acidification du réservoir amont par H_2SO_4 (pH ~1,2) pour 3 analcimolites de faciès rosé (W009-D2), de transition (X031-D1) et rouge (X035-D1). 234
Figure 5.15 : Évolution de la diffusion des sulfates dans le réservoir aval ($NaHCO_3$ 10^{-3} M) suite à l'acidification du réservoir amont (H_2SO_4 pH ~1,2). 236
Figure 5.16 : Flux de Na, Mg, Fe, Si et Al mesurés dans les solutions amonts (pH ~1) en fonction du temps. 237
Figure 5.17 : Suivi des rapports Fe/Mg et Si/Fe mesurés dans les solutions amont en fonction du temps au cours des expériences de TD menées sous gradient acide. 239
Figure 5.18 : Suivi des rapports Na/Si et Na/Al mesurés dans les solutions amonts en fonction du temps au cours des expériences de TD menées sous gradient acide. 241
Figure 5.19 : Indices de saturation (log Q/K) des solutions amonts en fonction du temps calculés avec PhreeqC. 242

Figure 5.20 : Observation du front de dissolution d'une analcimolite du faciès rosé (W009-D1) après 75 jours d'acidification dans la cellule de diffusion..... 245
Figure 5.21 : Observation du faciès de transition (X031_D1) après 75 jours d'acidification..... 246
Figure 5.22 : Diffractogrammes et quantifications minéralogiques des échantillons du front d'altération..... 248
Figure 5.23 : Diagramme ternaire Al_2O_3-SiO_2-Na_2O des analyses ponctuelles des analcimes avant et après 75 jours d'acidification d'expérience de diffusion..... 249
Figure 5.24 : Observation au MEB des analcimes fantômes de l'échantillon W009_D2 après 75 jours d'acidification dans la cellule de diffusion..... 251
Figure 5.25 : Chlorites après 75 jours d'acidification sur l'échantillon X031_D1..... 253
Figure 5.26 : Face aval de l'échantillon X031_D1 après 75 jours d'acidification..... 254
Figure 5.27 : Les barytine néoformées..... 256
Figure 5.28 : Analyse en composante principale (Composant 1 et 2) présenté en sous forme de cercle de corrélation..... 258

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Tableau 2.1 : Tableau général des échantillons réceptionnés à Poitiers. 44
Tableau 2.2 : Tableau général des échantillons réceptionnés à Poitiers échantillonnés à Bessines-Sur-Gartempe en octobre 2021. 55
Tableau 2.3 : Présentation des conditions expérimentales testées (amont et aval). 83

CHAPITRE III : INVENTAIRE MINÉRALOGIQUE ET PÉTROGRAPHIQUE

Tableau 3.1 : Bandes hkl, réflexion d (Å) et intensité I (%) des deux polytypes de chlorites identifiés (IIb et Ib (90°)) dans les analcimolites ainsi que celle de l'analcime interférant avec l'identification de ces dernières (Brindley and Brown, 1980). 127
Tableau 3.2 : Calcul du coefficient de variabilité de la tosudite. 131
Tableau 3.3 : Effet du σ_{Ar} sur les surfaces spécifiques (SS_{Ar}) obtenue par méthode BET à partir de l'isotherme de l'argon à 87° K de l'échantillon W009_X2. 143
Tableau 3.4 : Valeurs de porosité moyenne obtenue à l'eau, au mercure et en ^{14}C-PMMA 152

CHAPITRE IV : PROPRIÉTÉ D'ÉCHANGE DE L'ANALCIME

Tables from the publication

Table 1 : Weighted proportions of the three crystalline phases in the synthetic mixtures as a function of internal standard quantity. 178
Table 2 :Simplified composition of the Tchi2 aquifer (Orano, 2023). Concentration values are given in mol/L. 193

CHAPITRE V : PROPRIÉTÉ DE DIFFUSION DES ANALCIMOLITES

VOLET 1 : SANS GRADIENT DE pH

Tableau 5.1: Récapitulatif des compositions minéralogiques et porosité des échantillons étudiés pour les propriétés de confinement. 215
Tableau 5.2 : Bilan des données des expériences de diffusion obtenues sur une analcimolites du faciès rosé 223

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Observation à la loupe binoculaire des différents faciès 295
Annexe 2 : Détails des sous-échantillonnages des carottes de la campagne 2022 296
Annexe 3 : Tableaux récapitulatifs des analyses réalisées sur les échantillons : une croix = un échantillon 308
Annexe 4 : Méthode utilisée pour quantifier le sodium de l'analcime 310
Annexe 5: Code ImageJ pour transformer une autoradiographie NDG en une cartographie de porosité. 314
Annexe 6: Photos des échantillonnages pour la porosité à l'eau et par intrusion de mercure.... 315
Annexe 7 : Observation en loupe binoculaire des différents degrés d'altération entre le faciès rosé sain et altéré bleu. 317
Annexe 8 : Tableau des formules chimiques des analcimes obtenues par MEB-EDS, calculées sur une base de 6 oxygènes. 318
Annexe 9 : Tableau des formules chimiques des chlorites obtenues par MEB-EDS, calculées sur une base de 14 oxygènes. 321
Annexe 10 : Analyses chimique de roche totales. 323

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat financé à 50% par l'EUR (IntREE) et à 50% par Orano. Il a été mené au sein du laboratoire IC2MP – Équipe HydRASA de l'Université de Poitiers, ainsi qu'au L3MR du CEA.

Durant ces trois années – et même plus pour certain·es –, de nombreuses personnes m'ont accompagnée dans la réalisation de ce doctorat. Il me tient à cœur, dans cette section qui sera sans nul doute la plus lue de ce manuscrit, de vous adresser mes remerciements les plus sincères.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers l'ensemble des personnes qui m'ont encadrée tout au long de ce projet. Tout d'abord, à mon encadrement pictavien : Emmanuel Tertre et Sophie Billon. Leur confiance et la liberté qu'ils m'ont accordées dans mes choix ont joué un rôle déterminant dans la concrétisation de ce travail. Je leur suis aussi profondément reconnaissante pour leur indulgence face à mes nombreux allers-retours dans leur bureau, souvent motivés par une idée fraîchement surgie. Nos échanges, tout comme nos désaccords, ont été pour moi une source précieuse d'évolution, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je souhaite également adresser mes remerciements à Sébastien Savoye pour sa disponibilité lors de mes nombreux séjours au L3MR, ainsi que pour son aide précieuse, que ce soit sur les aspects administratifs ou scientifiques. Enfin, je tiens à remercier chaleureusement Michael Descostes, qui me suit et me fait confiance depuis maintenant cinq ans.

Merci à Baptiste Dazas pour son accompagnement, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain, ainsi que pour sa véritable passion des chats. Merci à Paul Sardini pour son aide précieuse lors des expérimentations, menées tantôt dans des pièces baignées de lumière, tantôt plongées dans l'obscurité, ainsi que pour ses discussions toujours enrichissantes. Merci également à Dimitri Prêt pour ses échanges intenses et son indulgence face à ma fatigue en fin de thèse.

Un immense merci à tous les collègues de l'équipe HydrASA ainsi qu'à ERM pour leur accueil pendant ces trois années : Alain Meunier, Brian Grégoire, Daniel Beaufort, Eric Ferrage, Laurent Caner, Fabien Hubert, Pierre Fisher, Benoît Merckx, Thomas Dabat, Claire Morin, et toutes celles et ceux qui ont partagé mes pauses ces trois dernières années. Je tiens à souligner que certain.es ont été croisé.es quotidiennement à 9 h et 16 h pétantes en salle café, peu importe l'étage. Enfin, concernant toutes réclamations négatives à faire me concernant, vous pouvez vous adresser à Valentin Robin.

Et enfin… les choses sérieuses ! À cette tranche de population avec qui j'ai plus ri que travaillé. Tout d'abord, une mention spéciale à Héloïse Verron et Fabien Baron, qui ont été présents du début à la fin de cette aventure. Merci également à mes deux comparses, aussi opposées que le sont le Liban et Nantes, et dont l'une est une épicurienne de la nuit (je te laisse chercher sur internet), tandis que l'autre préfère éviter toute interaction avec cette espèce appelée "les humains". Anna, merci de t'être occupée de mes poissons (RIP, mais n'en parlons plus). Clémence, merci d'avoir dit oui à tous mes projets. Merci aux post-docs et docteurs de l'équipe, Gaël, Jonathan, Hugo, qui m'ont précédée, et à toutes celles et ceux dont c'est maintenant le tour : Lucas, Christian, Élise, Jeanne et Manaarii. Il me faut également remercier les « chimistes » : Mélissa, Victor, Nora, Quentin, Chad et Thomas, qui ont su me maintenir hydratée plus que de soif. Une pensée me vient également pour les stagiaires, Raphaël et Rémi, qui ont – et je cite (sans source) – littéralement adoré travailler sur l'analcime.

Merci à mes ami·es Louise, Clari, Ramazan, Bradel, Alexandre, Dorine, mes anciennes camarades de Master : Laurine, Gaëlle, Océane, qui ont su être là pour me vider la tête : sans vous, cette aventure n'aurait pas eu la même saveur.

Pour terminer, un grand merci à ma famille et belle-famille de m'avoir changé les idées. Merci à mes parents de m'avoir toujours laissé faire ce que je voulais, m'inspirants depuis toujours et alimentés par un échange interposé de tupperwares. Merci à ma sœur d'être ma plus grande supportrice, et enfin, à mon complice Alexis : tu as été ma botte secrète.

P.S. Je suis très mauvaises pour prendre des nouvelles donc n'hésitez pas à m'envoyer des mails !!

RÉSUMÉ

Dans le Nord-Ouest du Niger, le gisement d'Imouraren est étudié pour exploiter l'uranium. Les phases porteuses d'uranium se localisent dans un aquifère gréseux appelé "Tchirézrine II", caractérisé par l'occurrence d'analcimes diagenétiques et des niveaux de grès analcimolitiques. La formation sous-jacente, "Abinky", est composée d'analcimolites, et le "Teloua III", en dessous, est un second aquifère gréseux contenant également de l'analcime. ORANO prévoit d'utiliser la lixiviation *in situ* avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour l'extraction de l'uranium du Tchirézrine II. L'Abinky, qui sépare les deux aquifères, est une formation composée principalement d'analcime. Avant toute exploitation, l'opérateur se doit donc évaluer l'impact de l'injection d'acide sur les propriétés de confinement de la formation Abinky, en étudiant la stabilité des roches riches en analcimes dans des conditions acides afin de notamment mieux comprendre la mobilité de l'eau et des solutés sous de tels gradients chimiques.

L'analcime ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$) est une zéolithe dotée de propriétés d'échange cationique (CEC) en raison de sa structure et de sa composition cristalline. Une quantification minérale a été réalisée par diffractométrie des rayons X sur des poudres désorientées, en utilisant des minéraux standards et la méthode d'affinement Rietveld. La CEC, obtenue par échange Na^+/NH_4^+ à pH neutre, a révélé que pour des roches contenant 85wt% d'analcime, la CEC pouvait atteindre environ 30 meq/100 g. Des isothermes d'échange Na^+/H^+ en milieu acide (pH > 3,5) révèlent que l'échange de Na^+ est le principal mécanisme de consommation d'H^+. Un modèle à un seul site avec un coefficient de sélectivité log $K_{Na/H}$ = 1,3 a été utilisé pour interpréter ces résultats.

L'étude pétrographique distingue quant à elle deux faciès principaux d'analcimolites : le faciès rosé (analcime + chlorite) et le faciès rouge (analcime + hématite), ce dernier présentant une plus faible porosité. Il apparait que plus la quantité de chlorite augmente dans une analcimolite, plus sa porosité totale est importante, le tout corrélé positivement avec une diminution de la taille des goulots. Ceci a pour effet d'augmenter les propriétés de confinement de la roche, et donc de diminuer les coefficients de diffusion effectif (De) des solutés ; ceux-ci diminuant par exemple de 2 à 1 × 10^{-11} m^2/s pour les traceurs de l'eau sous gradient chimique à pH neutre. Les expériences de diffusion menées sans gradient de salinité révèlent une exclusion anionique du $^{36}Cl^-$, tandis qu'en présence d'un gradient de salinité (NaCl et Na_2SO_4), la diffusion des sels s'accélère (De max environ de 6 × 10^{-11} m^2/s pour NaCl à faible salinité). De plus, les résultats montrent que la diffusion des sels diminue quand la force ionique augmente (0,01 M vs 0,1 M NaCl), en raison d'une compétition croissante pour l'adsorption de Na^+. Enfin, les expériences menées sous gradient de pH acide ont révélé une chute d'environ 25 à 35% du flux du traceur de l'eau, par rapport à celui avant acidification. L'étude post-mortem du solide révèle une dissolution des analcimolites, avec la transformation des analcimes en gel de silice hydraté et la disparition des chlorites, impactant fortement la porosité. La néoformation de goethite et de barytine dans le milieu poreux semble être la cause de l'augmentation des propriétés de confinement vis-à-vis du traceur de l'eau, pour les échelles de temps étudiées (75 jours d'acidification H_2SO_4 pH~1,2 sur des échantillons centimétriques).

ABSTRACT

In the northwest of Niger, the Imouraren deposit is being studied for uranium exploitation. The uranium-bearing phases are located in a sandstone aquifer called "Tchirézrine II", characterized by the occurrence of diagenetic analcimes and analcimolitic sandstone layers. The underlying formation, "Abinky", consists of analcimolites, while "Teloua III" below is a second sandstone aquifer also containing analcime. ORANO plans to use in-situ leaching with sulfuric acid (H_2SO_4) to extract uranium from the Tchirézrine II. The Abinky, which separates the two aquifers, is a formation mainly composed of analcime. Before any exploitation, the operator must evaluate the impact of acid injection on the confinement properties of the Abinky formation by studying the stability of analcime-rich rocks under acidic conditions, particularly to better understand the mobility of water and solutes under such chemical gradients.

Analcime ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$) is a zeolite with cation exchange capacity (CEC) properties due to its crystalline structure and composition. Mineral quantification was performed using X-ray powder diffraction with standard minerals and the Rietveld refinement method. The CEC, obtained by Na^+/NH^{4+} exchange at neutral pH, revealed that for rocks containing 85wt% analcime, the CEC could reach around 30 meq/100 g. Na^+/H^+ exchange isotherms in acidic media (pH > 3.5) show that Na+ exchange is the main mechanism of H^+ consumption. A single-site model with a selectivity coefficient log $K_{Na/H} = 1.3$ was used to interpret these results.

The petrographic study identifies two main analcimolite facies: the pink facies (analcime + chlorite) and the red facies (analcime + hematite), the latter showing lower porosity. It appears that the more chlorite present in an analcimolite, the higher its total porosity, positively correlated with a decrease in throat size. This increases the rock's confinement properties, thereby reducing the effective diffusion coefficients (De) of solutes; for instance, they decrease from 2 to 1×10^{-11} m^2/s for water tracers under a neutral pH chemical gradient. Diffusion experiments without a salinity gradient reveal anion exclusion of $^{36}Cl^-$, while in the presence of a salinity gradient (NaCl and Na_2SO_4), salt diffusion accelerates (De max of around 6×10^{-11} m^2/s for NaCl at low salinity). Additionally, results show that salt diffusion decreases as ionic strength increases (0.01 M vs 0.1 M NaCl), due to increasing competition for Na^+ adsorption. Finally, experiments conducted under an acidic pH gradient revealed a drop of about 25 to 35% in water tracer flux before increasing again. Post-mortem analysis of the solid reveals dissolution of the analcimolites, with analcime transforming into hydrated silica gel and the disappearance of chlorites, significantly impacting porosity. The neoformation of goethite and barite in the porous medium appears to be the cause of increased confinement properties for the water tracer over the studied timescales (75 days of H_2SO_4 acidification, pH~1.2 on centimeter-scale samples).

INTRODUCTION

Les zéolithes sont des aluminosilicates connus pour leur capacité d'échange cationique, ainsi que pour leurs propriétés de tamis moléculaire liées à leurs structures cristallines mésoporeuses (présentant des cages et des canaux), leur conférant de grandes surfaces spécifiques. Grâce à ces propriétés, les zéolithes sont utilisées dans de nombreuses applications (catalyse, agroalimentaire, dans les sols pour le développement des plantes, dans le traitement de l'eau et des sols, dans la séparation ou l'enrichissement de gaz, dans les matériaux de construction…). Parmi ces zéolithes, l'analcime occupe une place particulière. Cette zéolithe sodique présente des tailles de cages et canaux assez petites (0,28 – 0,32 nm), ainsi aucune propriété de tamis ionique ne lui est conférée, puisqu'elle ne laisse passer que des molécules de diamètre inférieur à celui de ses cages.

L'analcime ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$) est retrouvée à l'état naturel dans de nombreux environnements géologiques et son origine peut provenir de différents précurseurs (transformation diagenétique de matériel volcanique et/ou métamorphique, origine hydrothermale ou lacustre, formation par précipitation de gels ou transformation d'argile sous l'action de sel sodique). Dans le Nord-Ouest du Niger, des occurrences significatives d'analcime sont observées dans les formations du Permien supérieur au Jurassique, et notamment dans la formation de l'Abinky (Jurassique). Cette formation, de plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur se compose d'analcimolite : une roche peu commune et très peu étudiée, présentant ~ 70wt% d'analcime. Cette formation est comprise entre deux aquifères gréseux qui présentent également de l'analcime en moindre quantité : (i) le Téloua, sous-jacent à l'Abinky et (ii) le Tchirézrine II qui présente des phases porteuses d'Uranium. Dans ce système géologique, l'Abinky est considérée comme l'aquitard qui sépare ces deux aquifères en isolant le gisement d'U (hébergé dans le Tchirézrine II) de l'aquifère du Téloua.

Au Niger, il existe plusieurs sites miniers d'U dont Imouraren, qui est au cœur de cette étude. Ce gisement est discriminé en plusieurs zones avec, du Nord au Sud : Imatra, Imfout et Imola. À Imola, un projet d'exploitation par lixiviation acide *in-situ* (ISR par H_2SO_4) est à l'étude et c'est dans ce projet que s'inscrit cette thèse, avec pour objectif de définir les propriétés de confinement de la formation Abinky, sous-jacente à la roche hôte du gisement. Dans les conditions actuelles et en faisant fi des connexions structurales (jeu de failles) entre les deux aquifères considérées comme « gérables » par l'opérateur, l'Abinky joue le rôle d'un écran imperméabilisant entre les deux nappes. L'opérateur se doit de proposer plusieurs scénarios de modèles de transport réactif, afin d'évaluer l'impact d'injection acide dans le Tchirézrine II, sur les propriétés de confinement de l'Abinky. Pour ce faire, l'étude de la stabilité des roches riches en analcimes dans des conditions

acides doit être étudiées afin de notamment mieux comprendre la mobilité de l'eau et des solutés sous desgradients chimiques présentant un pH acide. Néanmoins, aucune étude n'a été réalisée concernant les propriétés de confinement de roches riches en analcimes. De plus, si d'autres projets d'ISR ont été réalisés dans des encaissants gréseux contenant des argiles (Kazakhstan, Mongolie…), aucun ne présente des encaissants riches en zéolithe telles que les analcimolites de l'Abinky, susceptibles d'interagir fortement face à un gradient acide. Les propriétés de confinement dépendent donc directement des propriétés hydrodynamiques, minéralogiques et géochimiques de cette formation riche en analcimes, qui doivent être investiguées.

Les objectifs de l'étude des propriétés de confinement des analcimolites sont les suivantes :

- Caractériser les échantillons d'intérêt. Pour ce faire, une étude minéralogique est réalisée sur des échantillons plus ou moins riches en analcimes, provenant du Tchirézrine II et de l'Abinky, l'objectif étant d'obtenir un inventaire minéralogique et notamment de quantifier l'analcime. De plus, un focus est réalisé sur la pétrographie des analcimolites de l'Abinky du secteur d'Imola afin de comprendre l'organisation minérale, en lien direct avec la porosité de ces échantillons.
- Étudier les propriétés d'échanges des analcimes. Des expériences d'échanges cationiques sont réalisées afin de comprendre le lien entre la quantité d'analcimes et la capacité d'échange cationique de ces roches.
- Connaitre les propriétés de diffusion des analcimolites. À cette fin, des expériences de diffusion de traceurs de l'eau et d'ions sont réalisées, dans un premier temps sans gradient de pH. Dans un second temps, un gradient de pH acide est appliqué aux analcimolites afin d'observer l'impact de l'acidification d'un milieu poreux riche en analcimes sur ses propriétés de diffusion.

Si les modèles d'ISR présents en Mongolie ou au Kazakhstan ne peuvent être appliqués dans le cas d'une ISR au Niger, c'est notamment du fait de la présence de ces analcimolites qui sont des roches peu communes, peu décrites dans la littérature et dont les origines prêtent encore à débat. Ainsi, le premier chapitre de cette thèse présente le contexte géologique général de la zone d'étude, ainsi qu'une brève synthèse des origines des analcimes et des hypothèses sur la formation des analcimolites nigériennes.

Chapitre I

Contexte géologique

I. LE BASSIN DE TIM MERSOÏ

I.1. Cadre géographique régional

Le **bassin de Tim Mersoï** est un bassin sédimentaire qui compose l'une des branches de l'Azaouak, pouvant être retrouvé sous le nom de bassin d'Agades ou Agadez (le chef-lieu de la région) (Pacquet, 1969 ; Valsardieu, 1971 ; Cavellec, 2006). Il est bordé à l'Est par le massif de l'Aïr, au Nord par le massif du Hoggar, à l'Ouest par le massif de l'Adrar des Iforas, et au Sud par les massifs de Zinder et du Nord du Nigéria, voir carte Figure 1.1. Le bassin de Tim Mersoï n'est en réalité que la partie Est d'un plus grand bassin appelé le **bassin des Iullemden** (Figure 1.2) et qui se trouve en Algérie sous le nom de « Tin Séririne ».

I.2. Le contexte tectonique

Le contexte tectonique a fait l'objet d'un travail bibliographique de Cavellec (2006) dont voici un bref résumé.

Le massif du Hoggar, localisé au Sud de l'Algérie et au Nord du Niger (voir Figure 1.1 et Figure 1.2) appartient au bouclier Touareg (zone mobile d'Afrique centrale ceinturée par le craton Ouest africain et du Congo) et témoigne des premiers agencements de la croûte continentale. Il résulte d'un cycle à deux phases d'orogenèse locale (i) l'orogenèse Ouzzalienne (3 Ga) et (ii) l'orogenèse Kibarienne (1 Ga) et de deux cycles orogéniques régionaux (i) l'orogenèse Suggarienne (2 Ga) et (ii) l'orogenèse Panafricaine (500 Ma), cette dernière étant la responsable majeure de la structuration du bouclier. La stabilisation du massif de Hoggar a lieu lors de la collision finale entre le bouclier Touareg et le craton Ouest-africain (580 Ma).

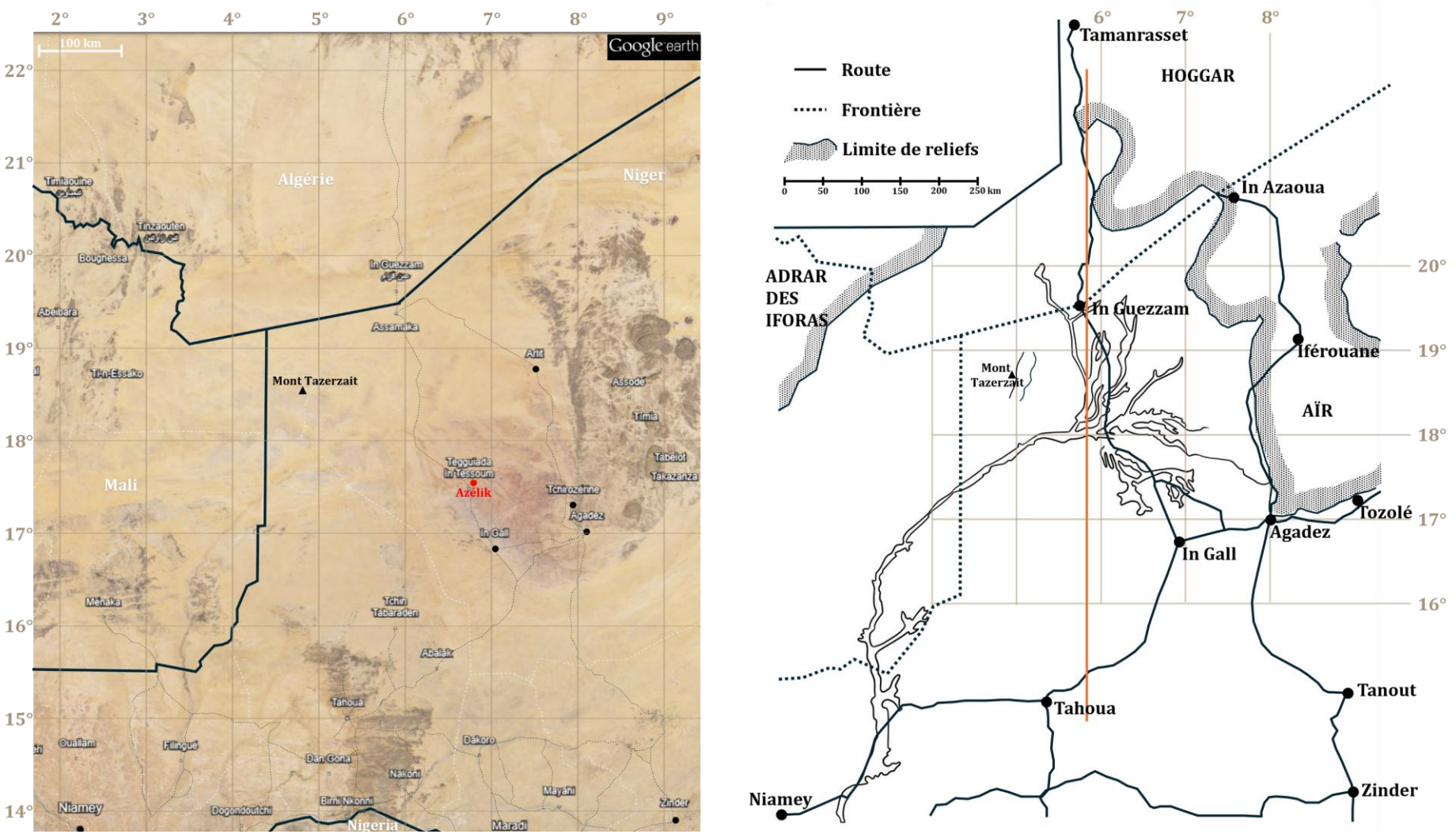


Figure 1.1 : Cartographie du bassin du Tim Mersoï.

À gauche, la carte provenant de Google Earth et à droite, la carte géographique des limites du bassin du Tim Mersoï (modifées de Pacquet, 1969).

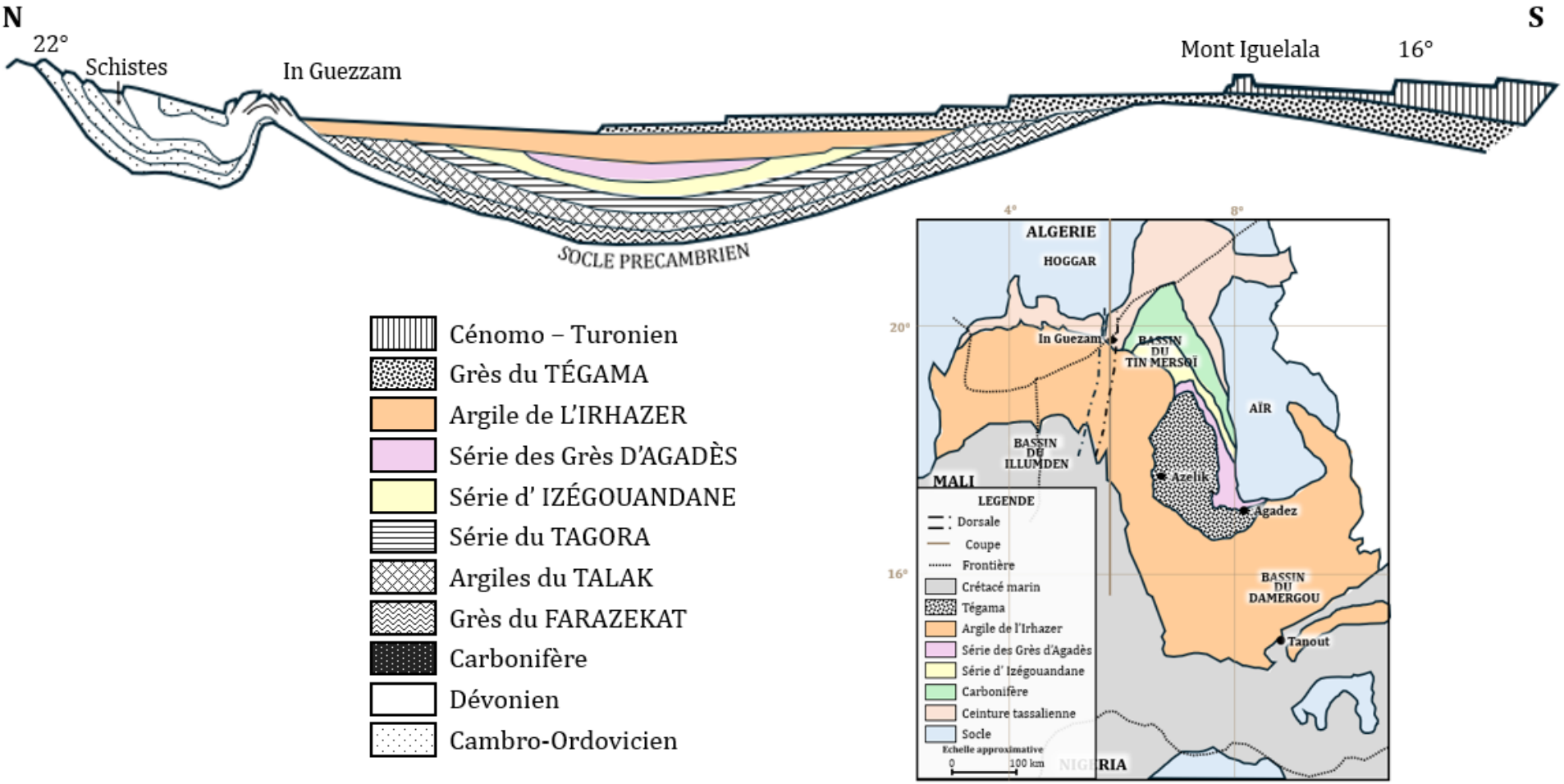


Figure 1.2 : Coupe et carte géologique des bassins sédimentaires du Tim Mersoï et de ses sous-bassins (adaptées de Joulia 1959 ; Pacquet, 1969).

Plusieurs incidents (chevauchants et décrochants) se mettent en place à cette période (orogénèse panafricaine), avec une orientation principale N-S dont la faille d'Arlit-In Azaoua (voir Figure 1.3). Lors de l'évènement orogénique Panafricain, d'autres familles de failles peuvent se mettre en place avec (i) les réseaux de failles N30° (numérotées de 1 à 5 sur la Figure 1.3) présents dans la région Nord-Est du bassin Tim Mersoï, (ii) le réseau de failles N70° dont le faisceau Tin Adrar en est le principal représentant (numéroté 1' sur la Figure 1.3) et (iii) le réseau de faille N140°, qui constitue le réseau principal du massif de l'Aïr, associé à une déformation cassante de la couverture sédimentaire. Une synthèse des phases tectoniques est présentée dans la Figure 1.4.

Les accidents précédemment cités ont été par la suite réactivés, les propageant aux formations sédimentaires subjacentes au socle dans la région du bassin de Tim Mersoï. Cette réactivation est accompagnée de magmatisme pendant l'Ordovicien (485 – 444 Ma), Carbonifère (359 – 299 Ma) et Jurassique (201 – 145 Ma), qui se manifeste par des intrusions de granites. Des traces de volcanisme sont aussi retrouvées dans la région et datées du Cambrien (539 – 485 Ma) et du Silurien-Dévonien (443 – 359 Ma). Enfin, lors de la collision entre l'Afrique et l'Europe, un bombement du bouclier Touareg prend place, associé à un volcanisme basique.

Ainsi, dans la période du Viséen au Crétacé supérieur, le bassin du Tim Mersoï a été façonné par quatre évènements tectoniques principaux pouvant être résumés par : des failles (Viséen supérieur ; (3) dans la Figure 1.3), la réactivation en jeu normal de la faille d'Arlit synchrone à la série du Tagora (Carbonifère supérieur ; (4) dans la Figure 1.3), la réactivation en jeu normal de la faille d'Arlit (Permien supérieur ; (5) dans la Figure 1.3) et son décrochement sénestre (Crétacé supérieur ; (6) dans la Figure 1.3).

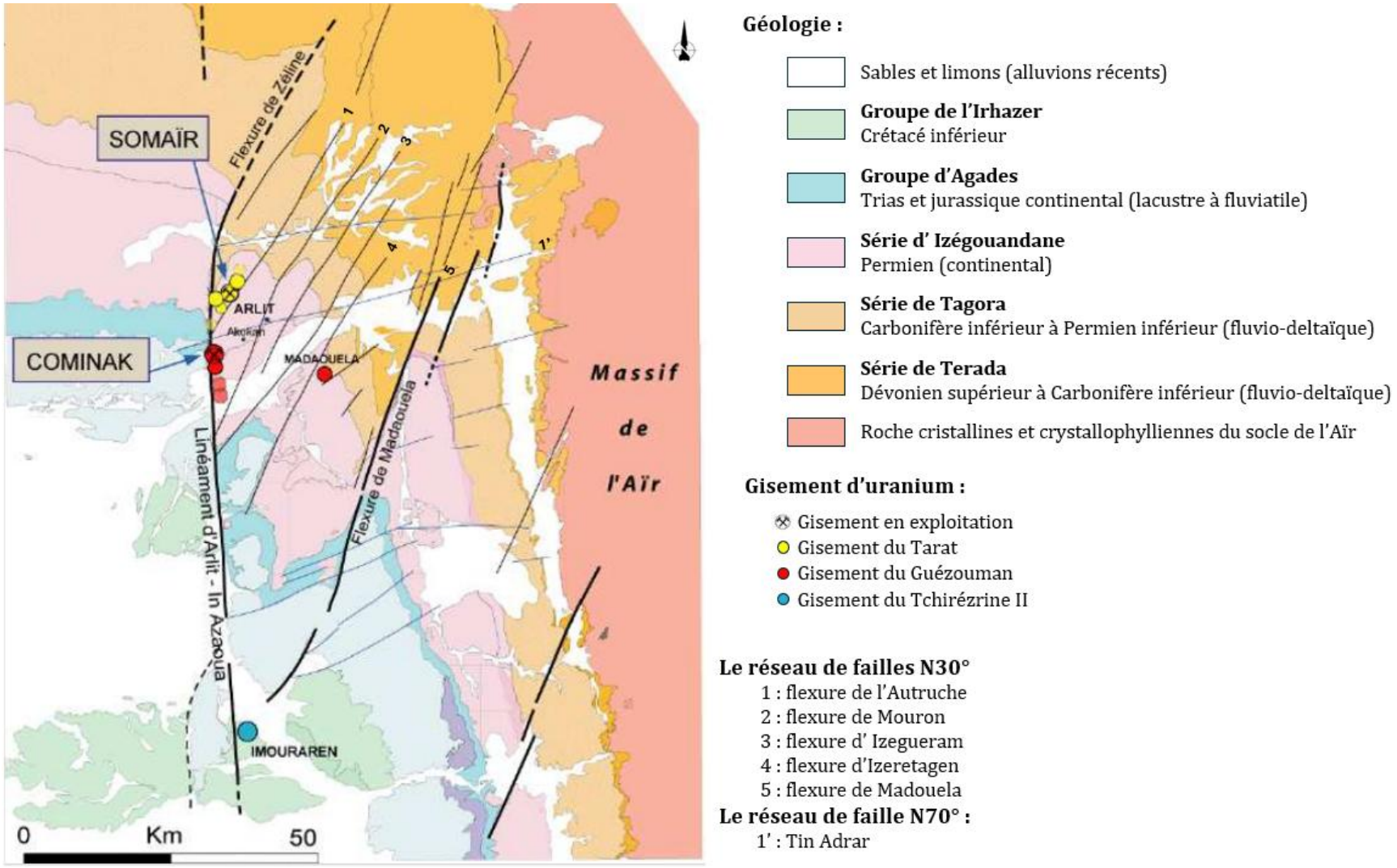


Figure 1.3 : Géologie régionale et accidents tectoniques du bassin du Tim Mersoï ainsi que la localisation des principaux gisements d'Uranium du Niger.

II. LE SOCLE ET LES FORMATIONS DU BASSIN SÉDIMENTAIRE

Le bassin de Tim Mersoï est composé d'une série sédimentaire, allant du Dévonien (440 Ma) au Crétacé inférieur (96 Ma) reposant sur un socle Précambrien (Valsardieu, 1971). Ce dernier présente un réajustement tectonique le long des accidents panafricains du socle, imposant une structure synclinale à la série sédimentaire (Cavellec, 2006). Un schéma récapitulant principalement les différentes séries et formations est présenté dans la Figure 1.4 et les grandes séries sont présentées dans la Figure 1.2 et Figure 1.3. Les parties qui s'en suivent sont des descriptions géologiques du Niger, et plus spécifiquement de la région du Tim Mersoï (évolutions tectoniques, description des différentes séries qui le composent, contexte sédimentaire…) et se veut être une brève synthèse des travaux traitant du sujet (Joulia, 1959 ; Pacquet, 1969 ; Valsardieu, 1971 ; Donait et Lancrenon, 1972 ; Sempéré, 1981 ; Elhamet, 1983 ; Forbes, 1989 ; Moussa, 1992 ; Beaudémont, 2002 et 2003 ; Billon, 2014 ; Cavellec, 2006 ; Gerbeaud, 2006 ; Wagani, 2007).

II.1. Le socle « précambrien »

Il se compose de roches métamorphiques (gneiss, micaschistes, amphibolites, quartzites, cipolins et leptynites) datées du Précambrien-Cambrien (4,6 Ga – 485 Ma). Des granites cambriens (principalement syntectoniques panafricaines) ainsi que des complexes alcalins/hyperalcalins granitiques annulaires (« young granite ») ont également pu être identifiés. La littérature fait également état de la présence de complexes annulaires volcaniques, ainsi que de pegmatites, rhyolites et syénites ainsi que des formations volcaniques acides ou basiques datant du tertiaire ou quaternaire.

II.2. Les séries sédimentaires

II.2.1. La série de Terada (Carbonifère inférieur – Viséen supérieur)

Cette série repose en discordance sur le socle précambrien suite à un épisode glacio-eustatique (Viséen inf.). Il se compose de trois formations sédimentaires :

- La formation du Téragh (460 m d'épaisseur et datée du Tournaisien-Viséen) : cette formation présente une sédimentation fluvio-glaciaire hétérogène. Elle est subdivisée en

différentes couches (Taouret, Akara, Amesgueur et Farazekat) de différentes lithologies (grès grossiers, argilites bariolées à noires et tillites).

- La formation du Talach (100 à 170 m d'épaisseur et datée du Viséen supérieur) : cette formation marquerait la transgression marine lors d'un épisode de retrait des glaciers induisant une remontée de l'océan vers le Nord. En effet, la présence d'argilites noires marines correspond au dépôt d'une mer peu profonde.
- La formation de l'Unité d'Akokan (30 à 40 m d'épaisseur et datée du Viséen supérieur) : cette formation se compose de grès fins marquant un dépôt dans des estrans.

II.2.2. La série de Tagora (Viséen supérieur – Carbonifère supérieur)

Cette série reposant sur la formation de l'Unité d'Akokan se compose de 5 formations sédimentaires. Elle est décrite comme comprenant deux cycles fluvio-deltaïques successifs, discriminée en Tagora inférieur et Tagora supérieur.

II.2.2.a. Le Tagora inférieur

- La formation du Guézouman (60 à 100 m d'épaisseur et datée du Viséen sup.) : cette formation commence souvent par des conglomérats (nommés conglomérats de Téléflak) et se compose principalement de grès continentaux fins à grossiers. Elle présente les minéralisations uranifères d'Akouta, d'Afasto d'Akola et de Madouaela (exploitées en mines souterraines par la Cominak).
- La formation du Tchinézogue (30 m d'épaisseur et datée du Viséen sup.) : cette formation s'est déposée en domaine d'estran et se compose d'une alternance de grès fins carbonatés et d'argilites verdâtres.

II.2.2.b. Le Tagora supérieur

- La formation du Tarat (10 à 60 m d'épaisseur et datée du Viséen sup. au Namurien-Viséen) : cette formation est constituée de grès grossiers à fins et d'argilites noires. Sempéré et Baudoin (1984) ont identifié l'origine de ce dépôt, de type estuarien, en se basant sur la présence de micro-organismes marins. Cette formation est également hôte du gisement d'Arlit, exploité en mine à ciel ouvert par la SOMAÏR (Figure 1.3).

- La formation du Madaouela (0 à 355 m d'épaisseur et datée du Namuro-Westphalien) : cette formation est composée d'argilites et d'arkoses et n'est pas continue ; elle est absente dans la région d'Akouta.
- La formation de l'unité d'Arlit (3 à 15 m d'épaisseur et datée du Namuro-Westphalien) : Cette formation, composée de grès argileux bariolés, présente des grains de quartz arrondis, déposés par le vent dans une lame d'eau de faible profondeur, et fait la transition entre l'environnement continental et un dépôt fluvio-deltaïque. Il s'agit d'une formation n'affleurant qu'en un point situé à la carrière de la SOMAÏR.

II.2.3. Le Continental Intercalaire

En Afrique de l'Ouest, des dépôts composés de grès arkosiques rouges, issu de la continentalisation de dépôts des plusieurs bassins sédimentaires (dont le Tim Mersoï) forment le « Continental Intercalaire ». Ce dernier se compose de 4 groupes : l'Izegouandane, l'Agades, l'Irhazer et le Tegama.

II.2.3.a. Le groupe d'Izegouandane (Permien)

Ce groupe présente des orientations de paléocourants SSW – NNE.

- La formation de l'Izegouandane (110 à 130 m d'épaisseur) consiste en des grès arkosiques hétérogranulaires, déposés en milieu fluviatile.
- La formation du Téjia (12 à 20 m d'épaisseur) : composée de grès moyens à fins arkosiques avec présence de ciments carbonatés.
- La formation du Moradi (50 à 60 m d'épaisseur) : composée de niveaux d'argilites riches en analcimes et de niveaux gréseux.

II.2.2.b. Le groupe d'Agadès (Trias – Jurassique)

Ce groupe se compose d'un ensemble de séries, de formations et d'unités.

- **La série d'Aguelal** (0 à 67 m de profondeur et datée du Trias) : cette série est constituée de la formation du Téloua I et se compose de grès fins blancs, issus d'un dépôt éolien.
- **La série de Goufat** (0 à 120 m de profondeur et datés du Jurassique) : il se compose de trois formations :
    - La formation du Téloua II : composée de grès arkosiques ;
    - La formation du Téloua III : composée de grès bariolés à analcimes ;
    - La formation du Mousseden : composée de grès conglomératiques, de grès à analcimes, de niveaux analcimolitiques et de poudingues à rhyolite. Sa sédimentation est fluvio-lacustre associée à des manifestations volcaniques et tectoniques.
- **La série du Wagadi** (0 à 176 m et datée du Jurassique) : elle se compose de deux formations déposées en contexte fluvio-lacustre :
    - La formation du Tchirézrine I : composée de grès arkosiques et de niveaux analcimolitiques ;
    - La formation de l'Abinky : composée d'analcimolites et de niveaux de grès rouges. Il s'agit de la formation géologique d'intérêt ce travail de thèse.
- **La série de Dablat** (Jurassique – Crétacé inférieur) : elle se compose de trois formations/unités : le Tchirézrine II, l'Assaouas et l'Irhazer dont cette dernière n'appartient pas au groupe d'Agadès mais au groupe de l'Irhazer.
    - La formation du Tchirézrine II : elle se compose de grès arkosiques rouges avec litage oblique, de galets remaniés d'analcimolites (intraclastes) et de niveaux analcimolitiques. Elle se met en place dans un contexte fluviatile et est la formation hôte du gisement d'Imouraren.
    - L'unité d'Assaouas : elle se compose de grès argileux et de grès fins calcaires ainsi que d'argilites brun-rouge et est la formation hôte du gisement d'Azelik.

II.2.2.c. Le groupe de l'Irhazer et la série du Tégama (Crétacé inf.)

L'Irhazer se compose d'argilites (300 m d'épaisseur) formées en contexte lacustre tandis que la série du Tégama (< 700 m) présente des grès, marqueurs d'un retour de conditions fluviatiles.

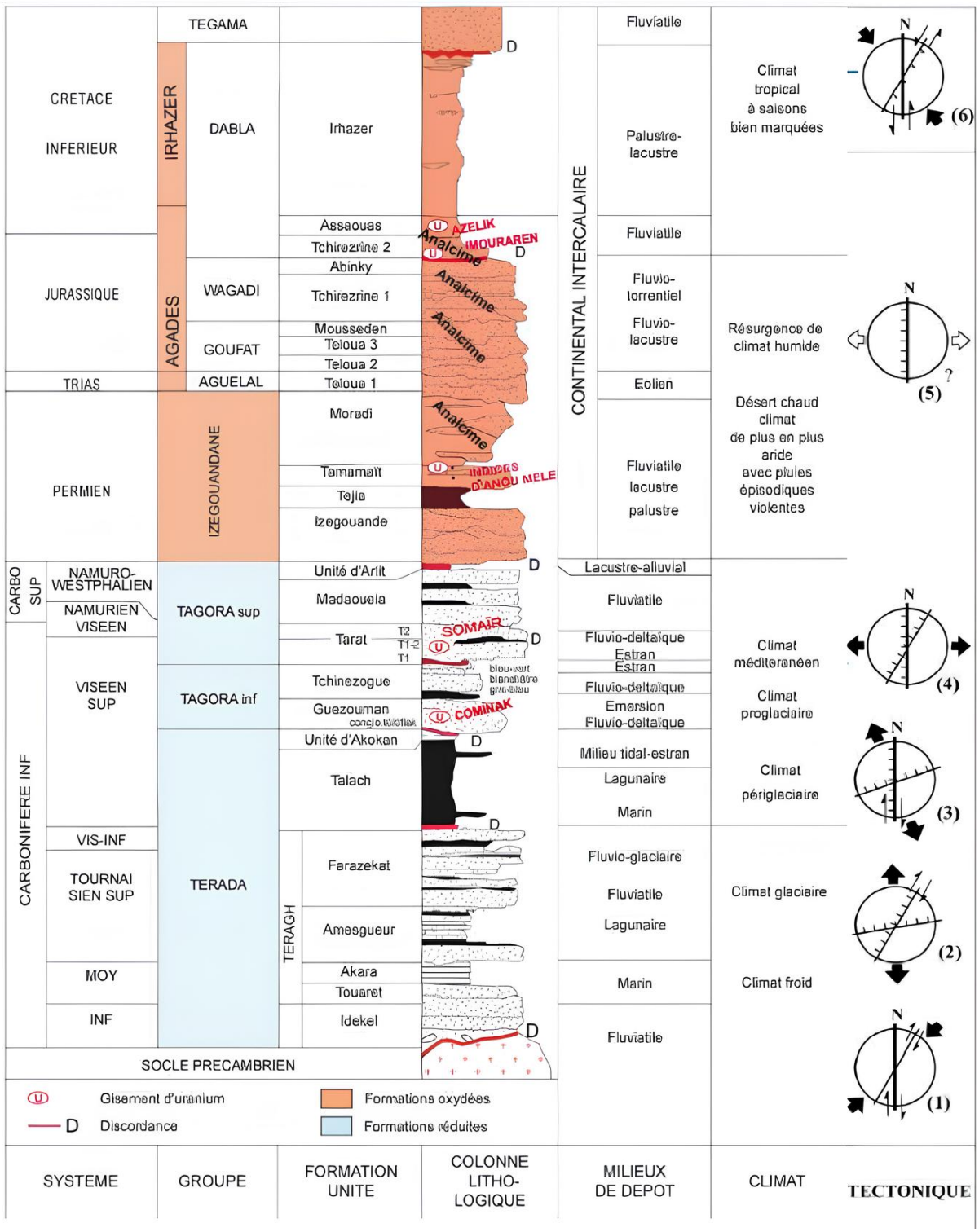


Figure 1.4 : Stratigraphie des formations du bassin de Tim Mersoï (Dévonien – Crétacé).
La figure est adaptée de Coquel et al., 1995 et reprit par Gerbeaud, 2006.

II.3. Évolution du contexte sédimentaire

Les séries sédimentaires du Terada, mises en place au Carbonifère inférieur sont associées à un climat glaciaire (Sempéré, 1981 ; voir Figure 1.4). Leurs compositions, largement détritiques, prennent leur source dans le massif de l'Aïr (Valsardieu, 1971 ; voir Figure 1.2). Le passage du Térada au Tagora est témoin d'une transgression marine (voir le climat présenté dans la Figure 1.4) par le Nord permise par la fonte des glaces et une remontée eustatique (Konaté et al., 2007). La série du Tagora (inférieur puis supérieur), décrite comme des dépôts fluvio-deltaïques, montre un retour à un milieu de dépôt continental.

Ce dépôt continental se poursuit avec le dépôt des groupes d'Izegouandane et d'Agadez, du Permien au Jurassique. L'environnement de dépôt (fluvio-lacustre) est similaire à celui d'une gouttière d'orientation Sud - Sud-Ouest, bloquée de part et d'autre par le massif de l'Aïr (Est) et la dorsale d'In Guezzam (Ouest ; voir Figure 1.2) (Valsardieu, 1971 ; Cavellec, 2006). Des évènements volcaniques ont également eu lieu dans la région (Pacquet, 1969 ; Valsardieu, 1971 ; Sempéré, 2007).

II.4. Le volcanisme

Pacquet (1969) a identifié trois catégories de marqueurs d'un volcanisme régional. La première catégorie concerne les **galets** et les **fragments de roches volcaniques** présents dans les conglomérats d'Alarcesse[1], dans la base de l'ensemble du Téloua III et dans les conglomérats d'Anou-Araren (base du Téloua II). Certains de ces fragments ressemblent aux rhyolites dévitrifiées de la région de Biléte (à l'Est du massif de l'Aïr et au Nord d'Agadès (Pacquet, 1969)), tandis que d'autres pourraient correspondre à des rhyolites aphanitiques décrites par Black et al. (1967).

La deuxième catégorie concerne **les grains détritiques d'origine volcanique**, notamment les grains de quartz et de feldspath. Les grains de quartz volcaniques peuvent provenir de rhyolites ou d'ignimbrites et présentent des morphologies caractéristiques dans les conglomérats d'Alarcesse (forme automorphe (« idiomorphe » d'après Pacquet, 1969) suggérant une place

[1] Alarcesse se localise dans le massif de l'Aïr, à 4 km au SE d'Agadez

disponible pour leur croissance, des extinctions franches témoignant de leur structure cristalline très ordonnée et les « golfes de corrosion » décrits comme des angles arrondis témoignant d'une érosion partielle qui sont caractéristiques de grains de quartz (Pacquet, 1969 ; Waganni, 2007). La détermination de l'origine volcanique des grains de feldspath est plus complexe, mais certains indices permettent de les identifier, tels que la présence de sanidines automorphes et de feldspaths rouillés non maclés.

Enfin, la troisième catégorie concerne **les fragments de verre et les échardes volcaniques** retrouvés dans les sédiments. Ces fragments présentent des formes caractéristiques, de textures vitreuses, et sont mieux conservés dans les dépôts calmes telles que les argilo-grès du Moradi et d'Arlit, des traces de dévitrification sont observées par Pacquet, 1969. Ce dernier fait état de « *fragments […] décrits comme ayant des formes caractéristiques et des textures vitreuses, soulignées par des oxydes de fer, qui se cristallisent en quartz et analcime* ».

Les auteurs précités suggèrent des origines diverses pour les galets et fragments de roches volcaniques : (i) l'altération d'un massif proche : les galets pourraient provenir de l'altération des massifs volcaniques voisins (Biléte d'après Pacquet, 1969) et (ii) des phénomènes volcaniques synchrones du dépôt des couches : les fragments de verre et échardes volcaniques (parfois dévitrifiés pouvant cristalliser en quartz et analcime d'après Pacquet, 1969) dans les formations argilo-gréseuses de Moradi et d'Arlit, témoigneraient de l'activité volcanique pendant le dépôt de ses formations.

Dans le cas des formations d'analcimolites nigériennes, l'hypothèse de Pacquet (1969) repose sur le démantèlement du massif de Biléte (il n'a pas été possible de trouver de trace de ce massif dans la bibliographie) ainsi que sur du volcanisme synchrone à la sédimentation.

Les traces de volcanisme dans la région existent (voir Figure 1.5 pour leurs positions) :

- **Le volcanisme dans l'Aïr** (Niger ~ 150 km au Nord-Est d'Agadez) (Black et al., 1967 ; Greigert et Pougnet, 1967) : il se compose de plusieurs formations volcaniques avec des traces de coulées basaltiques dont l'activité est datée du Tertiaire (**65 - 2,6 Ma**) et du Quaternaire (2,6 Ma à nos jours).
- **Le volcanisme du Zinder** (~ 370 km au Sud d'Agadez) **:** ce volcanisme est daté du Paléozoïque et du Mésozoïque et est retrouvé sous formes du complexe anorogénique du Damagaram. Ces formations volcaniques se composent principalement de tuffs et de rhyolites avec des teneurs en uranium et zirconium significatives, mais légèrement

inférieures à celles des formations de l'Aïr (Black et al., 1985 ; Bowden et al., 1987 ; Van Breemen et Bowden, 1973 ; Wagani, 2007).

- **Le massif de l'Ahaggar** (ou Hoggar, Algérie - 1000 à 1100 km) (Black et al., 1937 ; Potrel et al., 1996) : ces formations volcaniques sont datées du Tertiaire (**65 - 2,6 Ma**) et du Quaternaire (2,6 Ma à nos jours). Elles présentent des roches volcaniques de type basaltes, trachytes, phonolites et rhyolites.
- **Les volcans dans les Montagnes Mandara** (le long de la frontière entre le Nigeria et le Cameroun ; 1 200 à 1 300 km à l'Est-Sud-Est d'Agadez) (Marzoli, et al., 2000 ; Ngounouno, et al., 2000) : formés à la suite d'activités tectoniques et volcaniques (Tertiaire (**65 - 2,6 Ma**) dont les principaux volcans sont le Mont Oupay/Oupaï (basaltique) et le Mont Maroua (basaltique et Trachytique),
- **Le volcan Adrar des Ifoghas** (Mali - 700 à 800 km au Sud-Ouest d'Agadez) (Djouadi, et al., 1997 ; Caby, 2003) : les formations volcaniques (de type basaltes et des andésites) (et métamorphiques) sont datées du Précambrien (**540 Ma**).
- **Le volcan Emi Koussi** et **le massif du Tibesti** (Tchad - ~ 1100 à 1200 km au Nord-Est d'Agadez) (Gourgaud et Vincent, 2004 ; Permenter and Oppenheimer, 2007) : c'est un volcan-bouclier localisé dans le massif du Tibesti. Il est considéré aujourd'hui comme éteint et aurait débuté son activité il y a ~ **2 - 3 Ma**. La littérature fait mention de deux types de magma : de type basaltique et trachytique.

Les analcimes sont présentes dans les formations du Moradi datées du Permien (299 – 252 Ma), du Téloua III, Mousseden, Tchirézrine I, Abinky et Tchirézrine II datées du Jurassique (201 – 145 Ma). Le massif de l'Aïr est donc postérieur aux formations présentant des analcimes. De plus, l'analcime est absente du complexe volcanique du Zinder (Pacquet, 1968 ; Wagani, 2007). Si ces formations tirent leurs origines du démantèlement de roches volcaniques ou de volcanisme synchrone à la sédimentation, la littérature ne fait pas état de volcan présentant une activité qui couvre la période de ces formations. Ainsi, il serait intéressant de poursuivre des recherches en ce sens.



Figure 1.5 : Carte de l'Afrique et localisation des sources de volcanismes proches du Niger.

III. LES GISEMENTS D'URANIUM

III.1. Généralité du l'histoire de l'Uranium au Niger

La France ne produit plus d'uranium domestique depuis 2001, date de la fermeture de la dernière mine (Jouac, Haute-Vienne, Limousin), mais est impliquée dans l'exploitation minière à l'étranger au travers de l'entreprise Orano. Actuellement, l'uranium français provient de 4 sites miniers :

- Deux sites miniers au Canada :
  - La mine de CIGAR LAKE opérée par Cameco et dans l'Usine de McClean Lake opérée par Orano ;
  - La mine de McARTHUR RIVER dans l'usine de Key Lake (opérée par Cameco) ;
- Un site au Kazakstan dans la mine de KATCO ;
- Et au Niger dans le site minier de la SOMAÏR.

Le Niger est un vaste pays (1,27 million de km^2) d'Afrique occidentale. Avec un PIB de ~ 23 milliards de dollars, il se classe selon le Fond Monétaire International en 2019 au rang de 142ème sur 196 avec des économies principalement basées sur l'agriculture (mil, sorgho, niébé

(haricot), et manioc), l'élevage (élevages de bovins, chèvres, moutons et chameaux) ainsi que l'extraction minière (uranium, pétrole et or). Les grandes dates relatives à l'histoire des mines nigériennes avec la France sont présentées dans la Figure 1.6.

Il existe plusieurs sites miniers nigériens (Azélik, Arlit, Akouta et Imouraren) et Orano est associé aux 3 derniers (Diaracca, 2005 ; Billon, 2014 ; Orano) :

- Le **« site d'Azélik »**, détenu par SOMINA, dont les gisements se nomment Azélik/Taguidda et ayant comme actionnaire majoritaire CNNC International (Chine). Ces derniers développent également le gisement d'Abokurum.
- Le « **site d'Arlit »**, exploité par la SOMAÏR[2], il présente les gisements d'Arlit dont l'exploitation a débuté en 1971, suivi des gisements de Tamou, Tagora et Artois situés à l'Est de la faille d'Arlit et un gisement secondaire à l'Ouest de la faille. L'ensemble de ces gisements présente des teneurs moyennes d'U à 0,30-0,35%.
- Le « **site d'Akouta »**, exploité par la COMINAK[3], situé à l'Est d'Arlit. Le gisement présente une teneur moyenne d'U de 0,4% avec les gisements d'Akota et d'Afasto. Ouverte en 1978, sa production s'est arrêtée en 2021, suite à l'épuisement de ses ressources. 12 ans de travaux de réaménagement et de surveillance environnementale du site sont engagés.
- Le « **site d'Imouraren »** détenu par Imouraren Inc.[4], présentent une teneur moyenne en U de 0,7‰ est situé à l'Est de la faille d'Arlit, avec deux gisements secondaires à l'Ouest de la faille d'Arlit (ImCa et IMarine). Il est considéré comme l'un des gisements les plus importants du monde et est actuellement à l'étude pour sa mise en exploitation. Il s'agit du gisement au cœur de cette étude.

[2] Société des Mines de l'AÏR : détenue à 63,4 % par Orano et à 36,66 % par SOPAMIN (Société du patrimoine des mines du Niger).

[3] Compagnie Minière d'Akouta : en 2021, elle est détenue à 59% par Orano, à 31% par la SOPAMIN et à 10% par l'ENUSA (Empresa Nacional del Uranio S.A., Espagne).

[4] Imouraren Inc. Détenue à 66,65% par Orano, et 33,35% par l'état Nigérien par l'intermédiaire de la SOPAMIN.

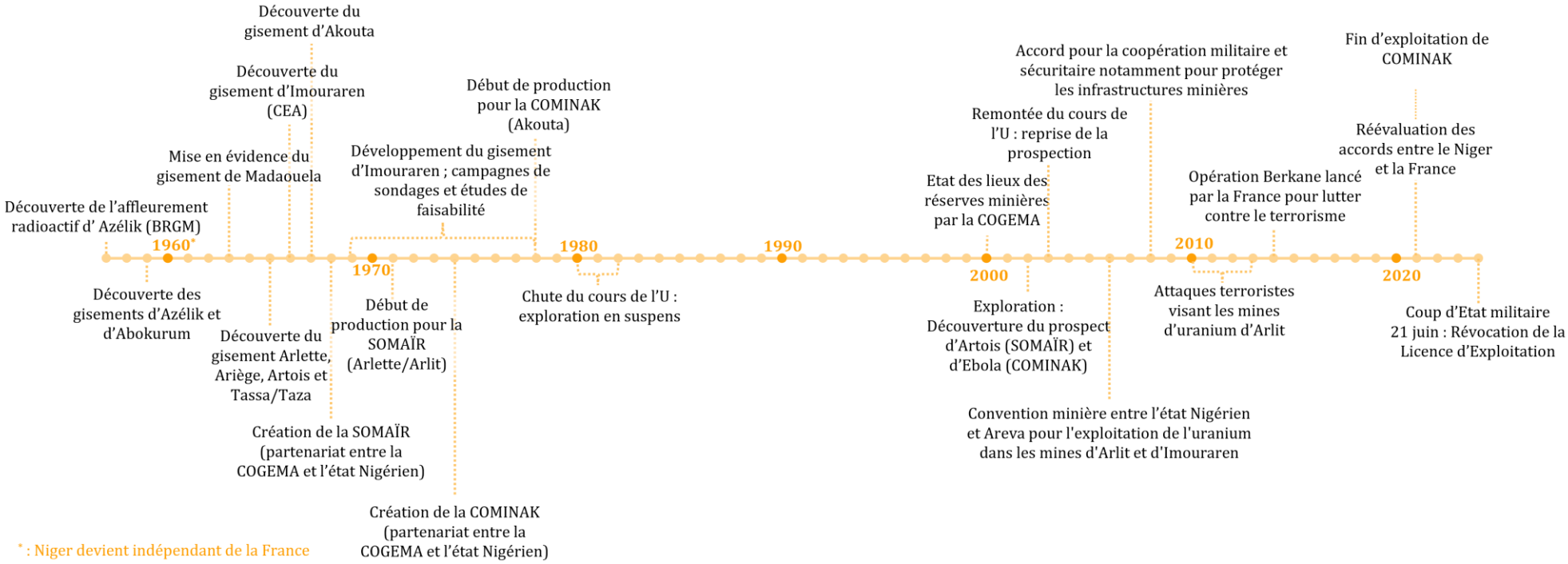


Figure 1.6 : Frise chronologique de l'historique des mines nigériennes et des relations avec la France.
Les informations sont tirées de Diaracca, 2005, Billon, 2014, World-Nuclear et Le Monde.

III.2. Exploitation du minerai d'uranium

III.2.1. Nature des gisements

Dans la nature, les gisements d'U sont de différents types selon les processus de minéralisation (filon ou veine, stratiforme, sédimentaire…) et des roches hôtes . Dans le cas du Niger, les gisements sont dits de type « roll-front ». Ce type de gisement résulte du transport d'une solution oxydée riche en uranium (sous forme U^{VI}) au sein d'une formation sédimentaire à caractère réduit : l'uranium précipite (forme U^{IV}) à l'interface entre le fluide oxydé et la formation réduite, formant un front redox qui se déplace au cours du temps.

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour la source de l'U des gisements uranifères nigériens. Wagani (2007) suggère le lessivage de matériel volcanique présent dans les formations sédimentaires, dont des produits pyroclastiques synsédimentaires provenant des volcans de Zinder et du Nigéria (Jurassique) et des produits détritiques (rhyolite, ignimbrite, galets de tuf) issus de l'érosion de l'Air, déposés au Carbonifère. Les fluides oxydants traversant ces formations potentiellement riches en produits volcaniques, se concentreraient en métaux dont l'uranium. La faille d'Arlit est vue comme facilitant le transfert de ces fluides oxydants riches en U dans les formations réduites du Tarat, du Guézouman et de l'Izégouande, formations hôtes des gisements de la zone d'Arlit (SOMAR et COMINAK) (Forbes, 1989 ; Flotté, 2007). L'U précipite sous forme d'uraninite/pechblende (U^{IV}) sur les fronts redox (i.e. interface fluide oxydée/formation réduite riche en matière organique). Salze (2008) propose un modèle reposant sur la migration d'un hydrocarbure, provenant de shales noirs du Talach, jusqu'au Tarat et Guézouman, permis par la faille d'Arlit. Le fluide oxydant transportant l'U entre en interaction avec ces hydrocarbures (= fluide réducteur), réduisant le fluide minéralisé qui finit par précipiter.

Dans le cas d'Imouraren, l'U se localise dans la formation oxydée du Tchirézrine II, dont l'origine provient de l'érosion du bouclier Touareg, déposée sur la formation de l'Abinky. Le Tchirézrine II est une formation gréseuse initialement oxydée, et la minéralisation uranifère apparait principalement sous forme de produits jaunes (U^{VI}), exceptée au mur de la formation où de la pechblende est retrouvée au contact de l'Abinky. Il est souvent admis que les occurrences de produits jaunes sont liées à une remobilisation d'une minéralisation primaire réduite (de type pechblende), mais dans le cas du Tchirézrine II, aucun reliquat de matériaux réduits (tel que de la matière organique) n'est observé, or c'est un prérequis pour précipiter de la pechblende. D'autre part, des observations pétrographiques de Billon (2014) suggèrent une précipitation plus ou moins synchrone de la pechblende et des produits jaunes dans les échantillons où les 2 formes sont

présentes (échantillons au mur du Tchirézrine II). Ceci impliquerait des fluides très concentrés en U, permettant la précipitation directe de produits jaunes (forte solubilité de U^{VI}). De plus, à Imouraren (Figure 1.7), différentes failles (présentées dans la Section 1.2 avec la Figure 1.3) sont retrouvées avec au Nord et au Sud la faille de Maggagi (N80) et la faille N30 ainsi que la faille de Lader Out (N90) au centre (représentées sur la carte du gisement Figure 1.7). Certaines de ces failles vont impacter la distribution de l'uranium, jouant parfois comme écran imperméable et d'autres fois comme drain. Au sein de ce gisement, la minéralisation uranifère peut aussi se distribuer selon les chenaux (en blanc sur la Figure 1.7). Cette distribution de l'uranium, contrôlée par ces structures, a permis de discriminer différentes zones au sein du gisement avec (du Nord au Sud) : Imatra, Imfout Nord, Imfout Sud, et Imola.

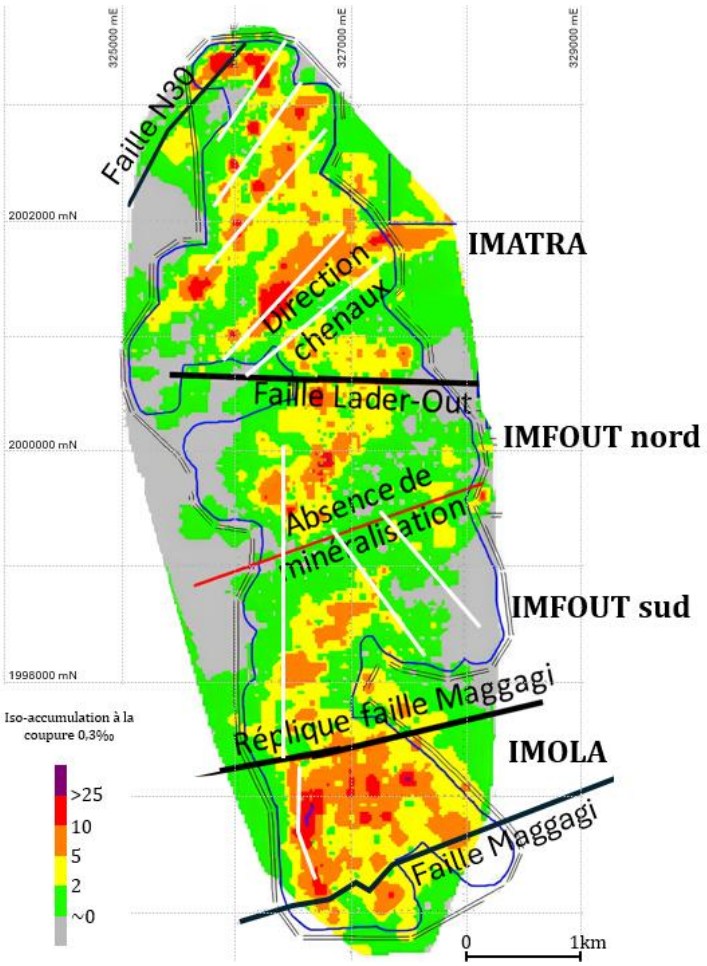


Figure 1.7 : Carte d'iso-accumulation de l'unité 1 du Tchirézrine II à la coupure 0,3‰ en U et découpage géologique.

La cartes est modifiée de Garnier, 2007 et adaptée de Billon, 2014. Les lignes blanches représentent les chenaux et les noires les failles.

III.2.2. Le traitement d'un minerai d'uranium

Le minerai d'uranium excavé soit par mine à ciel ouvert, soit par mine souterraine, est ensuite traité pour extraire l'uranium par des procédées appelés « **lixiviation** », dont le but est de solubiliser l'uranium.

Le cas de la **lixiviation dynamique** s'opère sur des minerais présentant une forte teneur en U. Une fois le minerai récupéré, il est concassé et broyé, puis placé dans une cuve de lixiviation rotative, au contact d'une solution de lixiviation afin de solubiliser l'uranium.

Le cas de la **lixiviation statique**, ou **lixiviation en tas** s'opère quant à elle sur des minerais présentant une plus faible teneur en U. Le minerai est concassé et broyé avant d'être déposé sur une base imperméable. Une solution de lixiviation est mise en contact du minerai (arrosage ou irrigation) qui percole au travers du tas, dissolvant les minéraux porteurs d'uranium. Le tas est monté sur un liner avec une pente, permettant de récolter le lixiviat (solution enrichie en uranium) dans des bassins et de les envoyer en queue d'usine.

Une autre technique de récupération de l'uranium, ne nécessitant pas l'excavation de minerai, est la lixiviation *In-Situ* (ISR pour « *In-Situ* Recovering » ou ISL pour "*In-Situ* Leaching"). Une solution de lixiviation est injectée directement dans la couche géologique perméable, hôte du gisement d'uranium. Des puits d'injection sont mis en place dans le cœur du gisement pour injecter la solution de lixiviation et des puits de production sont également placés afin de pomper le lixiviat vers la surface. La disposition des puits se fait en motifs réguliers (généralement en motif hexagonal ou nid d'abeille) pour assurer une couverture uniforme du gisement. Cette méthode nécessite donc de connaitre la perméabilité du gisement ainsi que la nature de l'encaissant, celui-ci devant être perméable. D'autre part, les formations encadrant le gisement (au toit et au mur) doivent quant à elle présenter un caractère imperméable afin d'assurer le maintien des solutions de lixiviation au sein de la formation uranifère et d'empêcher toute fuite verticale. Le lixiviat pompé à la surface est traité pour recouvrer d'un côté l'uranium et de l'autre la solution de lixiviation appauvrie : cette dernière est par la suite réinjectée dans le gisement (circulation fermée de la solution de lixiviation où seul l'uranium sort de la boucle). Cette technique représente la majorité de la production d'uranium mondial (33% en 2010 et 56% en 2020 ; World Nuclear Association) et permet l'exploitation de gisement de très faibles teneurs en U (0,03 et 0,08% (Taylor et al., 2004) car elle présente notamment un coup opératoire plus faible que les autres techniques minières nécessitant l'excavation de minerai pour son traitement en surface.

Les solutions de lixiviation peuvent être de deux natures avec (i) la lixiviation alcaline (Na_2CO_3 ou $NaHCO_3$) permettant la formation de complexe uranyl-carbonate ($[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$) (Seidel, 1981) ou (ii) lixiviation acide (H_2SO_4) permettant la formation de complexes uranyl-sulfates ($[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$) (AIEA, 1967). Dans les deux cas, l'objectif est de dissoudre les minéraux porteurs d'U et de le garder sous forme soluble (U^{VI}) afin de pouvoir le solubiliser dans le lixiviat et le récupérer avec ce dernier. L'ajout d'agents oxydants est donc parfois préconisé, c'est le cas pour le traitement des minerais réduits de la SOMAÏR et de la COMINAK. Dans la majeure partie des exploitations, ce sont les solutions acides qui sont utilisées. L'utilisation d'une solution alcaline sera préférée dans le cas de de minerais riches en carbonates qui neutraliseraient les solutions acides. Mais la lixiviation acide permet de récupérer plus d'uranium (> 90%) que la lixiviation alcaline (60 à 70%) tout en ayant des coûts d'exploitation environ deux fois moins élevées (World Nuclar Association).

III.2.3. Projets miniers passés et futurs

Dans les cas des sites d'Azélik (mine à ciel ouvert et souterraine), les minerais sont exploités en lixiviation dynamique alcaline. Dans le cas du site de la SOMAÏR (mine à ciel ouvert) et du site de la COMINAK (mine souterraine à 250 m de profondeur avec 250 km de tunnels), le minerai riche est séparé du minerai pauvre et sont respectivement traités par lixiviation dynamique et en tas.

Dans le cas d'Imouraren, le gisement est actuellement à l'étude pour sa future exploitation. Un premier projet de mine à ciel ouvert a vu le jour en 2008 avec un gisement localisé à 150 mètres de profondeur dans la formation hôte du Tchirézrine II présentant une puissance de 60 mètres sur une surface de 8 × 2,5 km^2. Ce projet aurait fait d'Imouraren la plus grande mine à ciel ouverte d'Afrique, où il était prévu d'y exploiter le minerai en lixiviation acide en tas (Billon, 2014).

Un second projet est également à l'étude dans la zone Sud du gisement, à Imola (Figure 1.7), avec une exploitation par ISR et c'est dans ce projet que s'inscrit cette thèse. Aucun pilote n'est actuellement en cours au Niger, mais l'ISR présente de nombreux cas d'étude à travers le monde et à chaque cas d'étude son protocole particulier : (i) en Australie, l'acide sulfurique est associé à du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) afin d'améliorer le taux de récupération d'uranium en facilitant la conversion en U^{VI} (cas de la mine de Ranger, Bervely, Four Mile et Honeymoon), (ii) au Kazakhstan, les opérateurs ont opté pour des concentrations d'acides sulfuriques plus importantes, (iii) aux

États-Unis, un lixiviant alcalin est utilisé, le gisement présentant d'importantes quantités de gypse et de calcaire ; et bien d'autres mines sont exploitées par ISR (Ouzbékistan, Chine, Russie…).

Les gisements d'U traités par ISR sont tous présents dans des grès non consolidés ou consolidés, présentant une forte perméabilité. Dans le cas de gisements de type roll-front, cette perméabilité a initialement permis la mise en place des minéralisations uranifères (la circulation des fluides U dans la nappe), et les formations hôtes sont confinées au toit et au mur par des couches *a priori* imperméables. Ainsi et avant même la mise en place de pilote ISR dans les zones d'étude, la question des propriétés de confinement des formations encadrant la formation hôte du gisement est une priorité. Dans le cas d'Imouraren, la formation hôte du gisement est le Tchirézrine II, encadrée au toit par la formation de l'Irazer, formée d'argilites et dont les propriétés imperméables sont connues, et au mur par la formation de l'Abinky, composée de roches peu communes, les analcimolites, dont les propriétés de confinement sont à démontrer. D'autant plus que sous l'Abinky se trouve une nappe d'eau potable dans le Téloua. Ainsi, l'opérateur Orano se doit de proposer différents scénarios de modèles de transport réactif pour évaluer l'effet de l'injection d'acide dans le Tchirézrine II sur les propriétés de confinement de la formation de l'Abinky.

IV. L'HYDROGÉOLOGIE DE LA RÉGION D'IMOURAREN

IV.1. Généralité sur les aquifères

Imouraren est une petite région du bassin de Tim Mersoï (voir Figure 1.2 et Figure 1.3). La partie qui s'en suit vise à décrire l'hydrogéologie d'Imouraren. Des études d'impacts hydrogéologiques et hydrochimiques ont été réalisées par Orano (Le Beux et Schmitt, 2016) dont voici un résumé.

Dans les régions désertiques montagneuses, des précipitations massives et aléatoires donnent naissance à des écoulements violents qui forment des cours d'eau éphémères appelés oueds. Il en existe deux principaux dans la région :

- Anou Makaren provenant du massif de l'Aïr,
- Anou Agerouf provenant d'un bassin versant local.

Ces écoulements permettent le remplissage d'une **nappe alluviale superficielle** qui, lorsque la charge piézométrique augmente, permet l'infiltration dans la nappe captive sous-jacente : la nappe du Tchirézrine II. Ces recharges passent par le biais de diaclases (fissures affectant la

formation de l'Irhazer et de l'Assaouas composées d'argilites gréseuses). Cette nappe, présente pour des profondeurs < 20 mètres, donne naissance à la plupart des puits pastoraux.

La **nappe du Tchirézrine** se localise dans la formation du Tchirézrine II (Jurassique supérieur du groupe d'Agadez avec une épaisseur moyenne de 50 m), composée de roches gréseuses hôtes du gisement d'uranium d'Imouraren (Orano ; Jamet et al., 2024). Cette nappe est mise en charge par la nappe alluviale du dessus et est isolée de la nappe sous-jacente du Téloua par la présence au mur du Tchirézrine II d'un aquitard, c.-à-d. la formation de l'Abinky composée d'analcimolites (Jurassique). La formation du Tchirézrine II consiste en des dépôts fluviaux dans un système en tresse évoluant vers un système méandriforme (Valsardieu, 1971 ; Mamadou, 2016), avec des grès arkosiques, enrichis en intraclastes d'analcimolites remaniées. La nappe du Tchirézrine II est bordée à l'Est et au Nord par la formation de l'Abinky et à l'Ouest par la faille d'Arlit. La présence de cette dernière induit un effondrement du compartiment à l'Ouest de la faille et un surélèvement du compartiment Est (Le Beux et Schmitt, 2016), ce qui met le Tchirézrine II de l'Est au contact de l'Abinky et du Teloua à l'Ouest (Figure 1.8). De plus, dans la partie Ouest de la faille, la formation du Tchirézrine II se retrouve amincie. Tous ces phénomènes induisent qu'il n'existe pas de continuité de ce réservoir de part et d'autre de la faille (Figure 1.8).

Ainsi, les niveaux piézométriques (isopièzes) sont d'orientation sub-méridienne (orientation Nord-Sud) avec un écoulement principal d'Est en Ouest, avec dans la partie Nord de la nappe, une orientation Sud-Est Nord-Ouest (Le Beux et Schmitt, 2016).

La **nappe plus profonde du Téloua** (Trias – Jurassique) se localise dans les formations gréseuses du :

- Tchirézrine I, composée de grès hétérogranulaires présentant des intercalations de lit d'argilites avec des zones analcimolitiques de faibles épaisseurs induisant une variation spatiale de sa porosité (comme le Tchirézrine II) ;
- Mousseden, composée de grès et présentant par endroit des niveaux analcimolitiques ;
- Téloua (I, II et III), grès homogènes et anisotropes.

Dans la formation du Mousseden, les niveaux analcimolitiques induisent une diminution locale de la perméabilité. La nappe du Téloua peut présenter une puissance de 110 à 115 m en moyenne avec des zones maximales pouvant atteindre jusqu'à 280 m et des zones minimales de 74 m. Son toit est ainsi estimé à une profondeur de 250 – 280 m (Le Beux et Schmitt, 2016).

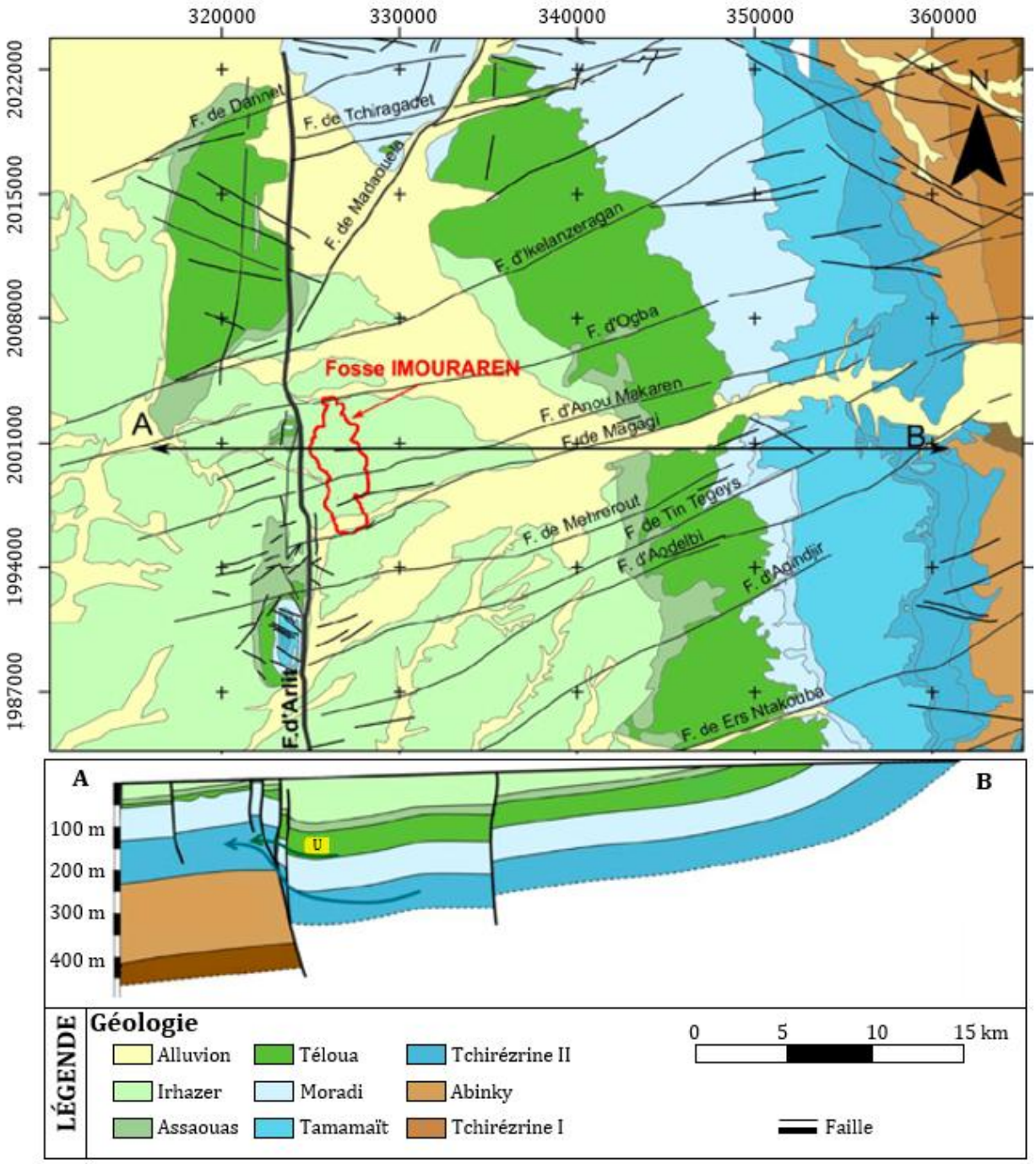


Figure 1.8 : Carte de la région d'Imouraren et Coupe géologique Ouest-Est (A-B) des formations sédimentaires (Grizard, 2021).

La **nappe de l'Izegouande** (formation du Permien), plus profonde que la nappe du Téloua présente un affleurement à l'Est, au niveau des premiers contreforts de l'Aïr et est affectée par la faille de Madouela (Figure 1.3). Elle présente une épaisseur d'environ 50 mètres (entre 222-276 m et 326-373 m de profondeur (Le Beux et Schmitt, 2016).

IV.2. L'Abinky : écran entre la nappe du Tchirézrine II et du Téloua

L'Abinky est une formation composée d'analcimolites qui sépare la nappe du Téloua de la nappe du Tchirézrine (Figure 1.8). Les suivis piézométriques du Téloua et du Tchirézrine montrent que ces dernières sont dépendantes : la variation du niveau de nappe de l'une se retrouve sur l'autre, pouvant être expliquée par un ré-équilibrage des pressions. Cet équilibrage est fait par le biais de l'Abinky, qui présente par endroit des zones plus perméables dues aux réseaux de failles qui traversent la région (Le Beux et Schmitt, 2016). Hors de ces réseaux de failles, des mesures de perméabilité à l'eau ont été réalisées sur des échantillons de l'Abinky (Dufréchou et al., 2023). Les résultats ont montré que les analcimolites présentent une conductivité hydraulique (K) d'environ 9×10^{-9} m/s. Il est généralement admis que le transport dans un milieu poreux est dominé par l'advection lorsque K est supérieur à 10^{-9} m/s et par la diffusion lorsque K est inférieur à 10^{-9} m/s. Ainsi, le transport dans la formation de l'Abinky tend à être de type diffusif.

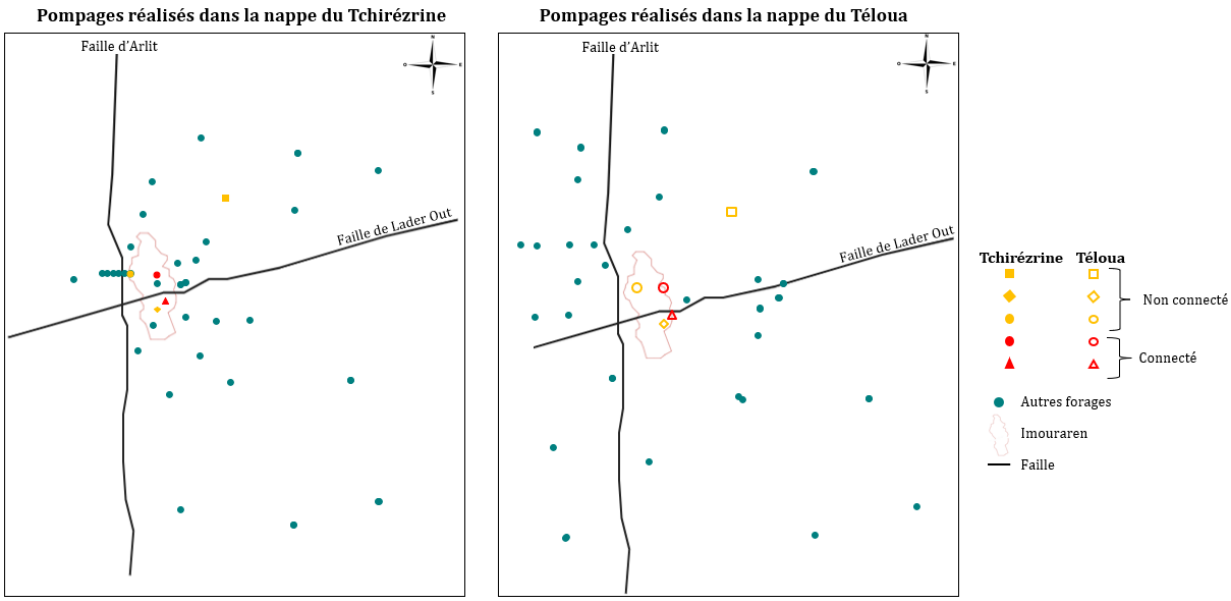


Figure 1.9 : Localisation des forages dans la région d'Imouraren et connectivité entre Tchirézrine II et Téloua.
La figure est adaptée du rapport de Le Beux et Schmitt, 2016.

Les essais de pompage réalisés par Orano dans la région d'Imouraren ont permis d'étudier la connectivité de la nappe du Téloua et du Tchirézrine II : ils montrent la présence d'une connexion possible mais non systématique. Par exemple, au Nord et au Sud de la faille de Lader Out (Figure 1.3

et Figure 1.9), le pompage de l'une des deux nappes peut induire des rabattements dans l'autre formation sur 2 forages (figurés rouge Figure 1.9).

IV.3. La géochimie des nappes

Les **nappes alluviales** présentent des eaux chaudes comprises entre 35 et 40° C et des pH variant de 7,5 à 9,5, indiquant une nature alcaline avec une charge modérée. La conductivité de ces nappes varie de 235 à 585 µS/cm, ce qui souligne une certaine variabilité dans la minéralisation de l'eau. Elle présente une composition bicarbonatée sodique avec des concentrations de potassium, de calcium et de magnésium faibles (< 10 mg/L) par rapport au sodium prédominant (> 100 mg/L).

La **nappe du Tchirézrine II** présente une température chaude comprise entre 34 et 38° C et un pH variant de 8,5 à 9,4. Cette alcalinité modérée oscille entre 133 et 190 mg/($CaCO_3$), et sa conductivité électrique est de 471 µS/cm. Elle présente un gradient de conductivité et d'éléments dissous orienté Nord-Est/Sud-Ouest, lié à sa zone d'alimentation située au Nord-Est avec une composition bicarbonatée sodique. Ses concentrations de potassium, de calcium et de magnésium sont faibles (< 10 mg/L) par rapport au sodium prédominant (> 100 mg/L). La majorité des forages révèlent des teneurs en nitrates inférieures à la norme de potabilité de l'OMS, fixée à 50 mg/L, ce qui pourrait la rendre théoriquement potable. Toutefois, la présence de radioéléments disqualifie cette eau pour la consommation.

La **nappe du Téloua** est caractérisée par un pH élevé, compris entre 8,2 et 10,7, en accord avec des eaux en équilibre avec des aluminosilicates de type analcime, avec une température moyenne de 35° C. C'est une nappe qui présente des variations spatiales plus importantes que celle du Tchirézrine, notamment pour la conductivité qui varie de 150 à plus de 600 µS/cm. De la même façon que la nappe du Tchirézrine, elle présente un gradient de conductivité et d'éléments dissous dans la même direction (Nord-Est/Sud-Ouest, avec sa recharge au Nord-Est). Au Nord/Nord-Ouest et à l'Est, l'eau est principalement bicarbonatée sodique, tandis qu'à l'Ouest de la faille d'Arlit, elle présente des caractéristiques carbonatées et sulfatées sodiques. Enfin, au Nord-Est d'Imouraren, elle est de type carbonatée et chlorurée-sulfatée sodique. Les concentrations en nitrates et sulfates sont toujours inférieures aux normes de l'OMS, et l'absence de radioéléments sur une grande partie du Téloua rend cette nappe propre à la consommation humaine y compris sous le gisement d'Imouraren. Sous ce dernier, la nappe du Téloua présente en effet des teneurs en Uranium beaucoup plus faibles que celles du Tchirézrine II : Le Beux et Schmitt, 2016 considère ainsi une

absence de communication entre ses deux nappes à cet endroit. Cependant, à l'Ouest de la faille d'Arlit, la nappe du Tchirézrine II s'écoule dans le Téloua, enrichissant cette dernière en uranium dissout (là où les deux flèches se rejoignent Figure 1.8).

Cette thèse s'intéresse à la formation de l'Abinky, qui sépare les deux aquifères du Tchirézrine et du Téloua. Comme déjà précisé, l'Abinky se compose d'une roche peu commune, l'analcimolite, dont l'origine prête encore à débat et dont les propriétés de confinements sont à démontrer. La section suivante vise à faire état des origines possibles de la formation des analcimolites nigériennes.

V. ORIGINES POSSIBLES DES ANALCIMOLITES

L'analcime ($NaAlSi_2O_6.H_2O$) est un minéral très présent dans de nombreux environnements naturels, tels que les systèmes sédimentaires (diagenèse d'enfouissement des sédiments), les systèmes hydrologiques ouverts ou fermés, cavités en eaux profondes dans des coulées de lave basaltique, les altérations hydrothermales, les systèmes géothermiques et les systèmes superficiels tels que les sols et les dépôts superficiels (Deer et al., 2004). Bien que l'analcime soit un minéral ubiquiste, des roches composées principalement d'analcimes et connues sous le nom d'analcimolites sont peu communes.

La partie qui s'en suit a pour but de faire une rapide synthèse des différentes origines de formations de l'analcime, tant d'un point de vue des processus, que des protolithes.

V.1. Transformation de matériel volcanique

V.1.1. Transformation diagenétique/métamorphique/

Les analcimes peuvent se former lors d'un enfouissement diagenétique voir d'un début de métamorphisme d'enfouissement, à la suite d'une réaction entre un matériau initial (d'origine volcanique ou non) et l'eau interstitielle. L'analcime apparaît alors comme un produit d'altération, pouvant remplacer par exemple une autre zéolithe, la clinoptilolite, qui se forme précocement dans les sédiments volcanoclastiques andésitiques marins des bassins d'avant-arc et d'arrière-arc, et qui persiste avec l'enfouissement (Deer et al., 2004). Coombs (1955) relate pour la première fois la présence d'analcime issue de diagenèses de matériel volcanique. Boles et Coombs (1975) précisent

que l'analcime apparaît comme une phase intermédiaire entre heulandite (Ca-zéolithe) et albite, dû à la présence d'exemples de pseudomorphes d'albite après la heulandite. Ce type de séquence, décrit initialement par Fyfe, 1959, a été observé sur plusieurs séries de roches volcanoclastiques au Japon (Seki, 1969), à Porto Rico (Otálora, 1964) et en Nouvelle-Zélande (Boles et Coombs, 1975). Broxton et al. (1987) ont étudié ce phénomène dans la Yucca Mountai (Nevada), où une séquence épaisse de roches pyroclastiques miocènes a été soumise à une altération diagenétique divisée en quatre zones minérales distinctes (i) Zone I : verre non altéré et des traces de smectite, (ii) Zone 2 : dominance de clinoptilolites avec des traces de mordenites et d'opales, (iii) Zone 3 : dominance d'analcimes accompagnées de feldspaths potassiques et calcites et (iv) Zone 4, composée d'albites authigènes, de feldspaths potassiques et de quartz. Cette zonation est également reportée par Moncure et al. (1981), à Pahute Mesa, mais les auteurs suggèrent un processus hydrologiquement fermé.

Mais dans toutes les occurrences, l'abondance d'analcimes ne permet pas la dénomination de la roche en analcimolites.

V.1.2. Transformation par l'hydrothermalisme

La formation de telles analcimes est relayée par la littérature comme issue d'altérations de débris pyroclastiques (téphras rhyolitiques par exemple) en réaction à la circulation d'eau souterraine (Hay et Sheppard, 1977 ; Sheppard et Hay, 2001 ; Deer et al., 2004). Là encore, ce type de transformation ne semble pas permettre la formation d'analcimolite sur une étenduE aussi vaste que celle de l'Abinky.

V.1.3. Transformation lacustre

Une autre origine peut également être retrouvée dans les matériaux primaires de la formation de l'analcime : les cendres volcaniques. Cette hypothèse suggère que l'analcime se forme à partir de matériaux pyroclastiques déposés dans un bassin. Bradley (1928) propose que l'analcime se forme à partir de l'interaction des cendres volcaniques et des sels présents dans un environnement lacustre. Dans les bassins fermés en climat aride, les lacs deviennent souvent salins et alcalins permettant la formation de zéolithes telle que l'analcime, souvent par remplacement d'un tuf vitrique, décrit en premier par Ross (1928) dans la formation du « Big Sandy » en Arizona, sous

l'action d'eau chaude saturée en alumine et silice, ainsi que dans le Parc National du Yellowstone (Fenner, 1936), mais également par remplacement du tuf rhyolitique, dans la formation du Morrisson (Colorado) (Turner et Fishman, 1991). Par la suite, Sheppard et Gude (1969, 1973) présentent une zonation horizontale des minéraux authigéniques, avec l'analcime remplaçant les zéolithes précoces, l'une dans la formation du « Big Sandy » en Arizona, et l'autre dans la formation du « Green River » Wyoming, également relaté par Surdam et Mumpton (1977). Ce type d'analcimes a également pu être décrit en Argentine (Teruggi et Andreis, 1963), aux États-Unis (Nevada ; Moncure et al., 1981) en Turquie (Ataman et Gündogdu, 1982), en Serbie (Obradovic et al., 1995), et en Chine (Tang et al., 1997). Dans ces modèles de formation, les auteurs proposent que le verre volcanique se dissolve et soit rapidement remplacé par des minéraux dont l'analcime, stable à haut pH et haute salinité (Surdam et Sheppard, 1978 ; Dibble et Tiller, 1981).

Par ailleurs, ce type de transformation apparait plus plausible pour les formations d'analcimolite. Dans le cas des analcimolites nigériennes, cette théorie est soutenue par Pacquet (1969) et, par la suite, par Valsardieu (1971). Ces études indiquent que les conditions géochimiques spécifiques du bassin, telles que la salinité et la présence de cendres volcaniques sont des facteurs favorables pour la formation d'analcime par alternance de matériaux volcaniques.

V.2. Les analcimes formées par précipitation de gels

Rengarten (1950) suppose que l'analcime du Caucase (Jurassique inférieur) se forme par précipitation à partir de solutions ou de gels du fait de l'absence de preuves volcaniques. Buryanova (1954) décrit également un tel phénomène pour des analcimes de Sibérie méridionale, dans un bassin de sédimentation basique. Ce genre d'analcimes se trouvent également dans la gorge d'Olduvai (Hay, 1966, 1970), au Kenya dans des formations présentant jusqu'à 40% d'analcime (Renaut, 1993), dans l'Utah (Remy et Ferrell, 1989), au Canada (Gall et Hyde, 1989), dans le New Jersey (Van Houten, 1960, 1962 et 1965). Van Houten (1962) propose ainsi un modèle de cycle court lié à la variation climatique agissant sur un lac fermé (exemple du Lockatong, Pennsylvanie) dans lequel s'accumulent les produits d'une altération continentale et conclut en 1965 qu'il est compliqué de postuler sur la genèse exacte et propose deux origines possibles : (i) une réorganisation diagenétique de colloïdes d'aluminosilicates et (ii) une cristallisation directe à partir de gel.

Ce mode de formation peut conduire à la précipitation d'analcime en quantité et ainsi à la formation d'analcimolites. Dans des régions plus proches du Niger, Vanderstappen et Verbeek (1959, 1964) présentent notamment des analcimolites datant du Mésozoïque localisées dans le bassin du Congo, sur une puissance plus importante que les niveaux d'analcimolites nigériens. Ces analcimolites congogolaises, interstratifiées dans un ensemble gréso-argileux d'origine continentale, présentent une puissance de plusieurs centaines de mètres datés du Jurassique supérieur à la fin du Crétacé inférieur. L'analcime y prend de multiples formes (glomérulaires, massives, à granules arrondis ou polyédriques), avec des teneurs dépassant 50%. Les auteurs concluent sur une possible origine par cristallisation à partir de solution sodique à pH élevé présentant de l'alumine et de la silice (Vanderstappen et Verbeek, 1964). Dans le cas de ces formations, « *une genèse à partir de cendres volcaniques est strictement exclue, aussi bien en ce qui concerne l'épaisseur que l'extension probable de ces roches* » (Vanderstappen et Verbeek, 1959). Ils appuient leurs propos par l'absence de traces de matériel pyroclastique et l'absence de volcanisme dans la région durant la période de formation de ces couches riches en analcimes.

Au Nord de la Tanzanie dans le lac Natron, Hay, 1966 considère l'analcime formée dans le fond du lac comme d'origine chimique, mais la plupart des sédiments bordant ce dernier sont d'origine volcanique. Il est ainsi envisageable que ces dépôts aient sédimenté directement dans le lac.

V.3. Transformation d'argile sous l'action de sel sodique

Dans un environnement présentant de hautes teneurs en sodium, un pH élevé et des sources d'alumine et de silice comme des argiles de type kaolinite ou smectite, Deer et al., 2004 présente ce type de formation comme permettant la formation de niveaux analcimolitiques, qui sont des niveaux d'analcimes presque purs, des argilites analcimiques ferrugineuses ou des schistes. En 1928, Bradley présente la formation analcimolitique du Popo Agie au Wyoming, et Keller (1952) décrit ces analcimolites (Figure 1.10) comme accompagnées de quartz accessoires, de carbonates alcalino-terreux et d'oxydes de fer et présente sur une puissance de 12 à 18 mètres. Dans cette formation, les analcimes peuvent être présentes sous forme d'oolithes/corps sphéroïdaux (le terme sphérules est celui choisi dans le cadre de cette étude), voir Figure 1.10.A. À noter ici que ces roches ressemblent très fortement aux analcimolites nigériennes. Keller (1952) rejette la possibilité que cette formation soit issue de la transformation d'un dépôt de cendres volcaniques et conclut sur une origine liée à l'action d'un fluide riche en sodium sur des argiles marines ou lacs de types playas. High et Picard, 1965, qui utilisent le terme de sphérulitique pour décrire ce même niveau

analcimolitique, nuancent les précédentes conclusions de Keller (1952) en rapportant « *l'interprétation selon laquelle un dépôt est issu de l'altération de débris volcaniques repose sur des preuves positives, tandis qu'une origine à partir d'un minéral argileux ou d'un colloïde repose en grande partie sur des preuves négatives*". L'un des arguments en faveur d'un dépôt issu de l'altération de débris volcaniques déposés dans un environnement lacustre/fluviatiles/lacustre alcalin repose principalement sur le fait que l'analcime et la montmorillonite sont syngénétiques et associe la montmorillonite au volcanisme issu des roches volcaniques des « Seven Devils » (dans l'Ouest de l'Idaho). Toutefois, l'origine volcanique des montmorillonites « *n'est pas convaincante* » d'après Pacquet (1969). Néanmoins, High et Picard 1965 sont également les premiers à présenter un schéma des analcimes sphériques (Figure 1.10.B). High et Picard (1965) se posent également une question qui demeure en suspens : pourquoi l'analcime et la montmorillonite se trouvent-elles ensemble dans certaines couches et séparément dans d'autres ?

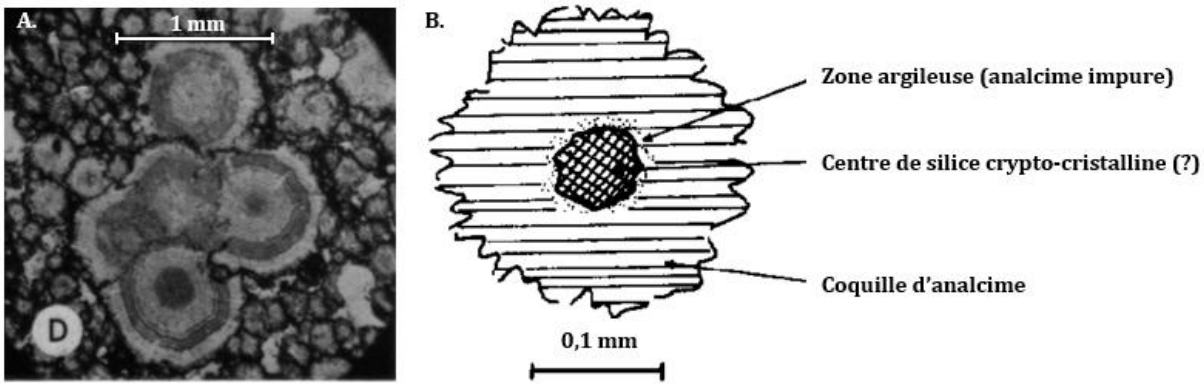


Figure 1.10 : Analcimolites de Popi Agie (Chugwater) datant du Triasique.
A- *Photographie d'une section mince provenant de Keller (1952) : « Microstylolites entre de grandes oolites s'étendant légèrement vers l'extérieur. Notez les tailles variées des oolites et des corps de type oolitique (dépourvus de structure concentrique). Localité de Popo Agie River. »*
B- *Schéma d'un sphérulite bien développé provenant de High et Picard (1965).*

V.4. Discussion sur les données bibliographiques

Malgré les différentes études et observations faites autour de la question de la formation des analcimolites nigériennes (Pacquet, 1969) ou du Popo Agie (Wyoming) (Keller, 1952 ; High et Picard 1965), aucun argumentaire solide ne permet d'adhérer à une hypothèse de formation. Cependant, la disposition de l'analcime dans les séquences d'Agadès (Niger), ainsi que la présence de grains détritiques englobés dans l'analcime, contredit une formation par précipitation chimique.

Pacquet (1969) écarte également l'hydrothermalisme, jugeant l'étendue et l'épaisseur des roches à analcime peu compatibles avec cette théorie. La transformation à partir de gel sodique est écartée pour diverses raisons, notamment en raison de la disposition des couches et de la rareté de l'alumine dans les solutions issues de l'altération continentale.

Deux origines de formation sont principalement retenues :

L'hypothèse de la formation à partir de cendres volcaniques (principalement retenue par Pacquet (1969), et retenue également par la suite par Valsardieu, 1971). Cette théorie est appuyée par l'importance du volcanisme dans la région du Nigéria et de Zinder. L'hypothèse selon laquelle les matériaux volcaniques proviennent des structures annulaires du Nigéria et de la région de Zinder est incertaine car il n'y a pas de preuves directes de dépôts de cendres volcaniques aériennes en quantité significative. Wattinne (2007) rappelle dans son étude que les évènements magmatiques évoqués (Nigeria/Zinder) sont ultérieurs à la formation des analcimolites, datée du Dévonien (400 Ma) (Demaiffe et al., 1991 ; Moreau et al., 1994), tandis que les premières traces des analcimolites remontent au Moradi, formation attribuée au Jurassique (200 Ma – 145 Ma), voir Figure 1.3. De plus, l'analcime n'est pas uniformément répartie dans le bassin. Par exemple, elle est absente au Sud de la dorsale de Kourboubou et dans certaines parties du Téloua III, ce qui suggère des variations dans l'origine des sédiments et des conditions de dépôt qui ne sont pas entièrement comprises. Pacquet (1969) nuance également son hypothèse de la formation d'origine pyroclastique à cause de l'ambiguïté de la composition exacte du verre volcanique qui a évolué en analcime. Deux hypothèses principales existent : (i) une composition proche des syénites néphéliniques, bien que ces roches n'aient pas été trouvées sur le terrain, ou (ii) une composition rhyolitique nécessitant un départ de silice et une forte concentration en sodium. La transformation du verre en analcime peut commencer soit au contact initial avec les eaux du bassin, soit après le dépôt des sédiments. De plus, les interactions entre les produits de dissolution des cendres volcaniques et les sels dissous dans l'eau peuvent se produire au moment du dépôt ou pendant la diagenèse. Cette dualité complique l'interprétation du processus de formation de l'analcime.

L'hypothèse de la formation par la diagenèse de sédiments argileux sous l'action de sels sodiques : Pacquet (1969) précise que certaines observations suggèrent que les analcimolites se comportent/localisent initialement comme des argiles, pouvant être présentes initialement dans ces roches et être à terme transformées en analcime. Wattinne (2007), qui soutient cette hypothèse, se repose sur une observation qui montre une corrélation négative entre la présence d'argiles et celle d'analcime dans le Tchirézrine II, ainsi que sur des résultats d'analyses d'inclusions fluides révélant la présence d'un fluide riche en NaCl (Cardon, 2008). Hay et Sheppard (2001) et Joulia et

al. (1959) évoquent également l'implication de fluides salés et alcalins dans la formation des analcimolites d'Agadès. L'importante concentration en sodium doit également être discutée avec deux mécanismes proposés : (i) la formation dans des lacs fermés où l'évaporation dépasse l'alimentation en eau, et (ii) le confinement de l'eau interstitielle des sédiments, favorisé par un climat chaud et sec. Cependant, dans le bassin d'Agadès, dans les niveaux et formations analcimolitiques, les minéraux typiques des environnements de « playa » (halite (NaCl), gypse ($CaSO_4.2H_2O$), calcite ($CaCO_3$) …) sont absents (bien que présents des autres formations non-analcimolitiques/gréseuses). Cela favorise l'hypothèse du confinement de l'eau interstitielle.

Ces problèmes montrent la complexité des processus géologiques et les nombreuses variables qui peuvent affecter la formation de l'analcime dans le bassin d'Agadès. Les incertitudes sur la source des matériaux, sur la composition chimique d'un potentiel verre volcanique, sur les mécanismes de concentration du sodium et le moment exact de la transformation illustrent le manque de données concernant ce type de formation. De plus, la rareté de ce type de roches induit qu'il existe trop peu de bibliographie autour de ce sujet afin de comparer les hypothèses.

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

I. ÉCHANTILLONNAGES

I.1. Présentation des différentes campagnes d'échantillonnage et faciès géologiques

Dans le cadre de cette étude, différentes campagnes d'échantillonnage ont été réalisées afin d'obtenir des échantillons des deux formations d'intérêt : l'Abinky, au centre de cette thèse, mais également le Tchirézrine II.

En premier lieu, l'Abinky a été échantillonné dans une carrière à proximité du site de la Cominak, où l'Abinky apparait à l'affleurement (Figure 1.3). Il s'agit d'échantillons de nature analcimolitique gréseuse pouvant correspondre à la partie médiane voir inférieure de l'Abinky, qui présente une puissance moyenne de 80-100 mètres.

Par la suite, des échantillons ont été prélevés sur d'anciens carottés d'Imouraren (campagne de forages de 2007) actuellement stockés sur le site Orano de Bessines-Sur-Gartempe : il s'agit des forages 9427, 9424, 9422 et 9426, précédemment étudiés par Wattinne (2007) et Billon (2014) (Figure 2.1). Ces échantillons proviennent exclusivement du Tchirézrine II qui présente une grande variété de faciès décrits et classés selon la granulométrie et les figures sédimentaires par Fiet (2007) et Chanvry (2023), et sur la base de la granulométrie et de la nature minéralogique par Billon (2014). De manière simplifiée, le Tchirézrine II est constitué d'un empilement de plusieurs séquences, où chaque séquence correspond à un remplissage de chenaux fluviatiles sous hydrodynamisme décroissant (de la base au sommet) : des grès microconglomératiques à intraclastes analcimolitiques, des grès grossiers, des grès moyens, des grès fins, des grès très fins à ciment analcimeux et des analcimolites. L'analcime étant au cœur de cette étude, ce sont principalement les faciès à analcimes qui ont été sélectionnés, à savoir des niveaux analcimolitiques, les grès fins et les intraclastes.

Enfin, une nouvelle campagne de forages s'est déroulée en 2022, dans le but de réaliser des tests de traçages hydrogéologiques en vue de l'étude de faisabilité d'un projet ISR. Ainsi, trois sites ont fait l'objet de tests de traçage : 1278, 2527 et 1228. Parmi les forages effectués, 4 ont été réalisés en carotté : 1278-6, 2527-3, 2527-4 et 1228-5 (voir Figure 2.2).

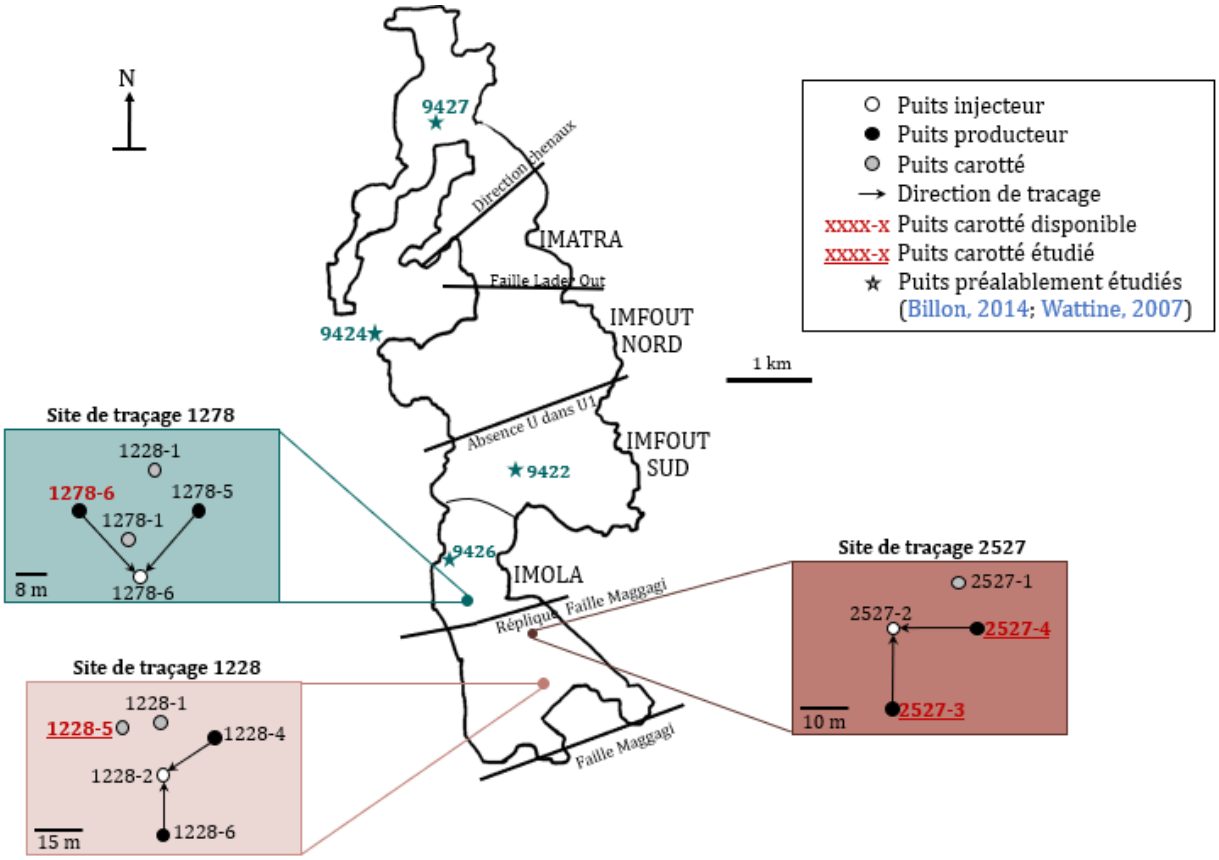


Figure 2.1 : Localisation des forages des campagnes de 2007 et 2022 sur le site d'Imouraren (Niger).

Figure adaptée des rapports de Chanvry (2023) et Billon (2014). Y figurent (i) les sites de traçages hydrogéologiques réalisés lors de la campagne 2022 avec les puits carottés en rouge et (ii) des forages carottés (campagne 2007) étudiés par Billon (2014) et Wattinne (2007).

Des levés géologiques ont été faits après recollement, traçage de génératrice, reports des côtes sur carottes, mesures radiométriques, et photographies. La Figure 2.2 présente les levés géologiques des 4 carottés dans lesquels Chanvry (2023) a décrit 4 faciès d'analcimolites au sein de l'Abinky. Des observations en loupe binoculaire correspondant à chacun des faciès étudiés sont présentées en Annexe 1 :

- « *Faciès vert* » : il a été décrit comme étant présent sous forme de bande stratiforme. Cependant, ce faciès n'apparait sur aucune carotte réceptionnée et ne sera donc pas traité.
- « *Faciès rouge sombre tirant sur le marron* » (pouvant également être retrouvé sous la dénomination de « couscous » (Adrien Pouradier) ou « chocolat » (Denis Virgolieux)). Il s'agit d'une roche composée (i) d'analcimes sphériques présentant des cortex orangés oxydés et un

cœur chloriteux et (ii) d'une matrice, composée d'analcimes automorphes orangées et d'hématite.

- « *Faciès rosé* » : de la même façon que le faciès précédent, l'analcimolite est composée d'analcimes sphériques à cortex toujours orangés oxydés, mais ces dernières semblent plus fines que celles du faciès rouge et présentent un cœur chloriteux. La matrice y est également composée d'analcimes automorphes orangées et avec des chlorites, les oxydes de fer semblant moins fréquents.
- « *Faciès bleu vert orange nébuleux* » : c'est le faciès le plus argileux et le moins analcimolitique qui correspondrait à un mélange entre des analcimolites et des argilites/siltites.

Chanvry (2023) décrit aussi 3 types d'altérations :

- « *Altération verte sombre à épontes beiges et filamenteuses* » : il se situe au contact des faciès de l'Abinky sain. Ce faciès n'apparait sur aucune carotte réceptionnée et donc ne sera pas traité.
- « *Altération kaki* » : les analcimes (sphériques ou automorphes) sont toujours orange dans une matrice argileuse chloriteuse. Ce faciès tire son nom de la couleur que prend l'analcimolite, variant entre le vert et le jaune. Cette altération se localise préférentiellement dans les zones où l'analcimolite saine appartenait au faciès rouge. Elle a été discriminée en deux sous-faciès :
  - *« Altération kaki cariée »* : décrite comme terreuse et peu argileuse.
  - *« Altération kaki cariée et argileuse » :* elle peut présenter plus ou moins des épontes et résidus intra-altération beige filamenteux, probablement lessivés. Les observations tendent à montrer qu'il y aurait eu une transformation des oxydes de fer rouge en hydroxydes de fer jaunes/verts.
- « *Altération bleu et orange à épontes et résidus filamenteux beiges* » *:* elle montre deux types d'analcimes : (i) des analcimes dont le cortex n'est pas visible à l'œil nu avec un cœur chloriteux et (ii) des analcimes avec cortex orange plus ou moins épais à l'origine des zones orangées dans le faciès d'altération. Cette altération se localise préférentiellement dans le faciès rosé.

Dans le cadre de cette étude, seuls les carottés 1228-5, 2527-4 et 2527-3 ont été échantillonnés : les sections de carottés envoyées à l'université de Poitiers sont indiquées sur la Figure 2.2. Ces carottés ne comprennent que les 7 à 8 premiers mètres du toit de l'Abinky représentés par 3 faciès d'analcimolites (rouge, rosé et bleu vert) et les différentes altérations. Un quatrième carotté a cependant été décrit par Chanvry (2023), même si non-échantillonné : carotté 1278-6. Il a la particularité de descendre plus profondément dans l'Abinky (25 mètres du toit de l'Abinky) : le levé géologique (Figure 2.2) montre l'apparition de faciès gréseux rouge à partir de 179 m de

profondeur, semblables à ceux échantillonnés à l'affleurement dans la carrière du secteur de Cominak.

Les portions de carottes sont présentées dans le Tableau 2.1. Ces sections ont été réceptionnées à Poitiers : elles ont été emballées dans des serviettes humides, cellophanées et fermées dans des plastiques hermétiques (préparation sur site (Niger) avant envoi). Dès l'ouverture de ces portions de carottes, des photos ont été faites avant de réaliser des sous-échantillonnages détaillés sur des schémas présentés dans l'Annexe 2.

Tableau 2.1 : Tableau général des échantillons réceptionnés à Poitiers.
Les données sont reportées de Chanvry (2023).

Sondage	Numéro	Cote supérieure raboutée (m)	Cote inférieure raboutée (m)	Longueur cm	Masse kg	Formation/faciès
2527-3	Y001	163,60	164,06	46	7,74	Transition Tchirézrine II - Abinky
2527-3	Y002	164,16	164,26	10	1,54	
2527-3	Y003*	164,26	164,47	20	2,82	
2527-3	Y004*	164,47	164,87	40	5,28	
1228-5	W005	162,00	162,40	40	6,28	Interface Tchirézrine II (162-162,20 m) Abinky (162,20-162,60 m)
1228-5	W006	162,40	162,60	20	2,62	
1228-5	W007	160,10	160,36	26	4,36	Tchirézrine II Grès très grossiers/grès grossiers hétérométrique à granules
1228-5	W008	160,36	160,50	14	2,22	
1228-5	W009*	163,73	164,23	50	7,50	Abinky Argilo-analcimolite/argilo-siltite
1228-5	W011*	168,26	168,60	34	5,00	Abinky Argiloanalcimolite/altérations multicolores
1228-5	W012*	168,60	169,05	45	6,70	Abinky Argilo-analcimolite/altérée
1228-5	W013*	169,05	169,10	5	0,90	
2527-4	X028	159,29	159,83	53	6,92	Tchirézrine II Grés grossiers/grés très grossiers
2527-4	X029*	166,00	166,40	40	5,30	Abinky Argilo-analcimolite proche du toit
2527-4	X031*	168,44	168,82	38	4,40	Abinky Argilo-analcimolite altérations multicolores
2527-4	X032*	170,00	170,32	32	3,98	Abinky Argilo-analcimolite altérée
2527-4	X033*	170,54	170,88	34	4,48	Abinky Argilo-analcimolite rose/rouge + altérations
2527-4	X034*	171,68	171,84	16	1,96	Abinky Argilo-analcimolite chocolat
2527-4	X035*	171,84	172,10	26	3,02	

*numéro d'échantillon reporté sur les levés Figure 2.3.

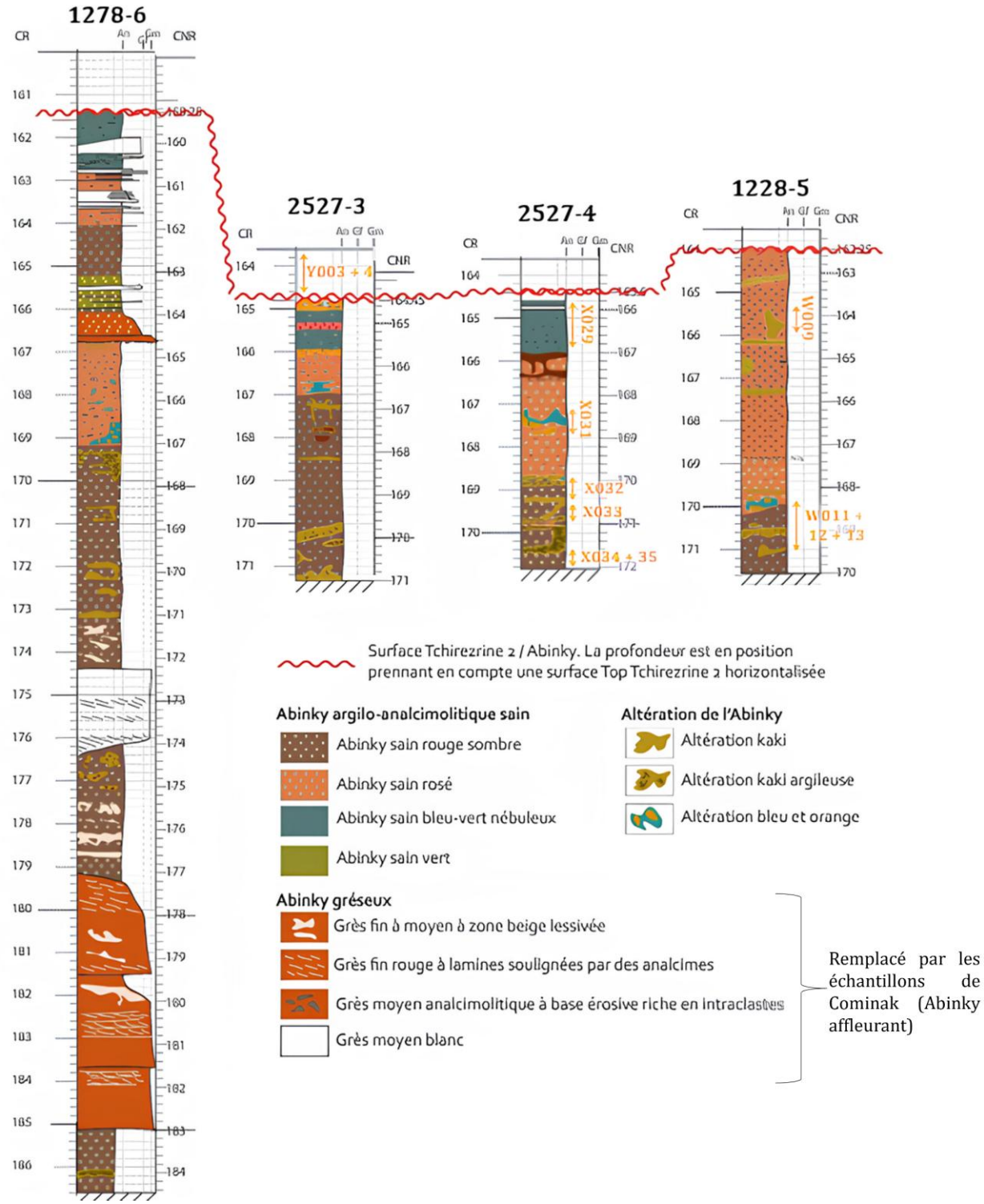


Figure 2.2 : Distribution des faciès de l'Abinky sur les levés (2527-3, 2527-4 et 1228-5).
Le schéma provient du rapport Chanvry (2023). CR : Côtes raboutées, CNR : côtes non raboutées. Les échantillons étudiés sont indiqués en jaunes.

I.2. Présentation des échantillons

I.2.1. Échantillons de la campagne 2022

La description macroscopique des échantillons qui s'ensuit a été réalisée sur la base de la nomenclature établie par Chanvry (2023) qui comprend les 4 faciès et 3 types d'altérations précédemment décrits. D'autre part, le positionnement des sous-échantillonnages a été représenté dans l'Annexe 2 en précisant à quelle caractérisation est dédiée chaque sous-échantillon. De plus, un tableau récapitulant l'ensemble des analyses réalisées sur chaque échantillon est présenté en Annexe 3. Parmi ces sous-échantillonnages, il est possible de trouver :

- Les lames minces (a, b, c …) : observées au MEB et en microscopie optique, analyses chimiques ponctuelles et cartographies faites au MEB/EDS ;
- Les pastilles (P) : prélèvement d'échantillon local (dremel) et analyses chimiques des prélèvements de roches totales faites au MEB/EDS ;
- La porosité à l'eau (Φ) ;
- La porosité au mercure (Hg) ;
- La porosité ^{14}C-PMMA (14C) : autoradiographie sur film ;
- Des poudres (X) : la carotte a été coupée en un disque d'épaisseur millimétrique. Une partie a permis l'obtention de poudres de roches totales sur lesquelles ont été réalisés les acquisitions DRX et l'affinement Rietveld sur les diffractogrammes, ainsi que les échanges cationiques. L'autre partie a permis l'obtention des fractions < 10 µm analysées également par DRX. La préparation des poudres est détaillée dans la Section II.2.1.
- « D » les échantillons ayant été utilisés pour les expériences de through-diffusion (TD).

I.2.1.a. Carotté 1228-5

Les échantillons W005 (162,00 m – 162,40 m) et W006 (162,40 m – 162,60 m ; Figure 2.3) sont deux échantillons de l'interface Tchirézrine II/Abinky. W005 se compose de plusieurs couches gréseuses (microconglomérats à intraclastes d'analcimolites, grès moyens oxydés et grès moyens réduits) au contact d'un niveau analcimolitique de couleur orange à rouge (localisé en bas l'échantillon W005). Ce niveau analcimolitique présente des grains de quartz observables à l'œil nu, ainsi que des analcimes sphériques. Seuls les cœurs ronds des analcimes sphériques sont clairement discernables (les cortex étant très fins). Ces cœurs bleu foncé sont remplis de chlorite

ce qui contraste avec la couleur de la roche. Cet échantillon correspond à un niveau analcimolitique du Tchirézrine II.

L'échantillon W007 (163,10 m – 163,36 m ; Figure 2.3) est un grès grossier du Tchirézrine II. Il est pourvu d'une grosse fracture cimentée par endroit par de la calcite, fracture qui se poursuit également sur l'échantillon W008 (non décrit car non étudié, voir Annexe 2).

L'échantillon W009 (163,73 m – 164,23 m ; Figure 2.3) est le premier échantillon d'analcimolite de l'Abinky rencontré sous la discordance du Tchirézrine II. Il est caractérisé comme appartenant au « faciès rosé » sain. Il est de couleur rosée à bleu par endroit, couleur liée à la quantité de chlorites pouvant varier localement. Les analcimes sphériques sont blanches à oranges et W009 est le seul échantillon à présenter des analcimes à anneaux concentriques très sphériques. Par endroits, il est possible d'observer quelques épontes beiges, également composées d'analcimes. Plusieurs fractures sont observables, toutes cimentées par de la chlorite.

L'échantillon W011 (168,26 m – 168,60 m ; Figure 2.3) présente une transition entre le « faciès rosé » en amont et le « faciès rouge » en aval, séparés par des traces d'altération dites « bleu et orange ». En amont, on observe un mélange entre le faciès sain et des zones d'altération. La partie saine appartient au faciès rosé, bien que la chlorite dans la matrice se raréfie au profit de l'hématite, donnant à l'échantillon une teinte plus rouge. Les analcimes sphériques possèdent encore des cœurs de chlorite. Des traces d'altération « bleu et orange à éponte et résidus filamenteux beiges » apparaissent également en amont. La même organisation que dans le faciès rosé sain y est observée, à l'exception de la couleur : les analcimes sphériques sont remplies de chlorite, tandis que la matrice se compose d'analcime automorphe et de chlorite, avec presque aucune trace d'hématite. La goethite explique par endroits la teinte jaune. Les fractures semblent avoir été causées par la circulation d'un fluide, avec un centre cimenté par de l'analcime. En aval, des transitions nettes apparaissent entre le faciès rosé et le faciès rouge. La partie du faciès rosé ressemble à l'amont, mais le faciès rouge est beaucoup plus intense, avec des analcimes sphériques présentant toujours des cœurs de chlorite.

L'échantillon W012 (168,60 m – 169,05 m ; Figure 2.3) est un échantillon hétérogène avec au sommet le faciès rouge sain et au milieu et à sa base des traces d'altération dite « kaki argileuses ». Son amont étant rabouté à l'échantillon précédent (W011) présente la même transition faciès rosé/rouge. Des traces d'altération kaki sont observables, cariées par endroits induisant une roche beaucoup plus friable et poreuse. Les analcimes sphériques sont toutes jaunes, malgré le fait que les cœurs restent pour la plupart bleus c.-à-d. remplis de chlorites.

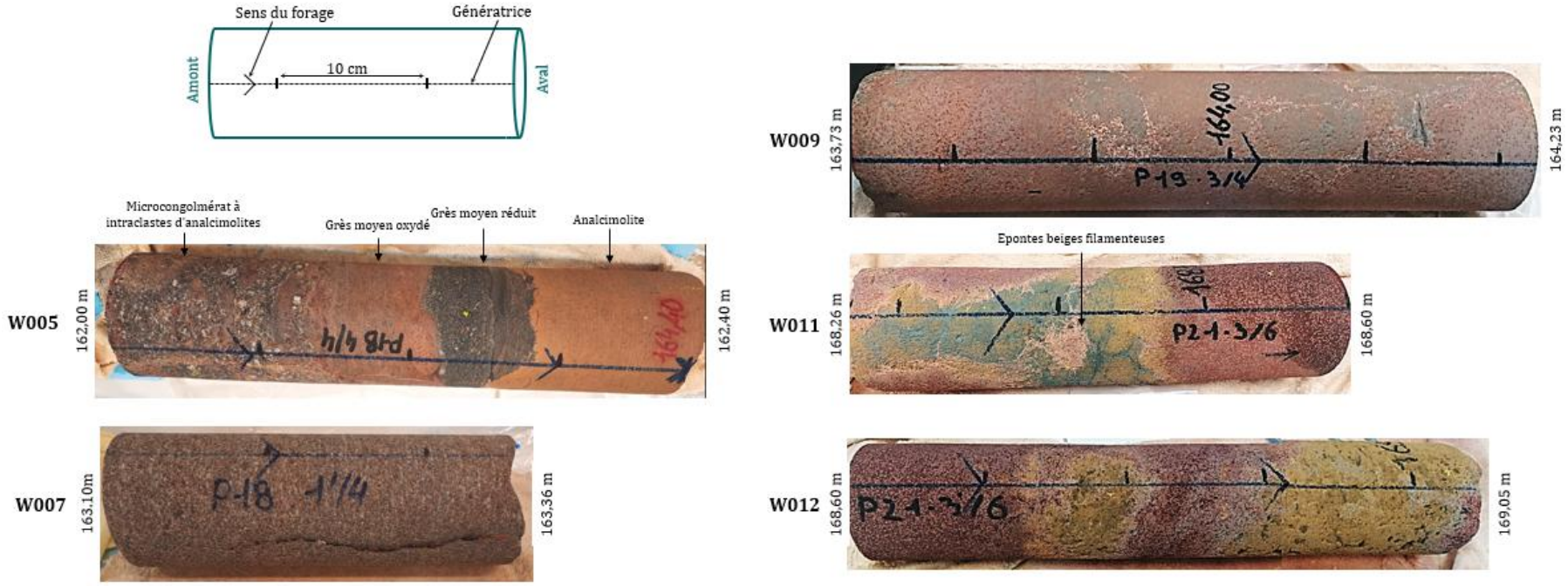


Figure 2.3 : Photos des échantillons provenant de la carotte 1228-5 (W005, W006, W007, W008, W009, W011 et W012).

I.2.1.b. Carotté 2527-4

L'échantillon X028 (159,29 m – 159,83 m ; Figure 2.4) est un grès du Tchirézrine II présentant des grains de quartz et feldspath-K millimétriques. Il est considéré comme étant un grès grossier à très grossier à sa base et grès moyens à grossier à son sommet. Tout au long de cet échantillon, des lits de 1 à 2 centimètres d'épaisseur présentent des tailles de grains plus importantes.

L'échantillon X029 (166,00 m – 166,40 m ; Figure 2.4) appartient au faciès « bleu vert nébuleux ». Cet échantillon est très similaire à l'échantillon W009 avec pour seule différence l'aspect des sphérules qui ne présentent qu'un seul cortex (et non des anneaux concentriques).

L'échantillon X031 (168,44 m – 168,82 m ; Figure 2.4) est similaire à l'échantillon W011 avec comme différence notable la transition avec le faciès rouge n'est pas observable. Il est hétérogène avec en amont et en aval une analcimolite saine présentant des analcimes sphériques orangées, avec un cœur rempli de chlorites apparaissant très bleu. La matrice tout autour n'est ni rose ni rouge, mais entre les deux, avec certaines plages plus riches en chlorites donc apparaissant plus rosées tandis que d'autres, plus riches en hématite, apparaissent plus rouges. Ces observations rendent compliqué de catégoriser le faciès de cet échantillon. Il sera donc considéré comme un faciès de transition entre le pôle rosé et le pôle rouge. Le centre lui présente une altération bleu orangé à épontes beiges filamenteuses similaires à l'échantillon W011.

L'échantillon X032 (170,00 m – 170,32 m ; Figure 2.4) appartient au faciès rouge avec des zones d'altération kaki argileuses : cet échantillon est similaire à l'échantillon W012. De son sommet au centre, l'échantillon présente une zone d'altération correspondant à l'altération kaki et du milieu à la base, le faciès rouge des zones saines ; quelques zones kaki sont encore observées.

L'échantillon X033 (170,54 m – 170,88 m ; Figure 2.4) n'est pas rabouté à l'échantillon précédent, mais son faciès est sa continuité directe. Il s'agit également du faciès rouge avec des traces d'altération argileuses kaki situées à son sommet et à sa base.

Les échantillons X034 (171,68 m – 171,84 m) et X035 (171,84 m – 172, 10 m) présenté Figure 2.4, sont deux échantillons successifs appartenant au faciès rouge. La totalité de la matrice est rouge sombre traduisant la présence d'hématite et l'absence de chlorite. Cette dernière est même absente de la plupart des cœurs des analcimes sphériques qui présentent une forme céréboïdale avec un cortex moins orangé que les autres analcimes sphériques, plus transparentes, qui par zone se regroupent en atoll (comme cela peut être observé sur l'échantillon X035a et X035b ; Annexe 2). Ces atolls induisent la présente de gros pores visibles à l'œil nu.

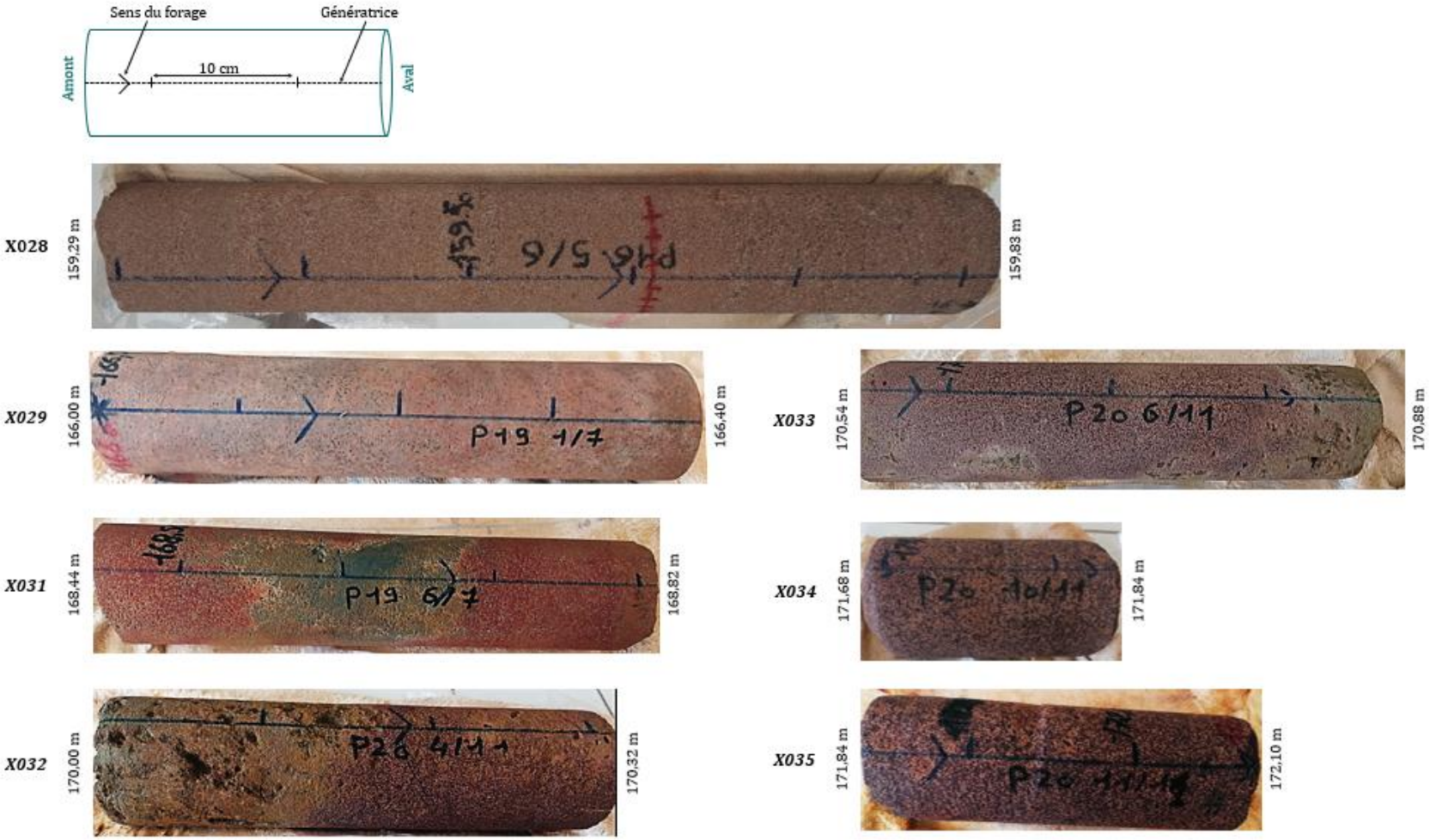


Figure 2.4 : Photos des échantillons provenant de la carotte 2527-4 (X028, X029, X031, X032, X033, X034, et X035).

I.2.1.c. Carotté 2527-3

L'échantillon Y001 (163,60 m – 164,06 m ; Figure 2.5) est un grès fin du Tchirézrine II présentant des litages obliques à horizontaux. Ces litages sont soulignés soit par une couleur blanche, attribuée à une augmentation de la teneur en ciment d'analcime, soit par une couleur verte, associée à l'augmentation de la teneur en argiles. Ces lits témoignent de l'orientation du dépôt.

L'échantillon Y002 (163,16 m – 164,26 m ; Figure 2.5) est un grès très grossier du Tchirézrine II.

L'échantillon Y003 (164,26 m – 164,47 m ; Figure 2.5) est un grès grossier/microconglomérat du Tchirézrine II riche en intraclastes analcimolitiques. Pour sa caractérisation, cet échantillon a été scindé en 2 : Y003_X1 pour le grès grossier et Y003_X2 pour un intraclaste d'analcimolite.

- L'intraclaste d'analcimolite est très peu consolidé et apparait rose pâle avec de toutes petites sphérules blanches. À l'œil nu, la chlorite et l'hématite semblent absentes de même que le quartz, même si cet échantillon se localise dans la formation gréseuse du Tchirézrine II.
- La partie gréseuse présente du quartz et des feldspaths orangés ainsi que des traces d'oxydes de fer.

Enfin, l'échantillon Y004 (164,47 m – 167,87 m ; Figure 2.5) est l'interface entre le Tchirézrine II et l'Abinky avec une discontinuité entre ces deux formations. Les 3 premiers centimètres en partant du sommet correspondent aux grès fins appartenant au Tchirézrine II et l'analcimolite juste en dessous est considérée comme appartenant au faciès rosé de l'Abinky. La transition entre ces deux roches se fait de manière franche et donc est très visible à l'œil nu. Les analcimes sphériques ressemblent à celles présentées dans l'échantillon W006 : le cortex est unique est fin, mais le cœur est rempli de chlorites et apparait bleu sombre.

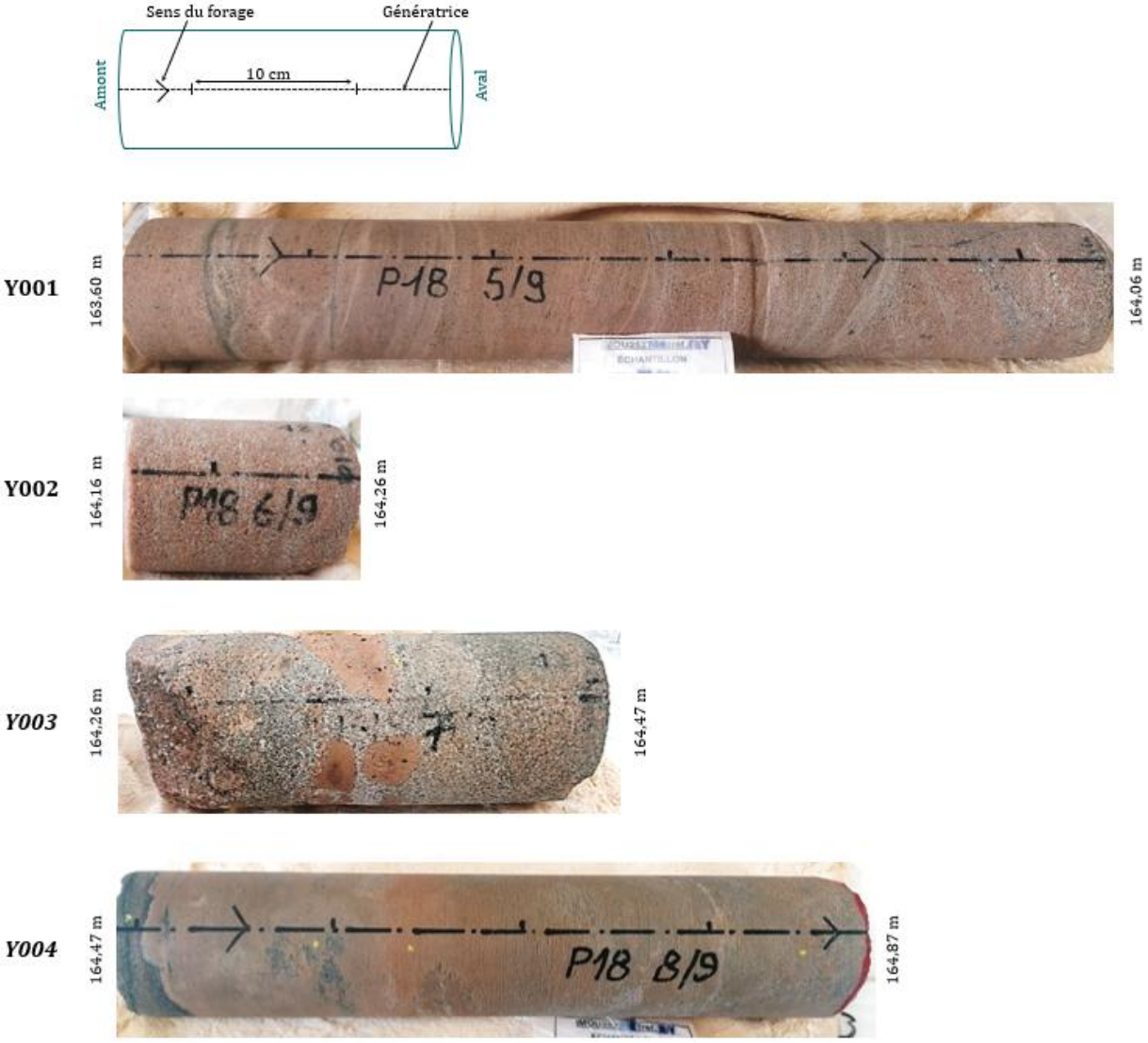


Figure 2.5 : Photos, schémas et échantillonnage de la carotte 2527-3.

I.2.2. Échantillons supplémentaires

I.2.2.a. Échantillon de l'affleurement de l'Abinky (Cominak)

Des échantillons provenant d'un parement de carrière d'Abinky à Cominak (voir Figure 1.3) ont été également fournis (Figure 2.6). 10 échantillons ont été sélectionnés sur la base d'observations macroscopiques (Figure 2.7).

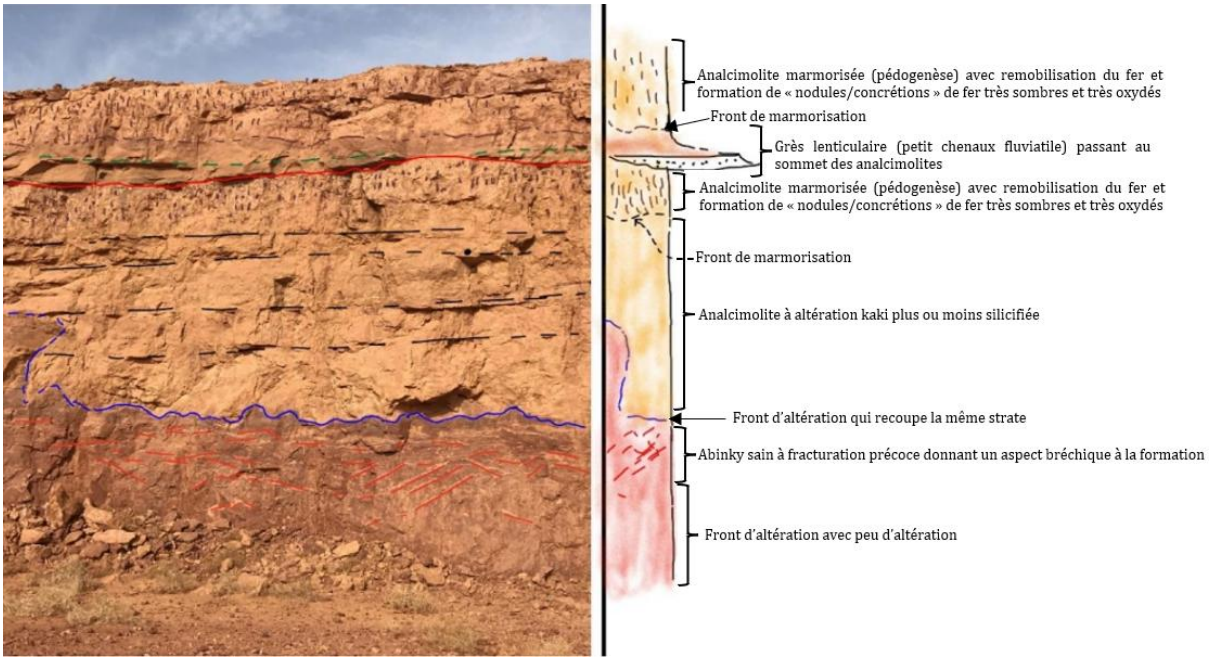


Figure 2.6 : Photo et schéma du site de Cominak (Niger).
Le schéma provient de l'étude préliminaire de l'interprétation d'un parement de carrière d'Abinky (Cominak) (Chanvry 2023).

Ces échantillons appartiennent à l'Abinky gréseux que l'on retrouve à partir d'une profondeur de 179 m (sur le carotté 1278-6), soit 18 m en dessous du toit de l'Abinky (Figure 2.2). Bien qu'il s'agisse d'échantillons non prélevés sur les levées de la campagne 2022 (Figure 2.2), ils ont tout de même été étudiés étant donné que ce faciès est également représentatif de l'Abinky.

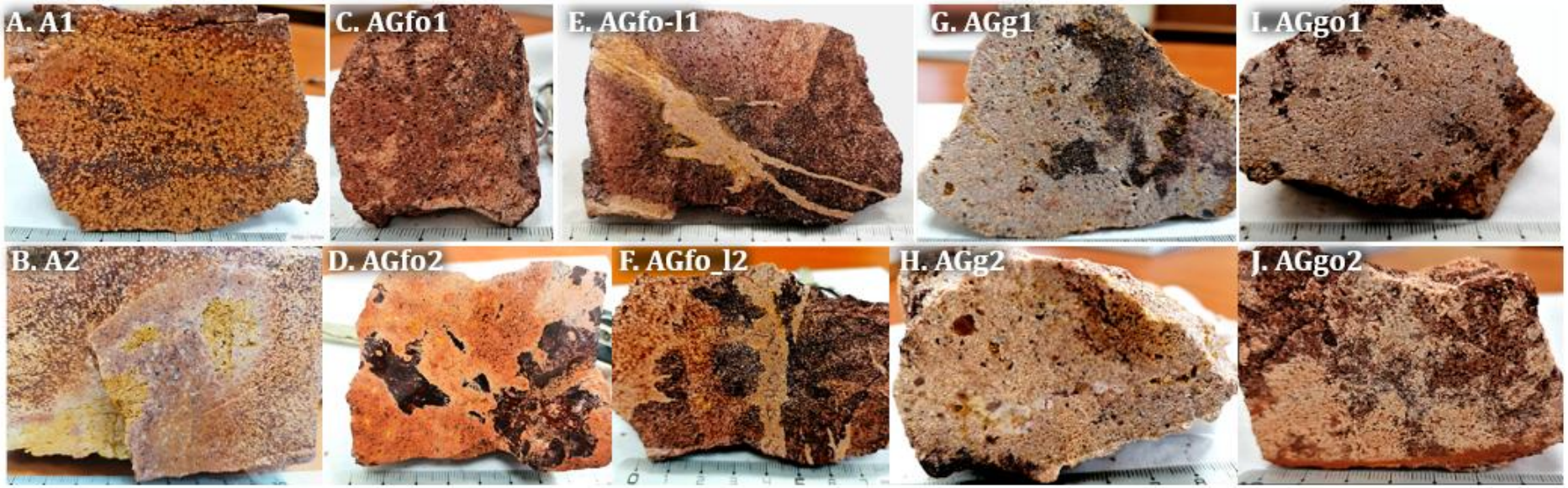


Figure 2.7 : Observations des échantillons d'analcimolites de l'Abinky affleurant, provenant du site de Cominak (Niger).

A- *et* ***B-*** *Analcimolites (sans quartz).*

C- *et* ***D-*** *Analcimolites Gréseuses (grains de quartz fins) et oxydées.*

E- *et* ***F-*** *Analcimolites Gréseuses (grains de quartz fins) et oxydées avec des zones lessivées de tout oxyde de fer.*

G- *et* ***H-*** *Analcimolites Gréseuses (grains de quartz grossiers).*

I- *et* ***J-*** *Analcimolites Gréseuses (grains de quartz grossiers) et très oxydées.*

I.2.2.b. Autres échantillons : campagne 2007

Afin d'avoir une vision d'ensemble de l'analcime dans les formations d'intérêt, à savoir le Tchirézrine II, hôte de la minéralisation uranifère d'Imouraren, et l'Abinky pour laquelle les propriétés de confinement doivent être caractérisées, des échantillons étudiés par Wattinne (2007) et Billon (2014) ont été sélectionnés à Bessines-Sur-Gartempe. Ces 12 échantillons présentent l'avantage d'être très variés avec :

- Des niveaux analcimolitiques du Tchirézrine II ;
- Des grès du Tchirézrine II ;
- Des analcimolites de l'Abinky issues d'autres zones qu'Imola (Imfout Sud, Imatra et Imola Nord ; Figure 2.1).

Tableau 2.2 : Tableau général des échantillons réceptionnés à Poitiers échantillonnés à Bessines-Sur-Gartempe en octobre 2021.

Nom	Forage	Profondeur* (m)	Localisation	Formation	Faciès
9422-45	1345-2	161,20	Imfout Sud	Abinky	Analcimolite
9422-50	1345-2	165,07			
9424-35	1609-2	143,00	Imfout Nord	Tchirézrine II	Niveaux analcimolitiques
9424-39	1609-2	156,65			Grès fin
9424-40	1609-2	156,70			
9424-41	1609-2	159,75			
9426-20	1273-2	134,50	Imola Nord	Tchirézrine II	Niveaux analcimolitiques
9426-48	1273-2	165,25			
9426-49	1273-2	165,75			
9427-51	1177-2	160,50	Imatra Nord	Abinky	Analcimolite
9427-52	1177-2	161,35			
9427-53	1177-2	161,80			

**Profondeur donnée = côtes recollée*

II. MÉTHODES

II.1. Observations en loupe binoculaire et microscopie optique

Sur chaque échantillon, une lame de roche a été découpée à la scie circulaire diamantée sous eau et a été séchée pendant 1,5 jour. À partir des lames de roches sciées, des surfaces polies ont été réalisées en utilisant des disques en diamants de taille de grains 80, 800, 1200 et 2000. Sur ces surfaces polies, des acquisitions photographiques ont été effectuées à l'aide d'une loupe binoculaire (Nikon SMZ800N) équipée d'une caméra (Nikon Digital Sight DS-SM). À partir de ces surfaces polies, des lames minces de roches ont été fabriquées (ALS global). Sur ces dernières, des observations ont été réalisées au microscope optique (Nikon Eclipse E6000 PO L) en Lumière Polarisée Non Analysée (LPNA) et en Lumière Polarisée Analysée (LPA). Le microscope est équipé d'une caméra (Nikon DS-Fi3).

II.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'ensemble des diffractogrammes a été acquis avec un Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur LynxEye. Les diffractogrammes ont tous été acquis avec une géométrie Bragg-Brentano CuK$\alpha_{1,2}$ ($\lambda_{\overline{K\alpha 1,2}}$ = 1,5418 Å). Les conditions analytiques ont été fixées à 40 kV et 40 mA.

Pour chaque type d'acquisition (poudres désorientées de la fraction totale, lames orientées…) les détails sont présentés dans les paragraphes qui s'en suivent.

II.2.1. Préparation des poudres

Pour chaque échantillon, un disque de quelques millimètres d'épaisseur (échantillons « X » dans l'Annexe 2) est découpé à la scie circulaire diamantée sous eau. Ce disque a été séparé en deux :

- Une partie servira à la fabrication des poudres de roches totales,
- Une partie servira à l'obtention de la fraction < 10 µm.

II.2.1.a. Préparation de poudres de roches totales

La moitié de ce disque de roche a été séché pendant 1,5 jour. Chaque échantillon est placé dans un sac plastique et concassé avec un marteau, avant d'être broyé à sec à la main dans un mortier en agate, puis pendant 6 minutes à sec dans un broyeur en agate électrique Retsch RM 200. Les poudres de roche totale sont mélangées en considérant un rapport solide/liquide de 4 - 5 g pour 10 mL d'eau distillée, pour être de nouveau broyées au microsining-mill (XRD–Mill McCrone) afin d'obtenir une poudre totale avec des grains de l'ordre du micron. Cette taille de particule a été choisie pour obtenir des statistiques de cristallites fiables en analyse DRX (Klug et Alexander, 1954). Les suspensions ont été séchées dans une étuve ventilée à 60° C ; les solides séchés ont été redispersés dans de l'eau Milli-Q® (18,2 MΩ.cm) pour effectuer trois cycles de dialyse de 8 heures afin d'éliminer toute trace de sels. Enfin, les suspensions dialysées ont été de nouveau placées à 60° C dans une étuve ventilée et, une fois séchées, tamisées à 50 µm pour disperser les agrégats. Ces poudres dispersées seront appelées « poudres de roche totale » et ont été utilisées pour l'acquisition des diffractogrammes de roches totales.

II.2.1.b. Préparation de la fraction < 10 µm

L'autre moitié du disque est immergé dans de l'eau distillée pendant 48 heures afin de remplir toute la porosité d'eau. Puis, à l'aide d'un mortier en agate, l'échantillon est écrasé manuellement et modérément sous eau distillée afin de libérer les fractions fines sans pour autant en créer de nouvelles. Une fois écrasé, chaque échantillon est ultrasonné 30 secondes à la canne à ultrason pour finir de désagréger les plus fines particules. Enfin, les échantillons sont laissés 24 heures dans une salle à température contrôlée à 20° C. La fraction < 10 µm est extraite par sédimentation selon la loi de Stokes. À 20° C, pour ne récupérer que la fraction < 10 µm après 5,45 min de chute, seuls les trois premiers centimètres de suspension sont récupérés. Ces suspensions sont finalement séchées à 60° C dans une étuve ventilée puis dialysées de la même façon que les poudres totales ci-dessus.

II.2.2. Paramètres d'acquisitions des diffractogrammes de rayons X

II.2.2.a. Poudres désorientées

Pour les poudres de roches totales ainsi que pour la fraction < 10 µm, des acquisitions de diffractogrammes sur poudres désorientées ont été réalisées. Les diffractogrammes ont été acquis dans la plage angulaire 2-65° 2θ, avec un pas angulaire de 0,02° 2θ et un temps de comptage de 0,6 seconde par pas.

Pour la fraction < 10 µm, un focus a été fait sur l'étude de certaines phases argileuses telles que les chlorites via :

- L'étude de la 060 sur le domaine angulaire de 57 – 63° 2θ CuKα ;
- L'étude du polytypisme sur le domaine angulaire de 32 – 48° 2θ CuKα .

Pour ces deux dernières, les acquisitions ont été réalisées avec un pas angulaire de 0,01° 2θ CuKα et un temps de comptage de 1,2 seconde par pas.

II.2.2.b. Préparations orientées de la fraction < 10 µm

Des préparations orientées sont faites par dépôt goutte. Leurs diffractogrammes sont dans un premier temps acquis après un séchage à l'air (Air Dry) puis les lames orientées sont saturées à l'Ethylène Glycol (EG) sous cloche pendant 24 heures avant d'être de nouveau analysées. Cette étape consiste à saturer les potentielles phases argileuses gonflantes (smectites gonflantes discrètes ou non) afin de les identifier. Les conditions analytiques des acquisitions sont de 2 – 35° 2θ CuKα pour le domaine angulaire, avec un pas angulaire de 0,025° 2θ CuKα et un temps de comptage de 1,2 seconde par pas.

II.2.3. Ajustements Rietveld

Les structures et compositions chimiques de chaque phase minérale ont été tirées de la base de données Profex pour l'anatase (04-007-0701), l'hématite (04-003-2900), la goethite (04-015-2898), le quartz (04-008-4821), la zincite (04-003-2106), et de la littérature pour la chlorite et biotite désordonnées (Bergmann et Kleeberg, 1998), pour l'albite (Harlow, 1982), le microcline

(Bailey, 1969), la calcite (Markgraf et Reeder, 1985) et l'analcime tétragonale (Mazzi et Galli, 1978). L'ensemble de ces quantifications est réalisé sur les poudres totales désorientées.

La quantification Rietveld des phases cristallines et amorphes a été réalisée par l'ajout de 30wt.% de ZnO (Zincite : Sigma-Aldrich, poudre RaegentPlus®, < 5 µm, 99,9%) comme étalon interne dans chaque échantillon « X ». Afin d'homogénéiser les mélanges, l'étalon interne a été mélangé d'abord manuellement avec l'échantillon dans un mortier en agate, puis la poudre totale a été tamisée à 50 µm pour disperser les agrégats potentiels. Les diffractogrammes ont été acquis avec 0,5 ± 0,05 g dans les portes-échantillons afin de normaliser au mieux les quantités de matière utilisées.

Pour identifier le polytype des chlorites, l'identification des pics s'est reposée sur l'utilisation d'un modèle structural de chlorite-Fe (chamosite 04-011-6587).

II.3. Microscopies électroniques

Les clichés en microscopie électronique ont été acquis soit avec :

- Un Microscope Électronique à Balayage (MEB) JEOL JSM5600 LV associé à une sonde EDS (Spectroscopie à Dispersion en Énergie) (Qantax Bruker). La microsonde est étalonnée avec des standards : albite (Al, Si, Na), almandin (Mg, Fe), orthose (K), diopside (Ca), gypse (S), spessartine (Mn) et TiO_2 (Ti) permettant d'obtenir des micro-analyses chimiques/cartographies semi-quantitatives.
- Un MEB-Field Emission Gun (MEB-FEG) (MEB FEG JSM-7900F Jeol) associé à deux systèmes EDS Bruker (un détecteur 6/30 et un détecteur Flat QUAD) permettant l'obtention de clichés avec des contrastes chimiques.

Des fragments d'échantillons présentant des cassures fraiches ont été métallisés à l'or et observés en mode « électrons secondaires » (SED) avec le MEB afin d'apprécier la topographie. Les lames minces ainsi que les sections polies des échantillons ont quant à elles été recouvertes d'une couche de carbone et observées en mode électrons rétrodiffusés (BED) afin d'observer les contrastes chimiques.

Pour les micro-analyses chimiques réalisées au MEB-EDS sur les analcimes, la tension d'accélération, le courant, et le temps de comptage sont respectivement de 15 kV, 1 nA, et 5 s avec un faisceau d'électrons défocalisé pour s'affranchir des problèmes d'analyses des éléments alcalins

(voir Annexe 4 pour l'ensemble de l'explication). Pour toutes les autres mesures, la tension d'accélération, le courant, et le temps de comptage sont respectivement de 15 kV, 1 nA, et 50 s avec un faisceau d'électrons focalisé. Plusieurs types d'analyses chimiques ont pu être réalisées :

- Micro-analyses chimiques et cartographie sur les lames minces et sections polies recouvertes d'une couche carbone ;
- Analyses de poudres de roches totales : sur des échantillons appelés « P » pour les pastilles (voir Annexe 2 pour l'échantillonnage), des parties saines et/ou altérées ont été récupérées localement à l'aide d'une dremel (3000 130W). Avec une pastilleuse et une presse hydraulique à 3 bars, les poudres ont été compactées en pastilles et collées sur un scotch carbone avant d'être recouvertes par une couche de carbone. Afin d'obtenir une chimie moyenne pour chaque pastille, 10 analyses ont été réalisées à un grossissement × 250, puis moyennées.

Les épaisseurs des couches de carbone ajoutées ont été prises en compte lors du calcul de la quantification des oxydes pour le calcul des analyses chimiques.

Des acquisitions au MEB-FEG ont également été obtenues sur des échantillons présentant une cassure fraiche. Ici, les échantillons n'ont pas été métallisés et la tension utilisée a été de 3 à 6 kV et la distance de travail entre 6 et 7 mm.

II.4. Expériences d'échanges ioniques et modélisation

II.4.1. Expériences

Des expériences d'échange d'ions ont été réalisées sur les échantillons de poudre de roche totale (échantillon « X » de l'Annexe 2). Deux types d'expériences d'échange d'ions ont été menées. La première a été effectuée pour évaluer la quantité maximale de Na échangeable dans les échantillons (méthode de l'acétate d'ammonium, appelée $CEC_{Na/NH4}$). Pour cela, la sonde NH_4^+ a été choisie en raison de sa sélectivité envers les cations Na^+ dans la structure de l'analcime (Barrer et Hinds, 1953 ; Barrer, 1981 ; Pesonen et al., 2021). La seconde consistait en un échange Na^+/H^+ réalisé à différents pH pour 4 échantillons des faciès analcimolitiques d'Abinky (W009_X2, X031_X2a, X032_X1 et X035_X1 ; voir Annexe 2) et caractérisés par la présence d'analcime et de chlorite avec des teneurs en analcime supérieures à 67wt.%.

Les expériences Na^+/NH_4^+ ont été effectuées avec 1 M d'acétate d'ammonium à pH neutre (7,1 ± 0,3) avec un rapport solide/liquide de 30 ± 0,6 g/L pendant 48 heures. Pour corriger l'effet de la dissolution potentielle des phases de Na (analcime et albite) présentes dans les échantillons, des lots de contrôle ont été établis avec de l'eau Milli-Q® en utilisant le même rapport solide/solution et la même durée, et à un pH similaire à celui mesuré pour les expériences Na^+/NH_4^+. Cette valeur de pH a été choisie sur la base de résultats cinétiques préliminaires montrant que 48 heures d'échange étaient suffisantes pour obtenir une quantité constante de Na échangé.

Les expériences d'échange Na^+/H^+ ont été réalisées de deux manières : (i) avec HCl en utilisant une solution de $3,3 \times 10^{-3}$ M HCl (pH 2,5) et (ii) avec H_2SO_4 en utilisant une solution de $3,3 \times 10^{-3}$ M H_2SO_4 (pH 2,5). Dans les deux expériences, différentes valeurs de rapport solide/solution ont été testées, allant de 10 à 100 g/L. Cette méthode permet de faire varier le pH final de ~3,5 à 6,5. Dans ces expériences, la dissolution totale de la roche a été déterminée par des mesures de (i) la concentration de silice aqueuse obtenue par la méthode du bleu molybdate (Strickland et Parsons, 1972) par spectrophotométrie à 820 nm et (ii) la concentration d'aluminium aqueux obtenue par la méthode colorimétrique à l'ériocrome cyanine R par spectrophotométrie à 585 nm ; cette dernière méthode a été adaptée de Shull et Guthan (1967) à partir de la procédure initiale de Knight (1960). Pour évaluer la dissolution de l'analcime par rapport à celle de la chlorite, des mesures de Mg aqueux ont été réalisées par spectrométrie d'absorption atomique (Varian® AA240FS) (AAS). Les solutions d'analyse ont été préparées dans 2% de HNO_3 avec 5 g/L de $SrCl_2$ pour tenir compte des interférences potentielles lors de l'analyse des concentrations de Mg^{2+}. Pour évaluer la dissolution du solide pendant les échanges Na^+/H^+, les échantillons avant et après acidification ont été caractérisés par DRX et par spectroscopie infrarouge utilisant une sphère d'intégration Thermo Scientific (Nicolet 6700®) en mode réflexion diffuse et un détecteur InGaAs. Une source de lumière blanche et un séparateur de CaF_2 ont été utilisés pour une gamme spectrale de 12000 cm^{-1} à 3800 cm^{-1} avec une taille de pas de 4 cm^{-1}.

Pour les deux expériences d'échange d'ions (Na^+/NH_4^+ et Na^+/H^+) et les expériences de contrôle réalisées dans l'eau Milli-Q®, qui ont été effectuées pendant 48 heures, la suspension a été agitée à température ambiante. Chaque suspension a finalement été centrifugée à 4000 rpm pendant 10 minutes pour séparer le surnageant de la phase solide. Pour les analyses de la phase aqueuse, le surnageant a été filtré à l'aide d'un filtre en cellulose de 0,45 µm, et le Na^+ aqueux a été déterminé par Spectroscopie d'Absorption Atomique (AAS). Les solutions d'analyse ont été préparées dans 2% de HNO_3 avec 2 g/L de KCl pour tenir compte des interférences potentielles lors de l'analyse

des concentrations de Na^+. Pour tous les lots, la valeur de pH finale a été mesurée immédiatement après l'expérience en utilisant une électrode combinée calibrée avec des solutions tampons pH (pH 1,68, 4, 7 et 10). Étant donné que l'électrode était stockée dans une solution de KCl, ces mesures ont été effectuées sur des aliquots séparées pour éviter toute contamination des échantillons aqueux avec le K^+. La quantité de Na^+ adsorbé a été obtenue à partir de la quantité maximale de Na^+ adsorbé ($CEC_{Na/NH4}$) et de la concentration finale de Na aqueux d'après l'équation suivante :

$$\mathbf{Na_{ads} = CEC_{max_{Na/NH_4}} - Na_{des_{Na/H}}} \qquad \textbf{Équation 2.1}$$

II.4.2. Modélisation des données

Les données expérimentales relatives aux expériences Na^+/H^+ ont été interprétées en utilisant un modèle d'échange. Les calculs ont été effectués en utilisant le logiciel Phreeqc® (Parkhurst et Appelo, 1999) associé à la base de données Thermoddem (Blanc et al., 2012). La modélisation était basée sur un site unique appelé site >Xa pour lequel la quantité totale est fixée à la valeur $CEC_{Na/NH4}$ spécifique à chaque échantillon (la quantité maximale de Na^+ que l'analcime peut échanger dans nos conditions expérimentales) et mesurée comme expliqué dans la section précédente. Comme l'expérience d'échange Na^+/H^+ a été réalisée pour des rapports solide/solution (SL) allant de 10 à 100 g/L, la quantité de site d'entrée était liée à la quantité de solide utilisée pour chaque lot, c.-à-d. :

$$\mathbf{> Xa = CEC_{Na/NH_4} \times rapport\ SL} \qquad \textbf{Équation 2.2}$$

où $CEC_{Na/NH4}$ est en eq/L pour exprimer >Xa en eq/L.

Enfin, les 4 échantillons ont vu leurs données expérimentales reproduits en utilisant le même coefficient de sélectivité d'échange Na^+/H^+ ($\log K_{Na/H}$) associé à la réaction chimique suivante :

$$\mathbf{> NaXa + H^+ \rightarrow > HXa + Na^+} \qquad \textbf{Équation 2.3}$$

et un coefficient de sélectivité est défini selon :

$$\mathbf{\log K_{Na/H} = \frac{E_{H^+} \times [Na^+]_{aq} \times \gamma_{Na^+}}{E_{Na^+} \times [H^+]_{aq} \times \gamma_{H^+}}} \qquad \textbf{Équation 2.4}$$

où E_{H^+} et E_{Na^+} sont les fractions équivalentes de H^+ et Na^+ adsorbées sur le solide, respectivement, γ_{H^+} et γ_{Na^+}sont les coefficients d'activité pour les espèces aqueuses H^+ et Na^+ calculés avec l'approximation de Davies, et $[H^+]_{aq}$ et $[Na^+]_{aq}$ sont les concentrations aqueuses mesurées.

II.5. Mesures de porosité

II.5.1. Porosité par la méthode ^{14}C-PMMA

L'imprégnation au ^{14}C-PMMA (polyméthacrylate de méthyle dopé au carbone 14) permet d'étudier la distribution spatiale de la porosité en deux dimensions d'un échantillon solide centimétrique. Le rôle du ^{14}C-MMA (méthacrylate de méthyle dopé au carbone 14) est de mimer le comportement de l'eau. En effet, le monomère de MMA présente une masse volumique de 0,942 kg/m^3 et une masse molaire de 100,1 g/mol ainsi qu'un point d'ébullition de 101° C (Sardini et al., 2006). Le choix de la MMA comme sonde de la porosité repose sur deux paramètres (i) sa viscosité dynamique estimée à 0,584 mPa.s à 20° C contre 0,895 mPa.s à 25° C pour l'eau (Siitari-Kauppi, 2002) et (ii) la polarité du monomère de MMA. La polymérisation quant à elle se fait par un mécanisme radicalaire en chaîne à la suite d'un chauffage ou par rayonnement gamma de ^{60}Co. Les différents protocoles présentés ci-dessous ont été réalisées sous la supervision de Paul Sardini.

La solution mère présente une activité en ^{14}C de 185 MBq/g. Elle a été diluée entre 0,925 et 1,85 MBq/mL pour l'imprégnation, permettant ainsi de travailler avec des échantillons faiblement actifs. D'autre part, on peut noter que l'énergie maximale des rayonnements bêta du ^{14}C est de 155 keV, pour une portée maximale de l'ordre de 150 µm dans les roches et 25 cm dans l'air. Enfin, avec une demi-vie de 5360 ans, l'utilisation du ^{14}C permet l'étude d'un échantillon longtemps après son imprégnation.

II.5.1.a. Préparation des échantillons et imprégnations

L'ensemble des échantillons appelés « ^{14}C » (voir Annexe 2 pour l'échantillonnage) sont des blocs de roches consolidées (analcimolites ou grès) qui ont été séchés à 60° C dans une étuve ventilée. Les masses sont prises tous les jours jusqu'à stabilisation ; dès lors, les échantillons seront considérés comme déshydratés. Dans le cas présent, la déshydratation fait référence au retrait de l'eau porale, certains minéraux présentent encore de l'eau structurale (cas de l'H_2O dans les cages

de l'analcime par exemple). La résine utilisée, le méthacrylate de méthyle (MMA) dopé au ^{14}C, étant hydrophobe, la déshydratation de l'échantillon est une étape importante afin d'assurer une imprégnation complète. L'échantillon est placé dans un pot et remplit de billes de verre pour remplir l'espace entre l'échantillon et le pot et ainsi diminuer la quantité de résine utilisée tout en limitant l'activité totale de l'échantillon imprégné.

La solution de ^{14}C-MMA est préparée avec 0,5wt% de BPO (Benzoyle Peroxyde) permettant d'augmenter la vitesse de polymérisation. Le volume de ^{14}C-MMA utilisé est fonction de la porosité apparente de la roche, du volume de l'échantillon, du rayon du pot utilisé, et de la quantité de billes de verre utilisée. L'échantillon est placé dans une étuve sous vide et la résine est injectée dans l'échantillon sans casser le vide ; cette étape ayant pour but d'accélérer l'imprégnation et de limiter les bulles d'air dans l'échantillon. Une fois la résine injectée, le vide est cassé, le pot est fermé puis parafilmé. Le tout est mis dans un sachet sous vide puis placé dans un réfrigérateur pendant une durée d'au minimum 2 mois pour s'assurer d'une imprégnation jusqu'au cœur de l'échantillon. Ce temps d'imprégnation est basé sur la perméabilité de l'échantillon et également sur son épaisseur. Pour des roches perméables et poreuses comme certains grès, ce temps peut être abaissé à 1 – 2 semaines.

II.5.1.b. Polymérisation et autoradiographie

L'étape de polymérisation consiste à passer d'un monomère (MMA) à un polymère (PMMA). La polymérisation est réalisée dans un bain-marie (HUBER) où l'échantillon, dans son sac étanche, est immergé directement dans le bain en suivant un programme thermique. Une première étape d'initialisation du programme se fait avec une augmentation de la température de l'eau de la cuve (qui est à température ambiante) jusqu'à 30° C et cela en 30 minutes. Par la suite, la rampe d'augmentation est fixée à 4° C/jour jusqu'à 50° C, soit 5 jours de polymérisation. À la fin du cycle, le bain-marie reste à 50° C jusqu'au retrait manuel de l'échantillon pour s'assurer de la polymérisation complète de ce dernier.

Enfin, l'échantillon démoulé est pesé avant d'être scié à l'aide d'une scie diamantée automatique (ESCIL Brillant 250). Le sciage permet d'obtenir une coupe au cœur de l'échantillon, mais également de retirer la résine en trop sur les côtés, pour diminuer encore une fois la radioactivité totale de l'échantillon. La découpe au cœur de l'échantillon permet l'obtention pour chaque échantillon de 2 faces, qui sont par la suite polies manuellement avec des disques de polissage PRESSI (P240, P600,

P1000) à l'aide d'une polisseuse (STUERS Tegramin-30). Toutes ces opérations sont réalisées dans la salle POSINAM (Pore Space Investigation in Natural and Artificial Materials) de l'IC2MP.

II.5.1.c. Autoradiographie

L'ensemble des étapes qui s'ensuivent ont été réalisées en chambre noire. Les échantillons imprégnés et polis sont par la suite déposés sur un film autoradiographique (Kodak X-OMAT MA FILM), accompagnés d'une gamme de standards ^{14}C à activités connues. L'exposition a été faite pendant 4 jours, avant que le film ne soit développé et fixé, selon les étapes suivantes : (i) 4 minutes dans une solution de développement (ii) 30 secondes de rinçage dans l'eau et (iii) 4 minutes dans la solution de fixation. À cette étape, la lumière est rallumée pour finir la fixation à la lumière pendant 10 minutes dans la solution de fixation. Enfin, le film est rincé à l'eau pendant 10 minutes supplémentaires avant d'être égoutté et séché à l'air.

Le film est par la suite numérisé à l'aide d'un scanner (Microtek ArtixScan F1) avec une résolution de 2400 dpi permettant l'obtention de l'autoradiographie avec les échantillons polis et les standards. Le scan permet ainsi l'obtention de la « carte d'activité » de l'échantillon, où chaque niveau de gris correspond à une activité qu'il faut retrouver par traitement de l'image (Figure 2.8.A).

II.5.1.d. Traitement des données : de l'activité à la porosité

Sur l'autoradiographie figurent des étalons (standards ^{14}C) présentant des activités connues (comprises entre 0,012 5 à 3 µCi/mL), permettant de relier les activités réelles au niveau de gris du film. Pour ce faire, l'autoradiographie est traitée à l'aide du logiciel ImageJ® : les intensités (I) des pixels de chaque standard sont mesurées, de même que l'intensité moyenne de l'arrière-plan (I_0). De là, la Densité Optique Expérimentale (OD_{exp}) est calculée à partir de l'Équation 2.5 permettant de tracer la courbe de calibration expérimentale présentée en Figure 2.8.B.

$$OD_{exp\acute{e}} = -log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \qquad \textit{Équation 2.5}$$

La courbe expérimentale est par la suite ajustée à l'aide de la fonction présentée dans l'Équation 2.6 (Sardini et al., 2015), qui comprend 3 inconnues OD_{max}, OD_0 et k :

$$OD_{théo} = OD_{max}\left(1 - e^{-kA}\right) + OD_0$$ *Équation 2.6*

Par calculs itératifs, les valeurs de ces 3 paramètres sont affinées par la méthode des moindres carrés visant à minimiser la différence entre OD_{exp} et $OD_{théo}$, permettant le meilleur ajustement de ODthéo sur ODexp (Figure 2.8.B).

Après ce travail préliminaire sur les standards, il devient possible de traiter l'autoradiographie de l'échantillon. Les valeurs de OD, OD_{max} et k permettant d'attribuer une activité à tous les pixels de l'autoradiographie (Équation 2.7) et ainsi d'obtenir une carte d'activité.

$$A = -\frac{1}{k} \times ln\left(1 - \frac{OD_{exp} - OD_0}{OD_{max}}\right)$$ *Équation 2.7*

La dernière étape vise à convertir les activités A de chaque pixel de l'autoradiographie en porosité Φ. La conversion repose sur le principe selon lequel la résine radioactive d'activité A_0 se retrouve diluée au sein de la roche. Dans un pixel de l'autoradiographie, l'activité A reflète cette dilution volumique induite par un mélange de résine et de minéraux, mélange qui remplit tout l'espace poral. Ainsi la porosité en un pixel de l'autoradiographie est obtenue par l'abondance de la résine (Équation 2.8), corrigée d'un facteur β correspondant à la différence d'absorption des bêtas entre minéral et résine (Hellmuth and Siitari-Kauppi, 1990).

$$\Phi = \beta\left(\frac{A}{A_0}\right) \times 100$$ *Équation 2.8*

En réécrivant l'Équation 2.8 et en remplaçant β par la masse volumique des grains de l'échantillon (ρ_g) obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure (Section II.5.3) et la masse volumique de la résine (ρ_0), on obtient l'équation suivante (Hellmuth and Siitari-Kauppi, 1990) :

$$\Phi = \frac{\frac{\rho_g}{\rho_0}}{1 + \left(\frac{\rho_g}{\rho_0} - 1\right)\frac{A}{A_0}} \times \frac{A}{A_0} \times 100$$ *Équation 2.9*

Ces dernières étapes (conversion OD → A → Φ) ont été automatisées via un code élaboré sous ImageJ® permettant de générer une carte de porosité, code détaillé et présenté en Annexe 5.

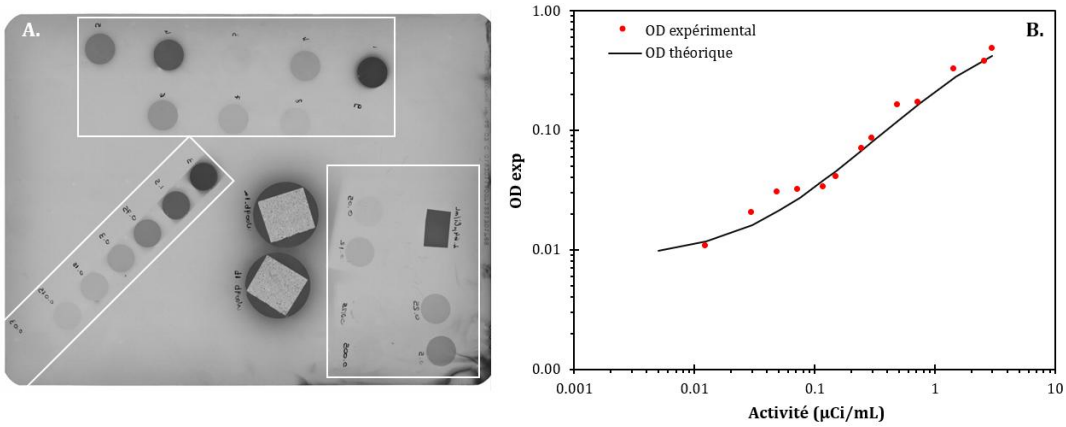


Figure 2.8 : Méthode de l'autoradiographie.
A- *Scan de l'autoradiographie avec les deux faces d'un échantillon imprégné au ^{14}C-PMMA (W009) et les étalons (standards ^{14}C ; encadrés) à activités connues permettant l'obtention de* ***B-*** *les données expérimentales interprétées par la courbe de calibration obtenue à partir de l'Équation 2.*

II.5.2. Porosité à l'eau

Les mesures de porosité à l'eau ont été acquises sur 18 zones où le sous-échantillonnage a été fait à l'aide d'une surcarotteuse de ~0,9 cm de diamètre. Dans chacune de ces 18 zones appelées « Φ » dans l'Annexe 2, plusieurs prélèvements ont été réalisés au même endroit afin d'obtenir une variation de la porosité à l'échelle d'une seule zone. Un total de 87 prélèvements sont réalisés et sont présentés en Annexe 6. Parmi ces derniers, 10 seront utilisés pour faire de la porosimétrie Mercure (noms en rouge dans l'Annexe 6) laissant 77 prélèvements pour faire les mesures de porosité à l'eau.

II.5.2.a. Acquisition des masses sèches (m_{sec})

Les 77 prélèvements ont été séchés dans une étuve à 60° C pendant deux semaines. À la fin de cette période, les échantillons ont été pesés, puis placés de nouveau dans l'étuve. Le jour suivant, les échantillons ont de nouveau été pesés, et ce, jusqu'à ce que l'échantillon ne présente plus de perte de masse, indiquant ainsi qu'il est sec. Cette étape vise à garantir que l'échantillon a atteint un état de déshydratation maximal à 60° C. Dans ce contexte, la déshydratation se réfère au retrait de l'eau porale, puisqu'à 60° C, certains minéraux présentent encore de l'eau (dans les cages de l'analcime par exemple).

II.5.2.b. Acquisition des masses saturées (m_{sat})

Les 77 prélèvements secs ont été mis à saturer pendant deux semaines dans une solution à pH 9 ($NaHCO_3$) afin de limiter la dissolution de l'analcime. Pour peser la masse des échantillons saturée en eau, les mesures de ces derniers ont été réalisées directement dans les solutions de saturation. En effet, si l'échantillon saturé en eau est mesuré sans être plongé dans le liquide de saturation, une légère évaporation des surfaces externes est observable empêchant la stabilisation de la mesure. Pour ce faire, l'échantillon est sorti du flacon contenant la solution de saturation qui est mise sur la balance, et la tare est faite. Puis l'échantillon est de nouveau immergé dans la solution et la masse est prise une première fois. De la même façon que pour la masse sèche, les masses saturées sont prises tous les jours jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de prise de masse, pouvant considérer à ce stade que l'échantillon est saturé (m_{sat}).

Ainsi, le volume de pore dans les échantillons est calculé à partir de la relation suivante :

$$\boldsymbol{V_{pore} = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{\rho_{sol}}} \qquad \textit{Équation 2.10}$$

avec ρ_{sol} la masse volumique de la solution de saturation en g/cm^3.

II.5.2.c. Acquisition du volume total apparent (Vt)

Les mesures de volumes totaux apparents ont été réalisées sur les 77 échantillons à l'aide d'un pycnomètre à l'eau. Le pycnomètre est rempli d'eau, les parois extérieures sont séchées à l'aide d'un tissu absorbant sec, puis le pycnomètre est pesé (m_{pycno}). L'échantillon saturé pesé (m_{sat}) est mis dans le pycnomètre : l'excès d'eau débordant du pycnomètre est absorbé sur un papier absorbant humide puis la masse de l'ensemble est prise ($m_{pycno+éch}$). Le volume total apparent (en cm^3) de l'échantillon peut alors être calculé avec la relation suivante :

$$\boldsymbol{V_{app} = \frac{m_{pycno} + m_{sat}}{\rho_{sol}} - m_{pycno+éch}} \qquad \textit{Équation 2.11}$$

L'étape de la mesure de m_{pycno} a été faite pour tous les échantillons soit 77 fois : de fait, m_{pycno} utilisée dans l'Équation 2.11 correspond à la moyenne de l'ensemble de ces mesures (égale à 64,399 g). Notons ici qu'en plus de la moyenne, l'écart-type de cette valeur est également obtenu (σ_{pycno}).

II.5.2.d. Calcul de la porosité à l'eau et erreurs de mesure

La porosité de chacun des 77 prélèvements peut être obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$\varphi_{prélèvement} = \frac{V_{pore} \times 100}{V_{app}} \qquad \textit{Équation 2.12}$$

Pour chacune des 18 zones étudiées (Annexe 6), la porosité de chaque prélèvement est moyennée afin d'obtenir la valeur de porosité de la zone (φ_{zone}).

En plus de la moyenne, sur chaque zone peut être calculé l'écart-type (σ_{zone}). Le σ_{zone} est additionné au σ_{pycno} (égale à 0,05) pour obtenir l'erreur sur chacune des moyennes ($\varphi_{zone} \pm \sigma_{zone} + \sigma_{pycno}$).

II.5.3. Porosimétrie par intrusion de mercure (MIP)

II.5.3.a. Généralité

Afin d'étudier plus précisément le milieu poreux, les échantillons nommés « Hg » (voir la localisation des échantillons en Annexe 2) ont été étudiés au MIP (AutoPore IV 9500 V1.09). Cette méthode repose sur l'infiltration progressive de mercure au sein de la porosité de l'échantillon sous pression croissante, permettant de connaitre la taille des pores qui se remplissent de mercure pour chaque palier de pression imposé. La procédure repose sur l'utilisation d'un liquide non mouillant comme sonde, c.-à-d. un liquide présentant un angle de contact entre la surface de la roche et le mercure supérieur à 90°. Sans imposer de pression, le mercure n'est pas capable de rentrer dans la porosité et cette pression est contrainte par la taille des pores en suivant la relation de Laplace et Young :

$$P_{capillaire} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{r_{capillaire}} \qquad \textit{Équation 2.13}$$

avec $P_{capillaire}$ la pression capillaire (Pa), θ l'angle entre la vapeur et le liquide (130°), γ la tension superficielle du mercure (485 mN/m) et $r_{capillaire}$ le rayon capillaire (m).

Ainsi, plus la pression augmente et plus le mercure peut remplir des petites tailles de pores. Dans le cas de cette étude, les pressions appliquées sont comprises entre 2 psi (~13,8 kPa) et 28 750 psi (~200 MPa), soit des diamètres de pores sondés entre 90 µm et 6,3 nm.

Les échantillons découpés dans les analcimolites sont limités en taille puisqu'ils doivent rentrer dans la cellule du pénétromètre d'où le choix de sous-échantillonner les carottés d'analcimolites en cylindre de ~1,2 cm de haut pour 0,95 cm de diamètre. Les échantillons sont préalablement séchés dans une étuve à 60° C avant d'être pesés et insérés dans le pénétromètre. Ce dernier se compose de deux éléments : la cellule en verre, de volume connu, dans laquelle l'échantillon est inséré, et la tige, également de volume connu. L'injection de mercure sans application de pression dans la cellule avec l'échantillon permet de connaitre le volume de tige injecté dans la cellule, équivalent au volume de l'échantillon. Lorsque le volume de mercure atteint un plateau, l'échantillon est considéré comme saturé, permettant de connaitre la valeur de la porosité totale.

II.5.3.b. Information sur la taille des goulots : le diamètre seuil

L'étude de la porosité au MIP permet également d'obtenir des informations quant à l'organisation de la porosité (AUTOPORE IV Micromeritics). En effet, les pores qui se succèdent dans la porosité ont des diamètres qui varient et derrière un pore large peut se trouver un pore de très petit diamètre, appelé dès lors un goulot. Et de manière commune à tous les fluides, la saturation d'un milieu poreux dépend du diamètre du plus petit pore. Il est possible alors d'établir une relation entre la pression d'injection et le diamètre des pores sondés par le mercure dès lors qu'une hypothèse sur la forme de ces derniers est faite. Dans le cas de l'hypothèse d'un pore cylindrique, le ménisque de mercure présente une forme sphérique convexe dont la courbure (Équation 2.13) est proportionnelle à la pression (Équation 2.14) :

$$P_{fluide} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{D} \qquad \textit{Équation 2.14}$$

Avec P_{fluide} la pression exercée par le fluide (Pa), γ la tension superficielle du mercure (485 mN/m), θ angle de contact entre la surface du fluide et D le diamètre du pore (m).

Cependant, la relation directe entre la taille des pores et la pression est à nuancer. Les milieux poreux sont très hétérogènes et rarement constitués de pores de tailles décroissantes se succédant, de l'extérieur jusqu'au cœur de l'échantillon. En prenant l'exemple d'un milieu poreux organisé comme dans la Figure 2.9.A, c.-à-d. avec des pores diamètres décroissant Ø1 > Ø2 > Ø3 < Ø2' < Ø1' où Ø3 est le goulot, il est possible de comprendre pourquoi pour une même taille de pore (par exemple Ø1 et Ø1'), une pression de P1 n'est pas suffisante pour atteindre Ø1'. Pour cause, il faudra d'abord atteindre une pression supérieure égale à P3 pour pouvoir franchir le goulot Ø3. Lorsque la pression a dépassé une valeur suffisante pour remplir les plus petites tailles de goulot, le volume

de mercure pénétré peut augmenter de manière très rapide et forte : c'est le seuil de percolation avec de part et d'autre une région sous critique et supercritique (voir Figure 2.9.B) associés à un diamètre critique pour lequel les pores permettant au mercure de pénétrer se retrouvent assez nombreux et permettent de connecter un gros volume, jusqu'à atteindre le cœur de l'échantillon et donc le plateau de saturation de ce dernier. Ce diamètre critique peut être observé en traçant le volume cumulé en fonction de la taille des pores.

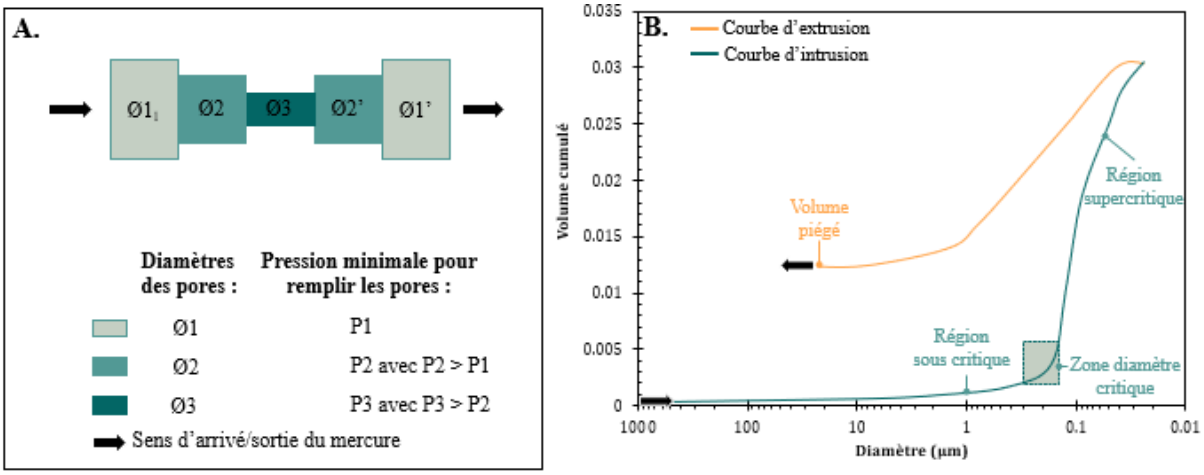


Figure 2.9 : Méthode de porosimétrie par intrusion de mercure (MIP).
A- *Schéma de remplissage de pore de différents diamètres, séparé par un goulot (ici Ø3).*
B- *Schéma des caractéristiques de l'intrusion et de l'extrusion du mercure dans un milieu poreux.*

Cela signifie que pour chaque classe de pores, un remplissage différé irréversible peut être observé. La courbe d'extrusion qui ne se superpose pas à la courbe d'intrusion pour les raisons évoquées plus tôt.

II.5.4. Isotherme d'absorption de gaz

L'accessibilité des cages a été évaluée par la méthode d'adsorption de gaz permettant d'obtenir un isotherme d'adsorption, qui est une courbe représentant la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0, avec P la pression du gaz et P_0 la pression de vapeur saturante du gaz voué à être adsorbé à une température donnée.

II.5.4.a. Généralités sur l'adsorption de gaz

L'étude des isothermes passe dans un premier temps par l'analyse de sa forme mais également par la segmentation de l'isotherme en 5 régions (IUPAC, 1985 ; Lowell et al., 2010 ; Thommes et al., 2015) :

- La région A (0,95 < P/P0 < 1) : eau faiblement liée à la surface du matériau,
- La région B (0,7 < P/P0 <0,95) : eau condensée dans les macropores,
- La région C (0,3 < P/P0 <0,7) : eau adsorbée en multicouche,
- La région D (0,03 < P/P0 <0,3) : eau adsorbée en multicouche qui peut se séparer de la région précédente par un point de flexure appelé « point B »,
- La région E (P/P0 < 0,03) : eau adsorbée restante accompagnée de l'eau adsorbée chimiquement, c.-à-d. l'eau dans les micropores à haute énergie de liaison.

À noter que pour P/P0 = 1, l'eau est considérée comme étant contenue dans les macropores (> 100 nm) et cette eau n'interagit pas avec la surface du matériau. En somme, la région A correspond à l'eau libre et les autres régions correspondent aux eaux liées.

Les isothermes ont été obtenues sur les poudres d'une analcimolite du faciès rosé (W009_X2, voir Annexe 2). L'échantillon a subi un prétraitement de 12 heures, sous vide secondaire à 350° C. Les isothermes ont été obtenues à l'aide de deux molécules sondes : (i) l'eau (H_2O, 298° K) sur une microbalance TAG24 (SETARAM) et (ii) l'argon (Ar, 87° K) sur un sorptiomètre 3Flex (Micrometrics).

II.5.4.b. Méthode BET

La méthode de la transformée de BET (BET (Brunauer, Emmett, et Teller (1938)) permet de déterminer la surface spécifique des matériaux solides par adsorption de gaz, en se basant sur l'extension de la théorie de Langmuir à l'adsorption multicouche. L'isotherme BET décrit ainsi la relation entre une quantité de gaz adsorbée (V_{ads} en cm^3/g ou en $cm^3(STP^5)/g$) et la pression relative (P/P_0). L'équation de BET est donnée dans l'Équation 2.14 :

[5] Les volumes en $cm^3(STP)/g$ peuvent être convertie en cm^3/g par $\frac{V_{STP}}{10^{-3} \times V_M}$ avec VM le volume molaire des gaz = 22414 cm^3/mol pour l'eau et l'Argon.

$$BET = \frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads} \times (1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{C-1}{V_{mono} \times C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_{mono} \times C} \qquad (\text{soit } y = ax + b)) \qquad \textbf{Équation 2.14}$$

avec P/P_0, la pression partielle du gaz (Pa), V_{ads} le volume de gaz adsorbé dans le matériau (en cm^3/g ou en $cm^3(STP^1)/g$), V_{mono} le volume de gaz adsorbé à saturation de la monocouche (en mol/g) et C la constante de BET liée à l'énergie d'adsorption.

Il est ainsi possible de tracer la BET (Équation 2.14) en fonction de P/P0. Cette méthode permet la linéarisation de l'isotherme dans la région P/P0 0,05 à 0,25 dans le cas d'un matériau macroporeux. Dans le cas d'un matériau microporeux ou mésoporeux, l'ajustement doit se faire dans cette même gamme en ne gardant que les points alignés, avec le point B rentrant dans cette gamme. La résolution du paramètre a (pente) et b (ordonnée à l'origine) permet l'obtention de respectivement C et V_{mono} nécessaires pour obtenir la surface spécifique du matériau (SS en cm^3/g) selon l'Équation 2.15 :

$$SS = \frac{n_{mono}}{m_s} \times N_A \times \sigma_{mono} \qquad \text{où : } \frac{n_{mono}}{m_s} = V_{mono} \qquad \textbf{Équation 2.15}$$

avec n_{mono}, le nombre de mole dans la monocouche (mol), m_s la masse sèche du solide (g), N_A le nombre d'Avogadro (6,022 x 10^{23} molécules/mol (c.-à-d. mol^{-1})) et σ_{mono} l'encombrement de la molécule sonde.

III.4.2.b. La méthode t-plot

La méthode t-plot (de Boer et al., 1965) repose sur la comparaison de l'isotherme d'adsorption d'un matériau poreux avec une isotherme de référence correspondant généralement à l'adsorption d'un gaz inerte sur une surface non poreuse, et elle est utilisée pour calculer l'épaisseur de la couche adsorbée (« t » en nm) en fonction de la pression relative (P/P_0). Les isothermes de références utilisés pour cette méthode sont ceux de Hagymassy et Brunauer (1970) pour l'eau et de Matejova et al., 2008 et Kruk et Jaroniec, 1999 pour l'argon.

Ces isothermes de références sont utilisés afin de tracer la courbe t (épaisseur du film adsorbé), en fonction du volume adsorbé de la molécule sonde. À partir de cette courbe, les surfaces spécifiques des micropores et macropores peuvent être distinguées à partir des changements de pentes. En effet, à partir de la linéarisation de la courbe dans la région P/P_0 0,05 à 0,25, il est possible d'obtenir la surface spécifique hors micropore ($SS_{Øμ}$) partir de l'Équation 2.16 :

$$SS_{\emptyset\mu} = \frac{a \cdot M}{\rho \cdot V_m}$$ **Équation 2.16**

avec $SS_{\emptyset\mu}$ en m^2/g, a (la pente de la droite dans la région P/P_0 0,05 à 0,25) en en m^2/g, M la masse molaire de la sonde en g/mol, ρ la masse volumique de la sonde en g/cm^3 et V_m le volume molaire de la sonde en cm^3/mol.

II.5.5. Analyses ThermoGravimétrique et Thermique Différentielle (ATG-ATD)

Les propriétés de déshydratation des analcimes ont été étudiées sur l'échantillon W009_X2 par une Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et par une Analyse Thermique Différentielle (ADT) obtenue sur une ATD-ATG SDT Q600 (TA instruments). Les données ont été obtenues sur une plage de température de 20 à 800° C.

II.5.6. Complémentarité des méthodes de mesures de la porosité connectée

Les mesures de porosité sur des blocs de roche ont été réalisées à l'aide de plusieurs sondes dont voici les objectifs principaux. L'eau permet de sonder la porosité totale accessible dans nos conditions expérimentales, notamment en diffusion en régime saturé en eau. La méthode par intrusion de Mercure permet également d'obtenir la porosité totale ainsi que la distribution des tailles des goulots. Cependant, cette méthode présente une limite : le mercure n'entre pas dans les tailles de goulots < 6 nm. Cette différence avec l'eau permet de connaître la quantité de pores comprise entre 6 nm et la porosité totale accessible à l'eau liquide. De plus, la méthode par intrusion de Mercure permet de connaître la densité des grains des solides étudiés, information nécessaire pour le calcul du paramètre « bêta » utilisé dans la transformation de l'activité en porosité dans la méthode 14C-PMMA (voir Annexe 5). La méthode 14C-PMMA fournit également une mesure de la porosité totale, tout en offrant des cartes de porosité, permettant ainsi de visualiser la distribution 2D de la porosité en fonction des minéraux et de leur organisation dans la roche. Enfin, les mesures de porosité par adsorption de gaz sont réalisées sur des poudres, et ne fournissent donc pas la porosité totale des roches étudiées. Cependant, l'utilisation de l'Ar, dont le diamètre est trop grand pour entrer dans les cages, renseigne sur la surface spécifique hors micropore tandis que l'utilisation de l'H_2O (vapeur), qui elle peut entrer dans les cages, renseigne sur la surface spécifique totale (hors micropores et avec micropores). Ainsi, cette méthode permet de sonder l'accessibilité des micropores, notamment ceux associés aux cages d'analcime.

II.6. Expérience de diffusion

II.6.1. Principe et généralités

Les expériences de diffusion ont été réalisées en diffusion traversante ou « Through-diffusion » (TD), largement étudiée (Shackelford, 1991 ; Boving et Grathwohl, 2001 ; Schloemer et Krooss, 2004 ; Berne et Pocachard, 2006 ; Busch et al., 2008 ; Berne et al., 2010 ; Savoye et al., 2010, 2011, 2012 ; Berthe, 2012 ; Asaad, 2021 ; Bachaud, 2010 ; Frasca, 2011 ; Tertre et al., 2018 ; Dabat, 2019, par exemple). Le principe repose sur la génération d'un gradient de concentration entre un réservoir amont et un réservoir aval séparés par un milieu poreux. Ce gradient est généré par une plus haute concentration des divers traceurs étudiés dans l'amont, tandis que le réservoir aval en est dépourvu. Le transfert des traceurs contenus dans le réservoir amont vers l'aval s'effectue de fait au travers du milieu poreux étudié. Dans cette étude, les milieux poreux sont des analcimolites de l'Abinky.

Deux set-up de TD ont été utilisés au cours de cette étude :

- Des set-up « dynamiques » (Figure 2.10) : les réservoirs amont et aval ne sont pas directement en contact avec le milieu poreux mais sont reliés à la cellule de diffusion par un système de pompes et de tuyaux (Berthe, 2012 ; Tertre et al., 2018 ; Dabat, 2019 ; Asaad, 2021 et Tertre et al., 2024) ;
- Des set-up « statiques » (Figure 2.10) : les réservoirs amont et aval sont des volumes fixes intégrés à la cellule de diffusion (c.-à-d. qu'ils sont directement au contact du milieu poreux (Bachaud, 2010 ; Frasca, 2011 ; Savoye et al., 2012).

Le choix du modèle permettant d'interpréter par la suite les résultats considère une concentration constante l'amont. Ainsi, l'une des conditions limites associée à cette méthode ainsi qu'à ces deux types de set-up est la nécessité de garder le même gradient de concentration tout au long de l'expérience. En effet, au cours du temps, la concentration dans l'amont peut être amenée à décroitre puisqu'une partie du traceur peut diffuser dans l'aval, au même titre que la concentration dans l'aval augmente au cours du temps. Afin de garantir que la concentration du traceur dans l'aval reste négligeable par rapport à celle de l'amont et ainsi garder un gradient constant, dans le cas des cellules dynamiques, les réservoirs amont et aval sont changés périodiquement par de nouveau dans le cas du set-up dynamique. Dans le cas du set-up statique, l'amont et l'aval présentent des volumes de respectivement 300 mL et 170 mL. Des prélèvements réguliers sont réalisés afin (i) de

s'assurer de la stabilité des conditions chimiques imposées par l'amont et (ii) de renouveler la solution dans l'amont.

Dans le cas des deux types de set-up, aucune pression de confinement est appliquée aux échantillons. Néanmoins, de précédents travaux ont mis en évidence que les coefficients de diffusion étaient peu affectés par le confinement dès lors que l'échantillon est bien consolidé (Van Loon et al., 2003), ce qui est le cas des analcimolites.

II.6.1.a. Le set-up « dynamique »

La cellule de diffusion dynamique (Figure 2.10) se compose elle-même de plusieurs éléments avec :

- Un tube en polyétheréthercétone (PEEK) de 19,5 mm de diamètre interne, indiqué « A » sur la Figure 2.10 ;
- Deux pistons « B » et « C » de 19,5 mm de diamètre interne, tous deux sertis de deux joints toriques de 0,7 cm d'épaisseur (« 1 ») insérés dans deux encoches prévues à cet effet. Le bas des pistons présente également une encoche pour pouvoir épouser la forme d'un troisième joint torique en contact avec l'échantillon « D » et le tube en PEEK « A ». Les deux pistons sont percés de deux conduits pour la circulation des solutions.

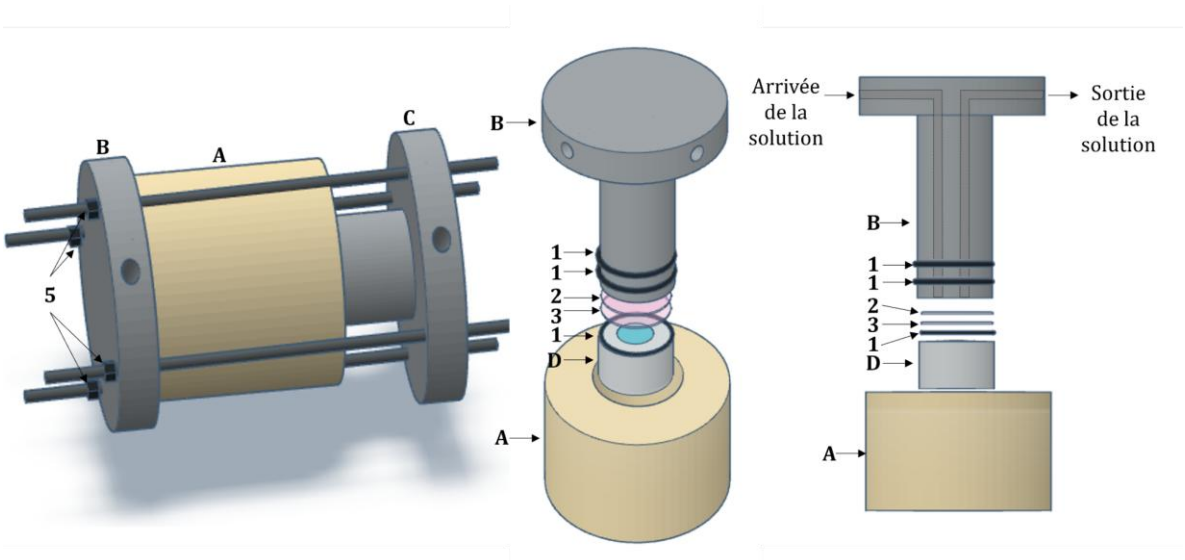


Figure 2.10 : Schéma de la cellule de diffusion dynamique.
***A-** Tube en peek, **B-** et **C-** pistons amont et aval, et **D-** l'échantillon sikaduré, **1-** joint torique, **2-** et **3-** grilles PEEK.*

Enfin, la cellule est maintenue fermée par des tiges filetées « 5 », fermées de part et d'autre par des écrous.

Le système de circulation se compose d'une pompe péristaltique, reliée à deux réservoirs respectivement appelés « amont » et « aval », et reliés l'un à l'autre par l'échantillon (voir Figure 2.11). Le réservoir « amont » contient la solution amont qui est entrainée par la pompe péristaltique jusqu'au contact avec l'échantillon (« amont in » ; Figure 2.11). La solution fait le chemin inverse, également entrainée par la pompe péristaltique (« amont out » ; Figure 2.12) jusqu'au réservoir amont. Le réservoir « aval » présente un chemin « aval in » pour acheminer la solution jusqu'à l'échantillon, et « aval out » pour faire le chemin inverse.

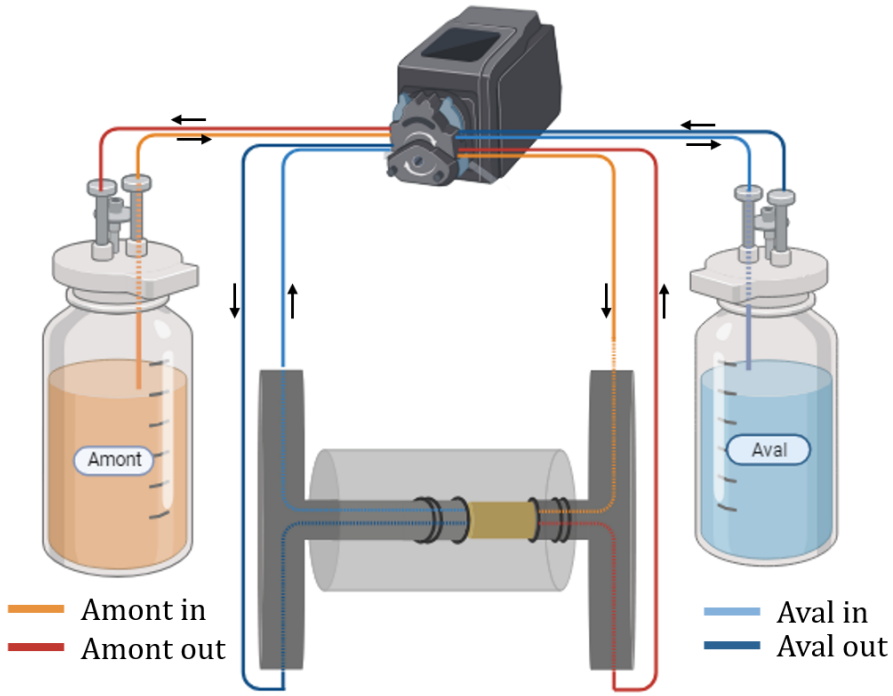


Figure 2.11 : Schéma du set-up de diffusion dynamique.

L'utilisation d'une analcimolite dans une cellule PEEK de 9,5 mm a été testée après avoir fait une carotte de l'échantillon de 9,5 mm de diamètre pour 1,2 cm d'épaisseur. La présence d'aspérité sur les bords latéraux du cylindre de l'échantillon, attribuée au contraste de dureté entre l'analcime et la chlorite, induisait systématiquement la présence d'une circulation d'eau entre l'échantillon et la cellule PEEK. Ainsi, le choix a été fait d'enrésiner l'échantillon sur tous les bords latéraux et d'utiliser une cellule PEEK de 19,5 mm de diamètre. Pour ce faire, l'échantillon d'analcimolite de 9,5 mm de diamètre pour 1,2 cm d'épaisseur est placé dans un moule en téflon qui est ajusté au diamètre interne de la cellule PEEK (19,5 mm). L'enrésinement est réalisé à l'aide d'une colle époxydique à

haute performance (Sikadur® -31+ ; Figure 2.12.A). Cette résine s'approche d'une pâte de ciment et permet d'assurer l'étanchéité entre l'échantillon et la cellule PEEK sans pour autant entrer dans la porosité de l'échantillon (Bachaud, 2010). Après 24 heures de séchage, l'échantillon est démoulé et l'excès de Sikadur sur les surfaces basales (noté « s » sur la Figure 2.12.A) est retiré à l'aide d'une polisseuse et de disque de taille de grain 80 à 4000 permettant l'obtention de deux surfaces « miroir » (Figure 2.12.B). Enfin, l'échantillon sikaduré est immergé dans une solution de saturation pendant 15 jours, puis est placé dans la cellule, comme présenté dans la Figure 2.10 (D).

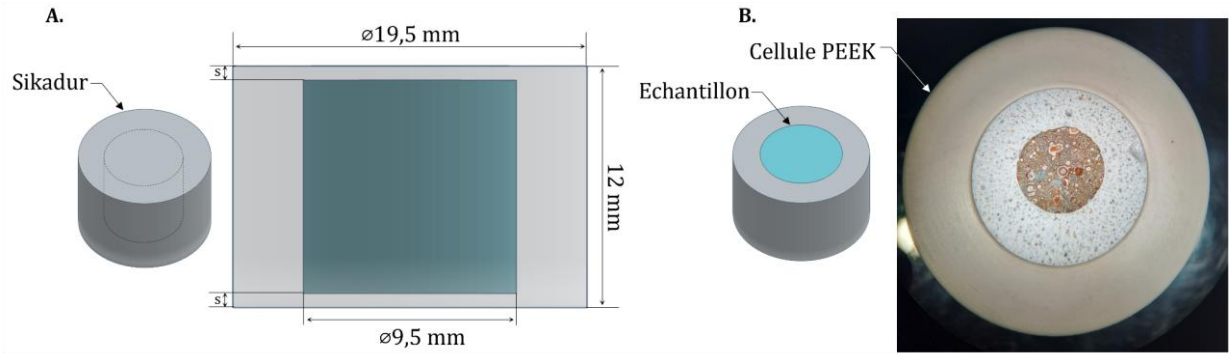


Figure 2.12 : Préparation de l'échantillon pour la cellule de diffusion dynamique.
s : excès de Sikadur après l'enrésinement éliminé avec une polisseuse.

II.6.1.b. Le set-up « statique »

Le set-up expérimental se compose de plusieurs éléments (voir Figure 2.13.A) :

- Un **réservoir amont** de 300 mL (visible sur la partie gauche de la Figure 2.13.A et sur la Figure 2.13.B) et un **réservoir aval** de 170 mL (sur la partie droite de la Figure 2.13.A). Chacun des réservoirs est percé sur sa partie supérieure afin d'y insérer un adaptateur conique (Figure 2.13.B).
  - L'**adaptateur conique** est biseauté côté réservoir (Figure 2.13.C) pour éviter la présence de bulles d'air lors du remplissage des deux réservoirs. De plus, c'est dans ce biseau que se font les prélèvements. Ce volume supplémentaire permet que l'échantillon ne soit jamais désaturé même pendant les prélèvements. Enfin, cet adaptateur conique est percé dans sa partie supérieure afin d'y insérer un bouchon et collé au réservoir afin de limiter toute évaporation.
  - Le **bouchon** qui s'insère dans l'adaptateur conique est également percé (« 3 » Figure 2.13.C) afin de laisser s'échapper l'air lors de la fermeture des réservoirs. Enfin,

au contact entre l'adaptateur conique et le bouchon se trouve un joint torique (« 2 » Figure 2.13.A).

- Un **porte-échantillon** qui se loge dans la **chambre**. Il est appuyé sur les deux réservoirs sur une zone avec une encoche prévue pour un joint plat (« 1 » sur la Figure 2.13).
- Enfin, le tout est maintenu de manière horizontale et statique par un **porte-cellule**.

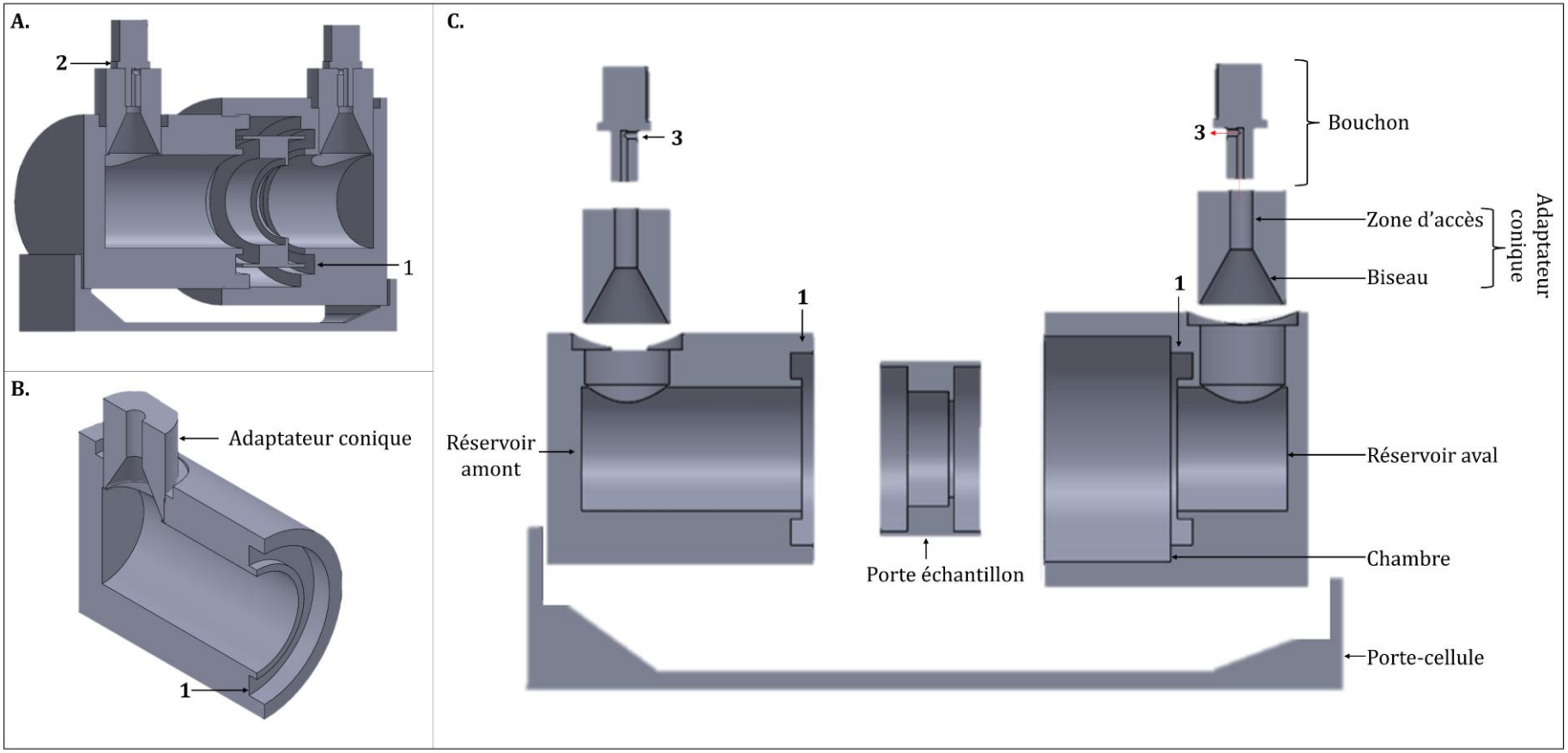


Figure 2.13 : Schéma du set-up de la cellule de diffusion « statique ».
A- *Schéma 3D et en coupe du montage expérimental.*
B- *Schéma du réservoir amont (300 mL).*
C- *Schéma 2D et en coupe du montage expérimental.*
1 *: Zone des joints plats ;* ***2*** *: Zone des joints toriques et* ***3*** *: Ouverture dans le bouchon.*

L'échantillon est un cylindre d'analcimolite découpé avec un diamètre ~ 30 mm pour ~12 mm d'épaisseur. Les surfaces basales sont polies à l'aide d'une polisseuse afin d'obtenir des faces planes. L'échantillon est directement collé au porte-échantillon comme présenté Figure 2.14 à la Sikadure. Après 24 heures de séchage, le porte-échantillon et l'échantillon collé sont immergés pour saturer l'échantillon. Enfin, l'échantillon dans le porte-échantillon est placé dans la cellule.

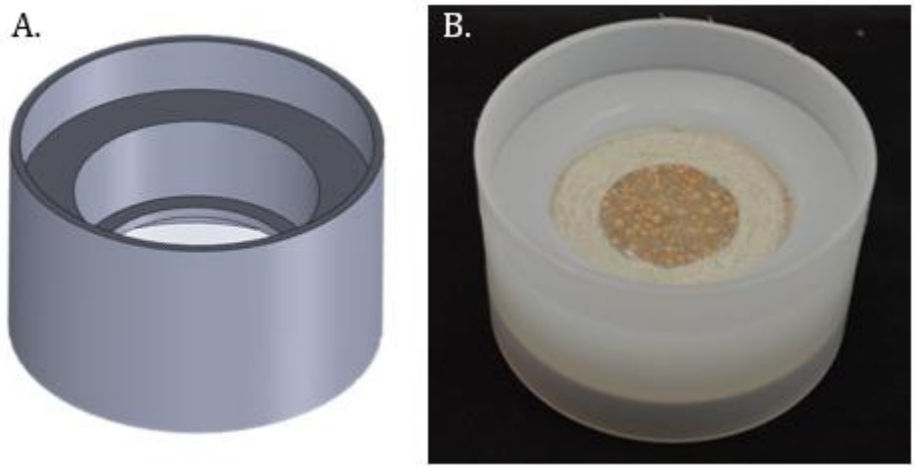


Figure 2.14 : Préparation de l'échantillon pour la cellule de diffusion « statique ».
A- *Schéma du porte-échantillon de la cellule de diffusion statique.*
B- *Observation de l'échantillon W009 Sikaduré dans le porte échantillon.*

Avant de mettre les solutions amont et aval dans la cellule, cette dernière est pesée vide. Puis l'un des deux réservoirs est rempli et la masse de la cellule est reprise. Enfin, le second réservoir est rempli et la masse finale de la cellule est prise, permettant de connaitre le volume exact présent dans l'amont et l'aval.

Des prélèvements (1 mL dans l'amont et l'aval pour l'HDO, 50 µL pour l'amont pour les dosages d'HTO, ^{22}Na et ^{36}Cl et 4 mL dans les avals pour les dosages d'HTO, ^{22}Na et ^{36}Cl) ont lieu dans les deux réservoirs simultanément, d'abord quotidiennement (lors de la phase transitoire) puis espacés de quelques jours lorsque la phase stationnaire est acquise. Les prélèvements dans l'amont permettent de contrôler que la concentration en traceur reste stable et ne décroit pas au cours du temps. Les prélèvements dans l'aval permettent le suivi de la diffusion des différents traceurs au travers du milieu poreux ainsi que le renouvellement de la solution aval pour garantir que la concentration de traceur reste négligeable. Lors des expériences de diffusion avec acidification, les prélèvements dans l'amont sont plus importants (15 mL) permettant comme

précédemment de garantir que les concentrations des traceurs (HDO, H^+ et SO_4^{2-}) ne décroissent pas avec le temps et également de suivre la dissolution de l'échantillon (dosage de Na, Si, Al, Fe, et Mg) en plus du suivi du pH. Les prélèvements sont de 10 mL dans l'aval pour le suivi de la diffusion de l'HDO, des sulfates et des protons.

II.6.2. Conditions expérimentales étudiées

Pour les deux set-up de diffusion, les échantillons Sikadurés sont immergés dans une solution de saturation :

- Échantillons des cellules de diffusion dynamique : solution de $NaHCO_3$ 10^{-3} M ;
- Échantillons des cellules de diffusion statique : solution de $NaHCO_3$ 10^{-3} M + 10^{-3} M de NaCl.

Plusieurs conditions expérimentales ont été étudiées et sont présentées dans le Tableau 2.3. Les traceurs étudiés pour chaque condition y sont présentés en gras. Le $NaHCO_3$ est utilisé comme sel de fond (côté amont et aval) pour garantir la stabilité du milieu poreux.

Tableau 2.3 : Présentation des conditions expérimentales testées (amont et aval).

Condition	Échantillon	Set-up utilisé	Gradient de pH	Amont	Aval	Laboratoire
n° 0	W009_D3	Dynamique	Non	Eau milliQ pH 5,5 **HDO 200 000‰**	Eau milliQ pH 5,5	Poitiers – IC2MP
n° 1	W009_D1	Dynamique	Non	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8 **HDO 200 000‰**	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8	Poitiers – IC2MP
n° 2	W009_D1	Dynamique	Non	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8 NaCl 0,01 M **HDO 200 000‰**	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8	Poitiers – IC2MP
n° 3	W009_D1	Dynamique	Non	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8 **HDO 200 000‰** **NaCl 0,1 M**	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8	Poitiers – IC2MP
n° 4	W009_D1	Dynamique	Non	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8 **HDO 200 000‰** **Na_2SO_4 0,01 M**	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8	Poitiers – IC2MP
n° 5	W009_D1	Dynamique	Acide	pH 1,2 **HDO 200 000‰** **H_2SO_4 $10^{-1,2}$ M**	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8	Poitiers – IC2MP
n° 1'	W009_D2 X031_D1 X035_D1	Statique	Non	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8 **HDO 200 000‰**	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8	Poitiers – IC2MP
n° 2'	W009_D4	Statique	Non	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8 NaCl 0,01 M **HTO 10^{-13} M** **^{36}Cl $6,6 \times 10^{-6}$ M**	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8 NaCl 0,01 M	CEA – Saclay – L3MR
n° 3'	W009_D4	Statique	Non	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8 NaCl 0,01 M **HTO 10^{-13} M** **^{22}Na 5×10^{-11} M**	$NaHCO_3$ 10^{-3} M pH 8,8 NaCl 0,01 M	CEA – Saclay – L3MR
n° 4'	W009_D2 X031_D1 X035_D1	Statique	Acide	pH 1,2 **HDO 200 000‰** **H_2SO_4 $10^{-1,2}$ M**	$NaHCO_3$ 10^{-3} M	Poitiers – IC2MP

II.6.3. Analyses chimiques

II.6.3.a. HDO

Le deutérium est un isotope de l'eau mesuré à l'aide d'un analyseur d'isotopes de l'eau liquide (LDR-ICOS™ GLA431 Series Analyzer - ABB) basé sur la spectroscopie infrarouge où des mesures

de l'absorbance sont effectuées à 1,39 µm correspondant à une bande de déformation de l'HDO. La composition isotopique, donnée en δD (‰), est calculée à partir de l'Équation 2.14 :

$$\boldsymbol{\delta D}\ (‰) = \mathbf{1000}\ \times \left(\frac{\boldsymbol{R}}{\boldsymbol{R_s}} - \mathbf{1}\right) \qquad \textit{Équation 2.14}$$

où R/R_s est un rapport isotopique deutérium/hydrogène entre l'échantillon mesuré et une eau de référence (VSMOW ; $R_s = 1{,}5579 \times 10^{-4}$).

En partant de l'hypothèse qu'une solution d'un litre d'eau contient 111 moles d'atome d'hydrogène, présente une masse volumique de 1 g/cm³ et qu'il y a moins d'1% de D_2O, R peut alors être converti en concentration d'HDO (mol/L) par la relation suivante :

$$[\boldsymbol{HDO}] = \frac{\mathbf{111} \times \boldsymbol{R}}{\mathbf{1} - \boldsymbol{R}} \qquad \textit{Équation 2.15}$$

Ainsi pour avoir une solution présentant un δD de 200 000‰, HDO ~ 3,58 mol/L.

II.6.3.b. Analyses ioniques

Les concentrations des anions (Cl^- et SO_4^{2-}) ont été mesurées par chromatographique ionique liquide (ICS 1000, Dionex) et celles des cations (Na, Fe et Mg) ont été mesurées par Spectroscopie d'Absorption Atomique (AAS, Varian AA240FS). Les solutions ont été préparées dans des solutions de 2% de HNO_3 et le dosage de Na et Mg a requis l'ajout de 2 g/L de KCl et 5g/L de $SrCl_2$ afin de corriger des phénomènes d'interférences.

Les mesures de Si_{aq} ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre UV-visible calibré à une longueur d'onde de 820 nm, basé sur la méthode de Strickland and Parsons (1972). Les mesures d'Al_{aq} sont quant à elles réalisées par la méthode de colorimétrie par Eriocrome cyanine R. à l'aide du même spectromètre UV-visible calibré à 585 nm, adapté de la méthode de Shull and Guthan (1967).

II.6.3.c. Analyses des radionucléides

Les analyses de $^{36}Cl^-$ et HTO, deux émetteurs β, ont été réalisées avec un compteur à scintillation (Tri-Carb 4910 TR). Les échantillons comprenant soit l'un des deux radionucléides, soit les deux en même temps, sont mis au contact d'une solution d'un liquide scintillant qui va

interagir avec les particules β et induire l'émission de photons par désexcitation du scintillant. Les photons sont convertis en impulsions électriques grâce à des photomultiplicateurs. Ces dispositifs amplifient le signal lumineux avant de convertir les photons en électrons à l'aide d'une photocathode. Les impulsions obtenues peuvent ainsi être considérées comme proportionnelles à la quantité de doses reçues et donc à la nature et à l'énergie des particules β et à l'activité (Bq) mesurée en coup par minute (CPM).

Lors des mesures, une perte de signal peut avoir lieu, fonction du liquide de scintillation utilisé, de la matrice de dilution utilisée et de la nature du matériau du pot contenant la solution à doser. Dans le cas présent, et pour l'ensemble des mesures réalisées, le liquide de scintillation utilisé est de l'Ultima Gold (UG ; 16 mL) et la quantité de solution à doser est de 4 mL, le tout placé dans des pots de 20 mL. Lors des analyses des solutions des expériences de diffusion, 4 mL de solution aval sont directement mis au contact des 16 mL d'Ultima gold™. Dans le cas des solutions amonts, 50 µL sont dilués dans 3,95 mL d'eau MilliQ : ces 4 mL finaux sont par la suite mis au contact des 16 mL d'UG. Cette perte de signal est corrigée par le détecteur au travers de l'efficacité absolue afin de recalculer l'activité (Bq).

Les activités du ^{22}Na sont mesurées avec un compteur γ (Packard 1480 WIZARD, USA).

Pour l'ensemble des éléments radioactifs, les données sont corrigées de la décroissance radioactive par rapport au temps d'injection du traceur.

II.6.4. Interprétation du flux

Les flux des traceurs mesurés dans l'aval (à partir des concentrations) sont interprétés en utilisant la seconde Loi de Fick classique :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{De}{\alpha} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x} = \frac{De}{\varepsilon + \rho_{app}\, \kappa_d} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \textit{Équation 2.16}$$

avec C la concentration (mol/m^3), t le temps (s), De le coefficient de diffusion effective (m^2/s), α le facteur de capacité de la roche (sans unité), κ_d le coefficient de distribution (m^3/kg), ρ_{app} la masse volumique réelle (kg/m^3).

Dans le cas où le traceur ne réagit pas avec l'échantillon (ni adsorption, ni exclusion, ni précipitation …), il est possible de considérer que α = ε (la porosité totale de l'échantillon) ; dans ce contexte, le traceur est qualifié d'inerte.

L'Équation 2.16 est résolue à partir de l'Équation 2.18 en tenant compte des conditions limites suivantes :

$C(x,t) = 0\ pour\ t = 0$ **Condition 2.17.a**

$C(x,t) = C_0$ à $x = 0\ pour\ t > 0$ **Condition 2.17.b**

$C(x,t) = 0\ a\ x = L\ pour\ t > 0$ **Condition 2.17.c**

avec L l'épaisseur de l'échantillon (m) et C_0, la concentration du traceur dans la solution amont (mol/m³). Dans le cas de l'HDO, le C_0 est corrigé de la concentration naturelle d'HDO présente dans l'eau milliQ (~10^{-2} M).

Ainsi, le flux ($J(x = L, t)$ en mol/s ou Bq/s) dans le réservoir aval des différents traceurs peut être interprété à partir de l'Équation 2.17, comme reporté par Crank, 1975 :

$$J(x = L, t) = \frac{S\ C_0\ De}{L}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\ exp^{\left(\frac{-De\ n^2\pi^2 t}{\alpha\ L^2}\right)}\right] \quad \textbf{Équation 2.18}$$

avec S la surface de section transversale à la direction de diffusion (face basale des échantillons ; m^2), C_0 la concentration du traceur dans la solution amont (mol/m³), De le coefficient de diffusion effective (m^2/s), L l'épaisseur de l'échantillon (m), t le temps (s) et α le facteur de capacité de la roche (sans unité).

L'Équation 2.18 permet ainsi l'interprétation du flux transitoire (en orange dans l'Équation 2.18), et le flux permanent (en bleu dans l'Équation 2.18) ; le schéma des différents flux est présenté dans la Figure 2.15.

La quantité totale ($n(x = L, t)$ en moles ou becquerels) correspondante de traceur cumulatif dans le réservoir en aval est la suivante :

$$n(x = L, t) = SC_0L\left[\frac{D_e}{L^2}t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}exp\left(-\frac{D_e n^2\pi^2}{L^2}t\right)\right] \quad \textbf{Équation 2.19}$$

Enfin, les différents flux expérimentaux et modélisés (Équation 2.18 et Équation 2.19) sont normalisés par l'Équation 2.20 et peuvent être dès lors tracés en fonction du temps barycentré (Figure 2.15).

$$F_N = \frac{F}{C_0 \cdot S} L$$ *Équation 2.20*

avec F_N le flux normalisé (m^2/s), F la concentration du traceur dans l'aval (mol/s ou Bq/s), S la surface de section transversale à la direction de diffusion (face basale des échantillon ; m^2) et L l'épaisseur de l'échantillon (m).

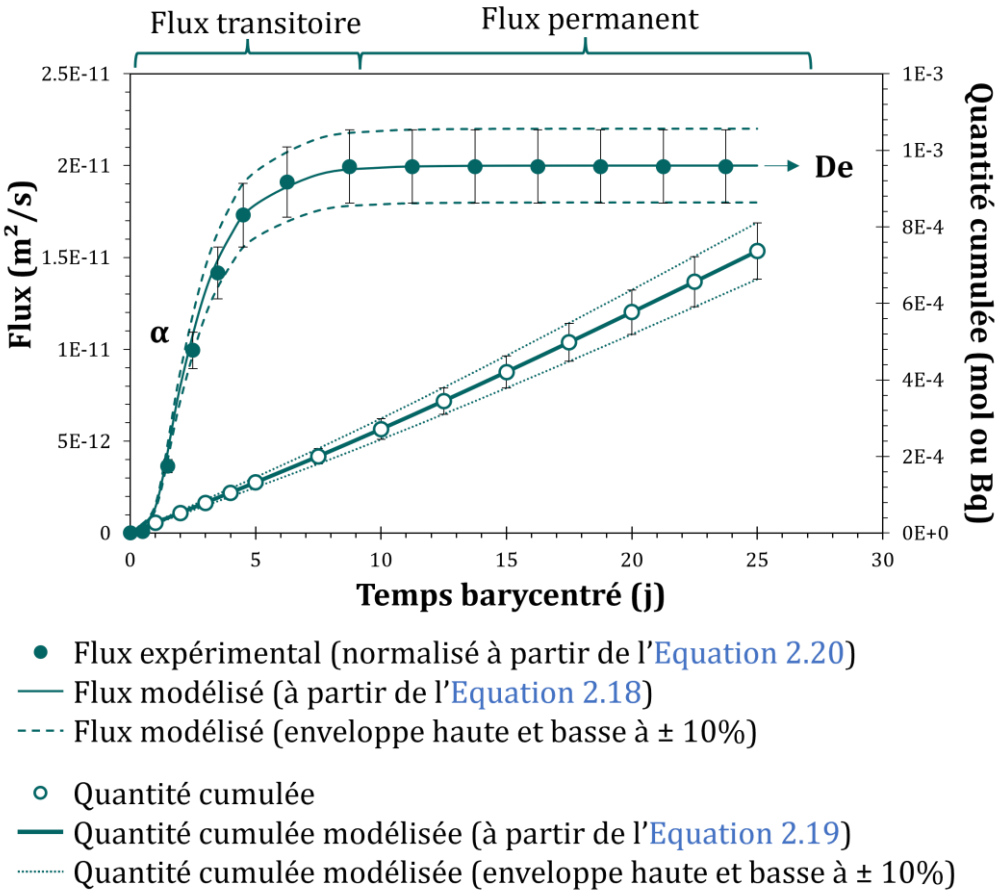


Figure 2.15 : Schéma théorique et idéal d'une courbe de flux d'un traceur obtenue dans l'aval d'une expérience de TD.

I.6.5. Analyses post-mortem des solides

Les échantillons W009_D1, X031_D1 et X035_D1 (voir Tableau 2.3) appartenant au faciès rosé, de transition et rouge sont sortis des cellules de diffusion. Les échantillons sont rapidement lavés avec une pipette d'eau MilliQ afin de prévenir de la précipitation de sels et sont séchés dans une étuve ventilée à 60° C.

L'échantillon W009_D1 n'a pas suivi le même traitement que les échantillons X031_D1 et X035_D1 :

- X031_D1 et X035_D1 sont enrésinés avec de la MMA non active, selon le même protocole que celui présenté en Section II.5.1 sous la supervision de Dimitri Prêt et avec l'aide de Claude Laforest. Après polymérisation de la résine, les échantillons sont coupés à la scie au centre de l'échantillon dans le sens de la longueur : une moitié a été étudiée en microtomographie, l'autre moitié a permis la réalisation d'un sucre poli pour observer les fronts de dissolution.
- W009_D1 est d'abord analysé en microtomographie. Il n'est pas enrésiné mais directement coupé dans le sens de la longueur pour observer le front de dissolution.

Ces fronts de dissolution sont observés en loupe binoculaire, en microscopie optique (voir Section II.1), au MEB (voir Section II.3). Des cartographies et analyses ponctuelles sont également réalisées au MEB/EDS (voir Section II.3).

W009-D1 est par la suite redécoupé d'obtenir quatre échantillons :

- W009-D1a : face basale de l'échantillon en contact direct avec la solution amont ;
- W009-D1b : zone centrale côté amont de l'échantillon ;
- W009-D1c : zone centrale côté aval de l'échantillon ;
- W009-D1d : face basale de l'échantillon en contact direct avec la solution aval.

Ces quatre échantillons sont broyés à la main dans un mortier en agate et la poudre est analysée en DRX selon les conditions présentées dans la Section II.2.2.a. Ces 4 échantillons présentant une trop faible quantité de matière pour l'utilisation de porte-échantillon classique, le choix est fait de recourir à un porte-échantillon « silicium à bas bruit de fond » (Bruker C79298A3244B249), conçu spécialement pour les petites quantités d'échantillons. Ces quatre échantillons sont finalement mélangés à 30% d'étalon interne pour permettre la quantification des phases minérales cristallines et amorphes par affinement Rietveld (voir Section II.2.3).

CHAPITRE III

INVENTAIRE MINÉRALOGIQUE ET PÉTROGRAPHIQUE

I. INVENTAIRE MINÉRALOGIQUE

Cette partie dresse un inventaire de l'ensemble des minéraux observés dans les échantillons, discriminés en fonction (i) de la formation géologique (Tchirézrine II ou Abinky) et (ii) de leurs faciès précédemment décrits (Chapitre II Section 1.2). A partir de l'échantillonnage réalisé, 5 types de faciès sédimentaires sont identifiés (Figure 3.1) :

- Les **analcimolites gréseuses**, composées d'analcimolites massives (roches riches en analcimes) accompagnées d'une fraction détritique de quartz ;
- Les **analcimolites massives**, pouvant être saines ou altérées, et pouvant appartenir à différents sous-faciès (faciès sains rosé ou rouge, pouvant présenter des zones d'altération dites « kaki » ou « bleues ») ;
- Les **intraclastes** du Tchirézrine II, composés de galets d'analcimolite présents dans les microconglomérats attribués au remaniement de l'Abinky ;
- Les **grès** du Tchirézrine II, composés de grès fins, grossiers et microconglomérats ;
- Les **niveaux analcimolitiques** du Tchirézrine II composés d'analcimolites massives accompagnées du cortège détritique de Tchirézrine II (principalement quartz et feldspaths).

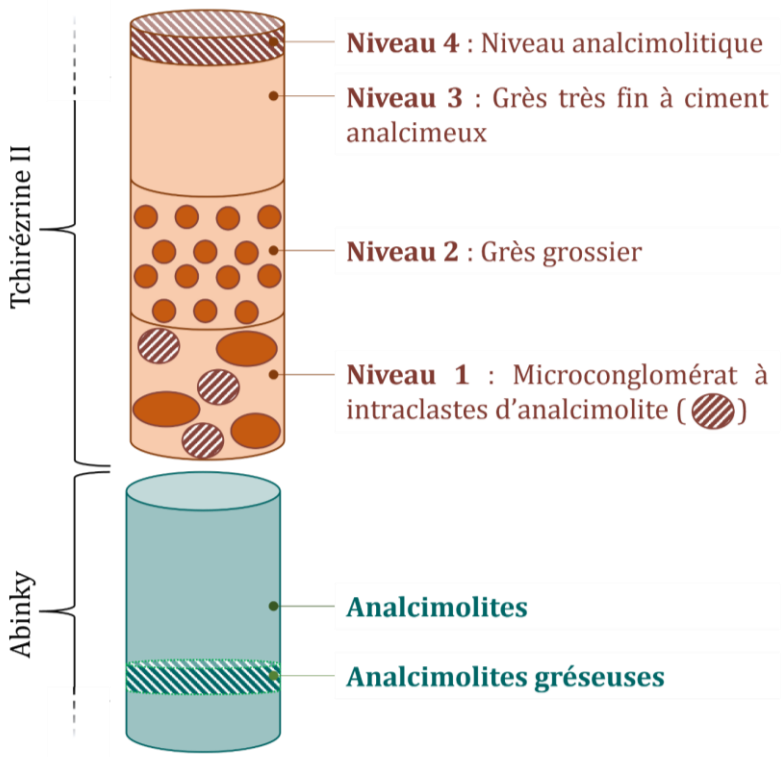


Figure 3.1 : Schéma des nomenclatures attribuées aux 5 types de faciès analysés.

Le Tchirézrine II repose en discordance sur l'Abinky. La nomenclature des roches de l'Abinky a été empruntée à Joulia (1959) rapportant la première description de ces roches avec « *une roche massive sombre, piquée de glomérules blancs, qui peut être gréseuse où y sont distinguées des analcimolites et des analcimolites "gréseuses"* ». Dans le but de mieux apprécier la distribution minéralogique de l'ensemble des échantillons étudiés, une quantification a été réalisée par affinement Rietveld des diffractogrammes.

I.1. L'Abinky

Les roches de l'Abinky ont été observées sous deux faciès différents : les analcimolites et les analcimolites gréseuses (Figure 3.1). Les analcimolites peuvent se décliner en deux faciès : les analcimolites du faciès rouge ou du faciès rosé, qui peuvent présenter des traces d'altération (altération bleue ou altération kaki). Ainsi, une distinction sera faite entre les « analcimolites » et les « analcimolites altérées ».

I.1.1. Les analcimolites

Trois minéraux sont principalement identifiés (Figure 3.2.B) et étudiés pour la description des analcimolites :

- L'analcime, qui est le minéral le plus abondant (Figure 3.2.B) ;
- La chlorite, qui est présente dans les 8 premiers mètres de la formation de l'Abinky, sous la discordance avec le Tchirézrine II ;
- L'hématite, qui est principalement présente pour des profondeurs > 8 mètres de la discordance.

Cette répartition minéralogique mise en évidence par les affinements Rietveld présentés en fonction du faciès (Figure 3.2.B) permet de classer les analcimolites en deux faciès avec (i) le faciès rosé à chlorite et (ii) le faciès rouge à hématite (Figure 3.2.A). Ainsi, ces deux faciès peuvent être considérés comme deux pôles/faciès extrêmes avec entre ces deux pôles, des faciès dits « de transition ».

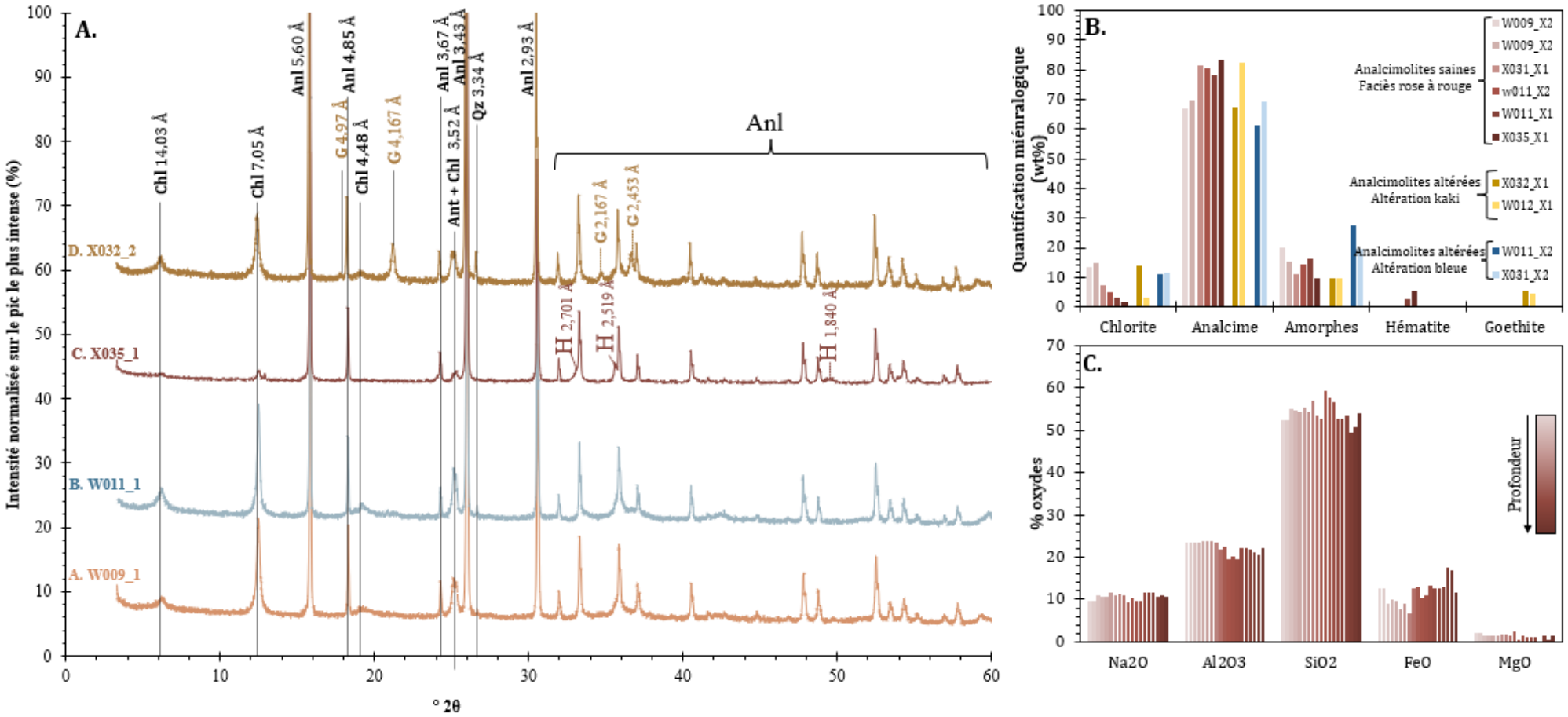


Figure 3.2 : Minéralogique quantitative et chimie totale des faciès d'analcimolites de l'Abinky.

A- *Diffractogrammes des faciès rosés sain (W009_X1), d'altération bleue (altération du faciès rosé ; W011_X2), C- faciès rouge sain(X035_X1) et kaki (altération du faciès rouge ; X032_X1). Une normalisation a été faite sur le pic le plus intense (3,43 Å). Chl : chlorite Qz : quartz, Anl : analcime, H : hématite, G : goethite.*

B- *Quantification minéralogique de l'ensemble des échantillons appartenant au faciès « analcimolite de l'Abinky ».*

C- *Chimie (MEB-EDS) des pastilles des analcimolites saines du faciès rosé au faciès rouge.*

La Figure 3.2.C permet de mettre en évidence l'évolution de la chimie totale des éléments majeurs de la transition entre le faciès rosé et rouge. La différence entre le premier échantillon du faciès rosé et le dernier échantillon du faciès rouge se caractérise par une diminution du MgO (données MEB/EDS ; Figure 3.2.C). La chlorite étant la seule phase porteuse de magnésium, ces observations sont cohérentes avec la diminution de la teneur en chlorite (données de l'affinement Rietveld ; Figure 3.2.B). Cette diminution de MgO s'accompagne d'une diminution d'Al_2O_3 et de manière moins franche, d'une diminution du SiO_2. Pour ce qui concerne l'Al_2O_3, étant donné que l'analcime est présente en quantité équivalente, et ce indépendamment de la profondeur et du faciès, la diminution de l'Al_2O_3 est attribuée à une diminution de la quantité de chlorite. La diminution du SiO_2 est moins franche car certains échantillons présentent une proportion variable de quartz, < 2 $wt\%_{Riet.}$ soit la limite de l'affinement Rietveld. Enfin, l'évolution de la teneur en fer total (attribuée arbitrairement à FeO sur la Figure 3.2.C) est attribuée en surface à la diminution de la quantité de chlorite (= diminution de fer) et plus en profondeur à l'augmentation de la teneur en hématite (= augmentation du fer).

Le Na_2O, dont la seule phase porteuse est l'analcime, présente des teneurs similaires, peu importe le faciès. L'analcime se répartit donc de manière homogène, et ce, de manière indépendante de la profondeur ou du faciès.

I.1.2. L'altération des analcimolites

I.1.2.a. L'altération bleue à épontes beiges filamenteuses

Dans le cas des zones d'altération, l'altération bleue du faciès rosé entraîne une diminution de la teneur en analcime et une augmentation de celle des phases amorphes (Figure 3.2.B). Des analyses de chimie totale sur des poudres récupérées à la dremel, pastillées puis analysées par MEB/EDS ont été obtenues sur 6 différentes zones d'altération bleue présentant divers degrés d'altération :

- **1** : l'analcimolite du facies rosé est saine, sans aucune trace d'altération (W011_P1) ;
- **2** : épontes filamenteuses beiges, représentant une zone de transition nette entre le faciès sain rosé et le facies altéré bleu (W011_P2) ;
- **3** : début d'altération de l'analcimolite, la teinte rosée du facies sain est remplacée progressivement par une teinte jaune vif (W011_P3) ;
- **4** : l'analcimolite est de moins en moins jaune et tend vers une teinte bleue (W011_P4) ;

- **5** : l'échantillon n'a plus de jaune et se situe au milieu de ce qui semble être un chemin de circulation d'un fluide (veine) (W011_P5) ;
- **6** : zone la plus altérée, avec une couleur bleu vif située au cœur de cette veine (W011_P6).

La Figure 3.3 présente également les analyses chimiques de l'évolution du degré d'altération du faciès rosé des analcimolites, repositionnées sur les photos présentées. Des observations plus détaillées sont disponibles en Annexe 7.

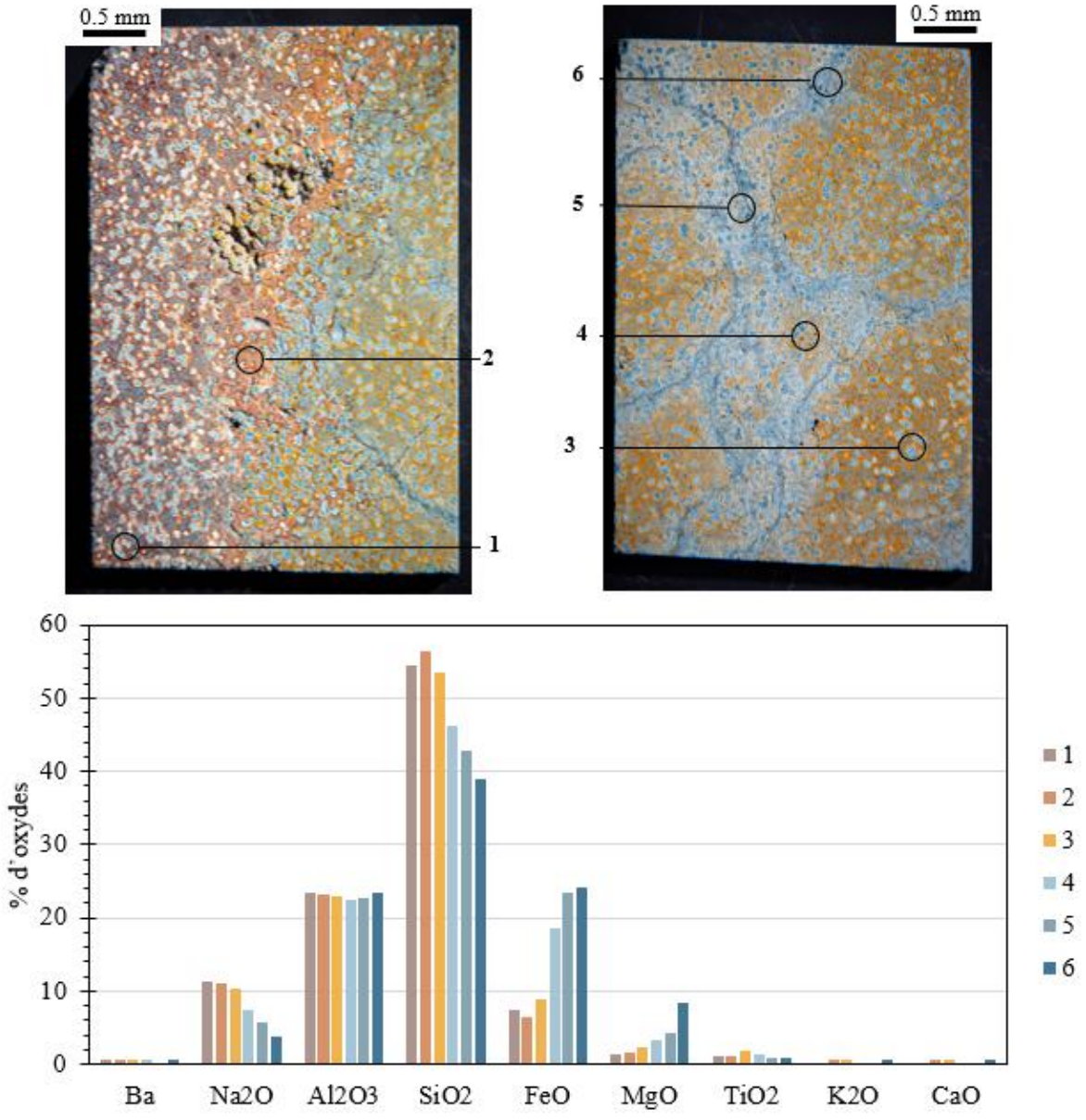


Figure 3.3 : Évolution de la chimie des majeurs entre l'analcimolite saine du faciès rosé et altéré du faciès bleu.

Ces analyses chimiques sont réalisées sur des pastilles analysées au MEB-EDS et témoignent de 6 degrés d'altération (de 1 à 6 : W0111_P1 à W011_P6).

La comparaison des teneurs en oxydes entre l'échantillon sain (degré 1) et la zone à épontes beiges filamenteuses (degré 2) révèle que la quantité d'analcimes ainsi que la quantité de chlorite, estimée respectivement par la teneur en Na_2O et MgO restent constantes. Les observations d'une part tendent à montrer que les zones d'épontes ne se composent que d'analcimes monocristallines et sphériques pleines de chlorite, jointives les unes aux autres soit sans matrice autour comme cela est le cas pour les zones saines, tandis que les analyses chimiques présentent une teneur constante en MgO. Il est fort probable que la précision de la dremel ne permette pas de récupérer exclusivement la zone d'éponte, très fine, et qu'une partie de la poudre collectée appartient au faciès sain tout autour.

Les échantillons des degrés 3 et 4, qui présentent des signes d'altération avec leur teinte jaune, démontrent que le degré d'altération est associé à une diminution de l'analcime, marquée par une diminution progressive de la teneur en Na_2O. Entre les degrés 1 et 4, la teneur en Na_2O est réduite de moitié, tandis que la teneur en chlorite, indiquée par la quantité de MgO, augmente de manière significative avec une teneur qui triple. Les échantillons 5 et 6 (les plus altérées), suivent la même tendance en plus prononcée.

I.1.2.a. L'altération kaki

L'altération kaki est caractérisée par sa couleur jaune à verte-kaki (Figure 3.4.A) et n'impacte que le faciès rouge et les faciès de transition entre faciès rosé et rouge. Cette altération kaki se traduit d'après l'affinement Rietveld des diffractogrammes (Figure 3.2.B) par une diminution de la quantité d'hématite ainsi que l'apparition de la goethite suffisamment importante pour être quantifiée. La présence de quartz est aussi remarquée dans les faciès présentant une altération kaki.

Des analyses de chimie totale sur des poudres récupérées à la dremmel et pastillées ont été réalisées par MEB/EDS sur 7 parties à degrés d'altération variables.

- **1** : L'analcimolite du faciès rouge est saine, sans aucune trace d'altération (X032_P7) ;
- **2** : L'analcimolite est saine, mais quelques traces d'altération sont présentes et se traduisent notamment par un jaunissement de quelques cortex d'analcimes sphériques (X032_P6) ;
- **3** : L'analcimolite est en début d'altération, les cortex des analcimes sphériques sont quasiment tous jaunes (X032_P5) ;
- **4** : L'analcimolite est altérée, les cortex, mais également ce qui était de l'hématite à l'extérieur des analcimes sphériques prennent une teinte à leur tour jaune (X032_P4) ;

- **5** : L'ensemble de l'analcimolite est jaune, à l'exception des cœurs des sphérules qui ne prennent jamais une teinte jaune (X032_P3) ;
- **6** : L'échantillon est carié et ne présente plus de sphérules d'analcime, mais une zone non-consolidée verte-kaki (X032_P2) ;
- **7** : L'échantillon est totalement carié et ne présente plus de sphérules d'analcime ni de matrice, mais cette zone non-consolidée vert kaki (X031_P1).

L'ensemble de ces degrés d'altération a été photographié : ils sont présentés dans la Figure 3.4 accompagnés de leurs numéro de degrés d'altération.

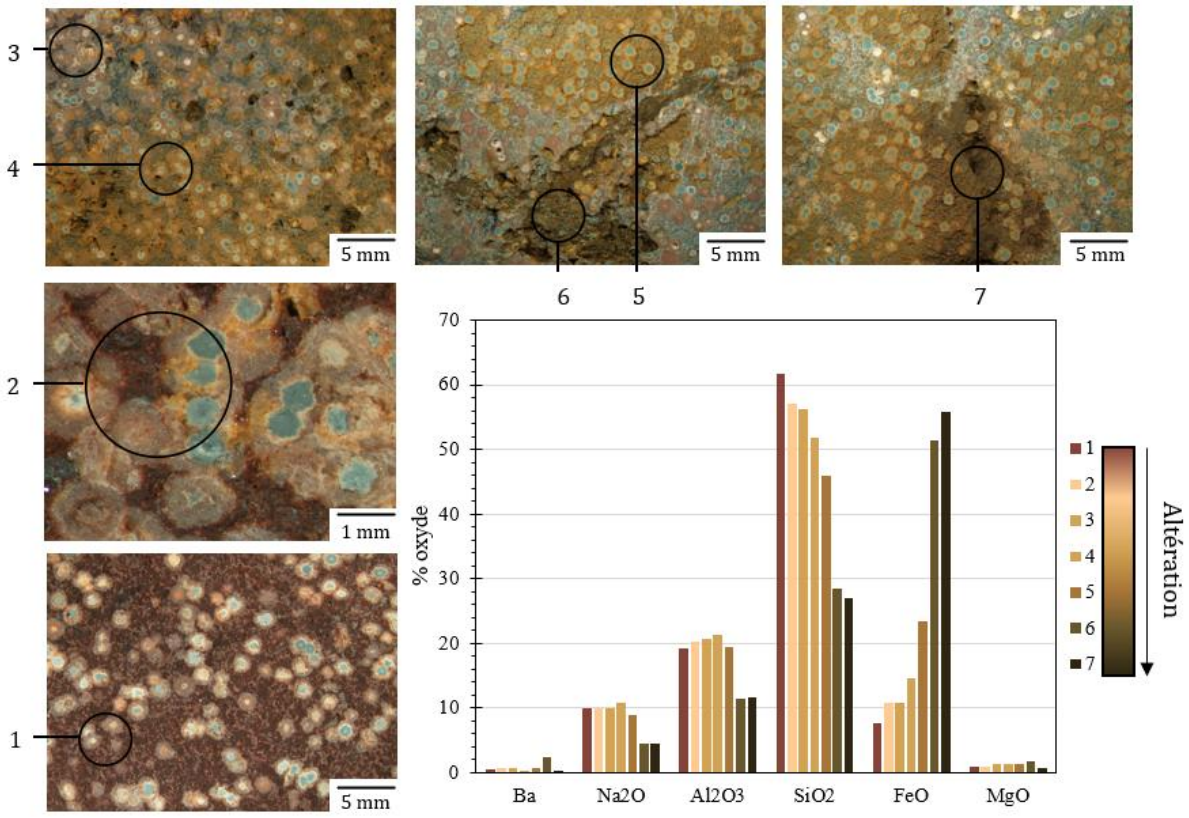


Figure 3.4 : Évolution de la chimie du faciès kaki, l'altération du faciès rouge.
Évolution de la chimie totale (majeurs) des échantillons d'analcimolites massives altérées du faciès rouge de l'Abinky en fonction de leurs degrés d'altération. Les photos ont été obtenues par loupe binoculaire.

Les résultats montrent que l'augmentation du degré d'altération dans les quatre premiers degrés (de 1 à 4) n'affecte pas de manière significative la quantité de Na_2O, qui est utilisée comme indicateur de la quantité d'analcimes, avec une variation inférieure à 2%. Sur les degrés 5 à 7, la

quantité de Na_2O passe de 10,8% à 4,5%, en réponse à l'altération de l'analcime dans ces zones. Étant donné que ces échantillons font partie du faciès rouge, la présence de chlorite est limitée, comme en atteste la teneur en MgO ~1,5%. Cependant, et cela sur l'ensemble des 7 échantillons étudiés, l'augmentation du degré d'altération dans le faciès rouge induit une augmentation de la teneur en fer total (présentée arbitrairement sous forme FeO). Pour les degrés 1 à 4, la quantité de fer total double, passant de ~7% à ~14%. Cette évolution peut être attribuée à une accumulation des oxydes de fer, notamment la goethite. Concernant les degrés d'altération de 5 à 7, la teneur en fer total augmente de manière significative, passant de ~23% à ~55%, principalement en raison de l'accumulation importante d'oxyde de fer dans ces zones altérées, accentué par la disparition de l'analcime. Ces zones ont été définies lors du levé géologique comme « cariées et argileuses », cette dénomination pourrait être remplacée par « cariées et riches en goethite », puisque ce qui semble avoir été associé à des zones riches en argiles est *in fine* une accumulation de goethite.

I.1.3. Les analcimolites gréseuses de l'Abinky

Les analcimolites gréseuses sont observables dans les couches les plus profondes de l'Abinky, comme décrit pour le forage 1278-6 (Figure 2.3). Pour rappel, ce forage n'a pas été échantillonné, mais les échantillons prélevés à la carrière de la Cominak (Abinky affleurant) correspondent à ce faciès profond. Elles se distinguent des analcimolites du faciès rosé et rouge par une plus forte proportion en quartz. Ce sont également les seules analcimolites à contenir de la tosudite. Ce minéral argileux de type interstratifié chlorite/smectite est identifié à partir de la Figure 3.5.B et s'inscrit dans la famille des « smectites » dans l'affinement Rietveld (Figure 3.5.C). Sur cette quantification, il est possible d'observer une corrélation positive entre la diminution de quartz et celle de tosudite et une corrélation négative en le quartz + tosudite et l'analcime. Cette tosudite fera l'objet d'une partie à part entière afin de la caractériser plus finement.

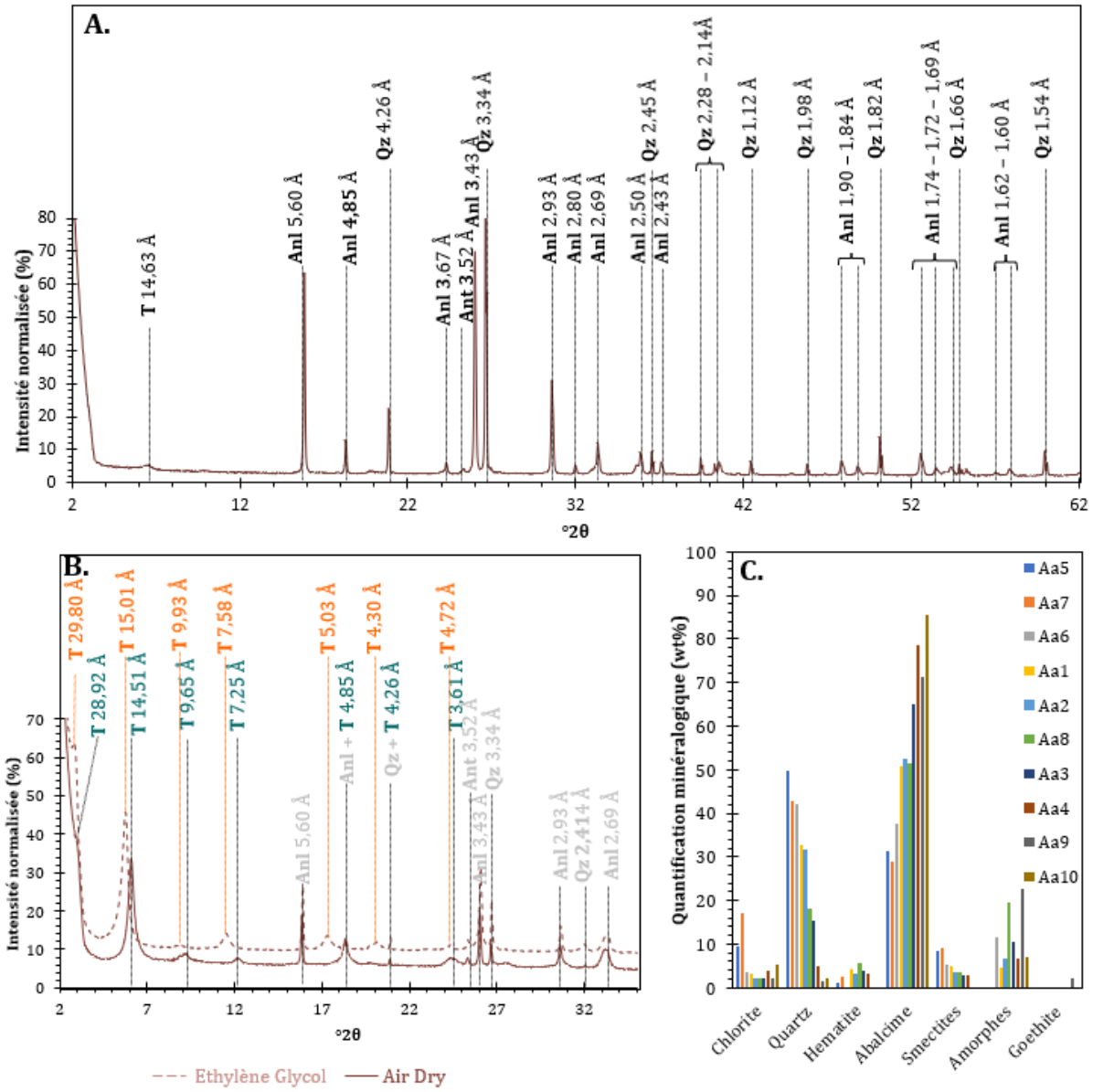


Figure 3.5 : Diffractogrammes et quantifications minéralogiques des analcimolites gréseuses de l'Abinky.

A- *Poudre totale de l'échantillon Aa1.*

B- *Fraction < 10 µm préparée en lame orientée Air dry (ligne) et EG (pointillé) de l'échantillon Aa1.*

C- *Quantification minéralogique de l'ensemble des échantillons gréseux.*

Qz : quartz, Anl : analcime, Ant : anatase, Chl : chlorite, T : tosudite. L'ensemble des diffractogrammes a été normalisé sur le pic le plus intense.

I.1.4. Discussion et conclusions sur les analcimolites de l'Abinky

Les **analcimolites de l'Abinky** montrent une évolution minéralogique nette malgré une variabilité plus modérée de leur chimie totale. Elles se déclinent principalement en deux faciès distincts : le faciès rosé (en contact avec la discordance du Tchirézrine II, < 8 mètres) et le faciès rouge plus profond (> 8 mètres). Entre ces deux pôles extrêmes se localisent des faciès de transition, qui témoignent d'une évolution continue de la composition minéralogique. Néanmoins, l'analcime se répartit de manière homogène sur l'ensemble de la lithologie. Les différences observées entre les faciès rouge et rosé reposent notamment sur les teneurs en MgO et en fer total avec un faciès rosé plus riche en Mg, cohérent avec la présence de chlorite, et un faciès rouge plus riche en Fe, cohérent avec la présence d'hématite. Les analyses de chimie totale ne permettent pas d'obtenir des indications sur les degrés d'oxydation du Fer (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), d'où l'utilisation dite arbitraire du FeO dans les figures. Néanmoins, la présence de minéraux comme la chlorite et l'hématite sont des marqueurs des conditions redox du milieu. En effet, la chlorite est un minéral qui est présent dans les environnements réduits et à l'inverse, l'hématite dans des environnements oxydants. Ainsi, l'une des explications possibles dans cette anti-corrélation entre la chlorite et l'hématite pourrait se trouver dans des degrés de réduction ou d'oxydation de l'Abinky et ses analcimolites constitutives. Un environnement réduit est propice à la stabilité des chlorites-Fe aboutissant à un facies rose plus clair. À l'inverse, un environnement oxydant favorise la stabilité de l'hématite, aboutissant à un faciès plus rouge. Les faciès de transition se succèdent, induisant des variations nettes de couleurs le long de la lithologie avec notamment des passages entre le faciès rosé « clair » et rosé « foncé » marqué (voir Figure 2.4 ; carotte W011). Ces transitions marquées indiquent une rupture entre un milieu réducteur (rose clair) et un milieu plus oxydant (rosé foncé), peu propice à la stabilité des chlorites-Fe, ce qui affecte la couleur de la matrice.

L'étude de l'altération des analcimolites a révélé des modifications significatives dans la composition minéralogique et chimique des roches, particulièrement dans les zones d'altération bleue du faciès rosé et kaki du faciès rouge. Dans le cas des analcimolites non altérées, les teneurs en analcime peuvent être considérées comme homogènes, peu importe le faciès. Les analyses chimiques et minéralogiques montrent que, dans les premiers stades d'altération, la teneur en Na_2O diminue progressivement tandis que la teneur en MgO augmente, indiquant une dissolution de l'analcime et une augmentation par défaut de la teneur chlorite. L'observation des épontes filamenteuses beiges montre une forte présence d'analcime. La dissolution de l'analcime peut être attribuée à la circulation d'une solution présentant un pH plus acide que le pH d'équilibre de l'analcime. Cette dissolution locale de l'analcime induirait une mise en solution de Na, Si et Al. Ce

qui est très parlant avec l'altération bleue, c'est qu'il est tout à fait possible de savoir où les fluides d'altération ont circulé, ayant formé des veines. En s'éloignant de ses chenaux et en allant vers les zones plus saines, il est tout à fait possible que les conditions s'éloignent également du pH « plus acide » des solutions d'altération, induisant que le pH tend vers celui d'équilibre de l'analcime. Dans ces zones à pH plus basique, les éléments mis en solution par la dissolution des analcimes (Na, Al et Si) se retrouvent dans des conditions propices à la reprécipitation d'analcime. Cette dernière précipite, formant les épontes beiges filamenteuses tout autour des zones d'altération. Ainsi, les analcimes présentes dans les épontes seraient une autre génération d'analcimes, contemporaines de l'altération et pouvant expliquer l'absence d'inclusion d'oxyde de fer (teintant les analcime en rouge) dans les couronnes. Les zones bleues sont ainsi concentrées en chlorite (voir Figure 3.6 résumant la minéralogie lors de l'altération bleue). Les observations pétrographiques indiquent que ces altérations sont post-diagénétiques.

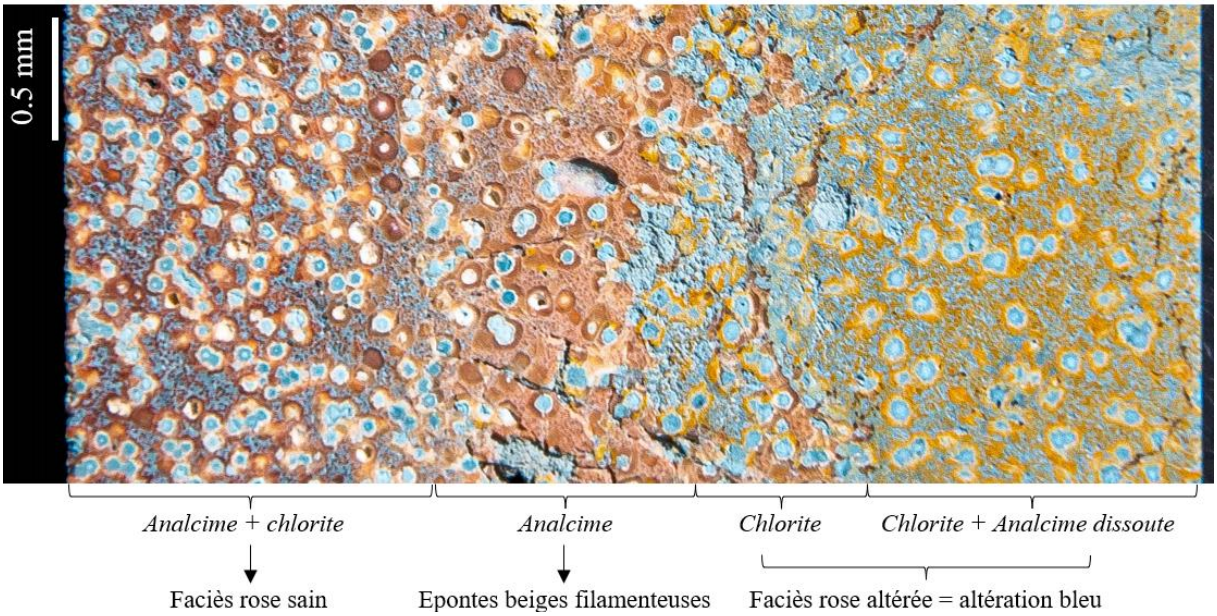


Figure 3.6 : Bilan du front d'altération d'une analcimolite.

Dans le cas de l'altération bleue, on observe une augmentation de la chlorite. Cela s'explique par la composition initiale du faciès rosé, qui contient déjà une quantité significative de chlorite. Ainsi, lorsque l'analcime se dissout et que les conditions favorisent la précipitation de nouvelles phases minérales, la chlorite présente initialement reste abondante et peut même se concentrer davantage dans les zones altérées.

En revanche, l'altération kaki, qui affecte principalement le faciès rouge, montre une diminution de la chlorite. Le faciès rouge est initialement pauvre en chlorite, ce qui signifie qu'il y

en a moins à concentrer lors du processus d'altération. Par conséquent, les zones altérées en kaki ont une teneur en chlorite beaucoup plus faible en comparaison des zones d'altération bleue.

Les analcimolites gréseuses présentent du quartz et de la tosudite en plus des minéraux couramment observés dans les analcimolites. La tosudite est également retrouvée dans les faciès gréseux de l'Abinky du Tchirézrine II (Billon, 2014 ; Billon et al., 2016) ainsi que dans la formation du Téloua (Abd Elmola et al., 2020).

I.2. Le Tchirézrine II

La formation du Tchirézrine II est une formation gréseuse déposée en domaine fluviatile, qui a été subdivisée en 3 unités, elle-même constituée de plusieurs **séquences** sédimentaires (Fiet, 2007) :

- Unité 1 ou unité basale : située à la base du Tchirézrine II et composée de 2 séquences.
- Unité 2 ou unité médiane : composée de 2 séquences.
- Unité 3 ou unité sommitale : située au sommet du Tchirézrine II et composée de 4 séquences.

Les séquences élémentaires sont des motifs de base marquant une diminution du courant du régime hydrodynamique : elles présentent plus ou moins le même enchainement de faciès avec de bas en haut :

- Niveau 1 : microconglomérats à intraclastes d'analcimolites (galets d'analcimolites) dont les tailles vont du centimètre au décimètre, provenant du remaniement des niveaux analcimolitiques des séquences sous-jacentes ou de l'Abinky dans le cas de la séquence basale de l'unité 1. Ce niveau correspond à un dépôt de haute énergie dans les chenaux fluviatiles.
- Niveau 2 : grès très grossiers à moyens à litages obliques et granoclassés, de quelques centimètres de puissance, plus ou moins riches en galets analcimolitiques (inférieurs à 2 cm). Ce niveau est témoin d'un dépôt de haute à moyenne énergie dans les chenaux.
- Niveau 3 : grès fins à très fins analcimeux, marqueurs d'un dépôt de basse énergie/dépôt de débordement.
- Niveau 4 : analcimolites pouvant correspondre à des dépôts de plaines d'inondation.

Cette séquence de 4 niveaux est schématisée dans la Figure 3.1.

I.2.1. Les intraclastes d'analcimolite du Tchirézrine II

Les intraclastes sont présents dans les faciès de grés moyens, grossiers et microconglomératiques (Fiet, 2007 ; Billon, 2014). Dans le cas des échantillons étudiés, les intraclastes d'analcimolite se localisent dans les niveaux de microconglomérats et ont été attribués à du remaniement de l'Abinky présent juste en dessous (Fiet, 2007 ; Billon, 2014). La taille des intraclastes est variable, pouvant aller de 1 cm à une dizaine de centimètres. Une partie d'un de ces intraclastes (Y003_X2) et le diffractogramme de sa poudre totale sont présentés dans la Figure 3.7.

L'échantillon Y003_X2 présente les minéraux couramment présents dans les formations du Tchirézrine II (Billon, 2014) : le quartz, l'analcime ainsi que les feldspaths alcalins (microcline ; $KAlSi_3O_8$) sont systématiquement observés. L'albite ($NaAlSi_3O_8$), l'illite/mica et la chlorite sont également observées dans certains échantillons ; la chlorite fera l'objet d'une section à part entière afin de la caractériser plus finement. D'autres minéraux comme la calcite ($CaCO_3$) peuvent également être identifiés même si cette dernière est présente en trop faible quantité pour pouvoir être quantifiée par affinement Rietveld sur l'ensemble des échantillons traités. Tous ces minéraux ont déjà été décrits dans la thèse de Billon (2014). Enfin, les pics à 8,11 Å est associé à de l'harmotome ($Ba_2NaAl_5Si_{11}O_{32}.12H_2O$), une zéolithe de la famille des phillipsites, souvent retrouvé dans les remplissages de fractures verticales dans les grès du Tchirézrine II (Billon, 2014).

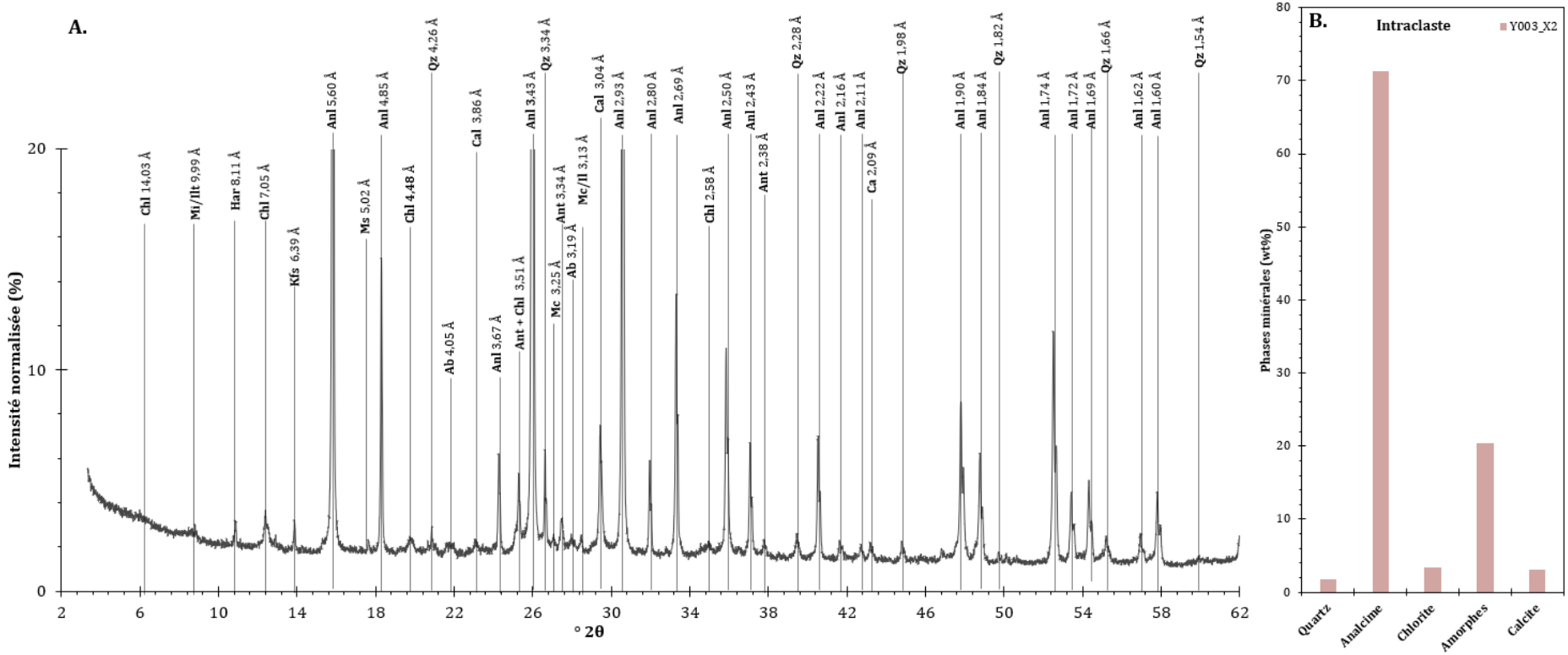


Figure 3.7 : Diffractogramme et quantification minéralogique de l'intraclaste d'analcimolite (Y003_X2) du Tchirézrine II.

A- *Poudre totale de l'échantillon 9426-48.*

B- *Quantification minéralogique de l'ensemble des échantillons gréseux.*

Qz : quartz, Anl : analcime, Ant : anatase, Mc : microcline, Ab : Albite, Cal : calcite, Chl : chlorite, Mi/Ilt : micas/illite, Har : harmotome. L'intensité du diffractogramme a été normalisée sur le pic le plus intense.

I.2.2. Les faciès gréseux du Tchirézrine II

La minéralogie des différents faciès gréseux du Tchirézrine II a été étudiée sur 5 échantillons : un exemple de diffractogramme d'un microconglomérat (Y003_X1) est présenté Figure 3.8.A. De plus, les quantifications, obtenues par affinement Rietveld, sont présentées dans la Figure 3.8.B.

Sur les poudres totales des faciès gréseux du Tchirézrine II, les mêmes minéraux que ceux présentés dans la Figure 3.3 sont retrouvés (chlorite, mica/illite, albite, microcline, quartz). Seule l'anatase est exprimée en plus. De la même façon, la tosudite peut également être observée, mais uniquement sur les diffractogrammes de préparations orientées de la fraction < 10 µm (Figure 3.8.C). Ce minéral est un interstratifié di-trioctaédrique ordonné régulier de type R1 entre une sudoïte et une smectite (montmorillonite). Cet interstratifié, déjà décrit par Billon et al., 2016 fera l'objet d'une section à part entière afin de le caractériser plus finement.

I.2.3. Les niveaux analcimolitiques du Tchirézrine II

La minéralogie des niveaux analcimolitiques du Tchirézrine II a été étudiée sur 4 échantillons : un exemple de diffractogramme (9426-48) est présenté Figure 3.9.A ainsi que les quantifications minéralogiques propres à chaque échantillon obtenues par affinement Rietveld, présentées Figure 3.9.B.

Dans ce faciès sont retrouvés les mêmes minéraux détritiques que ceux présents dans le grès (quartz, albite, microcline, illite/micas, et anatase, cette dernière était le plus souvent non quantifiable car présente en trop faible quantité), accompagnés de phases secondaires comme l'analcime et la chlorite. Comparé aux faciès gréseux, la principale différence réside dans des variations de quantité de ces minéraux. Les niveaux analcimolitiques sont de fait plus riches en analcime et chlorite et plus appauvris en fraction détritique, notamment en quartz. À l'inverse des faciès gréseux, les niveaux analcimolitiques ne présentent aucun minéral gonflant qui pourrait être mis en évidence dans la fraction < 10 µm.

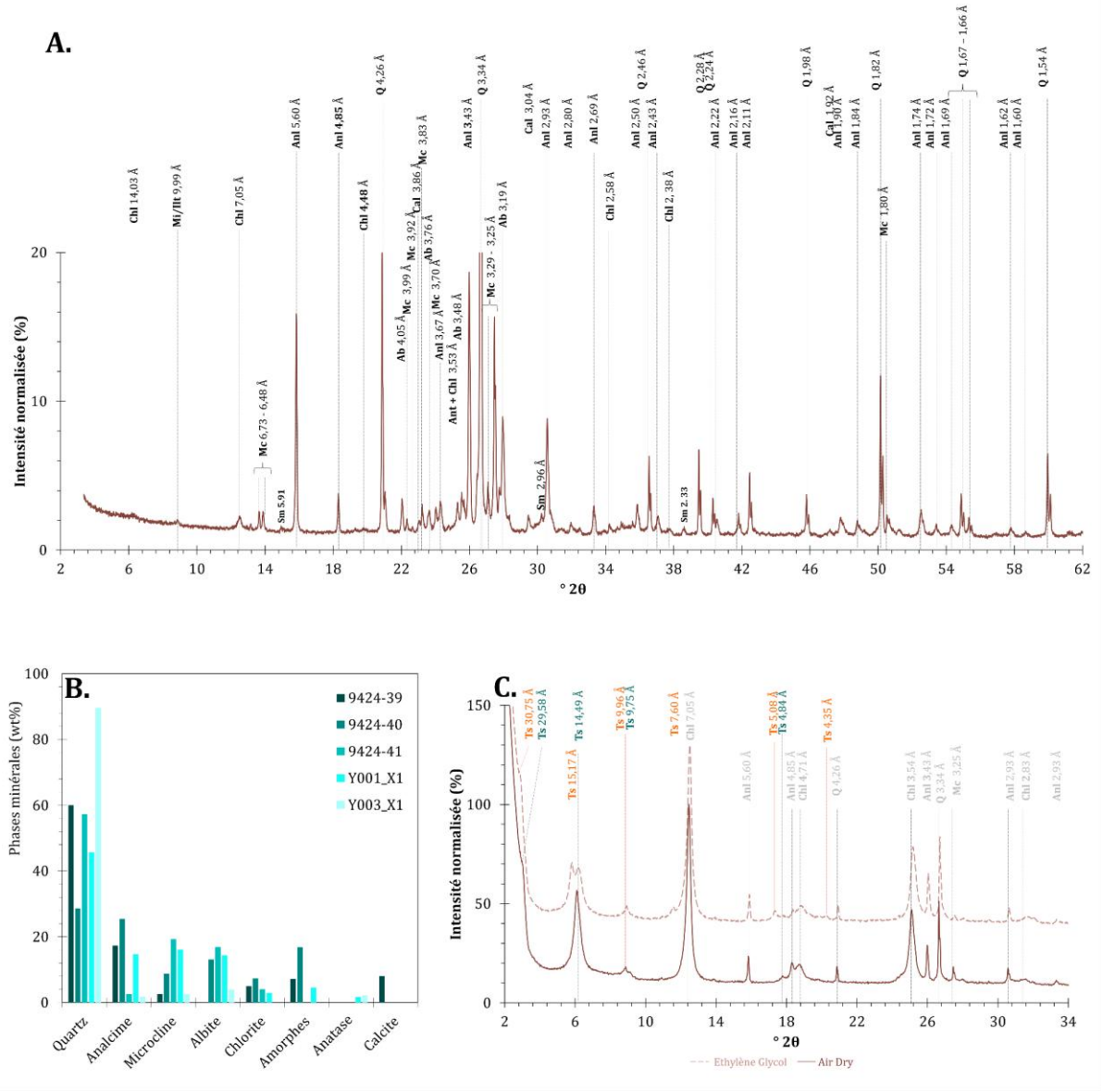


Figure 3.8 : Diffractogrammes RX et quantifications minéralogiques des faciès gréseux du Tchirézrine II.

A- *Poudre totale de l'échantillon Y004_1 : grès fin analcimeux du Tchirézrine II.*

B- *Quantification minéralogique de l'ensemble des échantillons gréseux par affinement Rietveld.*

C- *Fraction < 10 µm en lame orientée Air dry (ligne) et EG (pointillé) de l'échantillon 9424-39.*

Qz : quartz, Anl : analcime, Ant : anatase, Mc : microcline, Ab : Albite, Cal : calcite, Chl : chlorite, Mi/Ilt : micas/illite, Ts : tosudite. L'intensité des diffractogrammes ont été normalisée sur le pic le plus intense.

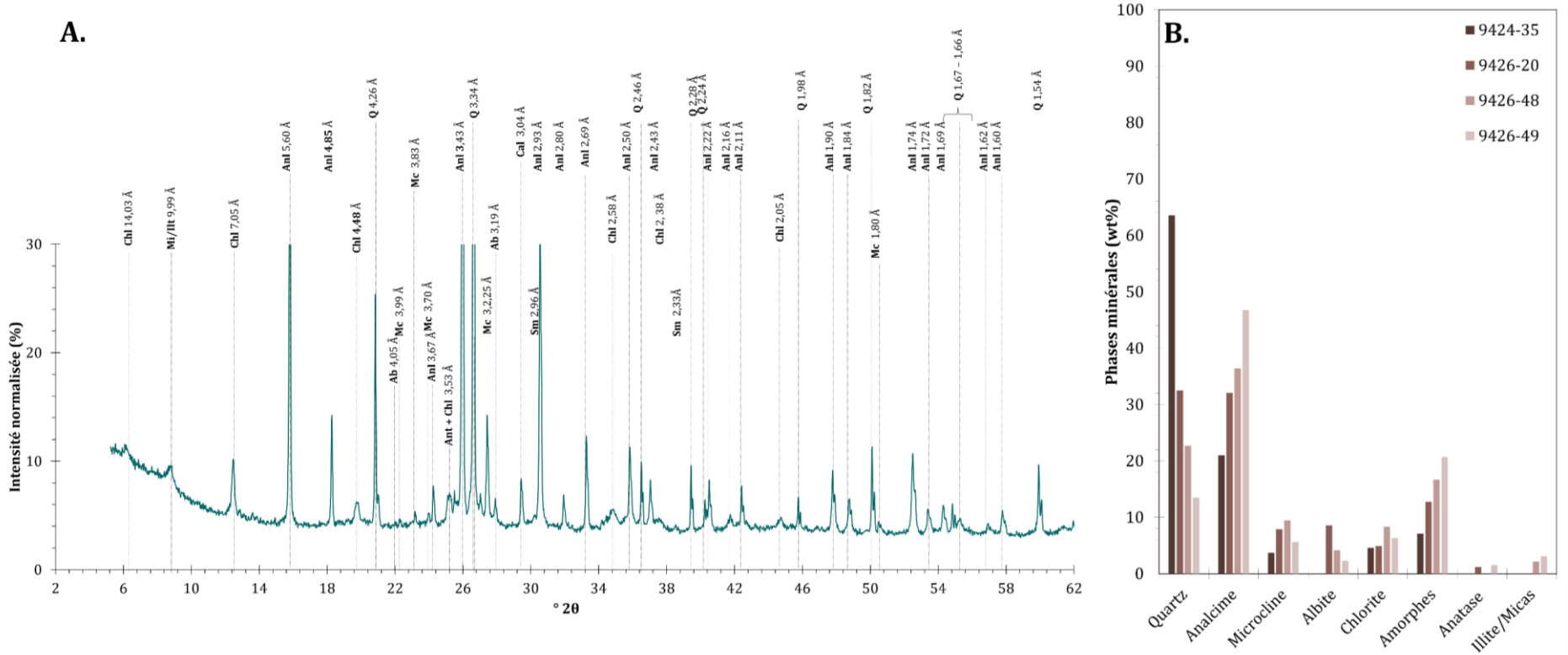


Figure 3.9 : Diffractogrammes et quantifications minéralogiques des niveaux analcimolitiques du Tchirézrine II.

A- *Poudre totale de l'échantillon 9426-48.*

B- *Quantification minéralogique de l'ensemble des échantillons gréseux.*

Qz : quartz, Anl : analcime, Ant : anatase, Mc : microcline, Ab : Albite, Cal : calcite, Chl : chlorite, Mi/Ilt : micas/illite. L'intensité des diffractogrammes ont été normalisée sur le pic le plus intense.

I.2.4. Conclusion sur les roches du Tchirézrine II

La formation du Tchirézrine II, déposée en domaine fluviatile, se compose de trois unités subdivisées en séquences sédimentaires, chacune traduisant une diminution progressive des forces hydrodynamiques. Chaque séquence élémentaire suit un schéma typique de quatre niveaux : les **microconglomérats** à intraclastes d'analcimolites, représentant un dépôt de hautes énergies, les **grès grossiers à moyens**, témoignant d'un dépôt de haute à moyenne énergie, les **grès fins** à très fins analcimeux, indiquant un dépôt de basse énergie et les **niveaux analcimolitiques**, correspondants à des dépôts de plaine d'inondation.

Les intraclastes d'analcimolites dans les microconglomérats proviennent du remaniement des niveaux analcimolitiques de l'Abinky. Ces clastes montrent des tailles variées, de quelques centimètres à des dizaines de centimètres, et leur composition minéralogique inclut principalement l'analcime, le quartz, et les feldspaths, avec des traces de chlorite, illite/mica, et parfois de calcite.

La minéralogie des faciès gréseux du Tchirézrine II présente des similarités avec les niveaux analcimolitiques, mais les quantités des minéraux varient, avec les grès étant plus riches en quartz et les analcimolites étant plus riches en analcimes et chlorite. Les niveaux analcimolitiques ne montrent pas de minéraux gonflants détectables dans la fraction fine tandis que les grès présentent de la tosudite. Le cortège détritique comprend des quartz, microclines, albites et micas, et l'assemblage diagenétique se compose d'analcime, de surcroissance de quartz et d'albite, de calcite, chlorite et illite. Tous ces minéraux ont déjà été décrits dans la thèse de Billon (2014), dans laquelle sont précisés leurs caractères détritiques ou secondaires (diagenétique ou altération post-diagenétique), ainsi que les séquences de formation des minéraux secondaires. En effet, la tosudite est considérée comme résultant d'un épisode d'altération post-diagenétique en lien avec la minéralisation uranifère. Sa présence, décrite comme tardive (Billon, 2014 ; Billon et Patrier, 2015 ; Billon et al., 2016), peut apparaitre dans des zones où la circulation de fluides est importante. Pour rappel, l'Abinky peut être considéré comme très peu perméable compte tenu de son rôle d'écran entre le Téloua (en dessous) et le Tchirézrine (au-dessus), limitant ainsi la circulation des fluides. En revanche, dans les zones plus poreuses, comme des zones présentant une charge détritique, la circulation des fluides est plus importante, favorisant la formation de la tosudite.

CE QU'IL FAUT RETENIR DE L'INVENTAIRE MINÉRALOGIQUE

La Figure 3.10 synthétise l'inventaire minéralogique des différents faciès étudiés. Les analcimolites de l'Abinky présentent deux faciès distincts : le faciès rosé (< 8 m) riche en chlorite et le faciès rouge (> 8 m) riche en hématite. Entre ces deux extrêmes, des faciès de transition témoignent d'une évolution minéralogique continue entre la chlorite et l'hématite, démontrant une évolution du redox : conditions réductrices pour le faciès rosé et oxydant pour le faciès rouge.

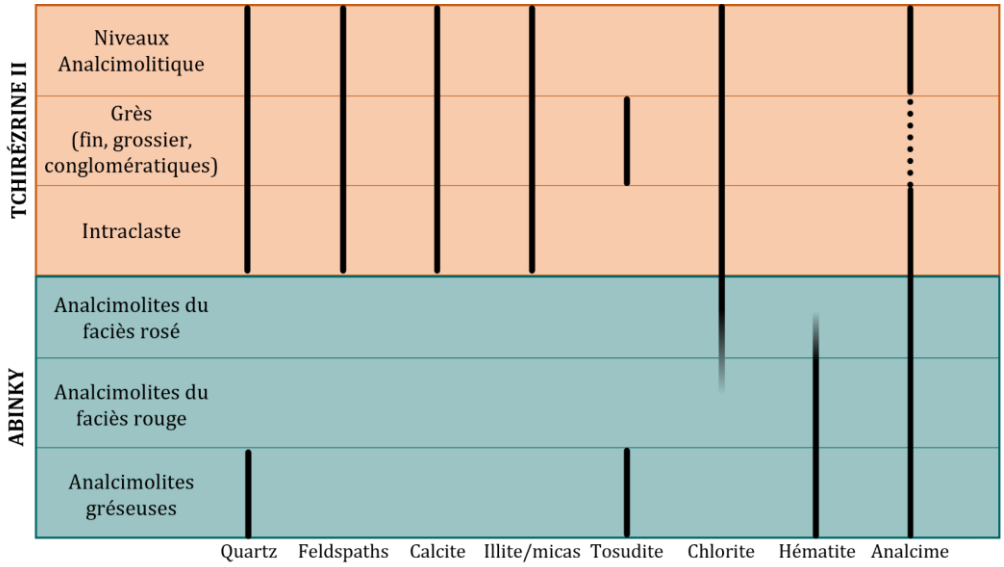


Figure 3.10 : Inventaire minéralogique obtenu au Rietveld des faciès d'intérêts.

L'altération des analcimolites modifie significativement leur composition : l''altération bleue présente une augmentation de la teneur relative en chlorite à cause de sa présence initialement élevée dans le faciès rosé. En revanche, l'altération kaki du faciès rouge montre augmentation de la goethite, la chlorite étant absente du faciès rouge.

La formation du Tchirézrine II, fluviatile, est composée de séquences de microconglomérats, grès grossiers à fins, et niveaux analcimolitiques, traduisant une diminution des forces hydrodynamiques. Les intraclastes d'analcimolites proviennent du remaniement des niveaux analcimolitiques de l'Abinky. Dans le Tchirézrine II, la tosudite est plus localisée dans les grès moyens à microconglomératiques (absente des grès fins). Les faciès gréseux de l'Abinky incluent également de la tosudite associée à la charge détritique (quartz).

II. CARACTÉRISATIONS TEXTURALE ET CRISTALOCHIMIQUE

II.1. Analcime

Dans le bassin de Tim Mersoï, l'analcime se retrouve dans les différentes formations allant du Permien supérieur au Jurassique (Moradi, Teloua, Mousseden, Tchirézrine I, Abinky et Tchirézrine II). Ces analcimes se forment dans des roches différentes en termes d'apports détritiques (grès et analcimolites) et de granulométrie (grès très fins à grès conglomératiques) comme vue précédemment. Ces analcimes se présentent sous différents habitus/formes, générant des organisations particulières au sein des roches. Les analcimolites du bassin de Tim Mersoï sont des roches peu communes dont la particularité est leur teneur élevée en analcime, et ont déjà été décrites dans la littérature en premier lieu par Joulia (1959) et par la suite par Pacquet (1969) et Valsardieu (1971). Ils les décrivent comme étant des « *roches sédimentaires très compactes, de couleur brun-rouge, uniformément imprégnées d'oxydes de fer, avec des cavités millimétriques* ». Joulia (1959), Pacquet (1969) et Valsardieu (1971) proposent deux classifications des analcimes du bassin de Tim Mersoï : la première est basée sur la nature de la roche hôte, grès ou analcimolites, qui se distingue par la granulométrie et la teneur en éléments détritiques et la seconde est basée sur la morphologie et l'organisation spatiale des analcimes. Ils remarquent que ces faciès peuvent être sains ou présenter des traces d'altération qui peuvent modifier leurs couleurs. Les auteurs font appel à trois termes principaux pour décrire les analcimes constituant ces roches : les **monocristaux**, les **sphérules** ou encore les **glomérules**.

II.1.1. Les habitus de l'analcime

II.1.1.a. Les analcimes polycristallines

Les termes « **sphérules** » et « **glomérules** » sont souvent utilisés de manière interchangeable dans de la littérature pour décrire les agrégats de cristaux globulaires d'analcime (polycristallines). Cependant, Pacquet (1969) et Valsardieu (1971) font la distinction suivante : les sphérules sont de forme régulière (0,2 - 0,5 mm avec un faible écart à la sphéricité) et de petite taille en comparaison des glomérules (grande taille, > 0,5 mm) qui de plus, présentent une forme irrégulière (avec un fort écart à la sphéricité). Ces sphérules et glomérules ont été observées dans les échantillons de la présente étude (excepté dans les grès fins analcimeux du Tchirézrine II), sans répartition particulière au sein des différents faciès. De nombreux faciès d'analcimolites ont pu être décrits notamment dans le travail de thèse de Pacquet (1969) (faciès d'Imilène, à géodes, subglomérulaires, pseudoglomérulaire, réticulées, mouchetées, léopard, Gergovie…). Dans le cas

de cette étude, un seul habitus d'analcime sphérique sera distingué des autres : les analcimes sphériques « cérébroïdales » forme caractéristique du faciès rouge de l'Abinky ; les autres habitus seront appelés « analcimes sphériques ». Initialement, l'habitus cérébroïdale a été nommé « cervelli forme » par Joulia (1958), repris par Pacquet (1969) qui opta pour une « forme de Lichen ou cérébroïde ». Dans la suite de l'étude, glomérules et sphérules seront regroupés sous le terme d'**analcime sphérique**, mais la distinction entre analcime sphérique et cérébroïdale sera, elle, conservée.

Les analcimes sphériques peuvent être pleines ou creuses, et lorsqu'elles sont creuses, des remplissages de chlorite peuvent être observés dans leur cœur. Ces analcimes creuses à remplissage de chlorite sont dénommées à « cortex simple » : elles apparaissent dans toutes les analcimolites (Tchirézrine II et Abinky ; Figures 3.11.A et B), mais sont plutôt rares dans le faciès rouge de l'Abinky qui est très pauvre en chlorite.

D'autres analcimes sphériques présentent une alternance de plusieurs « anneaux concentriques » (Figure 3.11.C). Ces anneaux sont des alternances d'analcime (zone rougeâtre, présentant des inclusions de nano-hématites) et d'anneaux composés d'un mélange de chlorite et analcime (zone verte) (voir schéma Figure 3.11.E). L'anneau externe est toujours de l'analcime et le cœur est toujours composé d'un mélange de chlorite et d'analcimes. Ces habitus à anneaux concentriques sont uniquement retrouvés dans la partie supérieure du « faciès rosé » des analcimolites de l'Abinky. Une tendance à la diminution du nombre d'anneaux apparait avec l'augmentation de la profondeur, mais le nombre d'anneaux semble aussi lié à la taille des analcimes sphériques, les analcimes sphériques de grande taille présentant davantage d'anneaux.

Quant aux analcimes cérébroïdales (Figure 3.11.D), retrouvées exclusivement dans le faciès rouge, elles sont soit pleines, soit creuses, mais ne présentent que très rarement de la chlorite en leur cœur, la chlorite étant très peu abondante dans le faciès rouge.

Un schéma récapitulant la localisation des différentes formes d'analcimes polycristallines en fonction de la lithologie est proposé dans la Figure 3.11.E. Dans l'ensemble des cas (analcimes sphériques simples ou à anneaux, ou cérébroïdales), il s'agit en réalité d'une agrégation d'analcimes, c.-à-d. des **analcimes polycristallines**.

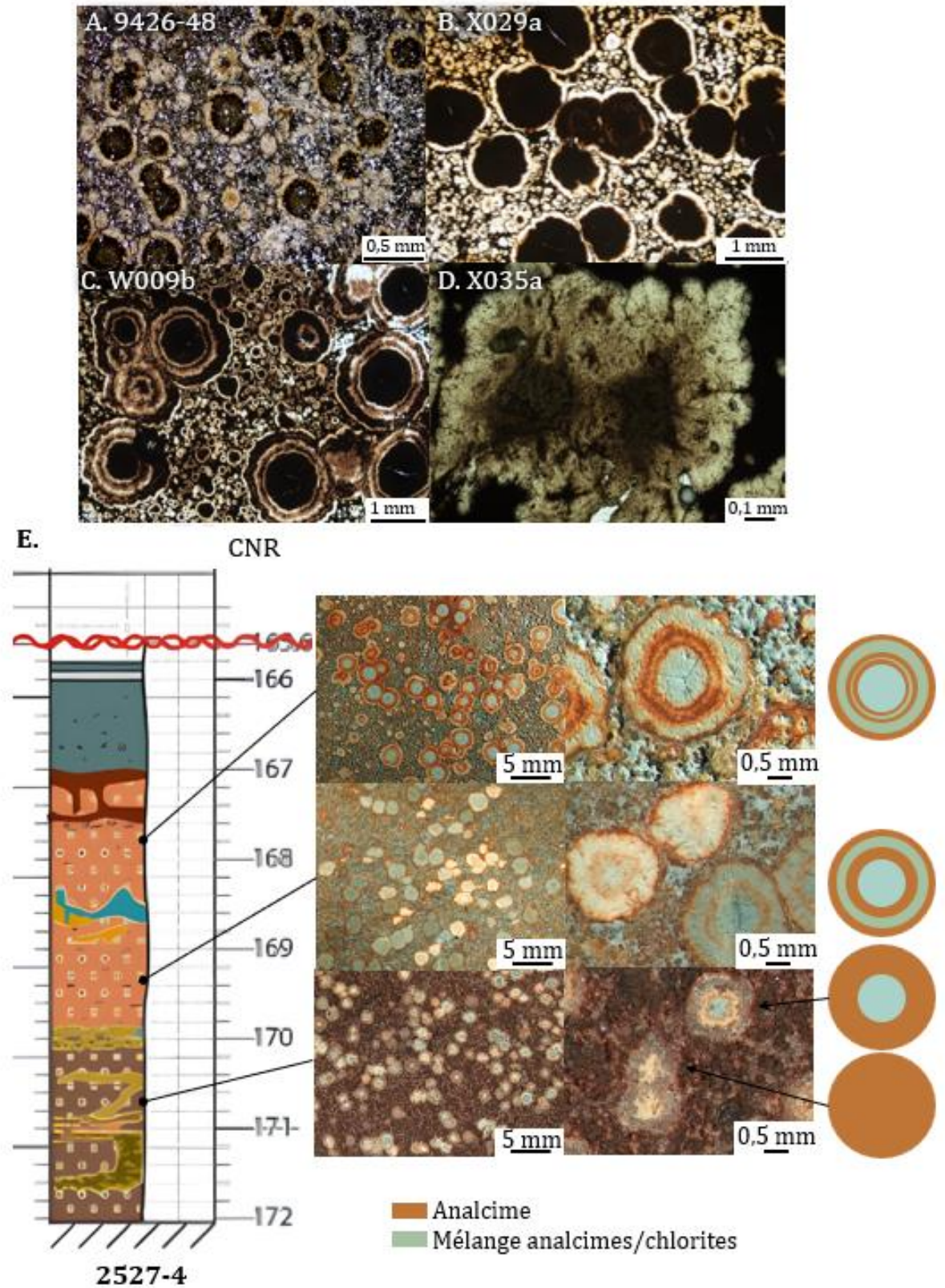


Figure 3.11 : Morphologies des analcimes sphériques en microscopie optique (LPNA) dans des analcimolites.

A- *Analcimes sphériques dans un niveau analcimolitique du Tchirézrine II avec présence de quartz.*

B- *Analcimes sphériques dans une analcimolite du faciès rosé.*

C- *Analcimes sphériques à anneaux concentriques d'une analcimolite du faciès rosé.*

D- *Analcime sphérique « cérébroïdale » d'une analcimolite du faciès rouge.*

E- *Relocalisation des différentes formes d'analcimes sphériques des analcimolites de l'Abinky.*

Dans certains échantillons, certaines analcimes sphériques sont déformées en ellipsoïdes suite à des déformations ductiles : cette déformation correspond à un aplatissement perpendiculaire à la direction de la contrainte de compaction sédimentaire (Figure 3.12.A et B). Des joints stylolithiques ont également été observés (Figure 3.12.C et D) au contact entre analcimes polycristallines. Toutes ces observations attestent que les analcimes polycristallines ont été formées à un stade précoce de la diagenèse, qui a précédé l'enfouissement maximal avant la compaction.

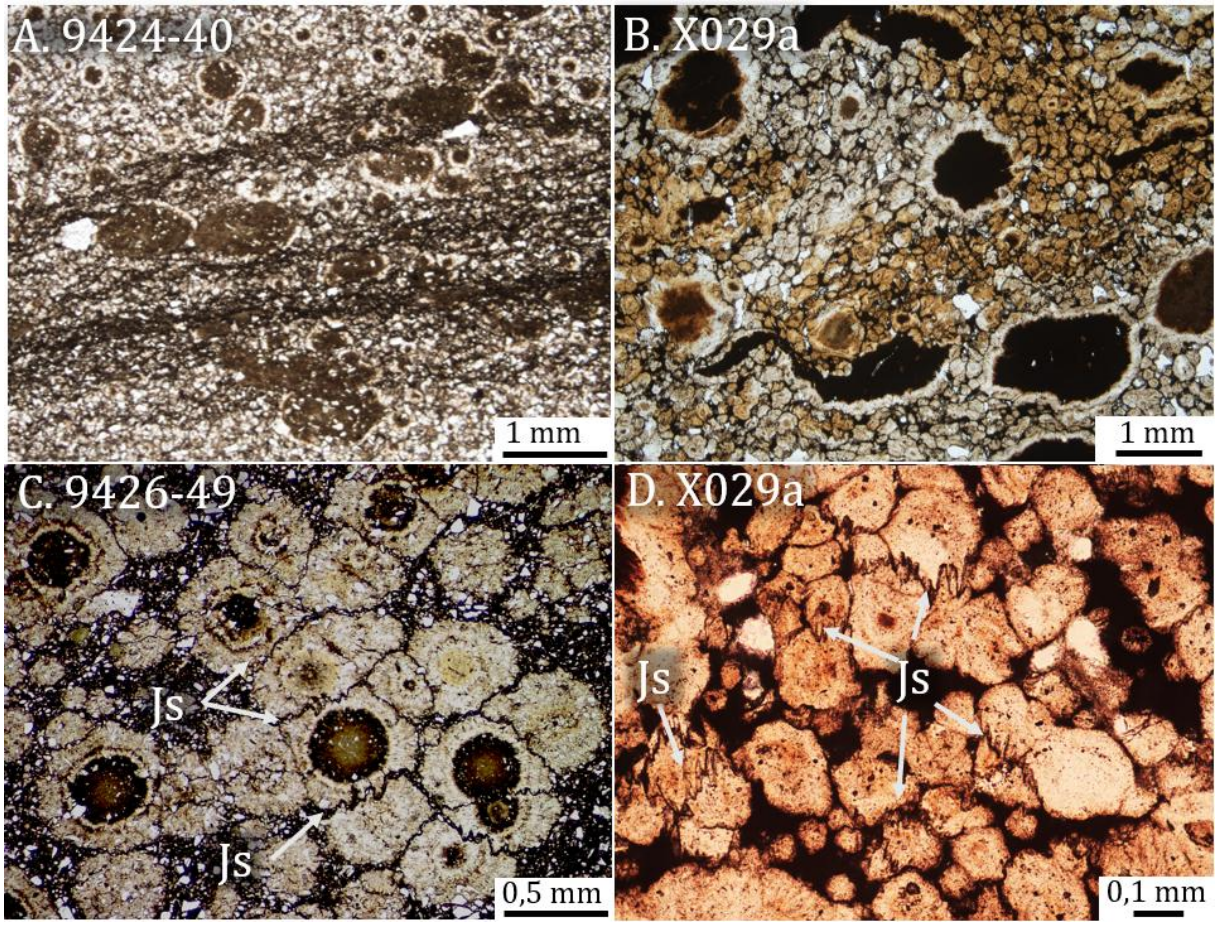


Figure 3.12 : Morphologies des analcimes sphériques présentant des déformations ductiles en microcopie optique (LPNA).

*Aplatissement d'analcime sphérique dans A- un niveau analcimolitique du Tchirézrine II et **B-** une analcimolite de l'Abinky.*

*Analcimes jointives les unes avec les autres avec par endroit des joints stylolithiques (Js) dans **C-** un niveau analcimolitique du Tchirézrine II et **D-** une analcimolite de l'Abinky.*

II.1.1.b. Les analcimes monocristallines

Les analcimes monocristallines sont observables sous la forme de polyèdres à 24 faces (observable au MEB ; Figure 3.13) et par une section hexagonale distincte (observable au MEB Figure 3.14 et microscopie optique Figure 3.15). Ces habitus sont observés dans tous les échantillons présentant de l'analcime. Au MEB, il est plus fréquent d'observer cette forme tridimensionnelle au sein des échantillons provenant des grès du Tchirézrine II. En effet, et même si ces analcimes monocristallines sont bien moins nombreuses au sein de faciès comme les grès, dans l'Abinky, les faces des analcimes sont le plus souvent recouvertes de chlorites (faciès rosé) ou d'hématite (faciès rouge).

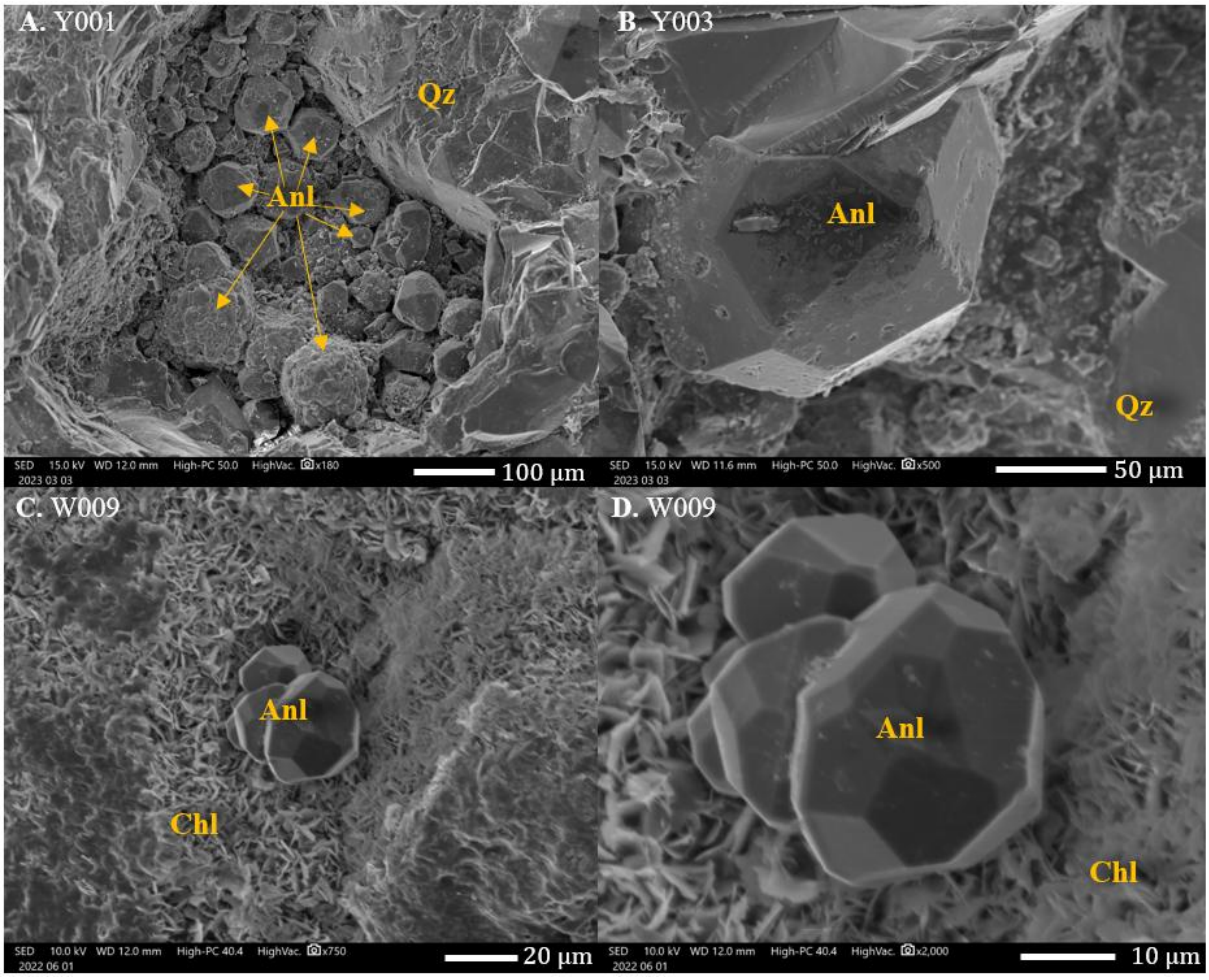


Figure 3.13 : Observations au MEB (SED) d'analcimes monocristallines présentant une forme trisoctaédrique.
***A-** et **B-** Grés du Tchirézrine II*
***C-** Analcimolite de l'Abinky, avec **D-** son zoom. (Qz : quartz ; Anl : Analcime ; Chl : chlorite).*

II.1.1.b.i. Analcimes monocristallines des grès du Tchirézrine II

Dans les niveaux de grès du Tchirézrine II, il existe 2 types d'analcimes monocristallines :

- Les analcimes monocristallines squelettiques (terme emprunté à Billon, 2014) : Figure 3.14.A et Figure 3.14.B. Ces formes témoigneraient d'une dissolution partielle de la partie interne potentiellement moins bien cristallisée, pour alimenter la croissance des faces cristallines (maturation d'Ostwald) ;
- Les analcimes monocristallines pleines : Figure 3.14.C et Figure 3.14.D.

Ces deux types d'analcimes monocristallines cristallisent dans les pores entre les grains détritiques (quartz et feldspaths). Dans les Figure 3.14.E et Figure 3.14.F, il est possible d'observer les différences entre les analcimes monocristallines présentes dans les grès (partie de droite des deux figures) et les analcimes monocristallines et sphériques d'un intraclaste d'analcimolite (partie de gauche des deux figures). De manière générale, les analcimes présentes dans les niveaux gréseux sont plus grandes (~100 µm) que celles présentes dans les niveaux analcimolitiques (~50 µm).

Enfin, dans les niveaux analcimolitiques, les analcimes monocristallines sont similaires à celles observées dans les analcimolites de l'Abinky.

II.1.1.b.ii. Analcimes monocristallines de l'Abinky

Dans le faciès rouge (Figure 3.15.A et B), les analcimes monocristallines sont moins nombreuses et assez dispersées au sein de la matrice composée d'hématite, limitant le contact entre ces analcimes monocristallines. À mesure que l'on remonte la lithologie en se rapprochant de la partie supérieure de l'Abinky, la densité des analcimes monocristallines augmente, les amenant à être jointives de manière plus fréquente (Figures 3.15.C et D). Dans le faciès d'analcimolite situé au sommet de l'Abinky (faciès rosé), ces contacts fréquents deviennent irréguliers entre les analcimes monocristallines résultant des pressions et contraintes exercées lors de la compaction. Des stylolithes horizontaux se forment à la suite d'une dissolution au point de contact entre grains, en réponse à la pression lithostatique (Figures 3.15.E et F).

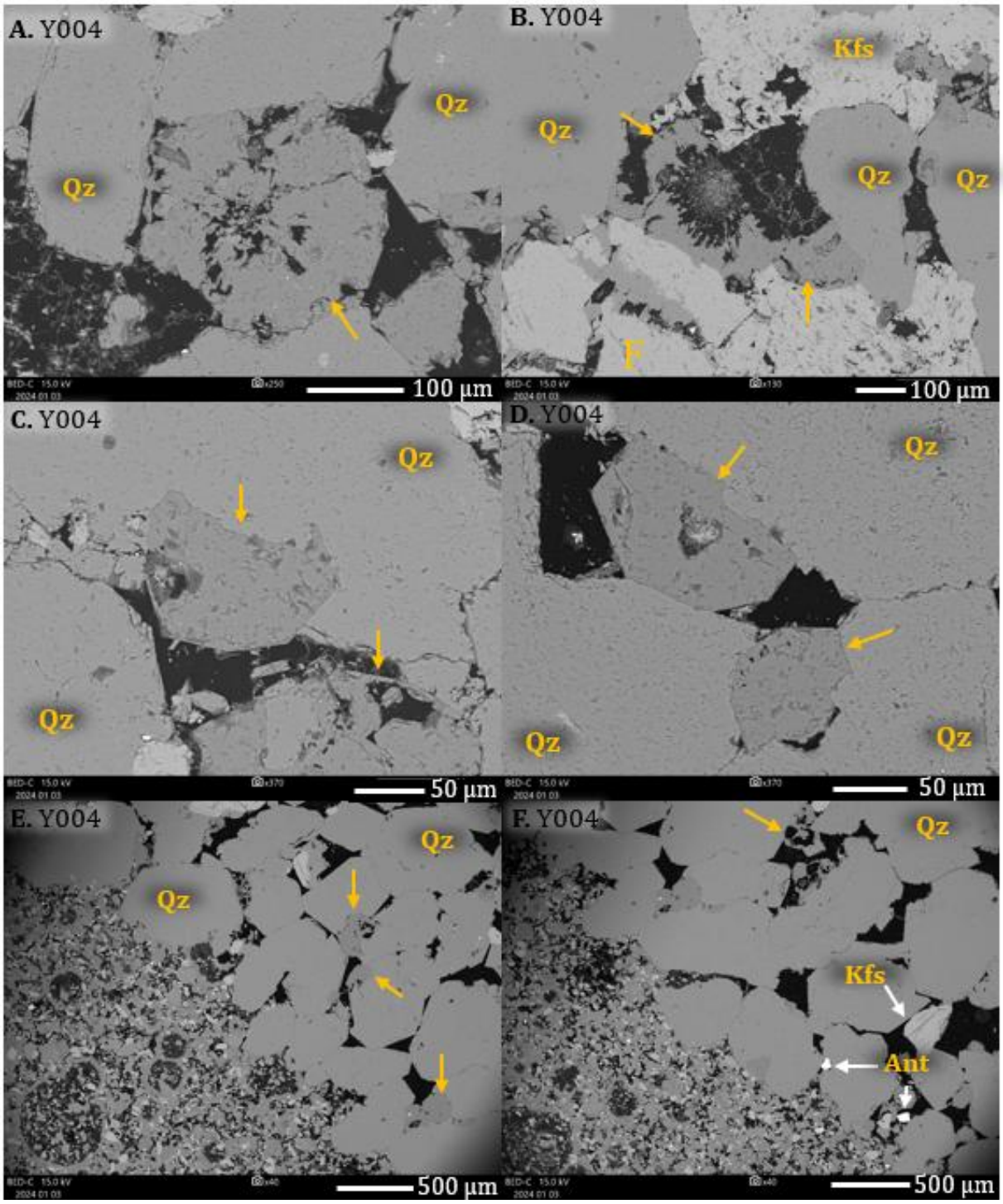


Figure 3.14 : Analcimes monocristallines présentes dans les niveaux gréseux du Tchirézrine II, observées au MEB (BSE).

A- *Analcime monocristalline avec la partie interne commençant à être squelettique dans un grès grossier.*

B- *Analcime monocristalline avec la partie interne squelettique dans un grès grossier.*

C- *et* ***D-*** *Analcimes monocristallines pleines dans un grès grossier.*

E- *et* ***F-*** *Interface entre le grès grossier (à droite) et un intraclaste analcimolitique (à gauche). Analcime monocristalline = les flèches jaunes, Qz = quartz, Kfs = feldspaths ; Ant : anatase.*

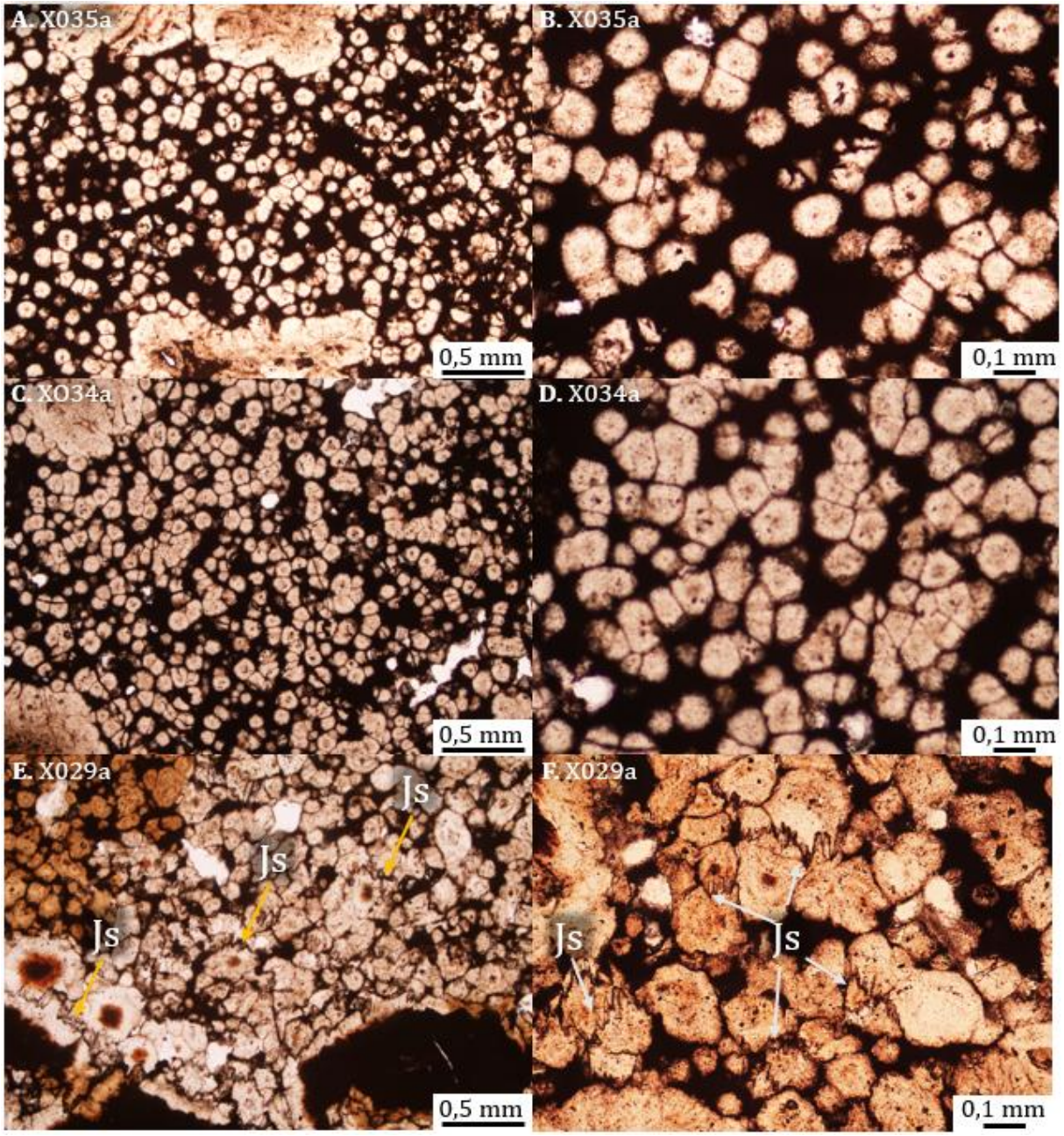


Figure 3.15 : Observations en microscopie optique (LPNA) des contacts entre les analcimes monocristallines au sein des analcimolites de l'Abinky (photos orientées haut bas du forage).

A- *Faciès rouge présentant des analcimes monocristallines éloignées les unes des autres dans une matrice d'hématite et* ***B-*** *son zoom.*

C- *Faciès rouge présentant des analcimes monocristallines avec des contacts fréquents entre elles au sein d'une matrice d'hématite et* ***D-*** *son zoom.*

E- *Faciès rouge présentant des analcimes monocristallines avec des jonctions stylolithiques (Js) et* ***F-*** *son zoom.*

II.1.2. Chimie de l'analcime

II.1.2.a. Variabilité chimique des analcimes vs. formation géologique et habitus

La Figure 3.16 présente les chimies des analcimes de l'Abinky et du Tchirézrine II. Le premier constat est que la majorité des analyses montrent que ces analcimes nigériennes sont plus riches en silicium que l'analcime théorique. Cela signifie que le taux de substitution est plus faible ce qui avait déjà été mis en avant par Vallance (2007). Néanmoins, il persiste une déplétion du sodium par rapport à l'aluminium et Vallance (2007) avait conclu à une altération de l'analcime avec une perte de sodium. Néanmoins, cela induirait une charge négative non compensée au sein de l'analcime. Cette déplétion de sodium sera dans le cadre de cette étude, attribuée à la diminution de cet élément sous le faisceau d'électrons (problème analytique EDS ou WDS ; voir Annexes A.4 pour l'explication de la migration des alcalins).

La Figure 3.16 montre également que les analcimes provenant du Tchirézrine II présentent de manière générale une plus grande quantité de silicium et moins de fer que celles de l'Abinky.

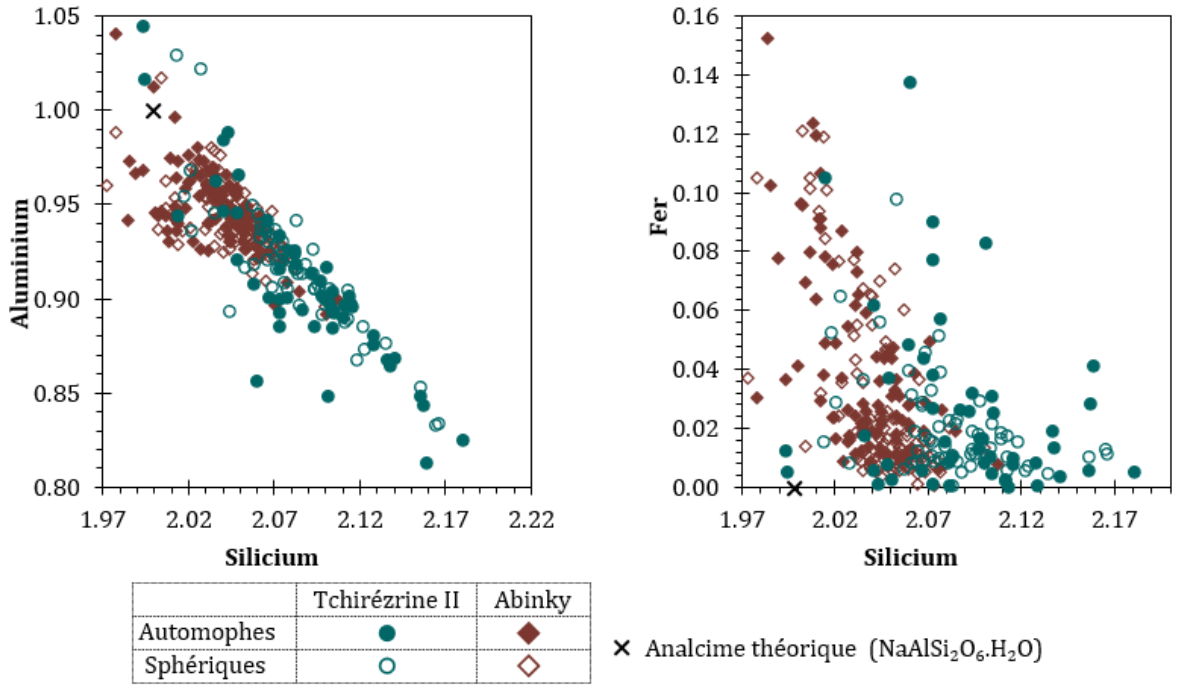


Figure 3.16 : Comparaison de la chimie des analcimes monocristallines et des analcimes sphériques dans le Tchirézrine II et l'Abinky.
Les formules sont toutes calculées pour une base d'oxygène de 6. Les données sont présentées dans l'Annexe 3.

Enfin, la Figure 3.16 permet également de faire la distinction entre les chimies des analcimes présentant différents habitus ; en figurés pleins les analcimes monocristallines, en figurés creux les analcimes polycristallines. Au sein d'une même formation géologique (c.-à-d. Tchirézrine II ou Abinky), aucune variation de chimie n'est constatée entre ces deux habitus. De précédents travaux (Billon, 2014) ont déjà étudié la différence entre les différents habitus de l'analcime (analcimes monocristallines vs analcime sphérique) et le même constat en était ressorti : aucune différence significative n'avait été mise en évidence du point de vue de leur chimie.

II.1.2.c. Variabilité chimique des analcimes vs. le faciès des analcimolites

La Figure 3.16 présente les mêmes résultats que la Figure 3.17, mais les données sont présentées en fonction des critères présentés ci-dessous :

- Analcimes du Tchirézrine II :
  - Faciès « niveau analcimolitique » (analcimes polycristallines + monocristallines) ;
  - Faciès « intraclaste analcimolitique » (analcimes polycristallines) ;
  - Faciès « grès fin à très fin analcimeux » (analcimes monocristallines).

- Analcimes de l'Abinky
  - Faciès rosé et son altération bleue (analcimes polycristallines + monocristallines) ;
  - Faciès rouge et son altération kaki (analcimes polycristallines (sphériques + cérébroïdales) + monocristallines).

Pour les différents faciès d'analcimolites (rosé, rouge, bleu et kaki), les quantités de silicium et aluminium sont similaires. Le faciès rosé montre une plus grande dispersion pour le Fe, avec une médiane plus forte (0,04) que celle obtenue pour l'ensemble des autres faciès (< 0,02).

Au sein du Tchirézrine II, les variabilités pour le Si, Al et Fe apparaissent négligeables, indiquant une homogénéité des chimies des analcimes au sein des 3 faciès. On peut noter que les teneurs en Fe sont identiques à celle du faciès rouge de l'Abinky.

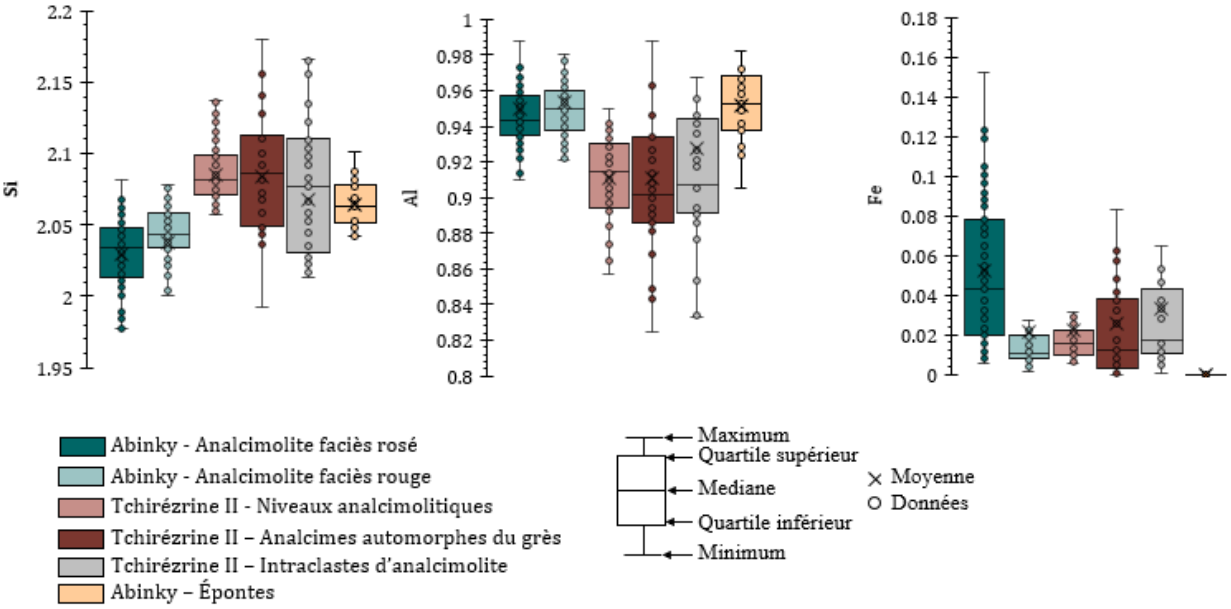


Figure 3.17 : Comparaison de la chimie des analcimes en fonction de leurs faciès.

II.1.3. Conclusions sur les analcimes

Les analcimes polycristallines font référence à des agrégats d'analcimes sous forme d'analcimes sphériques (présentes dans le faciès rosé et gréseux, lorsque la chlorite est présente) ou cérébroïdales (présentes dans le faciès rouge, lorsque l'hématite est présente). Les analcimes à anneaux concentriques sont caractéristiques du faciès rosé de l'Abinky et plus la profondeur augmente, moins il y a d'anneaux.

Les analcimes monocristalline se distinguent par leur forme trioctaédrique et une section hexagonale en coupe. Elles sont observées dans tous les faciès présentant de l'analcime. Dans le Tchirézrine II, on distingue des formes squelettiques et pleines. Les analcimes monocristallines dans l'Abinky montrent une densité croissante en remontant la lithologie, avec des contacts stylolithiques dus à la pression lithostatique.

D'un point de vue cristallochimique, l'habitus n'impacte pas la chimie de l'analcime, seule la formation d'origine de l'analcime semble en avoir un. La teneur légèrement plus élevée en Si dans le cas des analcimes du Tchirézrine II pourrait venir de la présence de petits cristaux de quartz dans l'analcime, largement présents dans le Tchirézrine II, ce qui polluerait légèrement la chimie de l'analcime. De la même façon, les analcimes de l'Abinky sont teintées d'une couleur rouille, pouvant être indicateur d'impuretés d'oxyde de fer.

L'absence de différence cristallochimique au sein des analcimes du Tchirézrine II et de l'Abinky signifie que le fluide permettant la formation des analcimes est le même, même si les analcimes monocristallines se sont formées après les analcimes sphériques qui peuvent présenter des déformations ductiles (Wattine, 2007 ; Billon, 2014). Ainsi, pour la suite de cette étude, il ne sera pas fait de distinction chimique entre les analcimes mono ou polycristallines et les analcimes du Tchirézrine II et de l'Abinky.

Enfin, les joints stylolithiques apparaissent typiquement à des profondeurs d'enfouissement où la pression lithostatique et la pression de confinement sont suffisamment élevées pour provoquer la dissolution de certains minéraux et ici celle de l'analcime (Blatt et Tracy, 1996). Si de nos jours le toit de l'Abinky se localise ~160 m de profondeur, cette profondeur associée à une température de ~30° C, n'est pas suffisante pour obtenir de telles figures. En général, l'analcime se forme pour des températures entre 60° C et 120° C (Deer et al., 1992 ; Bish et Ming, 2001). Pour obtenir une température de 60° C et en considérant un gradient géothermique moyen de la Terre d'environ 25 à 30° C par kilomètre (Turcotte et Schubert, 2002), il faudrait atteindre une profondeur d'enfouissement d'environ 2 - 3 km.

II.2. Les minéraux argileux

II.2.1. Les chlorites

Les chlorites sont des phyllosilicates de type TOT-O : composés de 2 couches de tétraèdres (T) encadrant une couche d'octaèdres (O), et d'une seconde couche octaédrique isolée (en position interfoliaire). Il existe une grande diversité de chlorites classées selon les occupations octaédriques : les chlorites (tri-)trioctaédriques qui ont trois cations divalents par demi-maille dans chaque couche octaédrique (c'est le cas des chlorites ferromagnésiennes avec les pôles purs Clinochlore (Mg) et Chamosite (Fe)) ; les chlorites ditrioctaédriques qui ont deux cations trivalents et une vacance (site vacant) par maille dans la couche octaédrique du feuillet TOT et trois cations divalents par demi-maille dans la couche octaédrique isolée en position interfoliaire (cas de la cookéite) ; et les chlorites (di-)dioctaédriques qui ont deux cations trivalents par maille dans chaque couche octaédrique (cas de la donbassite).

Dans les analcimolites de l'Abinky, ainsi que dans les niveaux analcimolitiques et dans les intraclastes analcimolitiques du Tchirézrine II, les chlorites sont observées à l'intérieur de certaines analcimes sphériques (cœur unique ou plusieurs anneaux concentriques), mais également en recouvrement autour des analcimes sphériques et monocristallines. Dans les grès

du Tchirézrine II, les chlorites sont en recouvrement sur les analcimes monocristallines et sur les grains détritiques et peuvent être alors considérées comme une cimentation argileuse.

II.2.1.a. Morphologie des chlorites

Lorsque les chlorites se trouvent en coating sur les analcimes sphériques ou monocristallines (et sur les grains détritiques dans les grès) (Figure 3.18.A à D), elles se présentent sous la forme de plaquettes (lamelles subautomorphes) < 5 µm disposées à la perpendiculaire du substrat minéral. Les plaquettes rigides et subhexagonales qui présentent des bords dentelés (Figure 3.18.B et C) peuvent se regrouper en rosette.

Lorsque les chlorites se trouvent à l'intérieur des analcimes sphériques (Figure 3.18.E à H), leur morphologie est moins bien exprimée, les feuillets semblent plus flexueux, avec des bords plus émoussés et aucune rosette n'est observable. On retrouve sur tous les feuillets des petits cristaux équants : la chimie nous indique qu'il s'agit de nanocristaux d'analcimes. Lorsque la chlorite est à l'intérieur des analcimes sphériques, ce mélange nano-analcimes/chlorites est systématiquement retrouvé.

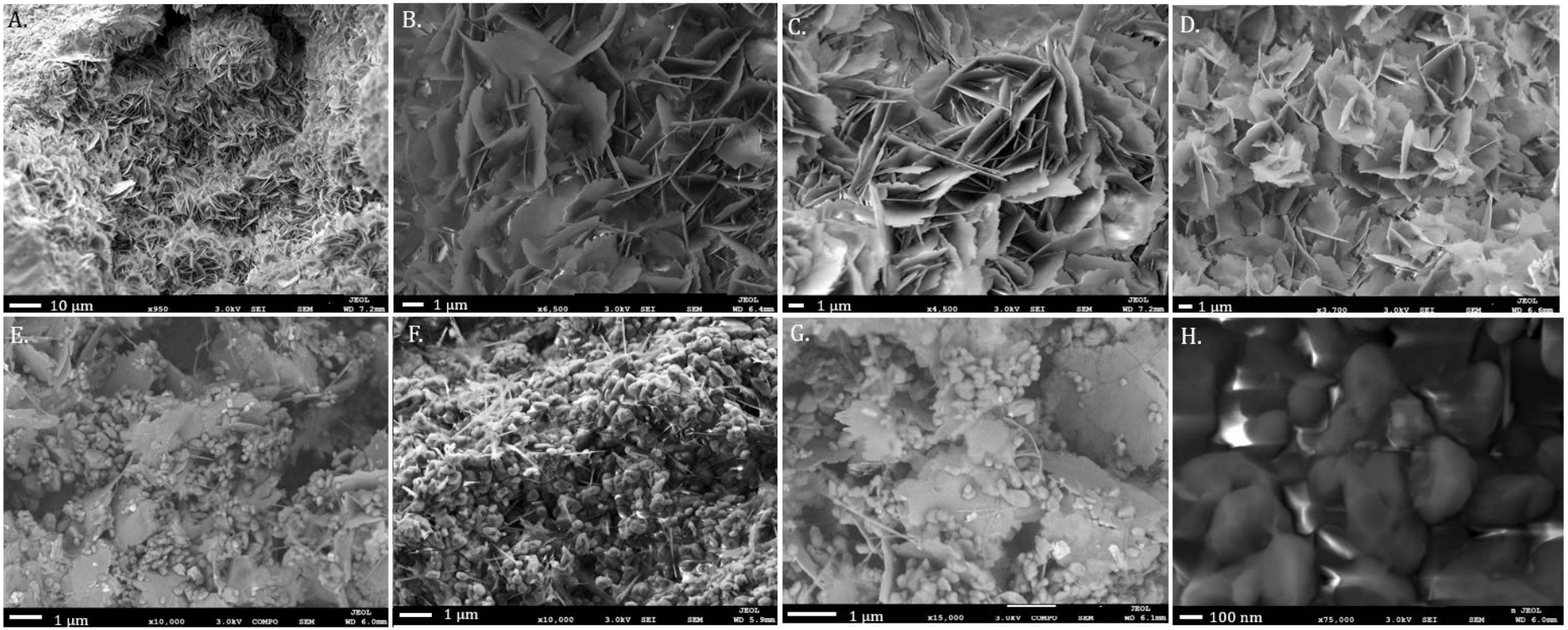


Figure 3.18 : Morphologie des chlorites d'une analcimolite de l'Abinky (W009b) observées au MEB-FEG en SED.

Chlorite à l'extérieur des analcimes sphériques ***: A-*** *chlorites-Fe recouvrant toutes les analcimes monocristallines,* ***B-, C-*** *et* ***D-*** *feuillets de chlorites-Fe dentelées.*

Chlorite à l'intérieur des analcimes sphériques : ***E-****,* ***F-****et* ***G-*** *présentent le mélange chlorites/nano-analcime des cœurs des analcimes sphériques et* ***H-*** *uniquement les nano-analcimes.*

II.2.1.b. Caractérisation par DRX de la chlorite

II.2.1.b.i. Caractérisation structurale des chlorites

Afin d'étudier plus finement les chlorites de ces échantillons, des diffractogrammes de lames orientées de la fraction < 10 µm ont été acquis. L'étude qui s'en suit s'est recentrée sur la caractérisation des chlorites présentes dans les analcimolites du faciès rosé et bleu puisque ces dernières en présentent une quantité plus importante que les grès. Néanmoins, sur tous les échantillons étudiés de tous les faciès (Tchirézrine II et Abinky), les raies de diffraction observées pour la chlorite apparaissent similaires à la Figure 3.19 (exception faite du faciès rouge et kaki qui sont quasiment dépourvus de chlorites). La Figure 3.19 permet ainsi d'observer les raies de diffraction caractéristiques des chlorites avec la d001 à 14,17 Å, la *d(002)* à 7,10 Å, la *d(003)* à 4,63 Å, et la d004 à 3,53 Å. Une particularité peut être notée concernant les intensités : les intensités des raies impaires sont inférieures et plus élargies que celles des raies paires, avec notamment des ratios (*d(002)/d(001)*) d'en moyenne de 4,6.

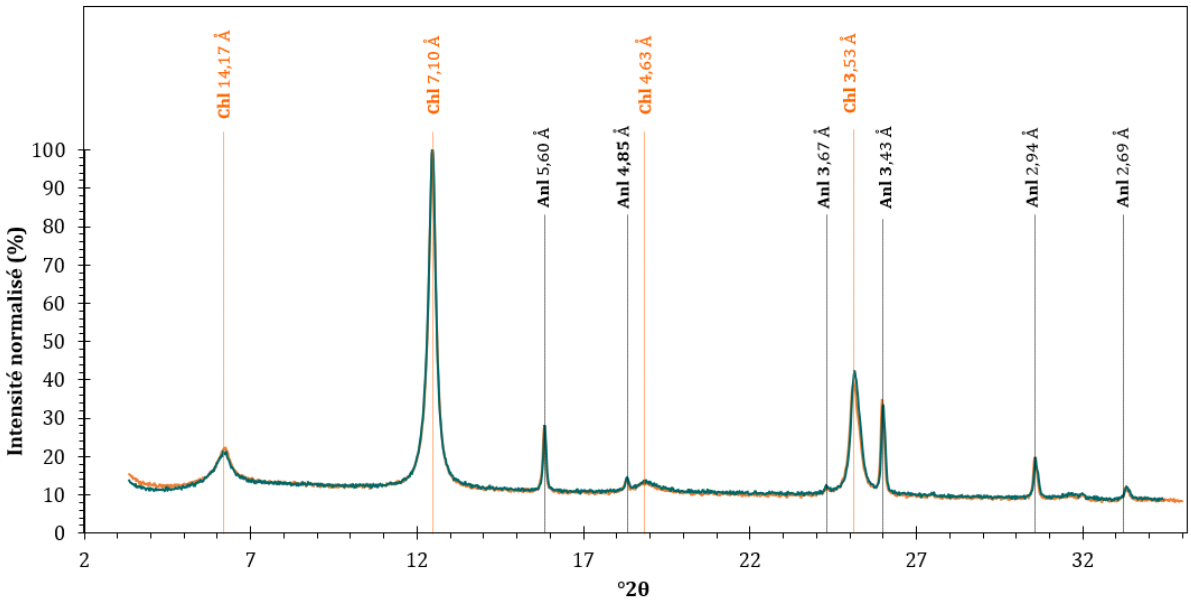


Figure 3.19 : Diffractogramme d'une préparation orientée (fraction < 10 µm) d'une analcimolite de l'Abinky (faciès rose sain).
Les deux diffractogrammes ont été acquis en AirDry (diffractogramme bleu) et Ethylène Glycol (diffractogramme orange) et seules les d(00ℓ) des chlorites-Fe ont été indexées. (Anl : analcime ; Chl : chlorite).

L'étude de la raie *d(060)* de la chlorite permet de connaitre le paramètre b de la maille cristalline et s'étudie dans la région 57 – 63° 2θ (Figure 3.20). Dans le cas de la chlorite, la réflexion

observée à 1,559 Å est identifiée comme étant le *d(060)* du pôle Fe des chlorites (chamosite) (Brindley and Brown, 1980). Une seconde réflexion à 1,521 Å est identifiée comme celle de la *d(062).* Enfin une réflexion à 1,542 Å peut également être identifiée et est attribuée à une seconde population de chlorite, présentant un mélange Fe/Mg, puisqu'il se situe entre le pôle clinochlore (1,521 Å) et chamosite. La Figure 3.20 présente également le diffractogramme d'une analcimolite du faciès rouge, qui pour rappel, ne présente pas de chlorite.

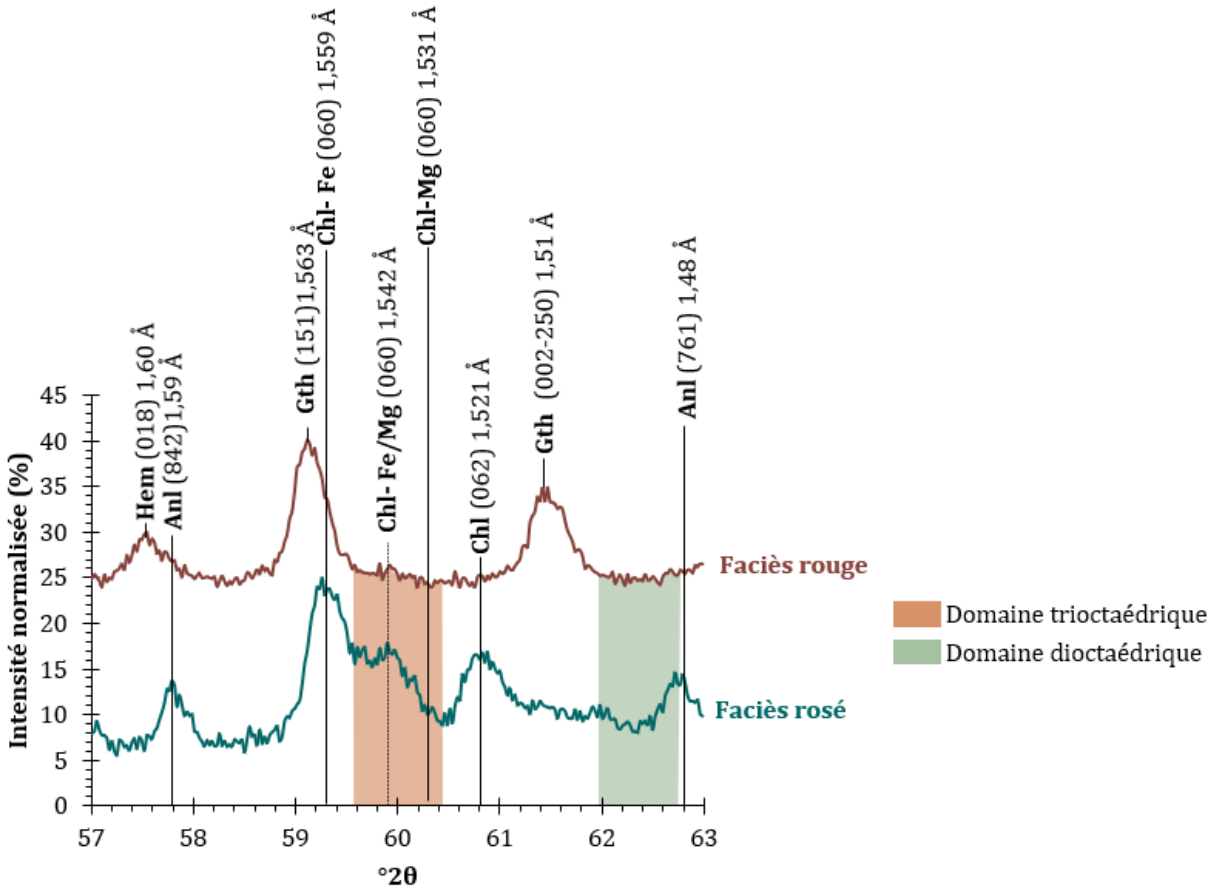


Figure 3.20 : Étude de la d(060) des argiles des analcimolites sur leurs diffractogrammes en poudre désorientée < 10 µm.

Anl : analcime, Gth : goethite, Chl-Fe : chlorite-Fe, Chl-Mg : chlorite-Mg et Chl-Fe/Mg : chlorite-Fe/Mg

II.2.1.b.ii. Identification du polytype des chlorites

Le polytypisme des chlorites permet l'étude des différents modes périodiques de positionnement du feuillet 2:1 de la couche octaédrique interfoliaire isolé. Si l'octaèdre isolé est orienté dans le même sens que l'octaèdre du feuillet TOT, la chlorite sera dite de « type I », tandis

que s'il est dans le sens opposé, la chlorite sera dite de « type II » (voir Figure 3.21). De plus, il existe quatre arrangements structuraux représentant les différents assemblages couche-espace interfoliaire 2:1 appelé « a » et « b ». Ces arrangements indiquent comment le cation de la couche octaédrique isolé est superposé aux cations du feuillet TOT. Dans le cas des chlorites, il existe plusieurs polytypes (Bailey and Brown, 1962 ; Brindley, 1980 ; Walker, 1993 ; Bailey, 1988 ; Lister et Bailer, 1967) dont les plus communs sont :

- Le **polytype Ia** : les cations octaédriques de l'interfoliaire (ou couche octaédrique isolée) se superposent aux cations tétraédriques des deux couches 2:1 (forte répulsion cationique) ;
- Le **polytype Ib** :
    - β = 97° : les cations octaédriques de l'interfoliaire se superposent aux cations octaédriques de la couche 2:1 initiale et sont à leur tour superposés aux cations tétraédriques de la couche 2:1 (faible répulsion cationique) ;
    - β = 90° : les cations octaédriques de l'interfoliaire se superposent aux cations octaédriques de la couche 2:1 initiale et répétée (très faible répulsion cationique) ;
- Le **polytype IIb** (β = 90°) : les cations octaédriques ne se superposent à aucun autres cations présents dans les couches 2:1 adjacentes (répulsion cationique minimale). Ce polytype représente 80% des chlorites.

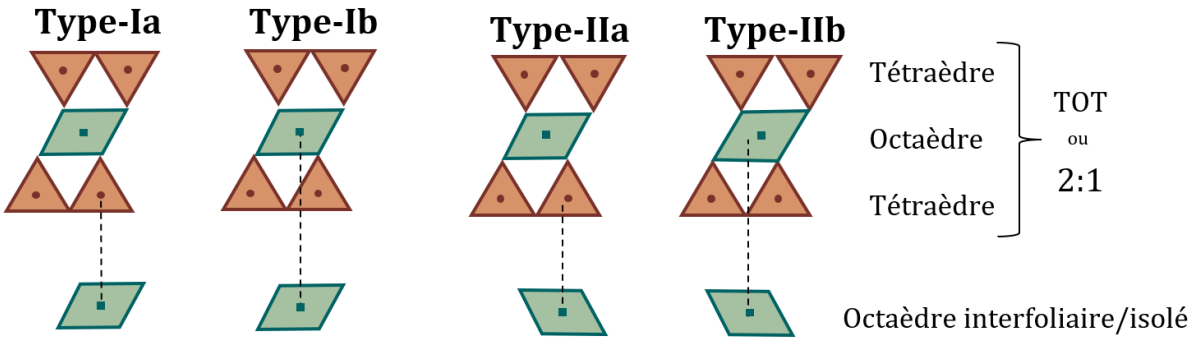


Figure 3.21 : Schéma des quatre polytypes de chlorite (modifié d'après Bailey 1988).

Pour identifier le polytype des chlorites, des diffractogrammes de poudre désorientée ont été acquis sur la fraction < 10 µm, et la zone 29 – 50° 2θ a été étudiée. Cependant, dans cette région se trouvent également les pics de diffraction de l'analcime induisant des interférences et des difficultés d'identification (voir Tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Bandes hkl, réflexion d (Å) et intensité I (%) des deux polytypes de chlorites identifiés (IIb et Ib (90°)) dans les analcimolites ainsi que celle de l'analcime interférant avec l'identification de ces dernières (Brindley and Brown, 1980).

	Polytypes IIb			Polytypes Ib (90°)			Analcime		
	hkl	d	I	*hkl*	d	I	*hkl*	d	I
1.	$20\bar{1}$	2,66	1 ½	*200*	2,69	2	*431 ; 501*	2,693	16
2.	$20\bar{2}$	2,59	6	*201*	2,65	1 ½	*521*	2,506	14
3.	*201*	2,55	5	*202*	2,51	10		2,427	8
4.	$20\bar{3}$	2,45	5	*203*	2,34	1	*611 ; 532*	2,226	40
5.	*202*	2,39	5	*204*	2,15	4	*620*	2,169	2
6.	$20\bar{4}$	2,26	4	*205*	1,96	½	*541*	2,118	8
7.	$20\bar{5}$	2,07	1	*206, 008*	1,78	3	*631*	2,024	2
8.	*204*	2,01	6				*543*	1,942	2

Afin de pallier ces interférences, un affinement Rietveld a été réalisé sur la fraction < 10 µm, non pas dans le but d'une quantification minéralogique, mais afin d'isoler indépendamment chaque phase minérale et de notamment faire la distinction entre les chlorites et l'analcime. La Figure 3.22.A présente le diffractogramme (poudre < 10 µm) d'un échantillon du faciès bleu (altération du faciès rosé) choisi pour son faciès plus riche en chlorite : les modèles Rietveld (diffractogrammes théoriques) de l'analcime et de la chlorite Ib(90°) sont isolés et présentés respectivement Figure 3.22.B et Figure 3.22.C. Il existe une différence entre le modèle de chlorite Ib(90°) Rietveld et le Tableau 3.1 (provenant de Brindley and Brown (1980)) sur la réflexion *d(201)* indexé respectivement à 2,62 Å et 2,65 Å.

Tous les pics des polytypes de la chlorite Ib(90°) modèle (Figure 3.22.C) sont retrouvés sur le diffractogramme expérimental de l'échantillon W001_X2 à l'exception du pic 2,62 Å appartenant à la *d(201)* de la chlorite Ib(90°) du modèle Rietveld (Figure 3.22.C). Certain pics, non interprétés par le polytype Ib(90°) ni par l'analcime sont identifiés à 2,59 Å, 2,46 Å et 2,02 Å (Figure 5.22.A). Ces pics peuvent être respectivement associés au pics $20\bar{2}$, $20\bar{3}$, et 204 du polytype (IIb) (voir Tableau3.1). Ainsi, si les deux polytype de chlorites coexistent au seins des analcimolites, le polytype Ib(90°) est largement dominant.

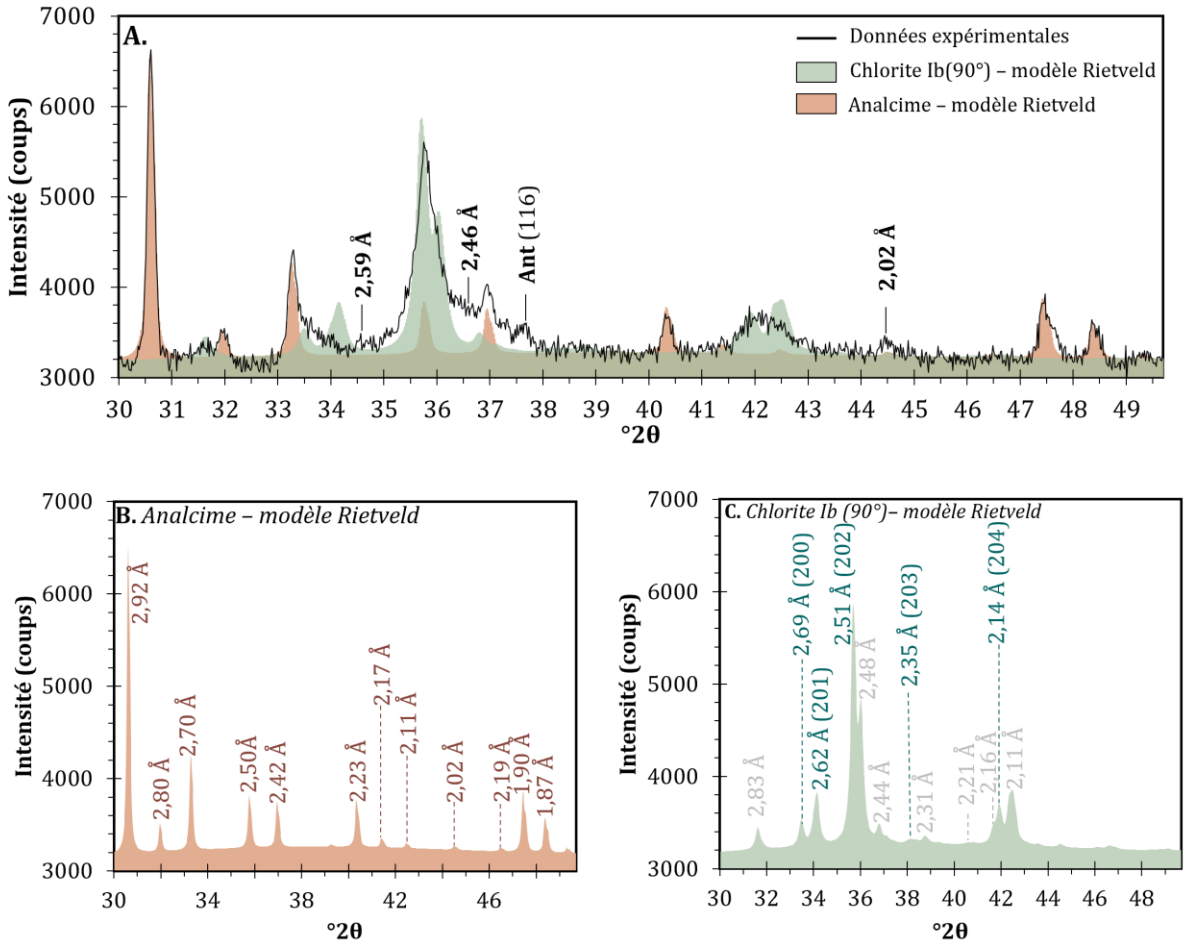


Figure 3.22 : Diffractogrammes de la fraction < 10 µm désorientés d'une analcimolite de l'Abinky (W011_X2, faciès bleu).

A- *Diffractogramme expérimental interprété par l'affinement Rietveld comprenant l'analcime et une chamosite Ib(90)° ainsi qu'un pic de l'anatase (Ant).*

B- *Modèle Rietveld de l'analcime*

C- *Modèle Rietveld de la chamosite de polytype Ib(90°) où les indexations grises appartiennent également à cette dernière, mais ne sont pas utiles pour l'identification du polytype.*

II.2.1.c. Chimie des chlorites

Des analyses réalisées au MEB-EDS ont été effectuées sur (i) les chlorites-Fe à l'extérieur des analcimes sphériques, et (ii) les chlorites-Fe localisées à l'intérieur des analcimes sphériques. La Figure 3.23.A est une représentation de la composition des cations octaédriques des chlorites dans un digramme ternaire Al(VI) – Fe – Mg.

La Figure 3.23.A montre que les formules des chlorites au cœur des analcimes sphériques semblent plus riches en Al. Cependant, cela est directement associé à la contamination de la microsonde pendant les analyses, par de l'analcime : en effet, il avait été observé (Figure 3.18.E à H) que des nanocristaux d'analcime étaient mélangés avec la chlorite au sein des analcimes

sphériques. La Figure 3.23.B, qui présente la quantité de fer en fonction de la teneur en sodium des chlorites (Na absent des chlorites), met clairement en évidence cette contamination lors de l'analyse. Afin de pallier ce problème, les formules structurales de ces mélanges chlorites/analcime ont été corrigées de la formule structurale de l'analcime. Ainsi, la Figure 3.23.C, qui projette les analyses de chlorites présentes à l'extérieur des analcimes ainsi que celles présentes dans les cœurs après correction, montre une chimie homogène au sein des différents échantillons et selon leur distribution dans les échantillons (c.-à-d. extérieur/intérieur analcime).

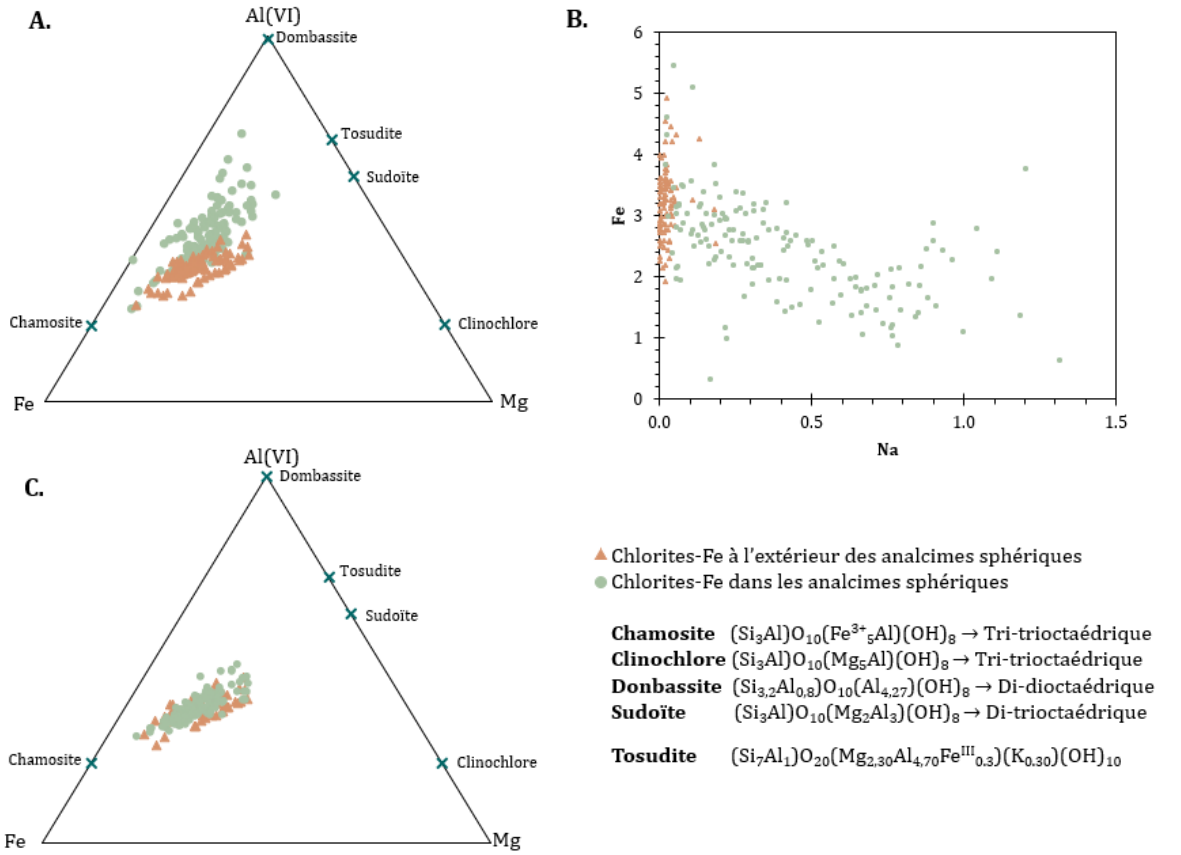


Figure 3.23 : Analyses chimiques des chlorites-Fe dans et hors des analcimes sphériques.
A- *Représentation de la composition des cations octaédriques des chlorites dans un diagramme ternaire Al(VI) – Fe – Mg avec les analyses des chlorites avant traitement des données.*
B- *Représentation de la quantité de fer en fonction de la quantité de sodium des analyses.*
C- *Représentation de la composition des cations octaédriques des chlorites dans un diagramme ternaire Al(VI) – Fe – Mg après traitement des données (des nano-analcimes).*
Les analyses ont été calculées sur une base de 14 oxygènes sur des échantillons des faciès d'analcimolites, analcimolites gréseuses et niveaux analcimolitiques. L'ensemble des formules chimiques (corrigées) se trouvent en Annexe 9.

Enfin, l'ensemble des analyses réalisées sur les chlorites montre que le nuage de points s'étire depuis le pôle chamosite vers les pôle Tosudite-Sudoïte (Figure 3.24.C), avec une formule structurale moyenne sur l'ensemble des 260 analyses estimées à $(Si_{2,83}Al_{1,17})O_{10}(Fe_{3,33}Al_{1,25}Mg_{1,08}Ti_{0,1}Mn_{0,02})(OH)_8$.

II.2.2. La tosudite (interstratifié chlorite/smectite)

II.2.2.a. Morphologie de la tosudite

La tosudite, très reconnaissable en microscopie électronique par sa forme en nid d'abeille (Figure 3.24), n'apparait que dans des faciès à charge détritique (faciès d'analcimolites gréseuses et grés du Tchirézrine II) : la tosudite y apparait en coating des grains de quartz. Cet interstratifié avait déjà été observé dans les grès du Tchirézrine II (Billon, 2014) parfois associés avec des minéralisations uranifères. La tosudite a été interprétée comme une phase tardive, puisque recouvrant et remplaçant les phases diagenétiques et détritiques.

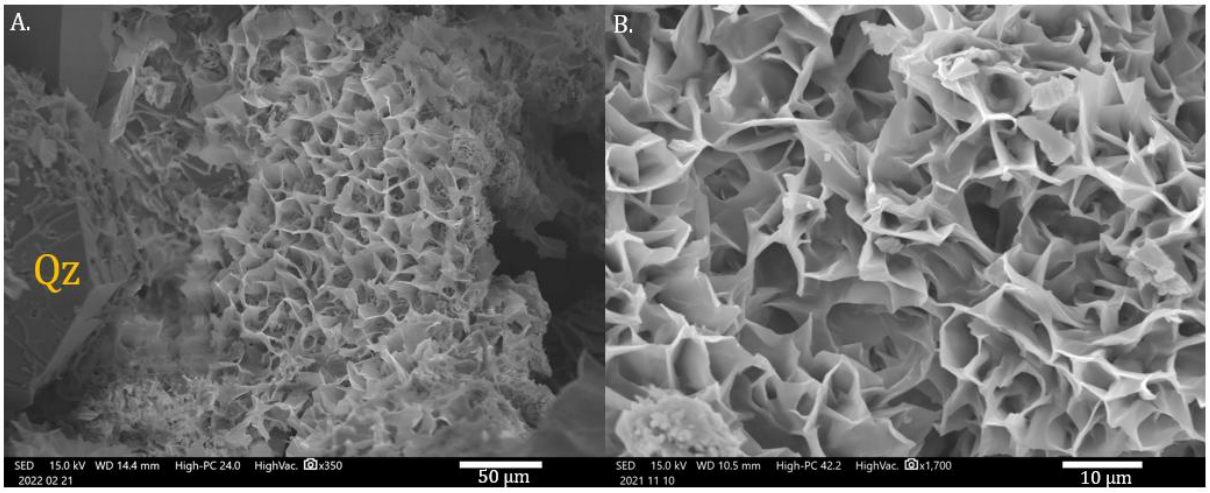


Figure 3.24 : Observations de la tosudite au MEB sur blocs d'analcimolites gréseuses.
A- *Tosudite en recouvrement de grains de quartz (échantillon Aa7).*
B- *Zoom sur la tosudite permettant d'apprécier l'organisation de la tosudite en nid d'abeille (échantillon Aa6).*

II.2.2.b. Caractérisation DRX de la tosudite

La tosudite est un interstratifié chlorite-smectite (C-S) qui n'a été observé que dans les analcimolites gréseuses de l'Abinky et dans certains grès du Tchirézrine II. Son identification est

permise par l'apparition d'une surstructure autour de 29 Å (AD) et 31 Å (EG) sur les diffractogrammes des préparations orientées des fractions < 10 µm (Figure 3.5.C et Figure 3.8.B). La rationalité des réflexions de la tosudite (Tableau 3.2) a été obtenue par le calcul du coefficient de variabilité (CV) adapté de Bailey, 1982. Pour un échantillon donné, les réflexions 00ℓ (obtenues sur les lames orientées en Air-Dry et EG) sont multipliées par ℓ (d(00ℓ)× ℓ). La moyenne ($\bar{x}$) ainsi que l'écart-type (σ) de ce d(00ℓ)× ℓ sont également calculés, permettant d'obtenir le coefficient de variabilité (présenté dans l'équation ci-dessous) :

$$\mathbf{CV} = \frac{\mathbf{100 \times \sigma}}{\bar{\mathbf{x}}} \qquad \textbf{Équation 3.1}$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.2 pour un grès (9424-39) et pour une analcimolite gréseuse (Aa1) dont les diffractogrammes des lames orientées en Air-Dry et EG sont présentés respectivement dans les Figures 3.2 et 3.9.

Tableau 3.2 : Calcul du coefficient de variabilité de la tosudite.

Échantillon	Aa1 Analcimolite gréseuse de l'Abinky				9424-39 Grès du Tchirézrine II			
	d(00ℓ)		d(00ℓ)× ℓ		d(00ℓ)		d(00ℓ)× ℓ	
Condition	Air-Dry*	EG	Air-Dry	EG	Air-Dry**	EG	Air-Dry	EG
d(001)	28,92 Å	29,8 Å	28,92	29,8	29,58 Å	30,75 Å	29,58	30,75
d(002)	14,51 Å	15,01 Å	29,02	30,02	14,49	15,17 Å	28,98	30,34
d(003)	9,65 Å	9,93 Å	28,95	29,79	9,75 Å	9,96 Å	29,25	29,88
d(004)	7,25 Å	7,58 Å	29,00	30,32		7,60 Å		30,4
d(005)								
d(006)	4,85 Å	5,03 Å	29,10	30,18	4,84 Å	5,08 Å	29,04	30,48
d(007)	4,26 Å	4,30 Å	29,82	30,10		4,35 Å		30,45
d(008)	3,61 Å	3,72 Å	28,88	29,76				
Moyenne			29,10	30,00			29,21	30,38
Écart-type			0,21	0,18			0,20	0,18
CV			**0,71**	**0,61**			**0,69**	**0,60**

**voir Figure 3.5* ***voir Figure 3.8*

Si le coefficient de variabilité est inférieur 0,75, l'interstratifié peut être considéré comme étant régulier (Bailey, 1982). Pour l'ensemble des échantillons étudiés, les valeurs de CV sont < 0,75, avec une légère tendance des CV obtenus sur les lames Air-Dry plus hautes. Ainsi, les interstratifiés chlorite-smectites (= tosudite) seront considérés comme ordonnés réguliers de type R1.

II.2.3. Conclusion sur les minéraux argileux

Les formes des chlorites (plaquettes ou flexueuses) sont dictées par les contraintes stériques du système dans lequel elles se développent (Billault, 2002). Ces formes sont influencées par leur emplacement et la géochimie locale. À l'extérieur des analcimes, les chlorites se manifestent sous forme de plaquettes rigides subhexagonales de moins de 5 µm, avec des bords dentelés, disposées perpendiculairement au substrat minéral et souvent regroupées en rosettes. Ces habitus plaquettaires, observés dans les faciès gréseux et à l'extérieur des analcimes sphériques, témoignent de la présence d'espaces poraux initiaux. Ces espaces n'impactent pas leur développement, ce qui permet la formation de larges feuillets et d'habitus automorphes. En revanche, à l'intérieur des analcimes, les chlorites adoptent des feuillets flexueux avec des bords émoussés, formant un mélange systématique avec des nanocristaux d'analcimes. Ces chlorites flexueuses indiquent un espace clos limitant leur développement, accentué par la compétition avec la précipitation des nano-analcimes.

La présence de chlorites à l'intérieur des analcimes signifie que les chlorites ou leur précurseur se sont formés soit avant, soit pendant la formation de ces analcimes sphériques. Pacquet (1969) conclut qu'en fonction de la géochimie locale, la formation de l'analcime ou de la chlorite peut primer l'une sur l'autre. Billon (2014) précise que l'arrangement concentrique pourrait être dû à une compétition entre analcime et chlorite lors de la déstabilisation d'un matériel précurseur, permettant tantôt la formation de chlorite, et lorsque la saturation vis-à-vis de la chlorite diminue (du fait de sa cristallisation qui appauvrit localement le milieu en éléments nécessaires à sa cristallisation), l'analcime précipite à son tour. Des cycles successifs peuvent ainsi se produire.

Sur les diffractogrammes de RX, ces chlorites présentent des réflexions *d(00ℓ)* à intensité variable selon leurs caractères pures ou impures. Dans la littérature, de telles variations ont déjà été étudiées : les auteurs s'accordent sur le fait que les chlorites-Fe diagenétiques montrent des raies 00ℓ impaires larges et peu intenses et des raies paires fines et intenses (Dean, 1893 ; Reynold, 1988). Ils attribuent ces variations à l'interstratification désordonnée de feuillet de chlorite trioctaédrique avec des feuillets de type 1:1. Dans le cas présent, il s'agit d'une transformation incomplète de berthiérine (1:1) en chlorite lors de processus diagenétiques permettant la persistance de structure transitoire, des interstratifiés, avec des feuillets de berthiérine résiduels intercalés entre les feuillets de chlorite (Hornibrook and Longstaffe, 1996 ; Iljima and Matsumoto, 1982 ; Kim and Lee, 2000 ; Sturesson et al., 2000 ; Beaufort, et al., 2015 ; Tang et al., 2017 ; Wang et al.,2023 ; Virolle et al., 2021).

La berthiérine est une argile TO trioctaédrique de type serpentine avec comme formule chimique de base $Si_{1,5}Al_{0,5}(Al_{0,5}Fe_{2,5})O_5(OH)_4$. De fait, ce minéral présente des pics de diffraction au niveau des raies paires de la chlorite-Fe, induisant les ratios d'intensité observés. La berthiérine subit en réponse à des facteurs environnementaux, telles qu'une basse pression et une basse température, une rotation d'une couche tétraédrique autour de l'axe ce qui se lie à la couche octaédrique voisine : la structure TO devient alors TOT laissant une couche octaédrique seule, comme dans la structure de la chlorite, voir Figure 3.25 pour le schéma explicatif. Cette conversion n'est pas totale, et des feuillets de berthiérine peuvent subsister, ce qui peut conduire dans un premier temps à un interstratifié régulier chlorite/berthiérine (Beaufort et al 2015).

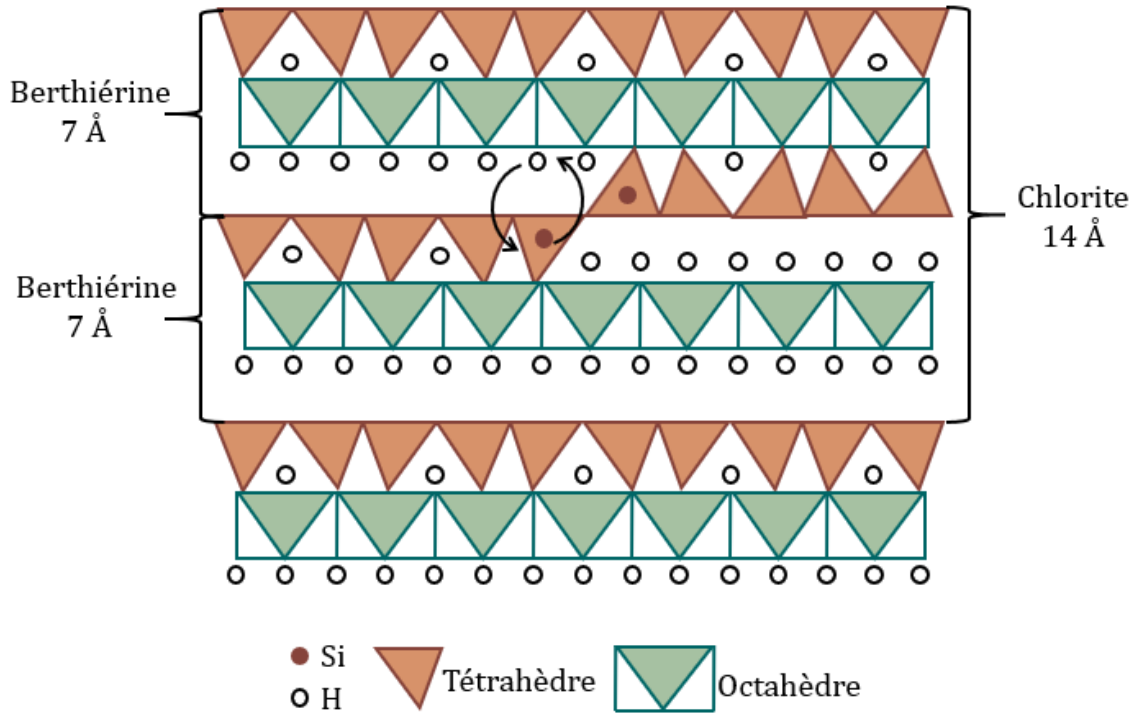


Figure 3.25 : Schéma structural de la transformation de la berthiérine en chlorite.
La rotation de la couche tétraédrique vers la couche octaédrique se fait par déplacement de l'atome Si et de l'H. Ce schéma est adapté de Beaufort et al., 2015 (reproduit de Xu et Veblen, 1996).

D'après Moore et Reynolds, 1997, l'interstratification de 10% et 25% de berthiérine induit un rapport d002/d001 de respectivement 4 et 11,1. Le rapport d002/d001 des échantillons de l'Abinky sont entre 4,5 et 6 ce qui placerait les chlorites étudiées dans un rapport de 11 à 14% de berthiérine, induisant un état avancé de la maturation des chlorites-Fe dans cette formation et cela peu importe l'échantillon.

Ainsi, les chlorites des formations du Tchirézrine II et de l'Abinky peuvent être décrites comme des chlorites-Fe diagenétiques. Néanmoins la chimie des chlorites dans le domaine diagenétique et hydrothermal montre généralement une distribution entre le pôle chamosite et le pôle clinochlore. Or, dans le cas présent, la chimie des chlorites-Fe semble indiquer une tendance s'étirant du pôle chamosite vers le pôle sudoïte, soit une tendance inhabituelle. Cela pourrait s'expliquer par la transformation de chlorite en tosudite (interstratifié), observée dans ces formations par des auteurs précédents dans le bassin de Tim Mersoï (Billon, 2014 ; Billon et Patrier, 2016 ; Elmola, 2020) qui est considérée comme une phase d'altération tardive : il s'agit donc là d'un phénomène régional.

L'analyse du paramètre b de la maille cristalline révèle la présence de deux populations de chlorite : l'une proche du pôle Fe et l'autre présentant un mélange Fe/Mg. Toutefois, il n'est pas possible de déterminer si ces deux populations sont spatialement réparties ou confondues ; néanmoins, ces deux populations appartiennent au polytype Ib(90°).

II.3. Les oxydes de fer

L'hématite (Fe_2O_3) est l'oxyde de fer observé dans les faciès de transition et le faciès rouge. Elle n'a pas été détectée (DRX, MEB) dans le faciès rosé, malgré la teinte rouge que prennent les analcimes sphériques, teinte attribuée à la présence d'inclusion d'oxyde de fer. L'hématite du faciès rouge se présente sous forme de plaquette < 1 µm en recouvrement des analcimes monocristallines et sphériques (Figure 3.26.A et B).

La goethite (FeO(OH)) est quant à elle retrouvée dans les faciès d'altération surtout dans le faciès kaki à kaki carié et dans une moindre mesure dans les faciès bleu où elle est associée aux analcimes leur donnant une teinte jaune. La goethite apparait sous forme de grains réguliers, minces et allongés avec une taille ~ 200 nm (Figures 3.26.C et D). Billon (2014) avait préalablement observé dans les grès du Tchirézrine II la présence d'hématite sous forme de flocon sur les chlorites-Fe et avait conclu à une déstabilisation des chlorites-Fe en montmorillonite d'une part et en hématite d'autre part. Dans l'Abinky, la présence étude permet l'observation d'oxydes de fer de type goethite en flocons sur les chlorites (Figures 3.26.E et F). Les goethites ici apparaissent comme une phase tardive, se localisant en coating à la fois de l'analcime mais également des chlorites appuyant l'hypothèse de formations de ces oxydes à partir de la déstabilisation des chlorites.

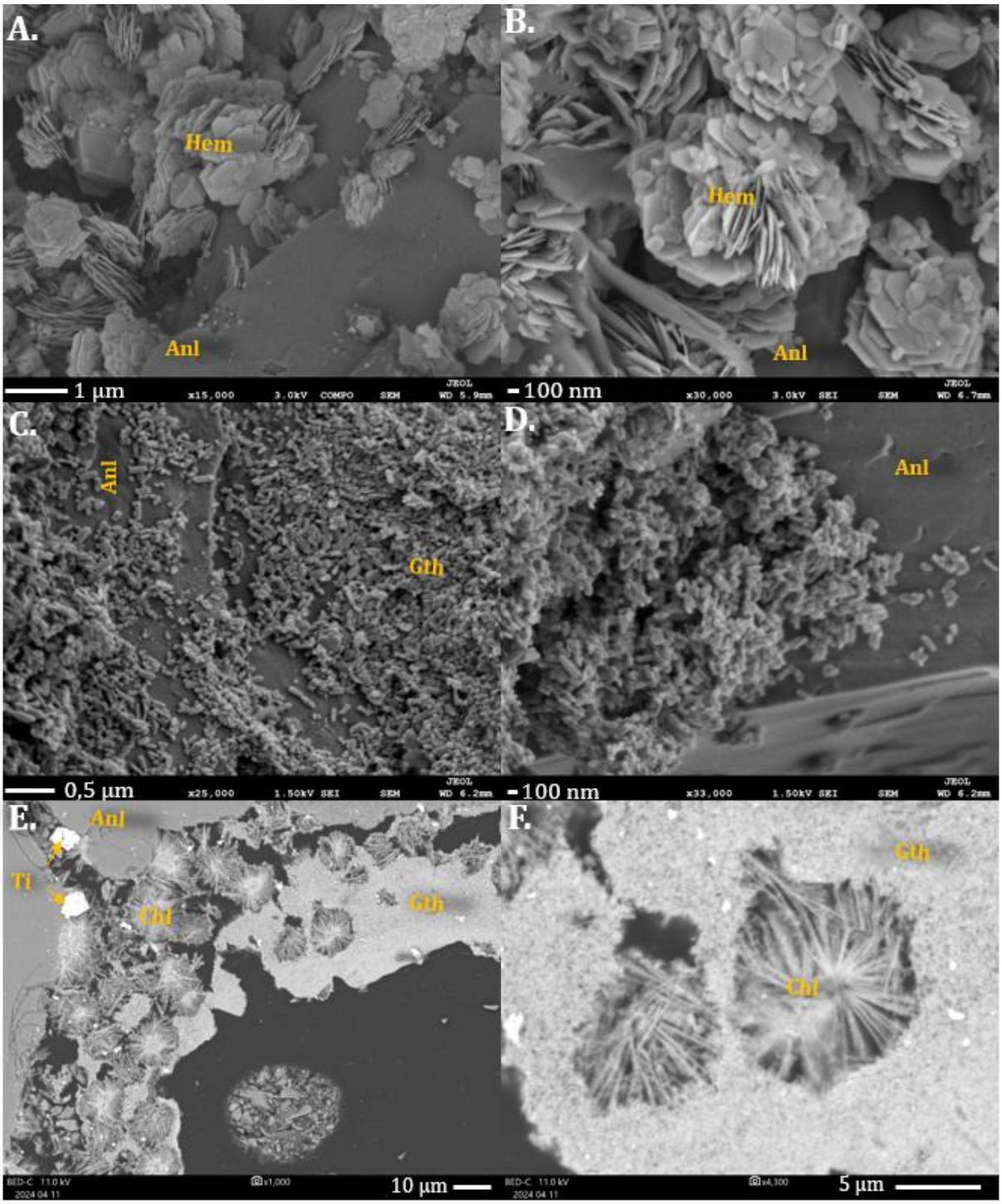


Figure 3.26 : Observations des oxydes de fer dans des analcimolites de l'Abinky.

***A-** et **B-** Observations (MEB-FEG) de plaquettes d'hématite dans une analcimolite du faciès rouge (X035).*

***C-** et **D-** Observations (MEB-FEG) de goethite dans une analcimolite du faciès kaki (X032).*

***E-** et **F-** Observations (MEB) de goethite apparaissant en coating de chlorite. Chl : chlorite, Hem : hématite, Ti : TiO_2, Anl : analcime, Gth : goethite.*

L'hématite est une phase observée systématiquement dans les faciès tendant vers le faciès rouge. Cette dernière se présente sous forme de plaquettes. Billon (2014) avait mis en évidence la transformation de chlorite-Fe en montmorillonite, tosudite, et hématite dans les formations gréseuses du Tchirézrine II. Dans le cas des analcimolites des faciès de transition, où la chlorite cohabite avec l'hématite, aucune phase gonflante n'est mise en évidence. De plus, l'hématite n'a jamais été observée en recouvrement des chlorites. Ainsi, le mécanisme de formation de l'hématite semble être différent de l'hématisation des chlorites du Tchirézrine II.

Néanmoins, et dans le cas de la goethite, la déstabilisation des chlorites semble être le mécanisme à l'origine de leur formation. En effet, dans les zones d'altération kaki, la présence de goethite en recouvrement des chlorites soutient que ces oxydes de fer tirent leurs origines des chlorites. Ces altérations résulteraient ainsi de la circulation de fluides plus oxydants que l'environnement de stabilité des chlorites (plutôt réducteur). Ce mécanisme fait écho à celui évoqué pour la déstabilisation de l'analcime dans les zones altérées (voir Section I.1.4) où avait été évoquée la circulation d'un fluide acide impactant notamment la stabilité de l'analcime qui se voyait appauvrie dans les zones les plus altérées, reprécipitant en éponte. Ainsi, le fluide d'altération des analcimolites semble être de nature oxydante et acide.

III. LA POROSITÉ

La porosité d'une roche peut être décrite comme un ensemble de volumes vides (pores) qu'il est possible de classifier en fonction de leurs tailles d'après la classification donnée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) avec :

- Les micropores : < 2 nm ;
- Les mésopores : entre 2 nm et 50 nm ;
- Les macropores : > 50 nm.

III.1. Généralité sur les cages et les canaux du type « ANA »

L'analcime est classée dans les zéolithes de type « ANA ». Ce type « ANA » se compose de tétraèdre (T) où chaque TO_4 (avec T = Si ou Al) partage un oxygène avec le tétraèdre adjacent (Figure 3.27.A). Les tétraèdres forment des chaînes en trois dimensions, ce qui donne une structure tétraédrique complexe (Figure 3.27.A, D et G). De plus, ces tétraèdres peuvent présenter une substitution isomorphique d'un Si par un Al (Figure 3.27.A) induisant un déficit de charge compensé par une charge positive. Plus il y a de substitution Al pour Si au sein d'une zéolithe et plus le déficit de charge augmente. À l'intérieur de ce réseau tétraédrique, des cages sont présentes (Figure 3.27.C et E) et c'est dans ces dernières que le cation compensateur de charge est localisé. De plus, des molécules d'H_2O peuvent entrer dans ces structures induisant une sphère d'hydratation partielle autour des cations compensateurs de charge où le dipôle négatif d'H_2O est orienté vers la partie positive exposée du cation (Figure 3.27.B et C). En ce sens, des zéolithes compensées par des cations divalents (wairakite avec Ca^{2+}) présentent de fait des sphères d'hydratation plus importantes, soit plus d'H_2O, puisque le Ca^{2+} induit plus de place dans les canaux pour H_2O que deux Na^{+}. Dans le cas de l'analcime, tous les sites Na dans les vides structuraux sont occupés : le Na dans la structure de l'analcime est coordonné à six atomes, dont quatre proviennent des atomes d'oxygène du réseau cristallin (liés aux atomes de Si et Al), et les deux autres proviennent de molécules d'eau (H_2O) (Armbruster et Gunter, 2001). Les ouvertures des cages (Figure 3.27.E et H) sont formées par des anneaux à huit membres fortement déformés (ouverture 1,6 x 4,2 Å), et sont reliées les unes aux autres par des canaux orientés dans six directions (flèches jaunes dans la Figure 3.27.F et I).

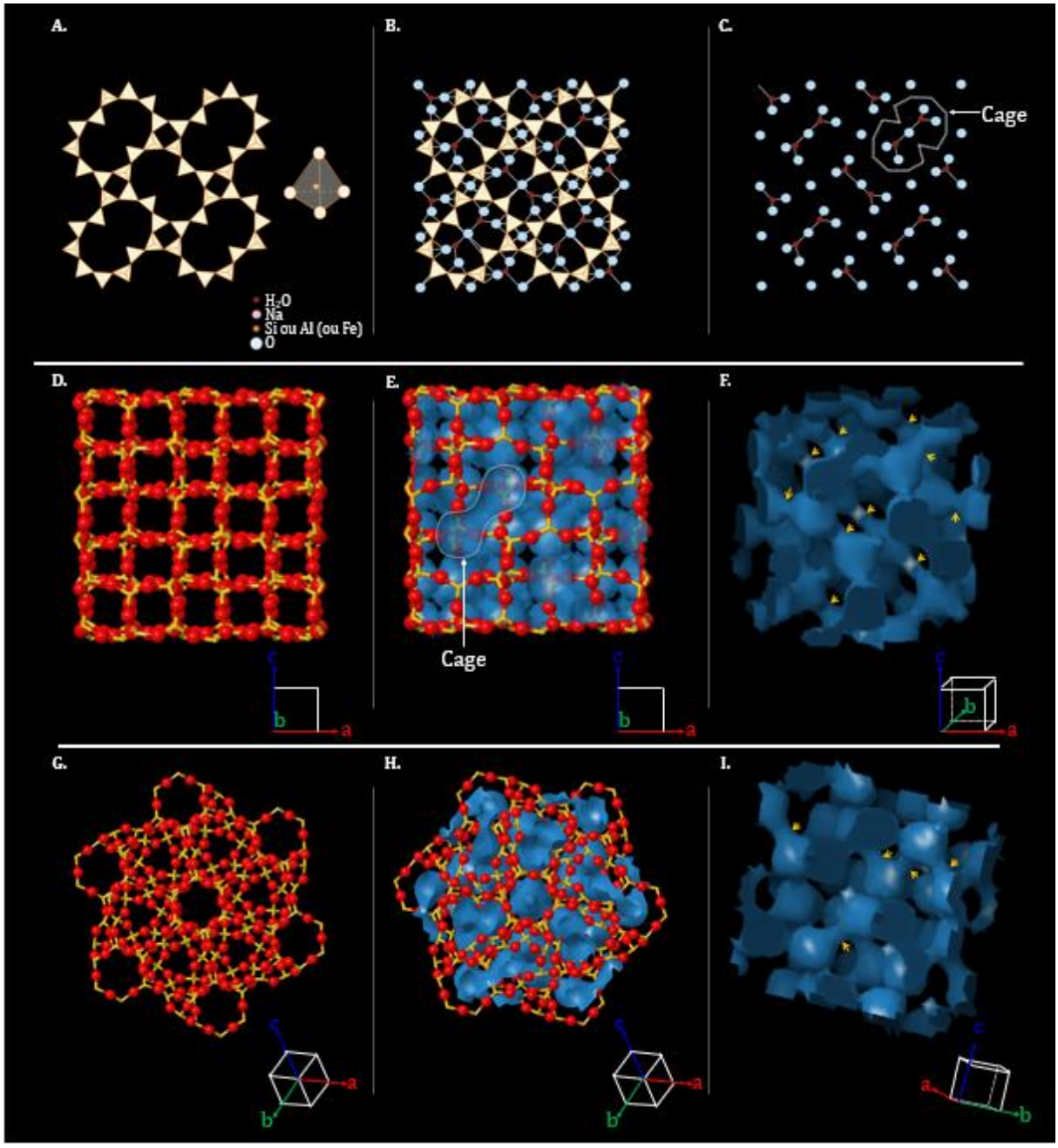


Figure 3.27 : Représentation 2D et 3D d'une zéolithe type « ANA ».

A*- Représente des tétraèdres (= réseaux cristallins) d'une zéolithe de type « ANA ».*

B*- Le réseau cristallin induisant un déficit de charge est compensé par du Na (cas de l'analcime).*

C- *Représentation de la localisation des charges compensatrices dans les cages de l'analcime.*

D- *et* ***G-*** *Représentation 3D des silicium et aluminium (jaune) et oxygène (rouge).*

E- *et* ***H-*** *Représentation des cages et canaux et* ***F-*** *et* ***I-*** *uniquement lorsque les cages et canaux (pointés par des flèches jaunes) sont isolés.*

Les représentations 3D proviennent de la base de données des structures zéolitiques (DZS, 2024).

Dans certains cas, les canaux et cages de zéolithes présentent un intérêt tout particulier compte tenu de leurs utilisations dans le domaine industriel (alimentation animale en agriculture (Pond

et al., 1984 ; Defang and Nikishov, 2009), dans les sols pour favoriser le développement des plantes (Pond et al., 1984 ; Ming and Allen, 2001 ; Ming and Boettinger, 2001), pour le traitement de l'eau et du sol (Mercer et Ames, 1978 ; Semmens, 1978 ; Kalló, 2001 ; Komarneni and Roy, 1981 ; Kalita and Chelishchev, 1995), dans la séparation ou l'enrichissement de gaz (Hayhurst, 1978 ; Kotsis et al., 1982), dans les matériaux de construction (Aiello et al., 1995 ; Colella et al., 2001) ou encore dans les traitements biologiques (Tsitsishvili et al., 2020)). Ainsi, la présence de ces cages et de canaux au sein d'une structure cristalline induit une augmentation de la Surface Spécifique (SS) du minéral. Cependant, cette dernière présente un intérêt que si elle est accessible à l'espèce étudiée.

III.2. La porosité totale par faciès

La Figure 3.28 reporte les différences de porosité à l'eau mesurée en fonction du faciès étudié. La présente étude s'étant concentrée principalement sur les faciès des roches riches en analcimes, peu de données ont été acquises sur les différents faciès gréseux du Tchirézrine II. Toutefois, d'autres travaux (Dufréchou et al., 2023) s'intéressant spécifiquement aux différents faciès du Tchirézrine II ont été incorporés dans la Figure 3.28.

L'étude de l'ouverture de porosité en fonction de l'altération n'a pu se faire qu'au travers de l'altération bleue, les analcimolites du faciès kaki étant trop peu cohésives pour permettre ce type de sous-échantillonnage. De la même façon, il n'a pas été possible de faire un sous-échantillonnage pour les intraclastes d'analcimes des microconglomérats du Tchirézrine II puisque ces derniers étaient trop friables.

La Figure 3.28 présente les porosités mesurées en fonction des différents faciès. Le faciès le moins poreux est le niveau analcimolitique du Tchirézrine II. La porosité des analcimolites saines de l'Abinky étudiées ne se distinguent pas franchement de la porosité des faciès gréseux du Tchirézrine II. Les analcimolites du faciès rouge présentent une porosité moyenne statistiquement plus faible (17%) que celle du faciès rosé (20%). Enfin, l'analcimolite du faciès bleu (altéré) présente la plus haute de toutes les porosités moyennes avec une augmentation ~6% par rapport à celle du faciès rosé sain. Pour les faciès gréseux, la porosité augmente en fonction de la granulométrie du faciès GF au faciès GM. Néanmoins, la tendance inverse est observée des faciès GM-GG au faciès MC.

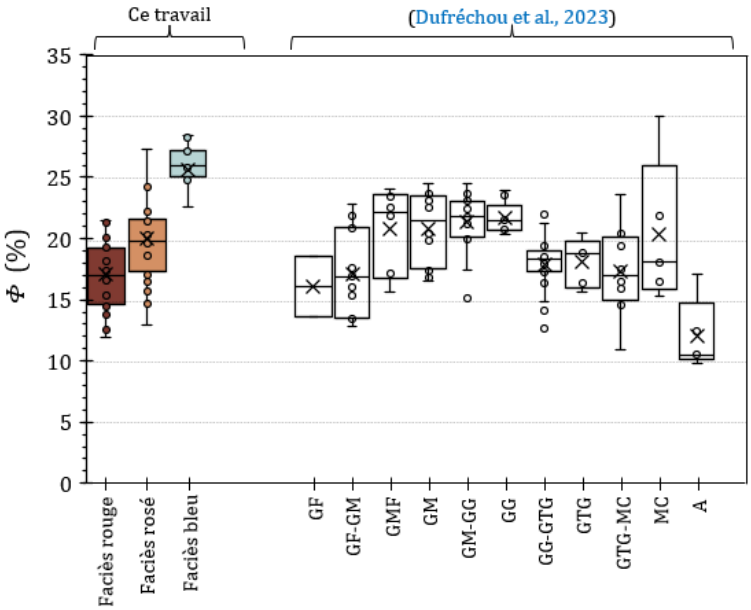


Figure 3.28 : Porosité à l'eau des différents faciès de l'Abinky et du Tchirézrine II.
Les porosités des analcimolite de faciès rouge, rosé et bleu ont été obtenues dans cette étude. Les autres mesures, réalisées sur les faciès du Tchirézrine II, proviennent du rapport interne Dufréchou et al., 2023.
GF : grés fins, GM : grès moyen, GMF : grés moyens fins, GG : grés grossier, GTG : grès très grossier, MC : microconglomérat et A : niveau analcimolitique.

Concernant la perméabilité dans les faciès gréseux du Tchirézrine II, les auteurs Dufréchou et al. (2023) ont démontré que plus le faciès est grossier, plus la perméabilité augmente. Cependant, ils constatent également que la relation entre la porosité et la perméabilité n'est pas vraiment linéaire. Ils précisent que cette relation ne s'applique que pour les faciès les plus fins (de GF à GM). Pour les faciès plus grossiers (GM à GTG-MC), la relation entre porosité et perméabilité n'est pas linéaire avec une porosité qui diminue au fur et à mesure que le faciès devient grossier.

III.3. La microporosité : les cages de l'analcime

III.3.1. ATD-ATG

Les cages d'analcime présentent en plus du sodium, une molécule d'eau pour chaque substitution isomorphique, soit nAl = nNa = nH_2O. Les propriétés de déshydratation des analcimes ont été étudiées sur une analcimolite du faciès rosé par une Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et par une Analyse Thermique Différentielle (ADT). Les résultats sont présentés dans la Figure 3.29.

La première perte de masse, se produisant à une température ≤ 100° C, est due à la déshydratation de l'eau faiblement liée (non-structurale) (Slaby, 1999). Les autres déshydratations (> 100° C) sont quant à elles associées à la déshydratation des eaux des cages et ces eaux structurales ont déjà été étudiées. Frank-Kamenetskaya et al. (1997) ont montré qu'il existait deux principaux types d'eau structurale dans l'analcime, et Giampaolo et Lombardi (1994) présentent des différences d'énergies de liaison de ces deux types d'eau au sein des analcimes cristallisées dans différents environnements génétiques. Slaby (1999) a nommé ces deux eaux « H_2O(I) » et « H_2O(II) ». Il précise que la localisation de H_2O(II) dans la structure est mieux définie que H_2O(I). De plus, l'H_2O(II) est l'indicateur le plus sensible de la température de formation. Ainsi, l'auteur indique que les analcimes de basse température présentent une quantité similaire d'H_2O(II) et d'H_2O(I) tandis que celles formées à haute température présentent une quantité limitée d'H_2O(II). Ces deux types d'eau sont observables lors de la déshydratation sur les spectres IR. La méthode DTG/TG n'étant pas assez sensible pour détecter ces deux types d'eau (Frank-Kamenetskaya et al., 1997), il ne sera pas possible de discuter sur les quantités d'H_2O(II) et d'H_2O(I).

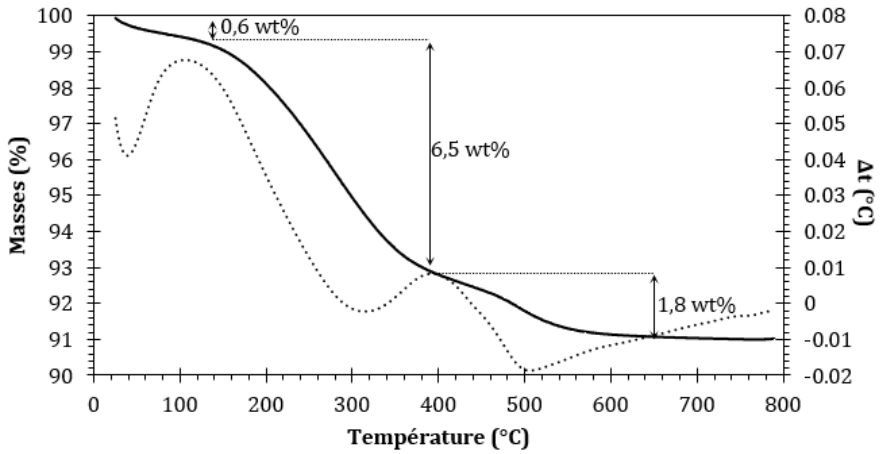


Figure 3.29 : Thermogrammes (ATD et ATG) d'une analcimolite du faciès rosé (W009-X2).

De manière générale, les auteurs considèrent les analcimes totalement déshydratées pour des températures < 500° C (Slaby, 1999 ; Frank-Kamenetskaya et al., 1997 ; Giampaolo et Lombardi, 1994) avec la déshydratation entre 200 et 300 °C correspondant à la perte de l'eau des cages.

Dans le cas présent, l'échantillon d'analcimolite provient du faciès rosé (W009_X2 ; voir Annexe 2) présentant des chlorites. La perte de masse à ~600° C est attribuée à la déshydroxylation de ces dernières. De plus, la perte d'eau < 100° C est associée à l'eau résiduelle

présente dans l'échantillon, ce dernier n'ayant été déshydraté qu'à 60° C pour la mesure. En corrigeant la masse de cette perte d'eau (= 0,62 wt% sur la Figure 3.29), la perte d'eau (entre 200 et 300° C) associée à la perte d'eau des cages est ~ 6,7 wt%.

III.3.2. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de gaz ont été réalisés sur la poudre d'une analcimolite de l'Abinky du faciès rosé (W009_X2 voir Annexe 2). Communément, il est admis une classification de la forme des isothermes traduisant les interactions entre un solide et la sonde. D'après la classification des différentes isothermes (IUPAC, 1985), ces dernières (présentées Figure 3.30.B et Figure 3.30.A pour l'Argon et l'eau) s'apparentent fortement à un isotherme de Type II, considéré comme typique des milieux macroporeux. Néanmoins, uniquement à partir de la forme d'isotherme macroporeux, il est difficile de conclure sur la présence et l'accessibilité de potentiels micropores, comme ceux présents dans l'analcime (voir Chapitre III Section III.1). De fait, ces isothermes seront traités selon les méthodes de BET et t-plot.

III.3.2.a. Adsorption de l'argon à 87° K

L'isotherme d'adsorption de l'Argon à 87° K, présenté dans la Figure 3.30.A est traité dans un premier temps selon la méthode de BET et les résultats sont présentés dans la Figure 3.30.B.

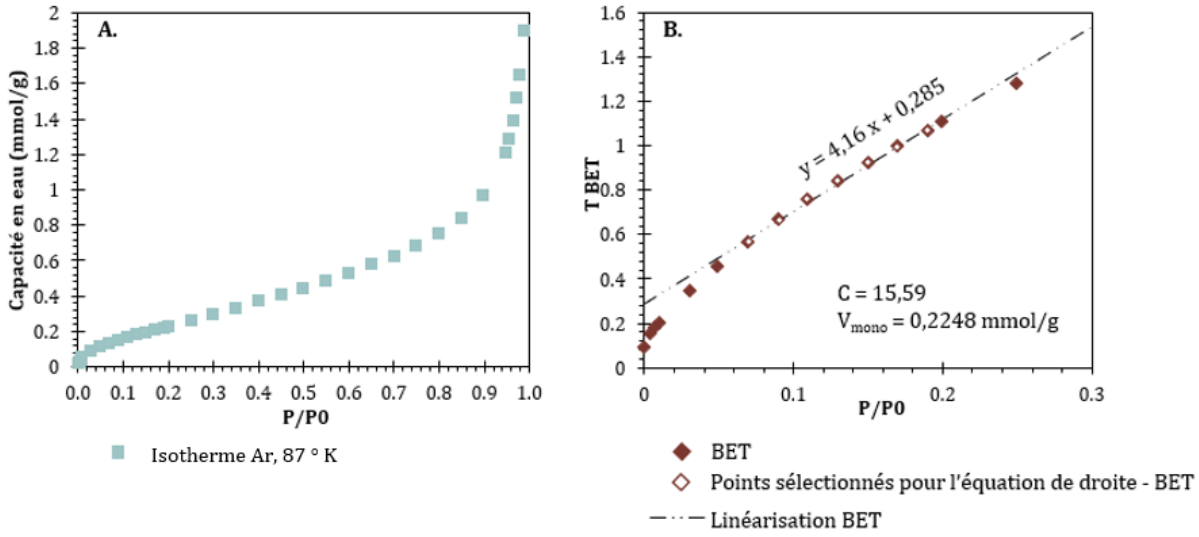


Figure 3.30 : Adsorption de l'argon sur une analcimolite du faciès rosé (W009_X2).
A- *Isotherme d'adsorption de l'Argon à 87° K.*
B- *La linéarisation est obtenue pour la région P/P_0 = 0,0702 ; 0,1899.*

La linéarisation est obtenue pour la région P/P0 = 0,0702 – 01899, permettant l'obtention (i) de l'équation de droite de type $y = ax + b$ pour cette région avec (ii) les paramètres « **C** » et « $\mathbf{V_{mono}}$ » (le détail des équations est présenté dans la Section II.5.4.a du Chapitre II (Matériel et méthodes) Équation 2.14), qui sont nécessaires pour le calcul de la surface spécifique (« **SS** ») mesurée à l'Argon (SS_{Ar}), voir Équation 2.15. Le calcul nécessite également de connaitre l'encombrement de la molécule sonde (σ). La littérature renseignant sur l'encombrement de la molécule d'argon (σ_{Ar}) propose plusieurs valeurs : Branton et al. (1994) qui ont travaillé sur l'adsorption de l'Argon à 77° K, propose une valeur de 0,138 nm^2 mais considère également une bonne interprétation du milieu poreux pour 0,167 nm^2. Kruk et Jaroniec (1999), qui ont travaillé à 87° K, prennent la valeur de 0,138 nm^2, basée sur les travaux de Gregg et Sing (1999), qui ont travaillé sur l'Argon à 77° K, tandis que Matejova et al. (2008) prennent la valeur de 0,142 nm^2 que ce soit à 77° K ou 87° K. Carruthers et al., 1970 et Payne et al., 1972 optent quant à eux pour une valeur de 0,18 nm^2, ces derniers justifiant leurs choix par le fait qu'avec un σ_{Ar} à 0,18 nm^2, la valeur de la surface spécifique est similaire à celle du nitrogène. Le Tableau 3.3 propose une synthèse des valeurs de surfaces spécifiques obtenues en fonction des valeurs de la littérature à partir de l'Équation 2.15.

Tableau 3.3 : Effet du σ_{Ar} sur les surfaces spécifiques (SS_{Ar}) obtenue par méthode BET à partir de l'isotherme de l'argon à 87° K de l'échantillon W009_X2.

σ_{Ar}	13,8 nm^2	0,142 nm^2	0,167 nm^2	0,18 nm^2
Références	Kruk et Jaroniec (1999) Gregg et Sing (1999) Branton et al., 1994	Matejova et al. (2008)	Branton et al., 1994	Carruthers et al., 1970
SS_{Ar}	18,68 m^2/g	19,22 m^2/g	22,61 m^2/g	24,37 m^2/g

Le choix est fait de moyenner ces valeurs afin de prendre une SS_{Ar} de 21,22 m^2/g. Kubu et Prech (2015) notent que la taille des canaux de l'analcime (0,42 × 0,16 nm) est trop petite pour les molécules d'argon (0,384 nm). Ce constat est soutenu par Lowell et al. (2010) et Thommes et al. (2015) qui considèrent que la limite de détection de la taille de pore de l'argon est de 0,45 nm (lié à son encombrement moléculaire et à sa limitation diffusionnelle). Ainsi, la SS_{Ar} sera considérée comme la surface spécifique hors micropore ($SS_{Ar} = SS_{Øμ}$).

III.3.2.b. Adsorption de l'H_2O, 298° K

Les isothermes d'adsorption de l'eau à 298° K, présentés dans la Figure 3.31.A, sont également traités selon les méthodes BET et t-plot présentées respectivement dans la Figure 3.31.B et Figure 3.31.C.

Le traitement BET des données d'adsorption d'eau présente une section linéaire entre P/P_0 = 0,0929 - 0,2311 (Figure 3.31.B). L'équation qui en découle (de type $y = ax + b$), voir Équation 2.14) permet l'obtention des paramètres C (s.u.) et V_{mono} (à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine) égale à respectivement 16,86 (s.u.) et 0,1418 cm^3/g. Comme pour l'argon, différentes valeurs d'encombrement de la molécule d'eau (σ_{H2O}) sont retrouvées dans la littérature (notamment 0,106 nm^2 et 0,148 nm^2) et en utilisant ces deux valeurs, la valeur de surface spécifique obtenue à l'eau (SS_{H2O}) serait comprise entre 9,06 et 12,65 m^2/g.

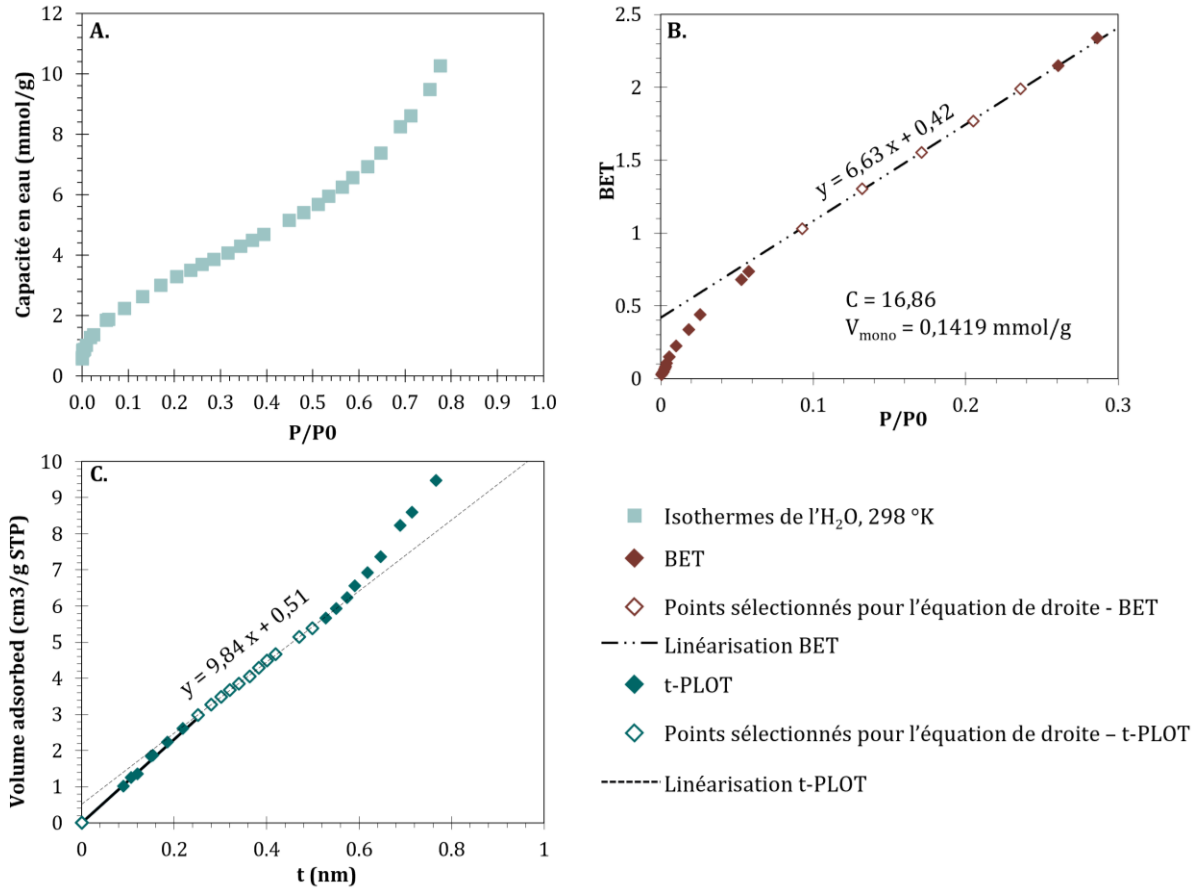


Figure 3.31 : Adsorption de l'eau sur une analcimolite du faciès rosé (W009_X2).
A- *Isotherme d'adsorption de l'eau à 298° C.*
B- *La linéarisation est obtenue pour la région P/P_0 = 0,0929 ; 0,2311.*
C- *La linéarisation est obtenue pour la région P/P_0 =0,252 ; 0,499 (correspondant à une gamme de 1 ou 2 couches d'eau à la surface).*

Dans le cas d'une BET réalisée à l'eau, les micropores sont accessibles et pourtant la valeur de SS est nettement inférieure à celle mesurée par BET à l'argon (qui ne comprend pas les micropores et qui est estimé à ~ 21 m^2/g). Cela peut s'expliquer du fait des approximations que comprend la méthode BET ; ces derniers sont corrects dans le cas de l'adsorption d'Ar, mais s'éloignent de la réalité concernant l'adsorption d'eau. En effet, la BET (i) ne considère pas d'adsorption préférentielle à la surface du matériau (ii), ne considère pas d'interaction entre les molécules adsorbées entre elles, et (iii) ne considère pas les micropores. Ces approximations ne sont pas des plus valables dans le cas d'adsorption d'H_2O dans les cages d'analcime.

Ainsi, si la SS_{H2O} obtenue par BET n'apporte aucune information réaliste sur la SS de l'analcimolite, elle permet néanmoins de connaitre le paramètre C (Figure 3.31.B) nécessaire pour la méthode t-plot H_2O.

Hagymassy et Brunauer (1970) proposent des isothermes de références pour des C = 5,2 (s.u.), C = 10/14,5 (s.u.), C = 23 (s.u.) et C = 50 – 200 (s.u.). Dans le cas de l'analcimolite du faciès rosé, « C » (voir Équation 2.14) est égal à 16,86 (s.u.) (voir Figure 3.31.B) ce qui fait qu'elle se rapproche plus de l'isotherme modèle entre 10 et 14,5 (s.u.). Dans le cas du t-plot de l'eau, la gamme de linéarisation se situe entre P/P_0 = 0,252 - 0,499 (Figure 3.31.C) avec une équation de droite dont l'ordonnée à l'origine égale à 0,023 cm^3/g (c.-à-d. 0,51 cm^3(STP)/g sur la Figure 3.31.C). En interpolant cette valeur sur les valeurs de l'isotherme de référence d'Hagymassy et Brunauer (1970) pour C = 10-14,5 (s.u.), cela correspond à une taille de pore de ~21 Å.

La surface spécifique mesurée par adsorption d'Ar (SS_{Ar}) est égale à la surface spécifique hors micropores ($SS_{\emptyset\mu}$), soit 21 m^2/g. Ainsi, il est possible d'ajuster la valeur de σ_{H2O} afin d'obtenir une $SS_{\emptyset\mu}$ mesurée par adsorption d'H_2O, traitée par la méthode t-plot, égale à la SS_{Ar}. Ainsi, une valeur de ρ_{H2O} de 0,37 permet l'obtention d'une $SS_{\emptyset\mu}$ ~21 m^2/g mais également une surface de micropores 4 m^2/g. Cette valeur est obtenue dans des conditions expérimentales classiquement utilisées pour les matériaux zéolitiques. Néanmoins, l'analcime présente des canaux et cages plus petits que ce qui est communément rencontré dans les autres zéolites (utilisées pour la catalyse par exemple). Ainsi, avec une diffusion cristalline mesurée à 10^{-17} m^2/s pour HTO en phase liquide (Dyer et Molyneux, 1968), il est peu probable que les conditions expérimentales pour l'acquisition des isothermes d'adsorption de gaz soient adéquates. Néanmoins, cela met en évidence une certaine accessibilité de ces cages à l'eau.

III.3.3. La porosité par intrusion de mercure (MIP)

III.3.3.a. Porosité totale au mercure vs eau

La Figure 3.32.A compare les résultats obtenus au MIP pour plusieurs faciès d'analcimolites (les faciès rosé, de transition et rouge). La Figure 3.32.A permet de mettre en évidence la porosité cumulée en fonction du rayon des goulots intrudés au mercure. Ainsi, en considérant une limite de la méthode à un rayon de 0,3 nm (Leon, 1998), il est possible d'obtenir la porosité totale sondée par le mercure. Pour les deux échantillons du faciès rosé, les porosités sont de respectivement 18,3%, 16,1%, de 12,3% pour le faciès de transition et de 11,3% pour le faciès rouge. Les porosités moyennes mesurées à l'eau pour ces mêmes échantillons sont de 21,1%, 18,3%, 15,4% et 13,2% (également reportées sur la Figure 3.32.A).

La diminution de la porosité est liée au faciès de l'échantillon qui lui-même est fonction de la profondeur. Ainsi, les porosités les plus hautes sont présentes pour les échantillons du faciès rosé, proche du toit de l'Abinky, tandis que la porosité la plus basse appartient au faciès rouge, présent dans l'Abinky profond. Enfin, il existe une différence non négligeable entre les porosités mesurées à l'eau et au MIP. En effet, ces dernières sont systématiquement plus basses de 2-3% (moyenne à ~ 2,5%).

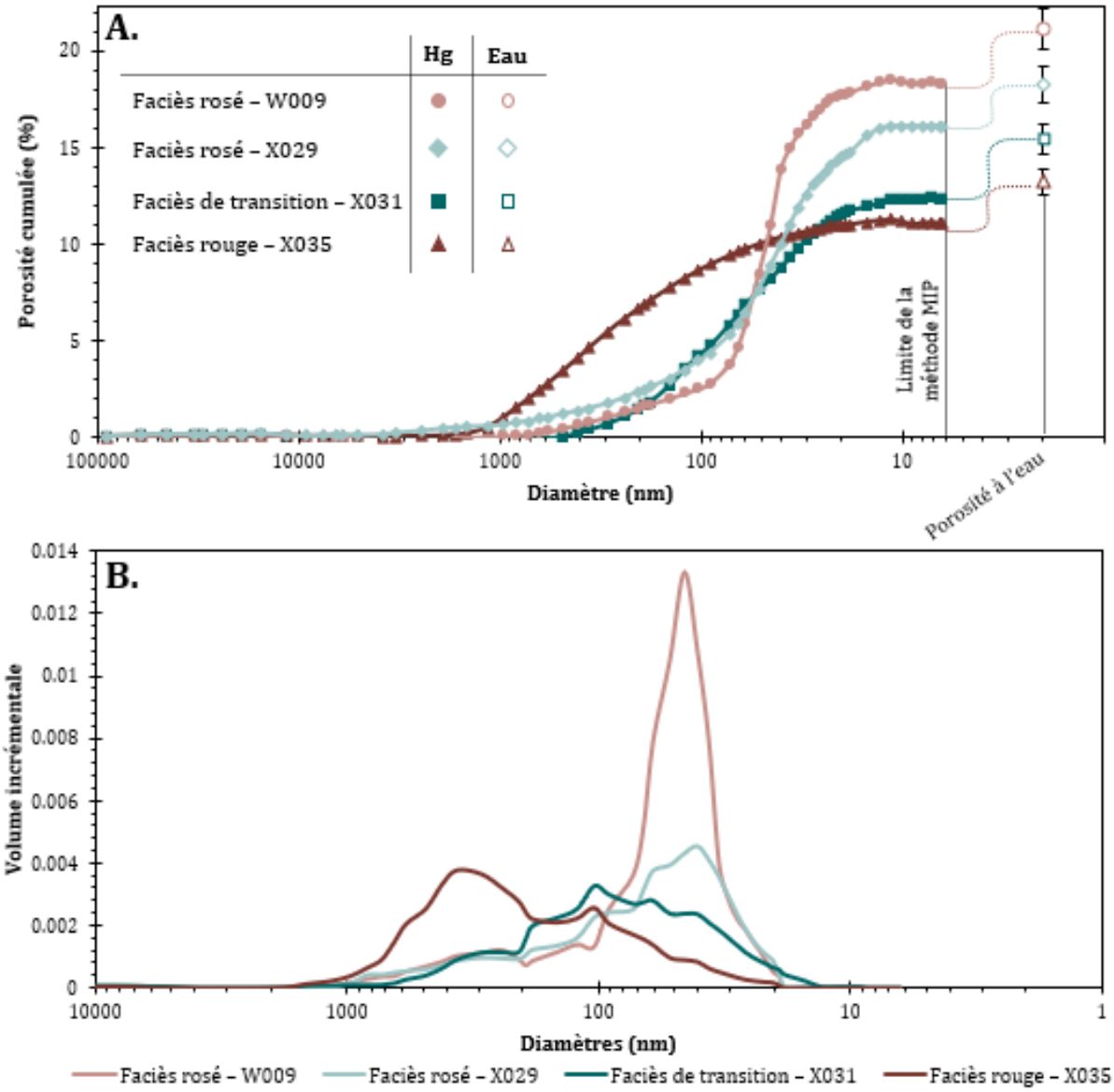


Figure 3.32 : Porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) sur des analcimolites du faciès rosé, de transition et rouge.

A- *Les résultats sont présentés en porosité cumulée en fonction du diamètre des pores intrudés. Les porosités obtenues à l'eau sont également reportées à droite de la figure.*

B- *Les résultats sont présentés en porosité incrémentale en fonction du diamètre des pores.*

III.3.3.b. La taille des goulots

La Figure 3.32.B permet de mettre en évidence le volume incrémental en fonction du diamètre des pores intrudés par le mercure.

Sur l'ensemble des faciès étudiés, deux populations de goulot peuvent être observées. La première population se situe dans la région 30 à 100 nm et est très présente pour les faciès rosés

et décroît pour le faciès de transition pour être presque absente du faciès rouge. La seconde population concerne la région 180 à 1000 nm et est plus présente pour le faciès rouge.

III.3.4. Discussion sur la microporosité dans les analcimolites

Les résultats de l'ATG-ATD ont permis de mettre en évidence qu'il était possible pour des températures > 200° C, de déshydrater les analcimes des analcimolites. Ces résultats sont en accord avec la littérature : Frank-Kamenetskaya et al., 1997 ; Giampaolo et Lombardi, 1994 ; Slaby, 1999 mettent également en évidence le fait que ces cages sont connectées avec l'extérieur des cristaux d'analcimes. Toutefois, cela ne permet pas de conclure sur la possibilité d'accéder à ces cages pour des températures ~25° C (température de l'ensemble des expériences d'échanges d'ions (Chapitre IV) et de diffusions (Chapitre V)). De plus, les méthodes d'adsorption de gaz ne permettent pas non plus de conclure clairement sur l'accessibilité de ces cages. Pour rappel, l'argon ne rentre pas dans ces dernières (Kubu et Prech, 2015 ; Lowell et al., 2010 ; Thommes et al., 2015) et le volume des micropores est obtenu à partir du t-plot de l'eau en se basant sur $SS_{Ar} = SS_{Øμ}$.

Cependant, la comparaison des porosités obtenues au MIP et à l'eau met en évidence que les valeurs obtenues à l'eau sont systématiquement au-dessus de celle obtenues au mercure. Cet écart de porosité entre les deux méthodes, estimé à 2,5%, pourrait être lié au fait qu'il existe des goulots inférieurs à la limite de détection de la méthode MIP, méthode ne permettant de ne mesurer que des goulots présentant un diamètre > 0,6 nm. L'extrapolation faite à partir du t-plot de l'isotherme d'adsorption de l'eau, basée sur l'isotherme modèle d'Hagymassy et Brunauer (1970) pour C = 10-14,5 indique que la taille des plus petits goulots correspondrait à ~2,1 nm. Même si cette valeur est à prendre avec considération de l'ensemble des approximations faites, elle va dans le sens qu'il existe une population de micropores accessibles à l'eau pour des températures ~ 25° C mais rien ne permet de confirmer que ces 2,5% soient uniquement due à la porosité des cages des analcimes. Néanmoins, ce pourcentage est proche de la valeur de volume de micropores obtenue sur des zéolithes de type ANA (voir Section II.1), égale à 2,03% d'après la Base de données des structures zéolitiques (DZS). Ainsi, pour le reste de ce manuscrit, seule la porosité mesurée à l'eau sera retenue pour interpréter les données de transports.

L'évolution de la porosité en fonction des faciès a pu être mise en évidence grâce à la méthode MIP. Les résultats montrent une diminution progressive de la porosité selon les faciès, lesquels sont eux-mêmes liés à la profondeur. Le faciès rosé, situé au toit de l'Abinky est plus poreux et se distingue du faciès rouge, plus profond et moins poreux. Par ailleurs, la taille des goulots varie

également en fonction du faciès et donc de la profondeur. Le faciès rosé présente une population notable de goulots de taille moyenne (~45 nm), tandis que, pour les échantillons sont profonds, tendant vers le faciès rouge, la taille des goulots augmente, atteignant environ 360 nm.

La principale distinction entre les deux faciès réside dans la présence de chlorite dans le faciès rosé. Ainsi, **plus un faciès contient de chlorite, plus la porosité totale augmente, bien que la taille des goulots des pores diminue.**

III.5. La distribution de la porosité dans l'Abinky

III.5.1. Porosité totale

La distribution des porosités a été obtenue grâce aux autoradiographies obtenues sur 5 échantillons :

- Le faciès rouge sain à analcimes sphériques cérébroïdales (X035) ;
- Le faciès rosé sain à analcimes à anneaux concentriques (W009b) ;
- Le faciès rosé à analcimes sphériques à cortex simple à altération bleue et à épontes beiges filamenteuses (X031) ;
- Le faciès rouge présentant des zones d'altération kaki et cariée (X032).

III.5.1.a. La porosité des analcimolites saines

Les distributions de porosité des faciès sains rouge et rosé sont présentées dans la Figure 3.33. Dans le cas de l'analcimolite du faciès rouge, l'échantillon enrésiné est présenté dans la Figure 3.33.A. Les cartes de distribution de porosité du faciès rouge et rose sont présentées dans la Figure 3.33.B et C respectivement. Sur ces cartes, il est possible dans un premier temps d'obtenir une porosité totale de la surface des échantillons. Dans le cas de l'échantillon du faciès rosé Figure 3.33.C, la mesure de la porosité totale est de 21% tandis que celle de l'échantillon du faciès rouge est de 19,6%. Dans le cas de l'échantillon du faciès rosé, aucune hétérogénéité particulière n'est observable ce qui n'est pas le cas du faciès rouge où il est possible d'observer :

- Deux regroupements/nœuds de nombreuses analcimes sphériques en amas (à droite) ;
- Une fracture cimentée (à gauche) ;
- L'analcimolite « normale » composée du mélange d'analcimes monocristallines/hématites et d'analcimes sphériques cérébroïdales.

De fait, en isolant uniquement l'analcimolite du facies rouge dite « normale », sans tenir compte des hétérogénéités, la porosité est estimée à 12%. Les mesures de porosité totales obtenues à l'eau avaient montré des porosités totales de ~13% pour le faciès rouge et de 21% pour le faciès rosé. Ainsi, ces mesures sont cohérentes avec les précédentes.

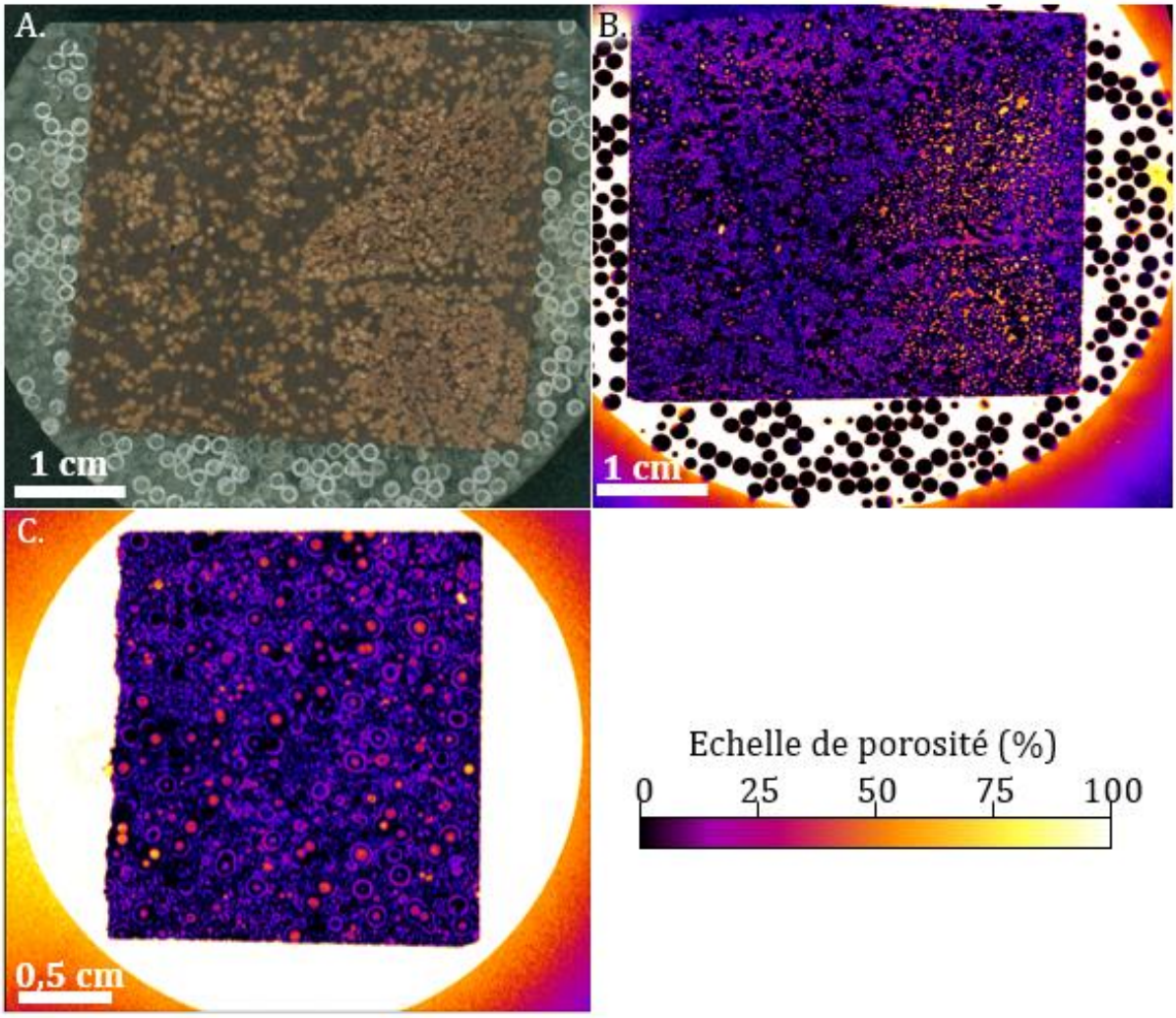


Figure 3.33 : Carte de porosité des analcimolites saines
A- *Analcimolite du faciès rouge (X035) imprégné au ^{14}C-PMMA et* ***B-*** *sa carte de distribution de porosité associée.*
C- *Carte de distribution de porosité d'une analcimolite du faciès rosé (W009).*

III.5.1.b. Ouverture de porosité liée à l'altération

L'altération du faciès rouge est le faciès kaki et l'altération du faciès rosé est le faciès bleu (à épontes beiges filamenteuses). Ces deux faciès d'altération seront traités respectivement au travers des échantillons X032 et X031. Les échantillons du faciès bleu et du faciès kaki présentent

comme le faciès rouge, des hétérogénéités dont il faut tenir compte afin d'évaluer la distribution de la porosité.

Le faciès bleu présente en bas à droite le faciès sain et au-dessus, une zone d'épontes (plus claire) puis enfin, la zone d'altération bleue au-dessus, séparée de la zone d'éponte par une délimitation blanche (Figure 3.34.A). Ces zones sont moins visibles que celles présentées dans les Figures 3.6 et 3.7 à cause de la résine qui changent légèrement les couleurs. Enfin, au sein de ce faciès bleu, des nuances peuvent être observées, reflétant différents degrés d'altération. La mesure de la porosité de la zone du faciès bleu (hors épontes et hors zone saine) est de 28% ce qui est en accord avec la valeur estimée dans la Section IV.1 à 26%.

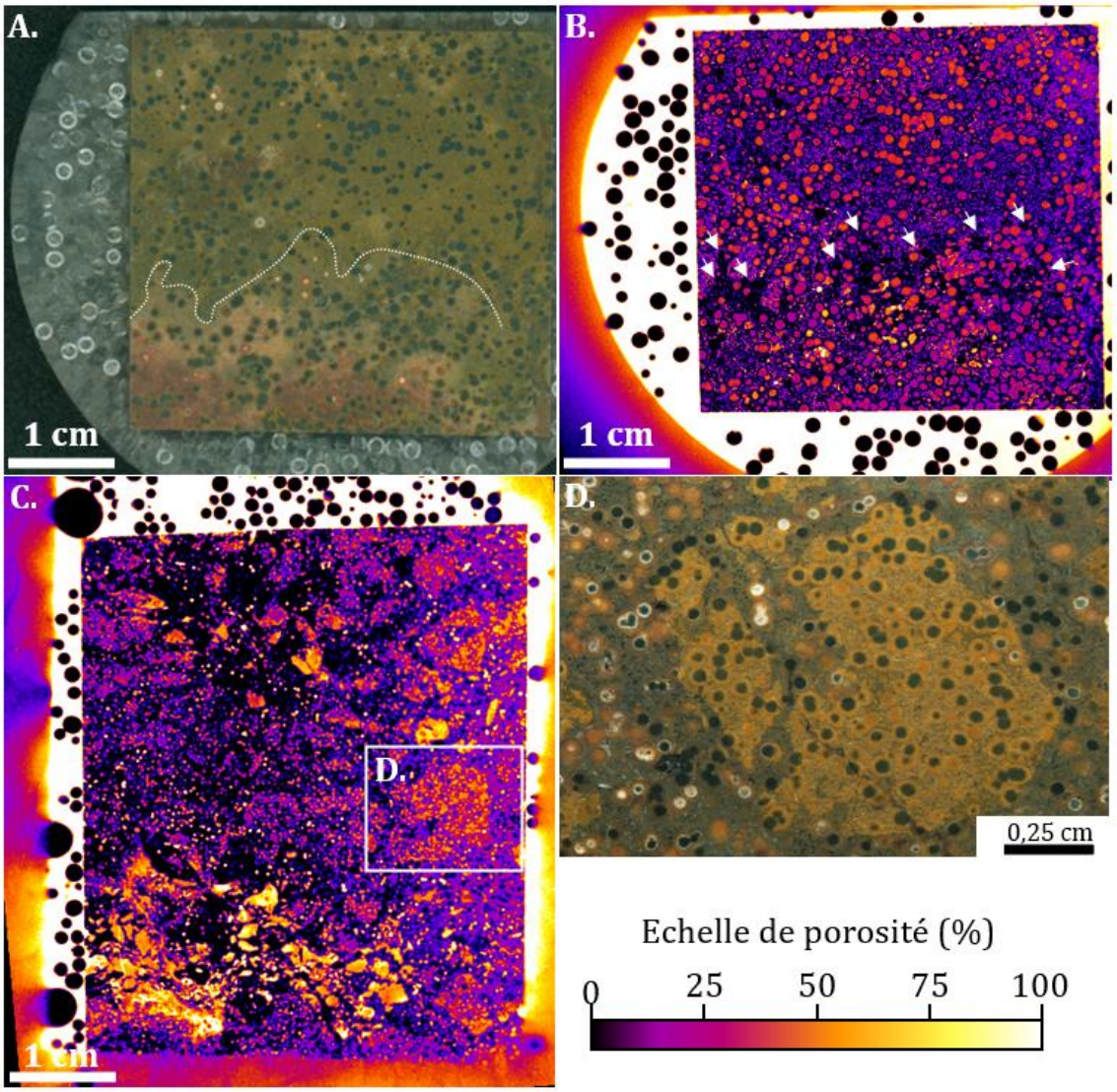


Figure 3.34 : Études des altérations des analcimolites au travers de l'ouverture de la porosité.
***A-** Observation de l'échantillon X031 enrésiné au ^{14}C-PMMA, facies bleu et a épontes beiges (en bas à gauche) avec **B-** sa carte de porosité où les flèches blanches pointent sur la zone d'éponte.*
***C-** Carte de porosités de l'échantillon X032, facies kaki carié avec **D-** une observation d'une zone kaki en loupe binoculaire.*

Le faciès rouge présente des zones saines, des zones du faciès kaki (encadré blanc Figure 3.34.B et C), et des zones totalement cariées (en bas à gauche Figure 3.34.B). L'échantillon est très hétérogène et sa porosité totale est estimée à 23%. Sur cet échantillon, il est plus compliqué de conclure sur une valeur de porosité d'altération moyenne étant donné les nombreuses hétérogénéités, beaucoup plus marquées que pour le faciès bleu.

III.5.2. Porosité de la matrice

Dans le but d'étudier plus en détail l'impact de l'altération sur la porosité, un découpage par zones a été réalisé. Les analcimes sphériques seront exclues des mesures de porosité puisque leurs tailles, morphologies et cœurs sont trop différents d'un faciès à l'autre. Le but ici est d'étudier l'effet de l'altération de la matrice (terme désignant les zones entre les analcimes sphériques) sur la porosité de l'échantillon. L'une des constantes dans les analcimolites est la présence d'analcimes monocristallines dans ces matrices et ce, peu importe le faciès. Pour chaque cas d'étude, plusieurs zones sont analysées. Ainsi, la porosité moyenne de ces matrices cimentaires a été (i) faite sur des aires équivalentes pour chacun des cas étudiés et (ii) recalculés à partir de :

$$\phi_{ciment} = \frac{\sum aire_i \times \phi_i}{\sum aire_i} \qquad \text{Équation 3.2}$$

avec $aire_i$ (cm^2) et ϕ_i (%) l'aire et la porosité associée à chacune des mesures. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.35 et le Tableau 3.4 présente la synthèse des résultats.

Tableau 3.4 : Valeurs de porosité moyenne obtenue à l'eau, au mercure et en ^{14}C-PMMA.

Faciès rouge		**Faciès rosé**	
Porosité totale saine	○ Eau : 13% ○ Hg : 11% ○ ^{14}C-PMMA : 12%	Porosité totale saine	○ Eau : 21% ○ Hg : 18% ○ ^{14}C-PMMA : 21%
Porosité de la matrice saine	^{14}C-PMMA : 13%	Porosité de la matrice saine	^{14}C-PMMA : 9%
Porosité totale de l'échantillon altéré	○ Eau : -% ○ Hg : -% ○ ^{14}C-PMMA : 23%	Porosité totale de l'altération bleue	○ Eau : 26% ○ Hg : 30% ○ ^{14}C-PMMA : 28%
Porosité de la matrice de l'altération kaki	^{14}C-PMMA : 38%	Porosité de la matrice de l'altération bleue	^{14}C-PMMA : 26%
Porosité de la matrice de l'altération kaki cariée	^{14}C-PMMA : 50%	Porosité des épontes	^{14}C-PMMA : 4%

Les deux premières lignes du Tableau 3.4 permettent de mettre en évidence l'impact de la présence des sphérules sur les porosités. Pour le faciès rouge, l'exclusion des sphérules n'induit pas de changement sur la porosité (12% *vs.* 13%) tandis que pour le faciès rosé, l'exclusion des sphérules induit une nette diminution de la porosité (21% *vs.* 9%). De manière générale, les analcimes sphériques sont par définition composées d'analcimes où, comme vue dans la Section III.3, la microporosité est inaccessible dans les conditions testées, induisant que le cristal d'analcime présente une porosité de ~0%. Cependant, le cœur de ces analcimes sphériques (entre les anneaux internes ou au centre) présente un cœur très poreux de chlorite mélangée aux nano-analcimes, ce qui impacte significativement la porosité totale où plus les analcimes sphériques sont nombreuses et/ou grosses, plus la porosité augmente.

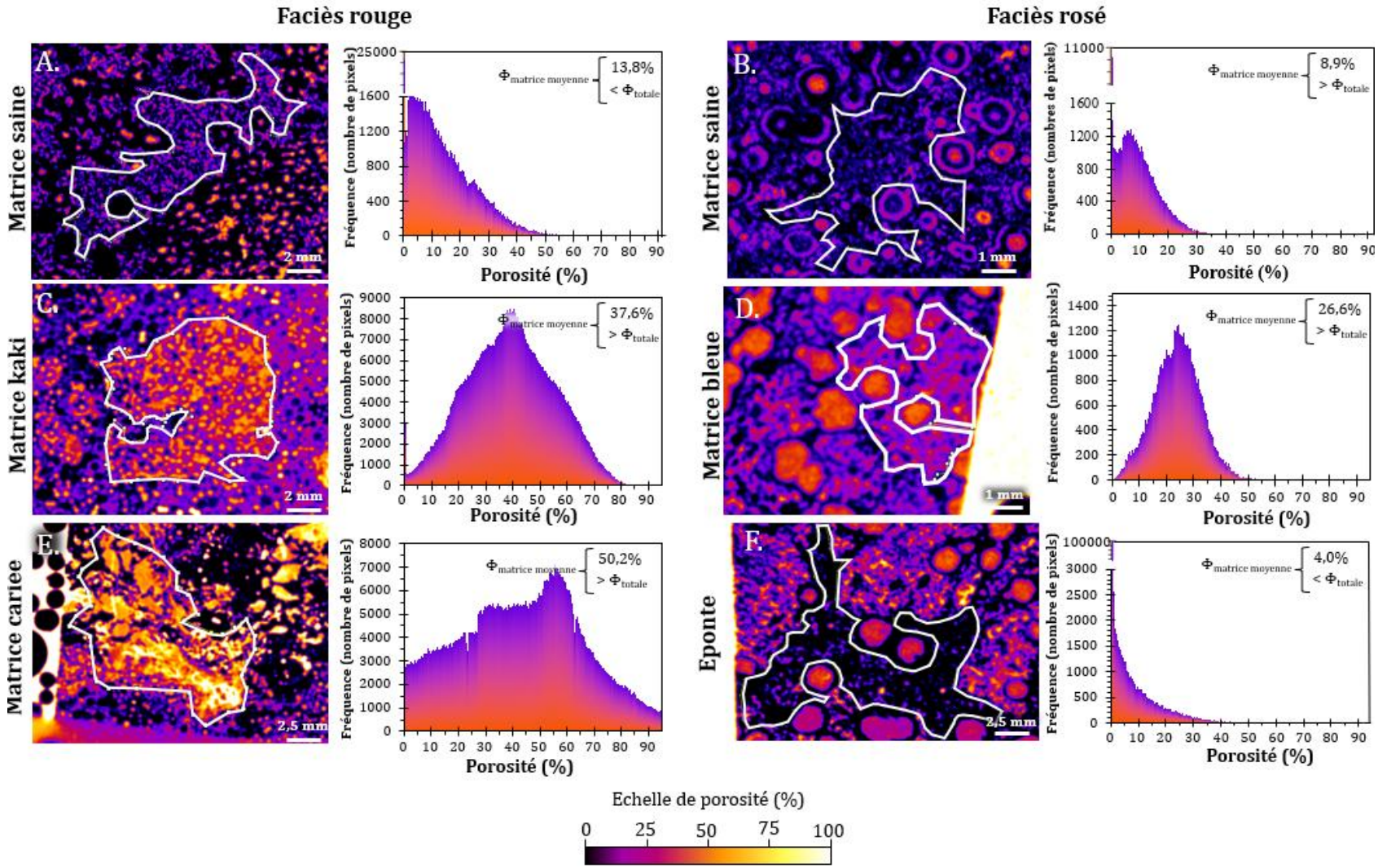


Figure 3.35 : Exemple d'étude des porosités des matrices (entres les analcimes sphériques).

A- *Facies rouge sain (X035),* ***B-****facies rose sain (W009b),* ***C-*** *facies kaki (X032),* ***D-*** *facies bleu dans une zone très altérée (X031)* ***D-*** *le facies kaki carié (X032) et* ***E-*** *Zone d'épontes beiges filamenteuses dans le faciès bleu (X031). Pour chaque carte de porosité sont reportés (i) la zone étudiée (contours blancs), (ii) l'histogramme des distributions des porosités ainsi que (iii) les porosités moyennes associées.*

La différence de porosité des matrices entre le faciès rosé et le faciès rouge sain est liée à la quantité de chlorites présentes dans le faciès rosé qui colmate les espaces entre les grains d'analcimes (monocristallines et sphériques) expliquant la diminution de porosité dans la matrice du faciès rosé. La présence de chlorites tapissant toutes les analcimes et colmatant les pores intergranulaires induit une diminution de la taille des pores avec des goulots ~20-25 nm contre des pores de l'ordre de la centaine de nanomètres (400 – 100 nm) dans le cas du faciès rouge.

Dans le cas des altérations kaki et kaki carié mais également bleu présentes respectivement en Figures 3.35.C, D et E, la porosité de matrice est nettement supérieure à la porosité totale de l'échantillon sain. Ainsi, plus un échantillon est altéré, plus sa porosité augmente induisant une perte des propriétés de confinement de cette dernière par formation de chemins privilégiés de circulation de fluides. Les résultats obtenus par analyses chimiques ont pu mettre en évidence que dans les zones altérées, une diminution de la quantité locale d'analcimes était observée et la raison évoquée était la possible circulation d'une solution présentant un pH légèrement plus acide que celui d'équilibre de l'analcime (pH < 9). Ainsi, la circulation d'un tel fluide induirait la dissolution de l'analcime impactant directement la porosité. De la même façon, les observations précédentes des épontes ont montré une augmentation de la quantité d'analcimes dans ces zones. L'analyse de la distribution de l'analcime dans cette zone-là (Figure 3.35.F) présente une nette diminution de la porosité, avec des cristaux d'analcime qui ne présentent jamais de porosité > 4%.

Il est ainsi possible de conclure que l'analcime est le minéral responsable de la faible porosité de la roche intacte : plus il y a d'analcimes moins la roche est poreuse.

III.5.3. Porosité des analcimes polycristallines

L'étude de la microporosité (Section III.3) a montré qu'un cristal d'analcime n'est pas poreux (avec une porosité < 1%), ne laissant pas rentrer la ^{14}C-PMM. Or, la majorité des anneaux des analcimes polycristallines sont poreux puisque les cœurs de ces dernières présentent une activité. Cela signifie que la ^{14}C-MMA peut pénétrer à l'intérieur des analcimes polycristallines, en franchissant à minima 1 anneau d'analcime. Cela induit de fait qu'il existe une porosité connectée au niveau des anneaux (intérieurs ou externes) permettant à la résine de rentrer.

Pour une simplification de la discussion qui s'en suit, les analcimes polycristallines seront discriminées en deux populations :

- *Les analcimes polycristallines poreuses*, qu'elles aient un cœur de chlorites-Fe ou creuses, dans une zone altérée ou saine, avec un seul anneau extérieur ou plusieurs anneaux intérieurs.
- *Les analcimes polycristallines non-poreuses* apparaissant totalement noires soit (i) parce que comme dans le cas du facies rouge, la majorité des analcimes polycristallines sont pleines (d'analcimes) et donc non poreuses, soit (ii) parce qu'elles présentent un cœur de chlorites-Fe où la ^{14}C-PMMA n'a pas pu pénétrer comme cela est mis en avant par des flèches blanches sur la Figure 3.36.

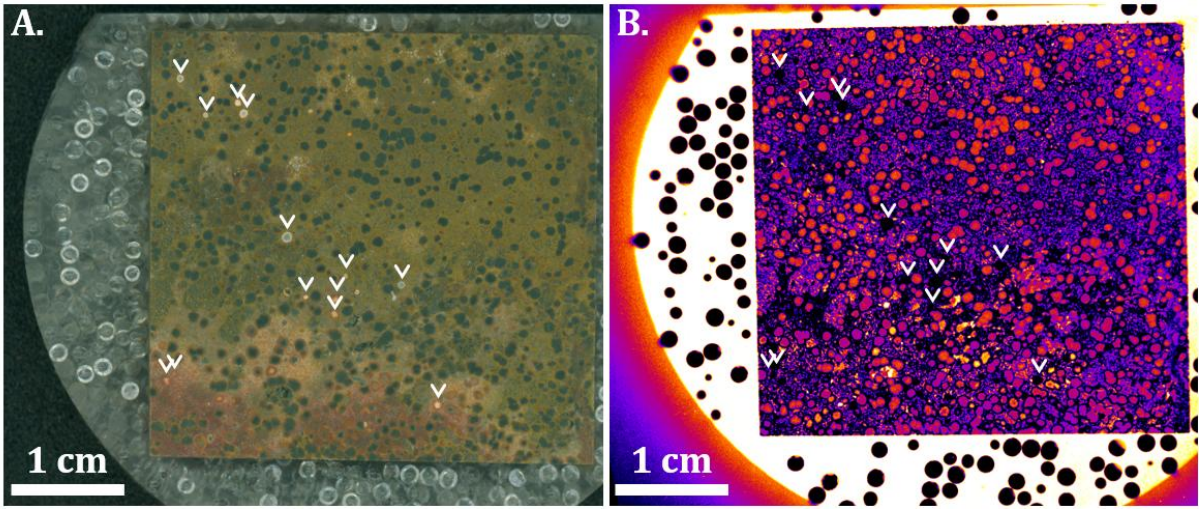


Figure 3.36 : Mise en évidence des analcimes polycristallines non-poreuses.
***A-** Photo de l'échantillon X031 et **B-** sa carte de porosité où les analcimes polycristallines non-poreuses sont pointées par des flèches blanches.*

Sur les analcimes polycristallines dont le cœur est accessible à la MMA (donc à l'eau, = poreuses), des profils de porosité ont été réalisés sur les anneaux (un exemple est présenté dans la Figure 3.37.A et le résultat des variations de porosité dans la Figure 3.37.B). Comme précédemment constaté, la porosité d'un cristal d'analcime est très faible (< 1%). Cependant, un signal périodique peut être observé sur la Figure 3.36.B avec des pics de porosité à 0,13 mm, 0,28 mm, de 0,47 à 0,60 mm, 0,75 mm, 0,90 mm et 1 mm. La distance qui sépare 2 signaux (par exemple 0,28 – 0,13 ou 0,75-0,60) est ~150 µm, ce qui correspond à la taille d'un cristal d'analcime composant les anneaux polycristallins (Figure 3.37.D). Ainsi, les signaux observés sont attribués à une porosité intergranulaire de l'analcime. Sur la Figure 3.37.B, des cercles de couleur représentant chacun un cristal d'analcime sont présentés, et sont reportés sur la Figure 3.37.C.

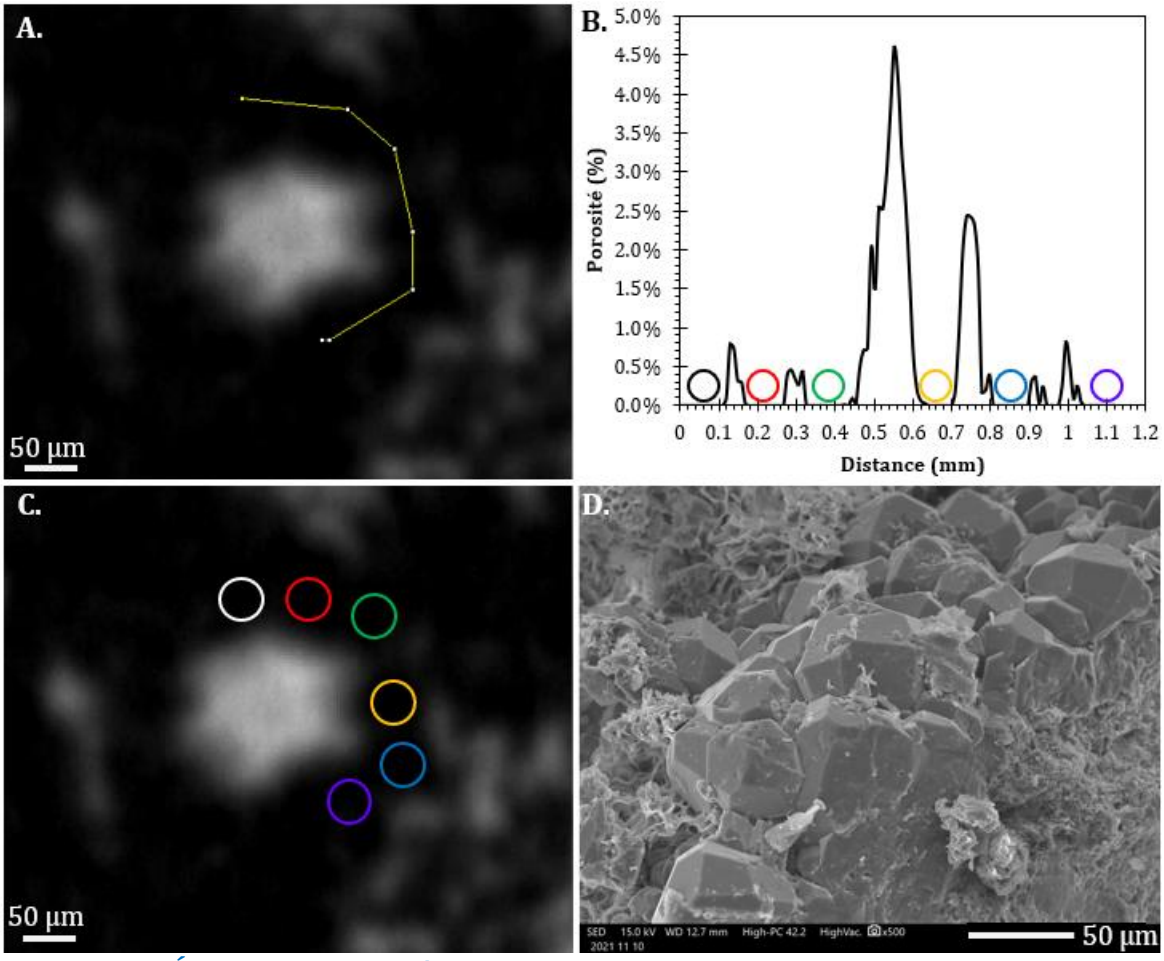


Figure 3.37: Étude de la porosité d'un anneau d'analcime (cas d'une analcime polycristalline du faciès rouge).

A- *La carte de porosité de l'anneau polycristallin d'analcime avec le profil tracé permettant d'obtenir* ***B-*** *le profil de porosité de l'anneau extérieur où* ***C-*** *permet de repositionner les places supposées des cristaux d'analcimes composant le dit anneau.* ***D-*** *Observation au MEB d'un anneau externe d'analcime polycristalline composée d'analcimes monocristallines.*

L'organisation des analcimes polycristallines mérite d'être bien plus étudiée afin de comprendre son origine et son mode de mise en place. Cependant, certaines informations laissent à penser que les anneaux (internes ou externes) sont composés d'analcimes monocristallines agrégées les unes avec les autres, séparées par une porosité intergranulaire accessible à l'eau et cette organisation a pu être observée au MEB (Figure 3.37.D) et plus amplement étudiée au MEB-FEG (Figure 3.37). Dans le cas du faciès rosé, l'échantillon présente des anneaux concentriques à l'intérieur des analcimes polycristallines et les observations présentées en Figure 3.38 et 3.39 permettent de se rendre compte de l'organisation de ces dernières.

En détaillant une analcime polycristalline du faciès rosé, présentant des anneaux concentriques (cas le plus complexe) de l'extérieur vers son cœur, cela pourrait être décrit (voir Figure 3.38 pour se localiser dans l'analcime polycristallines) comme il s'en suit :

- Contact entre les chlorites-Fe de l'extérieur de la sphérule et l'anneau externe de l'analcime polycristalline (Figure 3.39.A) qui se compose d'analcimes monocristallines plus ou moins accolées les unes aux autres, jusqu'à être totalement fusionnées (cas des analcimes polycristallines imperméable).
- Contact entre les analcimes monocristallines de l'anneau externe de l'analcime polycristalline et le mélange nano-analcime/chlorite-Fe (Figure 3.39.B).
- Anneau interne, où les analcimes monocristallines le composant sont quasiment fusionnées les unes avec les autres, séparées ponctuellement par des cavités Figure 3.39.D.
- Enfin, la Figure 3.39.E permet d'observer clairement la disposition des deux anneaux intérieurs 1 et 2. Dans le cas des Figures 3.39.C et D, ces deux anneaux intérieurs sont pratiquement confondus, séparés ponctuellement par des pores, parfois contenant des chlorites-Fe non mélangées aux nano-analcimes (cas de la Figure 3.39.C). Ce qui est remarquable ici est que la croissance cristalline semble se produire en partant du mélange nano-analcimes/chlorites-Fe et aller en direction de la porosité, comme le montrent les flèches blanches. La Figure 3.39.E montre les deux anneaux intérieurs 1 et 2 séparés par le même mélange de nano-analcimes/chlorites-Fe, comme cela est la Figure 3.39.F.

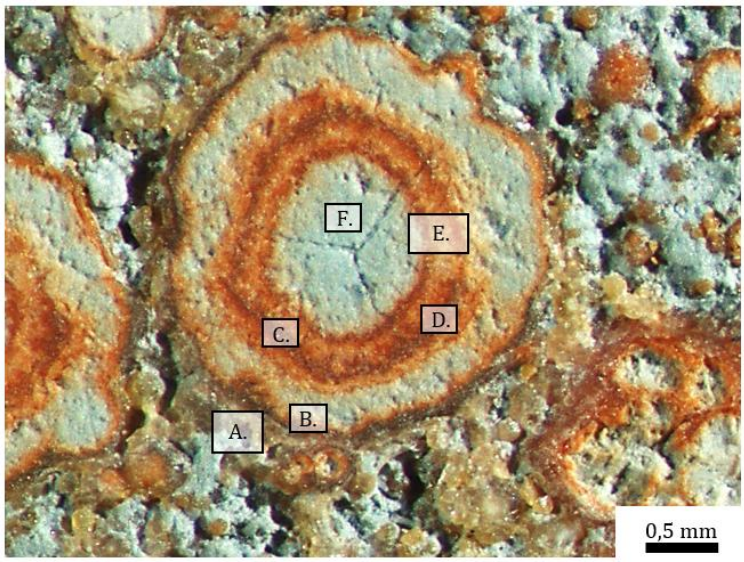


Figure 3.38 : Observation en loupe binoculaire d'une l'analcime polycristallines présentant des anneaux concentriques.
Les encarts (de A. à F.) permettent de repositionner les observations faites au MEB présentées dans la Figure 3.39.

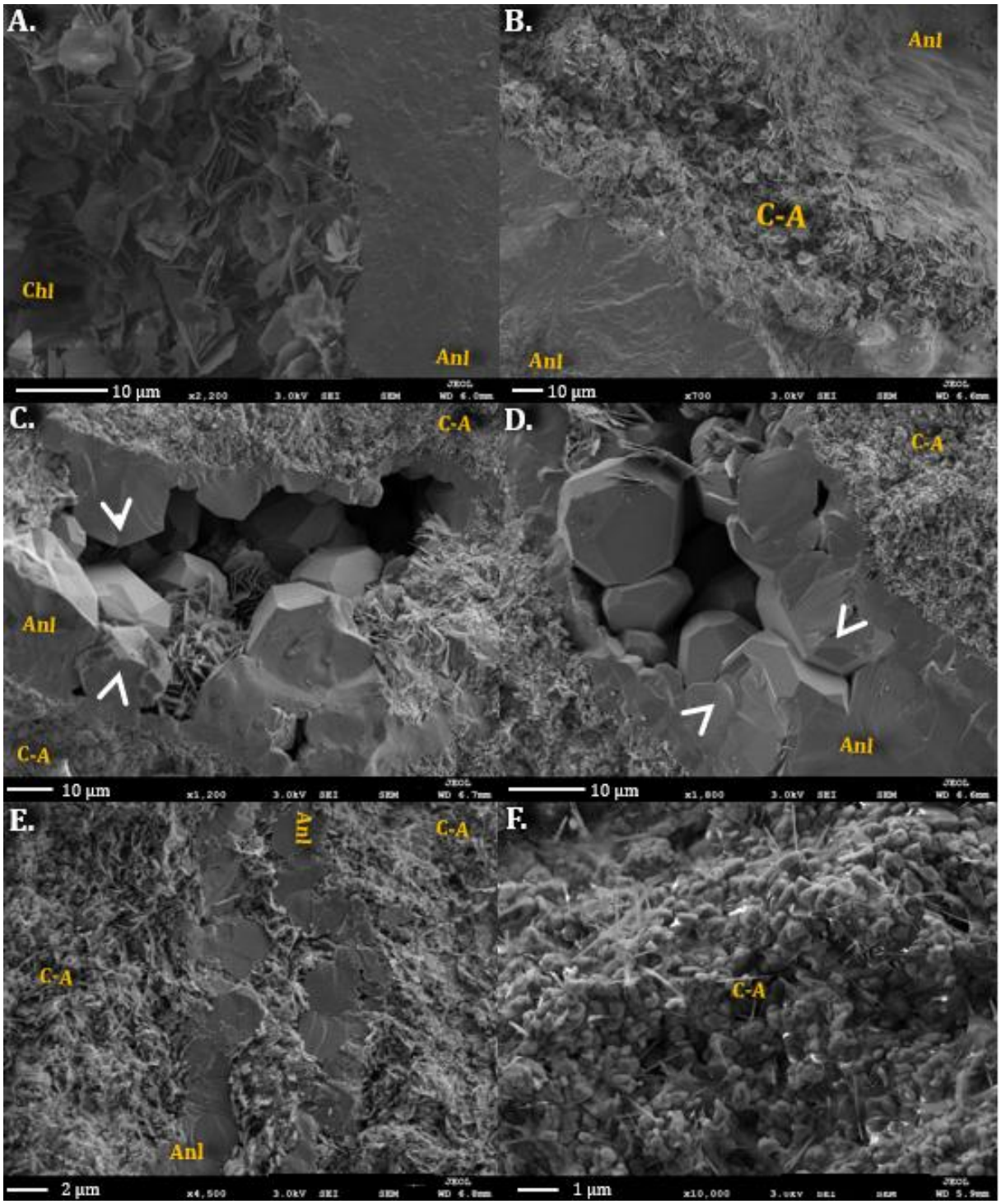


Figure 3.39 : Observations au MEB-FEG du mélange des anneaux interne et externe des analcimes polycristallines du faciès rosé (W009b).

A- *Contact de la chlorite à l'extérieur de l'analcime polycristalline et de l'anneau extérieur.*

B- *Contact entre l'anneau extérieur et le mélange nano-analcimes/chlorites-Fe.*

C- *et* ***D-*** *Anneaux intérieurs quasi confondus, et E- lorsqu'ils sont séparés par le mélange nano-analcimes/chlorites-Fe. F-cœur de l'analcime polycristalline composé du mélange nano-analcimes/chlorites-Fe.*

Les flèches blanches indiquent le sens hypothétique de la croissance cristalline. Chl : chlorite, Anl : analcime et C+A : mélange chlorites + nano-analcimes.

III.6. Bilan : discussion sur la porosité des analcimolites

L'étude détaillée de la porosité des échantillons des analcimolites révèle une variabilité significative en fonction des différents faciès et de leur degré d'altération. Les résultats montrent que **plus un faciès contient de chlorite, plus la porosité totale augmente, bien que la taille des goulots des pores diminue**.

Concernant l'évolution de la taille des goulots, le faciès rosé présente de la chlorite-Fe entre les grains d'analcime, ce qui pourrait induire un colmatage des pores entre les grains d'analcimes (mono et polycristalline). À l'inverse, le faciès rouge présente des tailles de goulots plus importantes en l'absence de chlorite-Fe, induisant de fait des pores intergranulaires non colmatés.

Concernant l'augmentation de la porosité, les échantillons les plus poreux sont ceux présentant de la chlorite. La présence de chlorite influence directement l'organisation de l'analcime : dans le faciès rosé, l'analcime se présente sous forme de sphérules avec de larges cœurs, tandis que dans le faciès rouge, où la chlorite est absente, les sphérules prennent une morphologie cérébroïdale. Les autoradiographies ont révélé que la prise en compte des sphérules dans le calcul de la porosité entraînait une variation d'environ 10% de la porosité pour le faciès rosé, tandis que l'impact sur le faciès rouge restait négligeable. Ainsi, l'une des principales raisons expliquant l'augmentation de la porosité selon les faciès réside dans la morphologie des analcimes polycristallines : plus ces derniers présentent de gros cœurs de chlorite et des anneaux, plus l'échantillon apparaît poreux.

L'altération des faciès, telle que le faciès bleu ou kaki entraîne une augmentation significative de la porosité, ce qui peut favoriser la circulation de fluides et modifier les propriétés de confinements de la roche. En effet, l'altération des analcimolites est en lien avec la dissolution locale d'analcime sous l'effet de la circulation d'un fluide présentant un pH plus faible que celui d'équilibre de cette dernière. Concernant le faciès kaki, la récurrence de la présence de quartz détritique dans ces zones altérées pourrait expliquer la présence de zones totalement cariées. En effet, les zones à quartz détritiques pourraient être des zones d'altération privilégiées, où la perméabilité, augmentée par la présence de quartz, est plus forte, favorisant la circulation de tels fluides d'altération.

Il existe un écart de mesure d'environ 2,5% entre la porosité mesurée l'eau et celle mesurée au mercure et il n'était pas possible de conclure sur le fait que cette porosité n'appartienne qu'à la porosité des cages. Par la méthode de l'autoradiographie, l'analcime présente une porosité de 0%, signifiant que la MMA ne pénètre pas dans les cages d'analcime. Or, les porosités mesurées à l'eau et par autoradiographie sont similaires (Tableau 3.4) et la MMA est une sonde mimant le comportement de l'eau. Donc cet écart de porosité ne semble pas être lié à l'accessibilité des cages

mais plutôt à une population de pores présente entre 0,6 nm (limite de détection du MIP) et la taille des cages de l'analcime (0,42 × 0,16 nm). Ainsi, les analcimes n'étant pas poreuses, ces dernières, qu'elles soient polycristallines ou monocristallines, jouent un rôle crucial dans la porosité globale de la roche. Les analcimes polycristallines, bien que présentant des porosités importantes dans leurs cœurs, peuvent être perméables ou imperméables. Les observations mettent en lumière une organisation complexe de ces dernières, avec des anneaux (internes ou externes) composés d'analcimes monocristallines accolées les unes aux autres. De plus, les analcimes polycristallines tendent à devenir imperméables. L'une des hypothèses quant à ce phénomène est certainement liée à la croissance cristalline de ces dernières qui sont en contact dans un premier temps, tout en gardant une porosité intergranulaire, mais qui finissent par subir des phénomènes de dissolution/reprécipitation rendant totalement imperméable le cœur des analcimes.

IV. BILAN DE RÉPARTITION ET ÉVOLUTION MINÉRALOGIQUES

IV.1. Au sein de l'Abinky

3 faciès sains de l'Abinky ont été étudiés, le faciès d'analcimolite rosé localisé dans les premiers mètres au toit de l'Abinky (0-8 m d'après les 4 carottés d'Imola, Figure 2.3) et donc au contact du Tchirézrine II, le faciès d'analcimolite rouge sous-jacent (8-18 m du toit de l'Abinky, Figure 2.3) et enfin les analcimolites gréseuses (> 18 m du toit de l'Abinky, Figure 2.3). Ces dernières n'ont pas été échantillonnées sur les carottés, mais dans la carrière de Cominak où elles sont affleurantes. Un schéma récapitulant les différents résultats (faciès, habitus, matrices, altération…) est proposé Figure 3.40.

Au sein de ces faciès, les analcimes, quel que soit l'habitus, montrent des chimies plutôt homogènes. Concernant les habitus, les analcimes monocristallines sont présentes dans tous les faciès, mais pour les analcimes polycristallines, une répartition particulière a pu être mise en évidence.

Les analcimes polycristallines à multiples anneaux concentriques apparaissent uniquement dans le **faciès rosé**. De plus, le nombre d'anneaux concentriques décroît avec l'augmentation de la profondeur, jusqu'à ce que ces analcimes polycristallines ne montrent plus qu'un seul anneau/cortex à la base du faciès rosé. Ces analcimes polycristallines à simples anneaux sont plus petites et présentent une taille proche des analcimes monocristallines. Les chlorites observées à l'intérieur de ces analcimes du faciès rosé sont systématiquement recouvertes de nanocristaux

d'analcimes, mettant en évidence la co-précipitation de l'analcime et la chlorite-Fe. Les analcimes polycristallines et monocristallines de ce faciès rosé sont englobées dans une matrice de chlorite-Fe (dépourvue de nano-analcimes). La présence de ces chlorites induit le colmatage des porosités entre les analcimes, induisant la présence de goulot de petite taille. Ainsi, même si le faciès rosé présente des porosités supérieures au faciès rouge, ce dernier est dépourvu de chlorite et donc présente des pores plus gros.

Localement des **zones d'altérations bleues à épontes beiges filamenteuses** sont observées. Il a été démontré que cette altération est le résultat d'une dissolution d'analcime, reprécipitant dans les épontes beiges filamenteuses entourant les altérations bleues, ces dernières étant quant à elles enrichies en chlorite. La dissolution de l'analcime peut être attribuée à la circulation d'une solution présentant un pH plus acide que le pH d'équilibre de l'analcime. Le maintien de la chlorite-Fe dans les veines et autour pourrait être également le marqueur de la circulation d'un fluide réducteur (à l'inverse de l'altération kaki décrite ci-dessous), permettant des conditions stables pour les chlorites et de fait, limitant la présence d'inclusion d'hématite dans ces analcimes. Ces analcimes néoformées autour des zones d'altération sont jointes les unes aux autres et jointes aux analcimes polycristallines initialement présentes ce qui diminue très fortement la porosité locale dans ces zones d'éponte. À l'inverse, la dissolution de l'analcime dans les zones bleues induit une nette augmentation de la porosité.

Au sein du **faciès rouge**, les analcimes polycristallines peuvent être pleines ou creuses, et très rares sont celles à cœur de chlorite : en effet la chlorite est quasiment absente de ce faciès. Aucun habitus à multiples anneaux n'est observé, en revanche des analcimes cérébroïdales sont présentes. La matrice est composée d'hématite dans ce faciès rouge, qui est localement affecté par des altérations kaki. L'hématite présente dans l'échantillon sain du faciès rouge est un oxyde de fer relativement stable dans des conditions oxydantes. Billon (2014) a pu mettre en évidence la présence d'hématite en flocon sur les chlorites-Fe et l'étude de l'altération kaki a également pu mettre en évidence la présence de goethite sur ces mêmes chlorites. Ainsi, dans le cas des analcimolites du faciès rouges, il ne semble pas que les chlorites soient les précurseurs de l'hématite.

Si l'hématite est sensible au redox, l'analcime, elle, l'est beaucoup moins. La diminution de la quantité d'analcimes aux endroits les plus altérés (**faciès kaki**) peut être associée à la circulation d'un fluide présentant un pH hors de son domaine de stabilité (soit un pH neutre à acide) favorisant sa dissolution comme dans le cas de l'altération bleue. Cette évolution minéralogique explique la modification de la couleur de l'échantillon, qui passe d'un ton brun-rouge à un ton jaune, puis à un jaune kaki lorsque l'altération est plus avancée. Cette altération se traduit par une

augmentation de la teneur en goethite qui provient de l'altération des phases porteuses de fer : l'hématite dans le cas du faciès rouge mais également la chlorite dans le cas du faciès rosé (Figures 3.26.E et F). Le « processus de lessivage » a également un impact sur la structure de l'échantillon, qui devient progressivement moins cohésif et plus poreux à mesure que son degré d'altération augmente. Cette augmentation de porosité est associée à la dissolution de l'analcime. D'autre part, la charge détritique (abondance de quartz dans ces zones d'altération kaki) suggère que ce n'est pas directement le faciès rouge qui est altéré, mais des petites passées gréseuses intercalées dans les faciès rouges, plus sensibles au « lessivage » du fait d'une perméabilité plus grande.

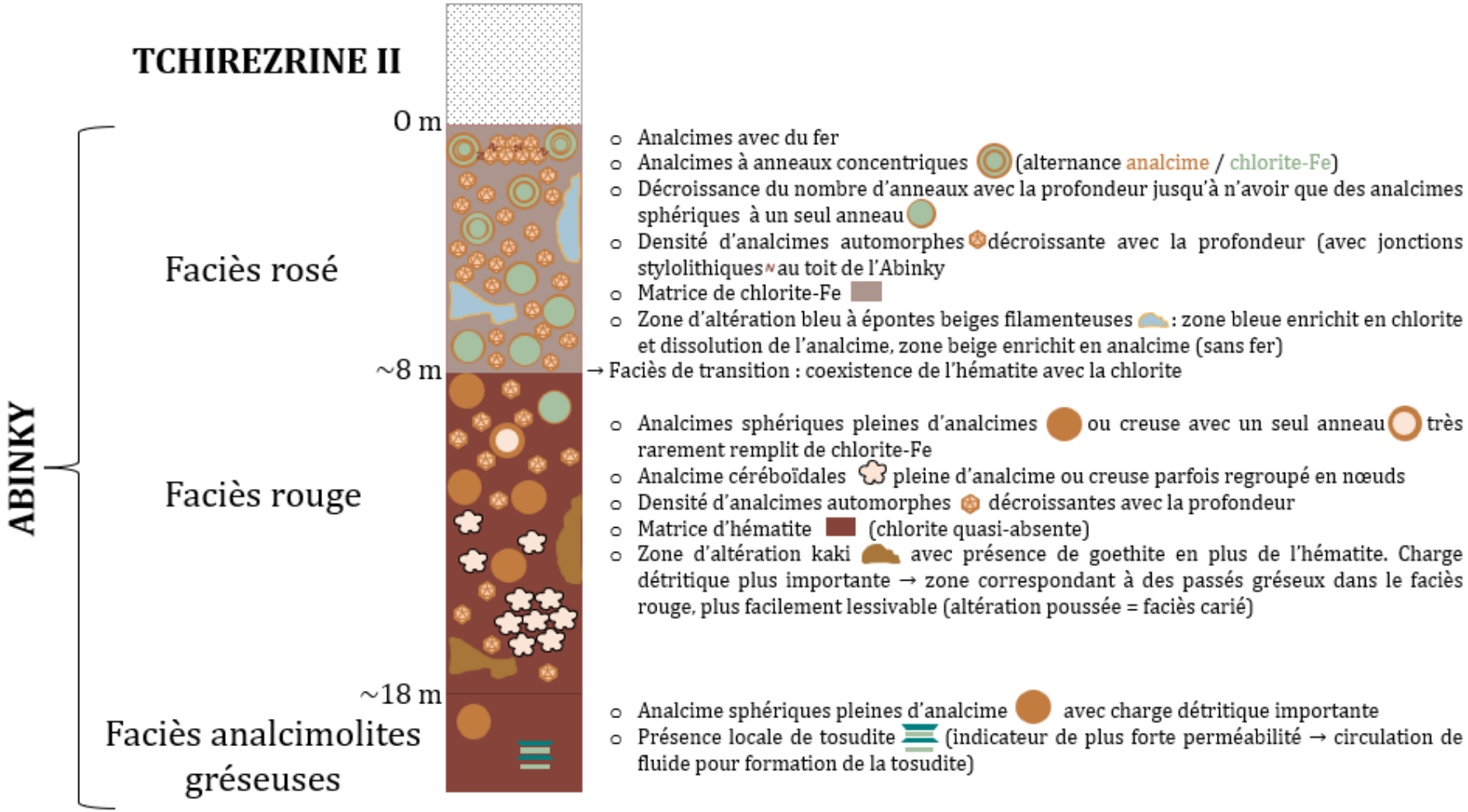


Figure 3.40 : Bilan des observations pétrographiques de la formation de l'Abinky.

IV.2. Au sein du Tchirézrine II

3 faciès riches en analcimes ont été étudiés, les grès fins analcimeux, les niveaux analcimolitiques et les intraclastes analcimolitiques prélevés dans les grès grossiers à microconglomératiques. Concernant les analcimes, ces 3 faciès contiennent des analcimes monocristallines, mais les analcimes polycristallines ne sont présentes que dans les niveaux analcimolitiques et intraclastes. Ces analcimes, qu'elles soient polycristallines ou monocristallines, montrent une chimie homogène ; cependant il a été noté qu'elles étaient légèrement plus enrichies en Si que les analcimes de l'Abinky. Ce léger enrichissement peut être expliqué par la diagenèse silico-clastique des grès qui génère des solutions plus riches en silice que dans les analcimolites de l'Abinky dépourvues des charges détritiques.

Trop peu d'échantillons du Tchirézrine ont été étudiés pour permettre de dresser des tendances de répartition ou d'évolution minéralogique au sein de cette formation. Les échantillons du Tchirézrine II ont été étudiés dans un souci de comparaison vis-à-vis des analcimolites de l'Abinky, notamment pour potentiellement extrapoler les études de réactivité des analcimolites de l'Abinky aux niveaux riches en analcimes du Tchirézrine II. Dans la suite de l'étude, les objets d'étude seront des analcimolites des premiers mètres du toit de l'Abinky.

IV.3. Impact de ces résultats sur une potentielle exploitation ISR

Dans le cas d'une exploitation par ISR (*In Situ* Recovering ; voir Chapitre I Section III.1), il est nécessaire d'avoir un gisement perméable pour que la solution de lixiviation circule dans la formation hôte (ici le Tchirézrine II) pour rencontrer les phases porteuses de l'uranium. Sur le site d'Imouraren, la roche hôte est constituée de grès consolidé à granulométrie variable, présentant de fait des perméabilités plus faibles que celles classiquement rencontrées dans le cas d'une exploitation d'ISR tel qu'au Kazakhstan ou en Mongolie (Angileri et al., 2020 ; Cardon et al., 2015) où les grès sont plus homogènes et moins consolidés induisant une plus grande perméabilité. La faible perméabilité du Tchirézrine II est également renforcée par la présence de niveaux analcimolitiques présentant de faibles porosités et pouvant jouer le rôle d'écran entre les unités gréseuses, impactant de fait la communication entre les possibles crépines d'injection du lixiviat et les puits récolteurs.

La présence d'analcimolite de faible porosité au mur du Tchirézrine II, dans la formation de l'Abinky, isole la formation hôte lorsque ces analcimolites ne sont pas altérées. En effet, ces analcimolites « saines » présentent une perméabilité autour de 9×10^{-9} m/s et sont présentent sur une puissance de plusieurs dizaines de mètres, jouant ainsi le rôle d'une barrière naturelle confinante. Néanmoins, les analcimolites sont de vieilles formations (Jurassique) qui présentent également de nombreuses traces d'altération favorisant grandement la circulation de fluide. Ces traces d'altération proviennent de la circulation de fluide présentant des pH plus acides que le domaine de stabilité de l'analcime (autour de 9) dissolvant cette dernière reprécipitant dans les zones à épontes. Ainsi, la circulation d'une solution acide semble diminuer les propriétés de confinement des analcimolites. En vue d'une exploitation par ISR et en faisant abstraction des failles permettant la communication entre le Téloua et le Tchirézrine en certains endroits (nappes communicantes dans la région de la faille d'Arlit ou du Lader Out), considérées comme gérables par l'opérateur, les états d'altération des analcimolites doivent être soigneusement étudiés. La nature et/ou l'origine de ces fluides semblent certes intéressantes afin d'étudier et de comprendre l'histoire de ces formations, elles sont d'autant plus importantes dans l'objectif de connaitre leurs localisations et leurs façons de communiquer les unes avec les autres. Si ces dernières sont communicantes entre elles et avec le toit de l'Abinky, elles présenteront des chemins privilégiés lors de la circulation de la solution de lixiviation.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉ D'ÉCHANGE DES ANALCIMES

I. ÉTUDE SUR POUDRE DES PROPRIETES D'ECHANGE DE ROCHES ANALCIMEUSES

I.1. Étude de l'accessibilité du sodium de l'analcime

Lors de l'obtention des poudres totales, trois étapes successives ont été réalisées : un broyage à la main à l'aide d'un mortier en agate, puis un broyage au mortier électrique en agate et enfin au microsining-mill. Pour les analcimolites (campagne 2022, voir Chapitre I) et pour chacune des trois étapes, la taille des poudres totales a été contrôlée en les tamisant puis au MEB. Des propriétés d'échanges d'ions des poudres préparées suivant ces 3 protocoles ont été étudiées pour connaitre l'importance de la taille des grains sur ces propriétés. Trois tailles de poudres ont été testées :

- Les poudres > 100 µm : après avoir uniquement été broyées au mortier en agate à la main
- Les poudres entre 50 et 80 µm : après avoir été broyées au mortier électrique en agate ;
- Les poudres < 10 µm : après avoir été broyées au mortier électrique en agate, et au microsining-mill.

Il est à noter que la quantification minéralogique de chacune des fractions a été faite par affinement Rietveld afin de s'assurer (i) qu'il n'y avait pas d'appauvrissement d'une des phases au fur et à mesure du fractionnement en taille (dans la limite de l'erreur du Rietveld, estimée autour de 2%) et (ii) que les broyages successifs, notamment du microsining-mill n'entraînait pas une augmentation de la proportion de phases amorphes.

Les résultats présentés dans la Figure 4.1 reportent la quantité de Na échangé par du NH_4^+ en fonction de la teneur en analcimes obtenue par Rietveld et pour les trois tailles de poudre.

Les résultats montrent que la taille des grains joue un rôle significatif sur la quantité de Na^+ échangeable. En effet, des analcimolites présentant entre 55 et 85 $wt\%_{Riet.}$ d'analcime échangent en moyenne :

- ~ 4,8 meq/100 g de roche pour des tailles de grains de la fraction > 100 µm ;
- ~ 13 meq/100 g de roche pour des tailles de grains de la fraction 50 – 80 µm ;
- ~ 23 meq/100 g de roche pour des tailles de grains de la fraction < 10 µm.

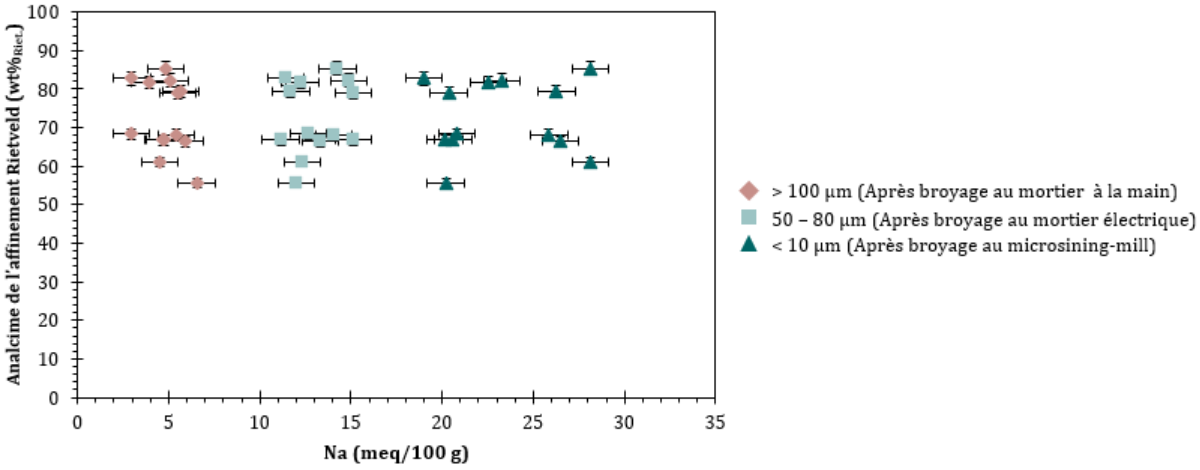


Figure 4.1 : Évolution de la quantité de Na^+ échangée par 1 M de NH_4^+ en fonction de la quantité d'analcimes obtenue par affinement Rietveld, pour les 3 tailles de grains étudiées.

Lors de la réalisation de tests préliminaires, différents temps de contact solide/solution (1 minute, 1 heure, 1 jour, et 1 semaine) ont été testés pour des échanges Na^+/H^+. Les résultats ont montré que si 1 minute n'était pas suffisante pour atteindre la CEC maximum, les quantités de Na^+ stabilisées au bout d'une heure été similaires aux autres temps supérieurs testés. Ainsi, le choix a été fait de réaliser l'ensemble des échanges présentés dans Parrotin et al. (2024) et la Figure 4.1 pour des temps de 48 heures. De fait, l'augmentation de la CEC avec la taille décroissante des grains ne peut être liée à la cinétique d'échange au cours du temps. Cependant, l'augmentation de la Surface Spécifique (SS) est déjà connue pour augmenter les propriétés d'échange (notamment sur les minéraux lamellaires (Noell et al., 1998)). Dans le cas présent, l'augmentation de la SS induit une augmentation du nombre de cages tronquées (voir Figure 3.27) et donc permet l'échange d'une plus grande quantité de Na^+ avec une diminution de la taille des grains.

Pour la suite de l'étude, l'ensemble des résultats présentés obtenus sur des poudres totales seront acquis sur les fractions totales < 10 µm.

I.2. Les isothermes d'échange Na^+/H^+ et Na^+/NH_4^+ sur poudre < 10 µm

I.2.1. Objectif de l'étude

Le but de l'étude qui s'en suit est de mettre en relation les Capacités d'Échange Cationique (CEC) des analcimolites en fonction de leur teneur en analcime.

L'identification des différents minéraux présentée dans le Chapitre III Section I a permis l'utilisation d'un affinement Rietveld afin de quantifier les différents minéraux présents dans les échantillons. Les CEC ont été obtenues à pH neutre en réalisant des échanges Na^+ (présent dans les analcimes) par une solution à 1 M de NH_4^+ ($CEC_{Na/NH4}$). L'ensemble des échantillons étudiés (campagne 2022, affleurement de l'Abinky (Cominak) et échantillonnages de précédents travaux (Billon, 2014 et Wattinne, 2007)) a été étudié permettant une large gamme de teneur en analcime (entre 1 et 85 $wt\%_{Riet.}$) grâce aux différents faciès étudiés (analcimolite, analcimolite quartzeuse, grès du Tchirézrine II et niveaux analcimolite du Tchirézrine II). Les résultats montrent une corrélation positive entre la $CEC_{Na/NH4}$ et la teneur en analcime jusqu'à environ 30 meq/100 g pour un échantillon contenant environ $85wt\%_{Riet.}$ d'analcime. Dans le but de corriger l'échange de l'effet de la dissolution potentielle de phases porteuses de Na (analcime (et albite dans le cas de certains grès du Tchirézrine II)), des « batchs contrôles » ont été réalisés avec de l'eau Milli-Q® en utilisant le même rapport solide/solution et la même durée que ceux utilisés pour les expériences Na^+/NH_4^+. A noter qu'entre les pH des batchs contrôles et ceux des batchs Na^+/NH_4^+, les pH des solutions réalisées dans l'eau Milli-Q® sont de initialement ~5,5 et de 7,1 ± 0,3 après les contacts solides/solution. L'étude des formules structurales des analcimes (voir Chapitre III Section II.1.3) a permis *in fine* de remonter à une quantité moyenne de Na^+ échangée (~ 6,2 ± 1,4%) sur l'ensemble des échantillons étudiés.

Enfin, quatre analcimolites ont été sélectionnées afin d'étudier les échanges Na^+/H^+ dans des milieux sulfatés (H_2SO_4) et dans des milieux chlorurés (HCl), et des isothermes d'échange ont été obtenus pour des pH entre 3,5 et 6,5. Ces isothermes obtenus en milieu chloruré et sulfaté ne présentent aucune différence : pour un même pH, la même quantité de Na^+ est échangée avec les protons. L'interprétation de ces données, réalisée avec PhreeqC en tenant compte des CEC des échantillons obtenus sur les échanges $CEC_{Na/NH4}$, montre (i) un coefficient de sélectivité log $K_{Na/H}$ = 1,3 (convention de Gaines Thomas) identique pour tous les échantillons étudiés et (ii) une $CEC_{Na/NH4}$ qui explique la $CEC_{Na/H}$, la CEC maximum étant mesurée par échange Na^+/H^+.

Science of the Total Environment 925 (2024) 171615

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Role of zeolite content on the sorption properties of analcime-rich rocks from the Abinky Formation (Niger)

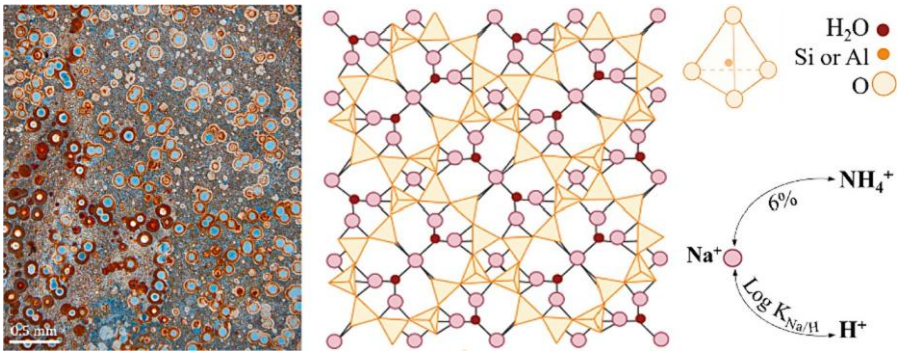
Flora Parrotin [a,c,*], Baptiste Dazas [a], Sophie Billon [a], Raphaël Chedozeau [a], Sébastien Savoye [b], Michaël Descostes [c,d], Emmanuel Tertre [a]

[a] IC2MP, Equipe HydrASA, UMR 7285/Université de Poitiers, 86073 Poitiers, France
[b] Université Paris-Saclay, CEA, Service de Physico-Chimie, 91191 Gif-sur-Yvette, France
[c] ORANO Mining, Environmental R&D Dpt., 92320 Chatillon, France
[d] Centre de Géosciences, MINES Paris, PSL University, 35 rue St Honoré, 77300 Fontainebleau, France

HIGHLIGHTS

- Validation of a method quantifying proportions of mineral and amorphous phases
- Good agreement of analcime crystal chemistry between the Rietveld method and EDS analyses
- Positive correlation between analcime content and amounts of Na^+ exchanged by NH_4^+
- Na^+/H^+ exchange is the primary H^+ consumer at the analcime/water inter-face at pH > 3.5.
- Thermodynamic model for Na^+/H^+ ex-change in analcime in chloride and sul-fate media

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Editor: Baoliang Chen

Keywords:
Natural analcime-rich rocks
Rietveld refinement
Na^+/NH_4^+ and Na^+/H^+ ion exchange
Dissolution

ABSTRACT

The Abinky formation, composed of analcimolites (*i.e.*, rocks with <70wt% analcime), underlies Tchirézrine II, which hosts the Imouraren (Niger) uranium deposit. A potential mining project is under consideration to recover U by *in situ* acid leaching. Analcimolites are uncommon rocks, and assessing their ion-exchange properties is the first step to understand and predict the mobility of aqueous species in these formations. The objective of this study is then to understand the link between the Cation Exchange Capacities (CEC) of analcimolites as a function of their analcime content and associated crystal chemistry. Mineral quantification was performed by Rietveld refinement constrained by local chemical analysis with scanning electron microscopy coupled with Energy Dispersive Spectrometry. CEC were obtained at neutral pH by performing NH_4^+-for-Na^+ exchange ($CEC_{Na/NH4}$), and Na^+/H^+ ion exchange experiments were performed with 4 analcimolites.

Results showed that the analcime crystal chemistry deduced from Rietveld refinement was in good agreement with that obtained from SEM analysis (1.99 < Si/Al < 2.53). The results showed that all samples had a positive correlation between $CEC_{Na/NH4}$ and analcime content until ~30 meq/100 g for a sample containing ~85wt%$_{Riet.}$ of analcime, and that ~6% of the total amounts of Na^+ present in the analcime could be exchanged by NH_4^+ and H^+. Based on Si and Al aqueous measurements, results showed that exchange with Na^+ is the main process consuming H^+ during Na^+/H^+ exchange when pH > 3.5. These experimental data were then interpreted by considering a single site equal to the $CEC_{Na/NH4}$ value, specific for each analcimolite, and a selectivity coefficient equal to log $K_{Na/H}$ = 1.3 (Gaines Thomas convention) being equal for all samples investigated. Finally, these data were used to assess the role played by Na^+/H^+ exchange in the pH evolution of the pore water of an analcime- rich rock subjected to dynamic acidification.

* Corresponding author at: IC2MP, Equipe HydrASA, UMR 7285/Université de Poitiers, 86073 Poitiers, France.
E-mail address: flora.parrotin@univ-poitiers.fr (F. Parrotin).
https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171615
Received 5 October 2023; Received in revised form 6 March 2024; Accepted 8 March 2024
Available online 9 March 2024
0048-9697/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Zeolites are aluminosilicates known to have molecular sieve/guard properties related to the cage-like arrangement of the crystalline structure (Clifton, 1987; Deer et al., 2004) as well as cation exchange capacities. Due to these properties, zeolites have been used in many applications. In agriculture, zeolites are incorporated into animal feed (Pond et al., 1984; Defang and Nikishov, 2009) and in soils, they are used to promote plant development (Pond et al., 1984; Ming and Allen, 2001; Ming and Boettinger, 2001). They have also been applied for water and soil treatment (Mercer and Ames, 1978; Semmens and Seyfarth, 1978; Kalló, 2001; Komarneni and Roy, 1981; Kalita and Chelishchev, 1995), in gas separation or enrichment (Hayhurst, 1978; Kotsis et al., 1982), in construction materials (Aiello et al., 1995; Colella et al., 2001) and in biological treatments (Tsitsishvili et al., 2020).

Analcime or analcite is a natural sodium zeolite, with the theoretical formula $NaAlSi_2O_6.H_2O$, and this hydrated tectosilicate presents isomorphic substitutions of Si^{4+} by Al^{3+}, leading to a permanent negative charge in the crystalline edifice. Such charge imbalance is compensated by incorporating hydrated Na^+ atoms in the structure, enabling cationic exchange properties. Its crystal system is cubic (Ia3d) (Taylor, 1930), even though in later refinements (Calleri and Ferraris, 1964; Knowles et al., 1965; Ferraris et al., 1972; Pechar, 1989), researchers proposed up to twenty occurrences of analcime having various crystal systems and space groups (Mazzi and Galli, 1978; Hazen and Finger, 1979) with cubic, tetragonal (I41/acd or I41a) and orthorhombic (Ibca) majority. Analcime crystals can contain up to 8wt% water trapped in their cages (Line et al., 1994), which can have sizes varying from 0.28 to 0.32 nm (Ming and Mumpton, 1989; Mimura et al., 1995). Since the cages contain water molecules (one for two silicon atoms), analcime can be used as a model system for studying water framework interactions in aluminosilicates (Line et al., 1994). Due to the small size of its cages, no ionic sieving properties are conferred to it; it allows only molecules with diameters smaller than the size of its cages, such as H_2, He, and H_2O (Sakirci, 2016). As far as its ionic exchange properties are concerned, the cationic exchange capacity of analcime increases after heating (Barrer, 1981). Thus, some authors reported that the ion-exchange properties of synthetic analcimes subjected to heat treatment increased Na exchange capacity. They also mentioned that Na^+ could be exchanged with some cations, such as K^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+ and Rb^+, but not with Li^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, or Ba^{2+}, which was related to the hydrated ionic radii of these cations (Barrer and Hinds, 1953; Barrer, 1981; Dyer et al., 2004; Sakirci, 2016; Pesonen et al., 2021).

Analcime occurs in many natural environments, such as sedimentary systems (diagenesis and burial metamorphism of sediment and sedimentary rocks or marine sediment from arc-source terrains), open or closed hydrological systems (tuff in lacrustrine sediment with or without volcanic

glass), deep sea sediment cavities in basaltic lava flows, hydrothermal or deuteric alteration, geothermal systems, and superficial systems such as soils and superficial deposits (Deer et al., 2004).

In northwestern Niger, significant occurrences of analcime are found from the upper Permian to Jurassic formations, which host the uranium deposit of Imouraren. This deposit is expected to be mined via both open pit mining (in the northern part) and *in situ* acid leaching (in the southern part) (called ISR for *In Situ* Recovery; IAEA, 2001). The uranium in this area is hosted in the fluvial sandstone aquifer of the Tchirézrine II formation containing analcime cement and some levels of analcime-rich rock called analcimolite. The underlying Abinky formation consists of analcimolite several tens of meters thick, with, below, the Teloua III, a sandstone aquifer containing also analcime. Analcimolite is an uncommon rock whose main mineral is analcime (generally exceeding 50%), which can occur in the form of spherules. Few occurrences similar to Nigerien analcimolites have been described, especially in (i) the Mezosoic formation in Congo (Vanderstappen and Verbeek, 1959), whose origin appears to be diagenetic with no volcanogenic material contribution, and in (ii) the Pogo Agie Member of the Chugwater Formation (High and Picard, 1965), interpreted as the result of the alteration of volcanic material in sodium-rich water. As far as the Nigerien analcimolite formation is concerned, it is the result of diagenetic processes. However, the origin of analcimes is still debated. Most authors (Pacquet, 1968; Wagani, 2007) have concluded that this mineral results from burial alteration of volcanic materials, but the evidence of pyroclastic material is too scarce in the literature (*i.e.* microscopic observations of the Abinky formation tend to indicate the absence of volcanogenic material) to conclude clearly about the origin of analcimes in this Nigerien analcimolites. Other origins, such as clay mineral transformation or direct precipitation from alkaline lake/floodplain (or pore water) are not excluded by these authors and are at least as likely conceivable than a volcanogenic origin. The column stratigraphy of the studied formations is shown in Fig. S1.

Analcime is one of the main constituents of both the Tchirézrine II and Abinky formations. However, the properties of analcimes present in natural environments were mainly acquired to address geological issues such as the effects of H_2O vapor pressure and temperature on the zeolites, the source of analcime for mining exploitation (Underdown et al., 1990; Eyde, 1993; Chipera and Bish, 2010; Sakirci, 2016; Zhu et al., 2020; Wang et al., 2022), or the origins of their formations (High and Picard, 1965; Pacquet, 1968; Hay, 1970; Valsardieu, 1971; Gall and Hyde, 1989; Remy and Ferrell, 1989; Renaut, 1993; English, 2001). However, the link between exchange properties, crystal chemistry and the proportion of analcime in these rocks remains to be established in a natural environmental context (*i.e.*, room temperature and for major cations in natural waters). Our understanding of the role played by natural analcimes in the behavior of cationic elements in geological systems at room temperature (Ames, 1966) is thus limited.

Then, prior to any potential exploitation of Tchirézrine II by ISR, reactive transport models (Lagneau et al., 2019; de Boissezon et al., 2020; Escario et al., 2023) need to be developed to assess the effect of acid injection into Tchirézrine II on the reactivity of analcime and on the confining properties of the Abinky formation that separates the two aquifers of Tchirézrine II and Teloua II. These properties will directly depend on the hydrodynamic, mineralogical and geochemical properties of this analcime-rich formation. Indeed, a good understanding of the minerals involved in acid consumption, based on their solubility and sorption properties, is essential for optimizing mining operations. This makes it possible to better adjust the amount of acid used for treatment and thus control the composition of the aquifer water during and after mining activities. In addition, zeolites, known for their ion-exchange properties, can influence the mobility of many metals and trace radioelements that can be mobilized by mining operations. Therefore, an evaluation of the ion-exchange properties of analcime-rich rocks involving H^+ is the first step to understand and predict the consumption of protons and the mobility of water and solutes in these different geological formations subjected to acidification processes. Thus, the objective of this study is to understand the link between the cation exchange capacities (CECs) of analcime-rich rocks as a function of (i) the analcime content and (ii) the crystal chemistry of the analcime present. Mineral quantification was performed by Rietveld refinement of experimental X-ray diffraction (XRD) patterns. Validation of this method was assessed by comparing calculated percentages of crystalline and amorphous phases with those of whole-rock. At room temperature, maximal CEC values were obtained at neutral pH by performing NH_4^+-for-Na^+ exchange (CEC_{Na/NH_4}). Experimental Na^+/H^+ exchange isotherms in both chloride and sulfate media were also obtained for four samples with high analcime content to quantify Na^+/H^+ exchange capacity and the effect of aqueous speciation. Because proton consumption can occur due to both exchange and/or dissolution (Underdown et al., 1990), the prioritization of proton consumption was assessed, and Na^+/H^+ selectivity coefficient interpreting those data was obtained for both aqueous media through the use of a monosite model. Finally, the significant role of Na^+/H^+ exchange in the pH evolution of the pore water of an analcime-rich rock subjected to dynamic acidification is discussed.

2. Material and method

2.1. Natural samples and preparation

Analcime-bearing samples from the Imouraren uranium deposit (Niger) were presented first by Joulia et al. (1959), Vanderstappen and Verbeek (1959) and Millot (1963) and later studied in the works of Pacquet (1968) and Valsardieu (1971). The host formation of the uranium deposit,

Tchirézrine II (Tchi2), is framed by the Abinky formation (upper Jurassic) below and the Assouas formation (lower Cretaceous) above and has an average thickness of 40 m (see stratigraphy in Fig. S1). Tchi2 is composed of arkosic sandstones with conglomerates and coarse and fine sandstones. The average mineralogical composition of these sandstones is essentially quartz, analcime, K-feldspar, albite, chlorite, and more rarely illite and calcite (Billon, 2014; Billon and Patrier, 2019). This analcime was observed as cement, analcimolitic intraclasts (Fig. S2) and analcimolitic levels over a thickness of a few meters to several dozen meters (Joulia et al., 1959; Vanderstappen and Verbeek, 1959; Millot, 1963; Pacquet, 1968; Valsardieu, 1971; Billon, 2014; Billon and Patrier, 2019). Both analcimolitic levels and intraclasts show analcimes in the form of spherules, while cement is composed of euhedral analcime. Below Tchi2 lies the Abinky formation at depths of 150-160 m in the hanging wall, which is composed of pure analcimolites and quartz-analcimolites. Due to its heterogeneity, Tchi2 can contains contrasting amounts of analcime ranging from 0 to 50wt% depending on whether it consists of sandstone facies, analcime-rich sandstone facies (rich in analcime cement or in analcimolite intraclast) or analcimolite facies. In contrast, the Abinky formation can contain 50 to 85wt% analcimes because the Abinky has some level of quartz, especially in its deepest part.

To achieve a representative sampling of the four facies (Pacquet, 1968; Billon, 2014) as well as contrasting amounts of analcime, thirty-seven samples were selected that could be classified according to 4 main facies:

- (i) The Abinky analcimolites, which is the facies at the top of the Abinky formation. These analcimolites are composed mostly of analcimes in the form of spherules aggregated by a cement of euhedral analcime and, to a lesser extent, of chlorite and iron oxides found both inside analcime spherules and in cement.
- (ii) The Abinky quartz-analcimolites, mainly located at the bottom of this formation (above the previous facies), which are quite similar to Abinky analcimolite but with additional detrital quartz.
- (iii) Tchi2 analcime sandstones, composed of a detrital fraction (quartz, K feldspars, albite, muscovite) and secondary assemblage (diagenetic and post diagenetic alteration) related to the presence of analcime, chlorite, illite and other clay minerals. The analcime of these facies occurs as automorphous crystals in the pores.
- (iv) The Tchi2 analcimolites, similar to the Abinky quartz-analcimolite facies but with a greater presence of detrital fraction due to its location in Tchi2.

Each of the samples was subjected to the following treatment: the samples were cut off from their preserved undried core with a diamond saw cooled under a constant water flow and were left

to air-dry for 1.5 days. Afterward, each sample was placed in a plastic bag and crushed with a hammer before being ground for 6 minutes in a Retsch RM 200 electric agate mill. Milli-Q® (18.2 MΩ.cm) water was then added to these rock powders to obtain suspensions with a solid/liquid ratio of approximately 4 g per 10 mL. Finally, the rock/water mix was ground a second time using a micronizing mill (XRD–Mill McCrone) for 7 minutes to obtain a micron-scale (< 10 µm) total powder. Note that this particle size was chosen to obtain reliable crystallite statistics in XRD analysis (Klug and Alexander, 1954). The suspensions were dried in a ventilated oven at 60° C; dried solids were redispersed in Milli-Q® water to perform three 8-hour cycles of dialysis to remove any traces of salts. Finally, dialyzed suspensions were placed at 60° C in a ventilated oven and, once dried, sieved to 50 µm to disperse the aggregates. These dispersed powders will be referred to as "total rock powders" and were used for XRD pattern acquisition and cationic exchange experiments.

2.2. Solid characterization

2.2.1. X-ray powder diffraction and Rietveld refinement setup

X-ray powder diffraction was conducted on a Bruker D8 Advance equipped with a LynxEye detector. Patterns were acquired in a Bragg–Brentano geometry using CuK$\alpha_{1,2}$ ($\lambda_{\overline{K\alpha 1,2}}$ = 1.5418 Å) in the 2-65° 2θ angular range, with an angular step of 0.02° 2θ and a counting time of 0.6 s per step. The analytical conditions were set to 40 kV/40 mA. Rietveld (Rietveld, 1969) refinements were carried out using BGMN software (Bergmann and Kleeberg, 1998) associated with the PROFEX interface (Doebelin and Kleeberg, 2015). Rietveld quantification of both crystalline and amorphous phases was performed via the addition of ZnO (Zincite: Sigma–Aldrich, RaegentPlus® powder, < 10 µm, 99.9%) as an internal standard in each sample powder. To obtain homogeneous powders, the internal standard was manually combined with the sample in an agate mortar, and the overall powder was sieved to 50 µm to disperse potential aggregates. XRD patterns were systematically collected with 0.5 ± 0.05 g of these mixed powders. As a first step toward natural sample quantification, synthetic mixtures containing three crystalline phases (quartz, analcime and ZnO) were prepared to assess the effect of the amount of internal standard (10 *vs.* 30wt%) on the quantification results.

Thus, eight synthetic samples (Table 1), characterized by different weighted proportions of quartz (from Poitiers University collection), cubic analcime natural crystals (from Rio Grande Do Sul, Brazil) and zincite powder, were prepared and analyzed following the afore mentioned protocols (Section 2.2.1).

Table 1 : Weighted proportions of the three crystalline phases in the synthetic mixtures as a function of internal standard quantity.

	10wt% Zincite				30wt% Zincite			
	Mix 1a	Mix 1b	Mix 1c	Mix 1d	Mix 2a	Mix 2b	Mix 2c	Mix 3c
%Analcime	0.0	24.8	50.0	74.3	0.0	19.3	38.8	58.1
%Quartz	89.9	65.2	40.1	15.2	70.0	50.6	31.1	11.9
%Zincite	10.1	10.0	9.9	10.5	30.0	30.1	30.0	30.0

2.2.1.1. Rietveld refinement of natural samples.

The structures and chemical compositions of each identified mineral phase (Fig. S3.i) used for quantification were taken from the Profex database for anatase (04-007-0701), hematite (04-003-2900), goethite (04-015-2898), quartz (04-008-4821), zincite (04-003-2106), and disordered chlorite/biotite (Bergmann and Kleeberg, 1998) and from the literature for albite (Harlow, 1982), microcline (Bailey, 1969), calcite (Markgraf and Reeder, 1985) and tetragonal analcime (Mazzi and Galli, 1978). An analog structure model was chosen for natural samples based on petrographic observations showing a nontotal extinction under cross-polarized light as well as on the presence of the (200) and (210) reflections in the experimental XRD patterns (Fig. S3). The same crystal structure was used for the Rietveld refinement of analcime belonging to synthetic mixtures, and the only difference was that the lattice parameters were tuned to agree here with a true cubic crystal system (a=b=c), as indicated by the lack of 210 and 200 reflections for this mineral (Fig. S3). In addition, to reach the optimal refinement of analcime minerals and enforce a neutral structural formula, the chemistry of the phase was allowed to vary in agreement with the results and boundary sets obtained by EDS measurements (see next Section 2.2.1.2). Accordingly, the Rietveld refinement optimized the chemistry of the analcime of each natural sample based on the structural formula $Na_y(Fe_{(3-x)}[AlSi]_x)O_6 \cdot nH_2O$ with the following constraints: $1.95 < x < 3$ (1.95 being the minimum Si measured by EDS, see Fig. 4), $0 < y < 1$, $0 < n < 1$ and $(x + y) \geq 3$. $Fe_{(III)}$ was used since this element was detected by EDS and can be classically found in analcime tetrahedral sites (Calleri and Ferraris, 1964; Ratterman and Surdam, 1981; Luhr and Kyser, 1989; Wilkinson and Hensel, 1994; Deer et al., 2004; Azizi and Yousefpour, 2011). Note that due to poor electronic contrast between silicon and aluminum, only- silicon atoms are considered in the refinement. However, aluminum remains amalgamated in the refined quantity of silicon ($x = Al + Si$). Aluminum and silicon are later decorrelated via $Al = (y - x) - 3$ and $Si = x - Al$. Finally, the quality of the Rietveld refinements was assessed with χ^2 parameters (Toby, 2006).

2.2.1.2. SEM/EDS analyses and total rock chemistry

Chemical analyses were performed to quantify major element concentrations in the 37 rock samples. These values were obtained by using a method based on total lithium borate fusion prior to acid dissolution and ICP–AES analyses.

Local chemical microanalyses using Energy Dispersive Spectroscope (EDS) coupled with Scanning Electron Microscope (SEM) (JEOL JSM5600 LV) were performed on carbon-coated, polished, thin sections for 16 of the 37 samples considered representative of the 4 facies studied (presented in Section 2.1). Analyses were performed using the backscattered electron mode, with an acceleration voltage of 15 kV and a probe current of 1 nA. The same conditions were used for standard analyses (albite (Si, Al, Na), diopside (Ca), almandine (Mg, Fe), orthose (K), spessartine (Mn), gypsum (S) and TiO_2 (Ti)). Problems associated with measurements of Na by X-ray spectrometry (EDS or WDS) have been reported in the literature, including for the zeolite family (Campbell et al., 2016) which is especially true for analcime (Deer et al., 2004). For this latter, authors have found that the count rates of sodium decreases over time when the electron beam is focused on a single point. Then, as recommended by these previous authors, the analyses were carried out with a defocused beam and acquired over short counting times (5 seconds) to minimize the loss of sodium under the beam.

2.2.2. Ion-exchange experiments and modeling

2.2.2.1. Experiments

Ion-exchange experiments were performed on the total rock powder samples (*i.e.*, the same samples as those characterized with the Rietveld refinement method). Two types of ion-exchange experiments were carried out. The first one was performed to assess the maximum amount of exchangeable Na in the 37 samples (acetate ammonium method; referred to CEC_{Na/NH_4}). For that, the NH_4^+ probe was chosen due to its high selectivity toward Na^+ cations in the analcime structure (Barrer and Hinds, 1953; Barrer, 1981; Pesonen et al., 2021). The second was Na^+/H^+ exchange performed at different pH values for 4 samples of the Abinky analcimolite facies (labelled W009b, X031a, X032a and X035) and characterized by the presence of only analcime and chlorite with analcime contents higher than 67wt%.

Na^+/NH_4^+ experiments were carried out with 1 M ammonium acetate at neutral pH (7.1 ± 0.3) with a solid/liquid ratio of 30 ± 0.6 g/L for 48 hours. To correct for the effect of the potential

dissolution of Na phases (analcime and albite) present in the samples, control batches were established with Milli-Q® water using the same solid/solution ratio and duration and at around the same pH than those measured for the Na^+/NH_4^+ experiments. This pH value was chosen based on preliminary kinetic results showing that 48 hours of exchange was sufficient to obtain a constant amount of exchanged Na.

Na^+/H^+ exchange experiments were carried out in two ways: (i) with HCl using a solution of 3.3×10^{-3} M HCl (pH 2.5) and (ii) with H_2SO_4 using a solution of 3.3×10^{-3} M H_2SO_4 (pH 2.5). In both experiments, different solid/solution ratio values were tested ranging from 10 to 100 g/L. This method allows us to vary the final pH from ~3.5 to 6.5. In these experiments, total rock dissolution was determined by measurements of (i) aqueous silica concentration obtained using the molybdate blue method (Strickland and Parsons, 1972) *via* spectrophotometry at 820 nm and (ii) aqueous aluminum concentration obtained by the eriocrome cyanine R. colorimetry method via spectrophotometry at 585 nm; the latter method was adapted from Shull and Guthan (1967) from the initial procedure of Knight (1960). To assess the dissolution of analcime from that of chlorite, aqueous Mg measurements were carried out by Atomic Absorption Spectrometer (Varian® AA240FS) (AAS). The assay solutions were prepared in 2% HNO_3 with 5 g/L $SrCl_2$ to consider potential interferences during the analysis of Mg^{2+} concentrations. To assess the dissolution of the solid, the samples before and after acidification were characterized by XRD (see Section 2.2.1) and by infrared spectrometry using a Thermo Scientific (Nicolet 6700®) Integrating Sphere Near-IR in diffuse reflectance mode and InGaAs detector. A white light source and a CaF_2 separator were used for a spectral range from 12000 cm^{-1} to 3800 cm^{-1} at a step size of 4 cm^{-1}.

For the two ion-exchange experiments (Na^+/NH_4^+ and Na^+/H^+) and the control experiments performed in Milli-Q®, which were carried out for 48 hours, the suspension was stirred at room temperature. Each suspension was finally centrifuged at 4000 rpm for 10 min to separate the supernatant from the solid slurry. For analyses of the aqueous phase, the supernatant was filtered using a 0.45 µm syringe cellulose filter, and aqueous Na was determined by AAS. The assay solutions were prepared in 2% HNO_3 with 2 g/L KCl to consider potential interferences during the analysis of Na^+ concentrations. For all batches, the final pH value was measured immediately after the experiment using a combined pH electrode calibrated using 4 pH buffer solutions (pH 1.68, 4, 7 and 10). Because the electrode was stored in KCl solution, these measurements were performed on separate aliquots to avoid any contamination of the aqueous samples. The amount of adsorbed Na was obtained from the maximum amount of Na adsorbed ($CEC_{max_{Na/NH_4}}$) and the final Na aqueous concentration ($Na_{des_{Na/H}}$) according to:

$$Na_{ads} = CEC_{max_{Na/NH_4}} - Na_{des_{Na/H}} \quad (1)$$

For the Na^+/NH_4^+ and Na^+/H^+ exchange and Mg measurement, a classical error calculation was used to associate each measured value with a minimum error value (ΔC) calculated according to the error propagation law (Barrante, 1974):

$$\Delta C = \sqrt{\left(\frac{C_c \cdot V}{m}\right)^2 \times Q^2} \quad (2)$$

where C_c is the concentration obtained by AAS for Na and Mg and by colorimetry for Al and Si, V is the volume of exchange solution (NH_4^+, HCl or H_2SO_4), and m_d (g) is the mass of dry solid after dehydration at 65° C. Q^2 is a constant equal to 0.38 for AAS and 0.08 for colorimetry, obtained using preliminary tests acquired on triplicates of the same samples.

2.2.2.2. Ion-exchange modeling

Experimental data relative to the Na^+/H^+ experiments were interpreted using an exchange model. Calculations were performed using Phreeqc® software (Parkhurst and Appelo, 1999) associated with the Thermoddem database (Blanc et al., 2012). Modeling was based on a single-site called >Xa site for which the total amount is fixed to the CEC_{Na/NH_4} value specific to each sample (the maximum amount of Na that analcime can exchange under our experimental conditions) and measured as explained in the previous section. As the Na^+/H^+ exchange experiment was performed for solid/solution ratios ranging from 10 to 100 g/L, the amount of input site was related to the amount of solid used for each batch, *i.e.*:

$$> Xa = CEC_{Na/NH_4} \times \text{SL ratio} \quad (3)$$

where CEC_{Na/NH_4} is in eq/L and SL ratio is the solid/solution ratio in g/L to express >Xa in eq/L.

Finally, as the 4 samples for which experimental data were acquired presented the same mineralogical characteristics (*i.e.*, differing only in their proportion of analcime content; see Section 2.2.2.1), the four datasets were reproduced by using the same Na^+/H^+ exchange selectivity coefficient ($\log K_{Na/H}$) associated with the chemical reaction $> NaXa + H^+ \rightarrow > HXa + Na^+$, and this selectivity coefficient is defined according to:

$$\log K_{Na/H} = \frac{E_{H^+} \times [Na^+]_{aq} \times \gamma_{Na^+}}{E_{Na^+} \times [H^+]_{aq} \times \gamma_{H^+}} \quad (4)$$

where $E_{H^+}$and E_{Na^+} are the equivalent fractions of H^+ and Na^+ sorbed on the solid, respectively, $\gamma_{H^+}$and $\gamma_{Na^+}$are the activity coefficients for the H^+ and Na^+ aqueous species calculated with the Davies approximation and $[H^+]_{aq}$ and $[Na^+]_{aq}$ are measured aqueous concentrations.

3. Results and discussion

3.1. Rock mineralogy and analcime crystal chemistry

Mineralogical quantification based on Rietveld refinement allows the quantification of both crystalline and amorphous phases ($wt\%_{Riet.}$) present in rocks via the use of an internal standard. By refining the average structural formula and the quantity of each crystalline mineral phase, this method allows recalculation of the amount of oxides ($ox\%_{Riet.}$) present in each sample and, consequently, their total chemistry. Total rock chemistry was also measured independently on each sample (ICP–AES, see 2.2.1.2.), challenging the Rietveld calculation to validate the method.

3.1.1. Validation of phase quantification using synthetic samples

Fig. 1 shows a comparison of experimental results ($wt\%_{exp.}$; based on measured weight) and Rietveld refinement ($wt\%_{Riet.}$) for synthetic mixtures differing in the amounts of quartz, analcime and zincite (Table 1). For each of the eight mixtures, no amorphous phases were quantified by Rietveld refinement irrespective of the content of internal standard used (*i.e.*, 10wt% and 30wt%). This allows us to state that such a quantification method also correctly reflects noncrystalized material proportions in the samples even in an amorphous-free case. With the moderately complex mixture studied here and appropriate preparation (see Section 2.2.1), there is an average difference between $wt\%_{exp.}$ and $wt\%_{Riet.}$ less than ± 2wt% (Madsen et al., 2019). Finally, an increase in the internal standard from 10 to 30wt% did not deteriorate the crystalline phase quantification. According to these results, one can reasonably assume that the Rietveld quantification method used is valid. Consequently, 30wt% ZnO was chosen as the natural sample internal standard proportion. Such a quantity appears to be the best compromise to correctly quantify the proportion of amorphous phases in the XRD patterns irrespective of their amount in the rock samples (Jones et al., 2000; Westphal et al., 2009) while maintaining a satisfactory quantification of the crystallized phases.

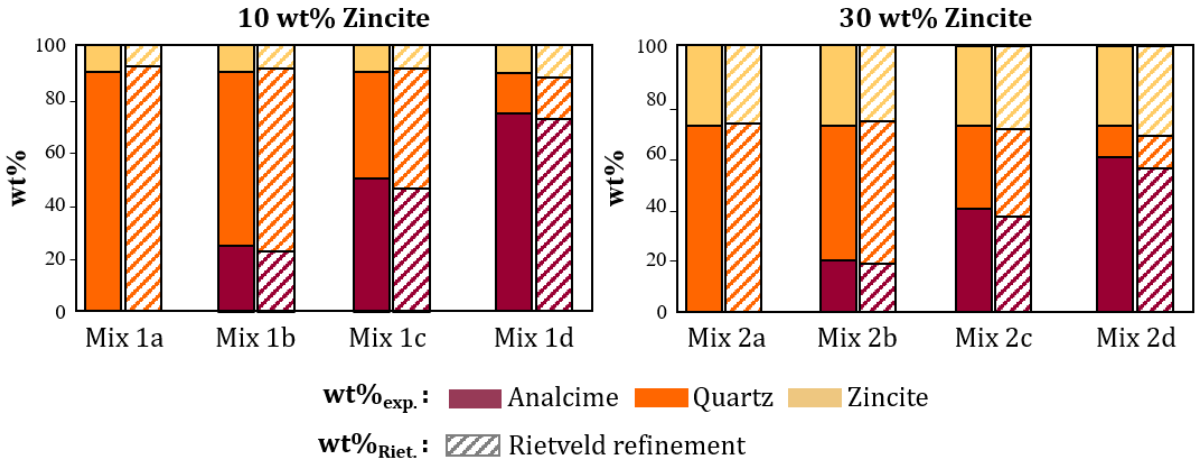


Figure 1 : Comparison of the weighed experimental data (wt%$_{exp.}$) and the Rietveld refinement data (wt%$_{Riet.}$) for synthetic three-phase mixtures composed of quartz, analcime and zincite crystals in varying proportions, using two weight percentages for the internal standard (zincite).

3.1.2. Comparison between mineralogical and chemical rock data

Based on the previously validated Rietveld refinement protocol, amorphous and crystalline phases were quantified. The chemical formulas of the latter were expressed as oxide percentage weighted by their proportion, allowing for a total sample chemistry recalculation. Such results (ox%$_{Riet.}$) is directly comparable with the total experimental oxide proportion (ox%$_{exp.}$) obtained by total rock chemistry.

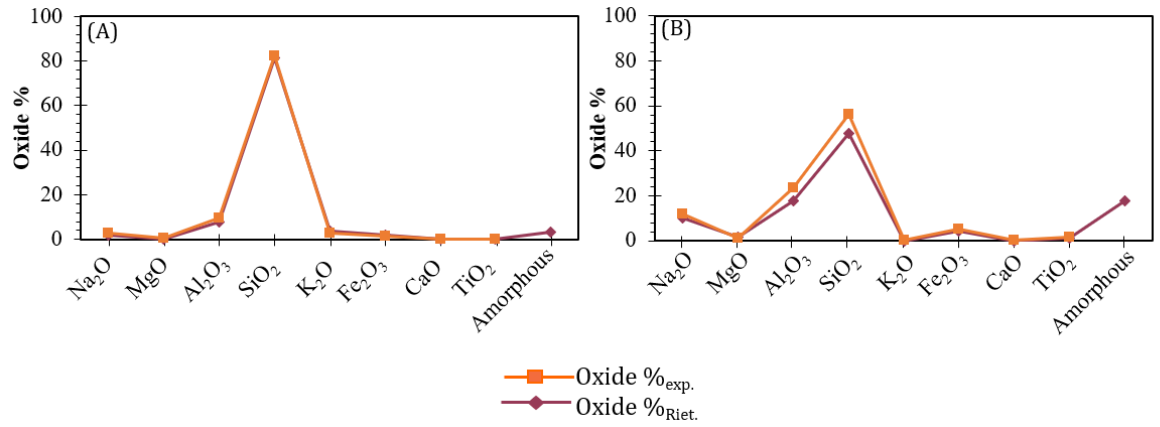


Figure 2: Comparison of the total oxide percentages (ox%$_{exp.}$) obtained using rock total chemistry data with those calculated from Rietveld refinement (ox%$_{Riet.}$).
*Data are plotted for two natural samples: **(A)** a sample from the Tchi2 analcime-sandstone facies with a low content of amorphous phases (~3wt%$_{Riet.}$) and **(B)** a sample from the Abinky analcimolite facies having a high content of amorphous phases (18wt%$_{Riet.}$).*

The results are presented in Fig. 2, in which data are plotted for two samples differing in their contrasting amounts of amorphous phases (2A: ~3wt%$_{Riet.}$ *vs.* 2B: ~18wt%$_{Riet.}$). In the case of the sample containing only ~3wt%$_{Riet.}$ of amorphous phases (Fig. 2A), good agreement is observed between ox%$_{exp.}$ and ox%$_{Riet.}$ with a mean absolute error of 1%. Additionally, in the case of the sample containing ~18wt%$_{Riet.}$ of amorphous phases, good agreement is observed between ox%$_{exp.}$ and ox%$_{Riet.}$ for most of the oxides studied, *i.e.*, Na_2O, MgO, K_2O, Fe_2O_3, CaO and TiO_2, also with a mean absolute error smaller than 1%, which is the case for all the samples. The highest difference is found for Al_2O_3 and SiO_2 (5.9 and 8.8wt%, respectively) and is due to the presence of amorphous phases for which the chemistry cannot be accounted for in ox%$_{Riet.}$ (*i.e.*, only the chemistry of the crystalline phases is included in the total chemistry refined by the Rietveld method). In addition, because the ox%$_{exp.}$ for SiO_2 and Al_2O_3 are consistently higher than the ox%$_{Riet.}$ values, we can reasonably assume that the amorphous phases responsible for the discrepancy are mainly composed of Si and Al elements. Finally, for the 35 other samples, a significant amount of amorphous phases is systematically detected using the Rietveld method in samples with a difference between Si and Al ox% deviating by more than 1%. These cross-technique results allow us to fully validate the mineral quantification procedure.

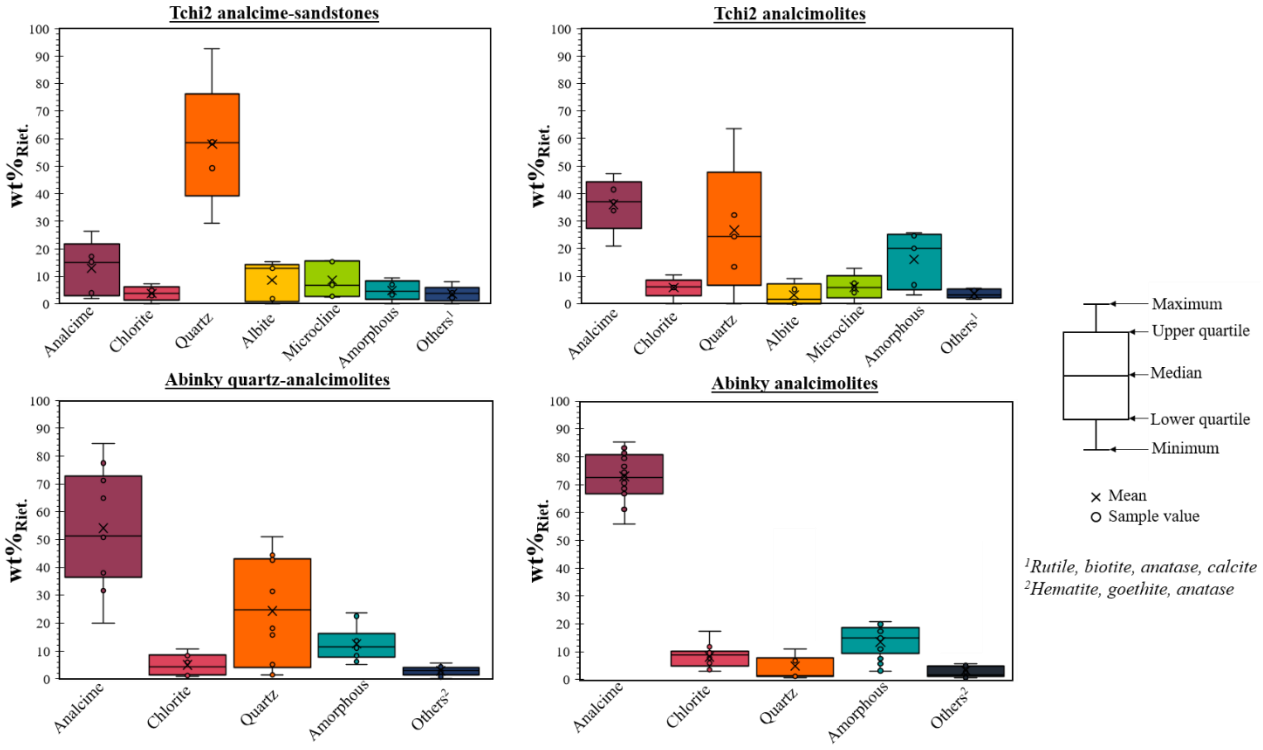


Figure 3: Proportions (wt%Riet.) of crystalline and amorphous phases obtained by Rietveld refinement for the four facies of interest (see Section 2.1).

As detailed in the text, the method used to obtain these data involved the use of 30wt% ZnO as the internal standard in the samples. This entire quantified dataset has an average χ^2 value of 2.67 with a standard deviation of 0.63.

The Abinky analcimolites facies (Fig. 3) have the highest analcime content (*i.e.*, > 56wt%$_{Riet.}$), followed by the Abinky quartz-analcimolite facies (*i.e.*, > 20wt%$_{Riet}$). Literature studies report a similar tendency for samples from formations composed mainly of analcime (Pacquet, 1968; Valsardieu, 1971; Billon, 2014; Billon and Patrier, 2019). The Tchi2 analcimolite facies also shows a high analcime content (*i.e.*, > 21wt% $_{Riet.}$) even though the latter is located within the Tchi2 formation, defined in the literature as an arkosic sandstone formation (Billon, 2014; Billon and Patrier, 2019), explaining the higher proportion of quartz and other detrital minerals inherent to the Tchi2 formation.

3.1.3. Discussion on analcime crystal chemistry

Data relative to analcime chemistry (*i.e.*, contents of Al and Si) obtained by Rietveld refinement and EDS/SEM local analysis were compared to the chemistry of natural analcimes found in various environments (Coombs, 1955; Yoder Jr and Weir, 1960; Wilkinson and Whetten, 1964; Harada et al., 1967; Seki and Oki, 1969; Harada and Nagashima, 1972; Sheppard and Gude, 1973; Walton, 1975; Mazzi and Galli, 1978; Ratterman and Surdam, 1981; Johnson et al., 1982; Bargar and Beeson, 1985; Broxton et al., 1987; Wise and Kleck, 1988; Luhr and Kyser, 1989; Karlsson and Clayton, 1991; Wilkinson and Hensel, 1994; Tang et al., 1997; Wilkin and Barnes, 1998) and are reported in Fig. 4. $Fe_{(III)}$ was not considered in this comparison, as this element only represents, at maximum, 3% of the isomorphic substitutions in the analcime structure (*i.e.*, 97% were due to $Al_{(III)}$ for $Si_{(IV)}$ substitutions). The results obtained in this study, whether by SEM/EDS or the Rietveld procedure, show the same range of Si and Al contents as those reported in the literature, in which the Si/Al ratios are bounded by 1.5 and 3.1 (Wilkinson and Whetten, 1964; Ratterman and Surdam, 1981). In the literature dataset and in this study, there is no correlation between the geological origin of the analcime and the amount of tetrahedral substitution. The variability in the crystal chemistry of the studied samples covers the entire range of Si/Al ratios that analcime can contain. Nevertheless, in Fig. 4, the chemical analysis density repartitioning tends to point toward the analcime formula: $Na_{0.94}Al_{0.94}Si_{2.06}O_6.H_2O$.

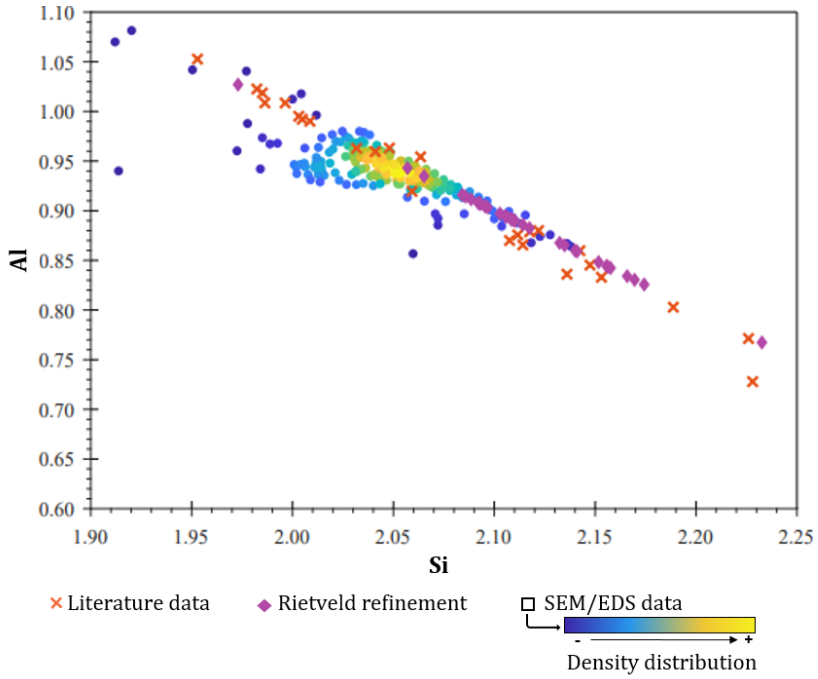


Figure 4: Comparison of analcime chemistry between data from the literature* obtained for analcimes located in different geological formations and data obtained in this study by Rietveld refinement and SEM/EDS local analysis.

**(Coombs, 1955; Yoder Jr and Weir, 1960;Wilkinson and Whetten, 1964; Harada et al., 1967; Seki and Oki, 1969; Harada and Nagashima, 1972; Sheppard and Gude, 1973; Walton, 1975; Mazzi and Galli, 1978; Ratterman and Surdam, 1981; Johnson et al., 1982; Bargar and Beeson, 1985; Broxton et al., 1987; Wise and Kleck, 1988; Luhr and Kyser, 1989; Karlsson and Clayton, 1991; Wilkinson and Hensel, 1994; Tang et al., 1997; Wilkin and Barnes, 1998)*

For the date of this study, a 2D density plot, with a mean value of Si=2.05 and Al=0.94, was reported to better appreciate the dispersion of the dataset.

A detailed plot of the values acquired by SEM/EDS is presented in Fig. S5. One should note that a slight increase in structural charge is observed for the Abinky analcimes, followed by the Tchi2 analcime sandstones. Further investigation should be performed to understand this observation.

3.2. Ion exchange

3.2.1. Experimental Na^+/NH_4^+ exchange at neutral pH

Fig. 5 shows the $wt\%_{Riet.}$ of analcime as a function of the Na exchanged by the NH_4^+ ion (Na^+/NH_4^+ batches). Exchange experiments were performed for the 37 samples of the four facies of interest, and for each sample, a correction for dissolution was made. The average pH value of the Na^+/NH_4^+

exchange was approximately pH 7.1 ± 0.2, which allowed us to compare the amounts of exchanged Na^+ in all 37 samples studied.

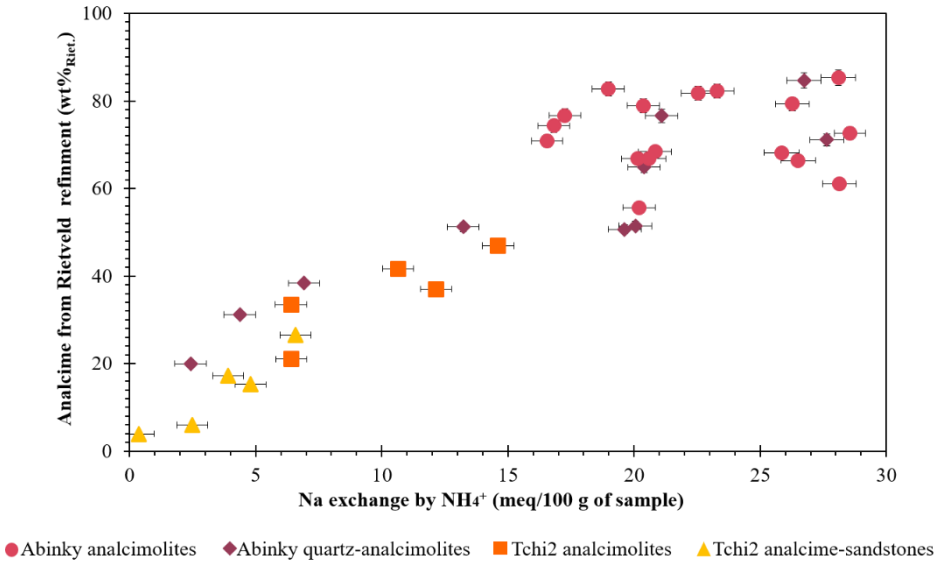


Figure 5: Evolution of the analcime percentage ($wt\%_{Riet.}$) obtained by Rietveld refinement as a function of the amount of Na^+ exchanged with 1 M NH_4^+.
Experiments were carried out for the four facies of interest under the same experimental conditions (same particle size fraction, 48 h of exchange at 25° C and solid/solution ratio of 30 g/L). The data were corrected for the potential dissolution of analcimes by using data obtained from Milli-Q water control experiments (see text for details of this correction).

The amount of Na^+ exchanged is directly correlated with the analcime content obtained by the Rietveld method. The more analcime a sample contains, the more Na^+ is exchanged. Thus, the samples with the lowest analcime content, *i.e.*, the Tchi2 analcime sandstones from 4 to 27$wt\%_{Riet.}$ (see Fig. 3), exchange between 0.4 and 6.6 meq/100 g of Na^+. The most analcime-rich facies, *i.e.*, the Abinky analcimolites, which have analcime contents from 56 to 85$wt\%_{Riet.}$ (see Fig. 3), exchanges between 17 and 29 meq/100 g of Na^+. As discussed in Section 3.1.3 and presented in Fig. S5, there is variability in the crystal chemistry of analcimes. However, despite this variation and because the correlation is close to linearity between the amount of Na^+ exchanged by NH_4^+ and analcime content, we can reasonably assume in a first approximation that the selectivity coefficient describing Na^+/NH_4^+ exchange is independent of the structural charge of the analcime present in the samples used.

For each sample, the total stock of Na^+ (Na_{tot}) was calculated from a single cationic formula. This single formula derives from the mean value of the 2D density plot of the SEM-EDS analyses (Fig. 4).

$$Na_{tot} = \frac{wt\%_{MEB/EDS}}{\left(\sum atom_i \times M_{atom_i}\right)} \quad (5)$$

where Na_{tot} is expressed in meq/100 g, and "$atom_i$" is the number of 'i' atoms in the structural formula obtained by MEB/EDS (with "i' equal to Si, Al, $Fe_{(III)}$, Na, and O atoms and H_2O molecules). Calculations were made by using the structural formula issued from the mean value of the 2D density plot (*i.e.*, $Na_{0.87}(Fe_{0.03}Al_{0.94}Si_{2.05})O_6.nH_2O$). M_{atom_i} is the molar mass (g/mol) of the atom i.

The Na_{tot} values were then compared to the CEC_{Na/NH_4} values to obtain the proportion of Na^+ exchanged by NH_4^+. Na_{tot} is very high in the analcime: 454.3 meq/100 g for a pure theoretical analcime crystal phase with the composition $NaAlSi_2O_6.H_2O$. Furthermore, an average value of ~6.2±1.4% of Na is exchanged among the 37 samples with these experimental conditions using a 1 M NH_4^+ solution. Then, even with this small proportion, a maximum CEC_{Na/NH_4} equal to 30 meq/100 g can be obtained for the sample characterized by the highest analcime amount (85$wt\%_{Riet.}$).

3.2.2. Na^+/H^+ exchange: experiment and modeling

3.2.2.1. Exchange vs. dissolution contributions

Total aqueous Mg ($Mg_{aq_{tot}}$) was measured in the supernatants of the batches $(Na^+/H^+)_{Cl}$ of the four Abinky analcimolite samples (W009b, X031a, X032a and X035; see Section 2.2.2.1). In these samples chlorite is the only Mg-bearing phase and represents ~10$wt\%_{Riet.}$ (see Fig. 3). Thus, from $Mg_{aq_{tot}}$, it is possible to calculate the percentage of dissolution of chlorite considering a cationic formula approximated by the MEB/EDS analysis of $(Si_{2.83}Al_{1.17})O_{10}(Fe_{3.33}Al_{1.25}Mg_{1.08}Ti_{0.1}Mn_{0.02})(OH)_8$. Thus, for pH varying from ~ 3.5 to 6.5 and considering stoichiometric dissolution, the amount of chlorite dissolution is only from 1.2 to 0.1wt%. From $Mg_{aq_{tot}}$, it is possible to obtain the contribution of Si_{aq} originating from the dissolution of chlorite ($Si_{aq_{chl}}$) and thus obtain the Si_{aq} from the dissolution of analcime ($Si_{aq_{Ana}}$), considering stoichiometric dissolution and based on $Si_{aq_{ana}} = Si_{aq_{tot}} - Si_{aq_{chl}}$. Due to the low chlorite content in the samples and because chlorite only dissolves to a limited extent, chlorite dissolution only accounts for an average of approximately 0.1% of the $Si_{aq_{tot}}$ measured in the supernatants. Thus, the large majority of $Si_{aq_{tot}}$measured in the supernatants comes from the dissolution of analcime. Dissolution of chlorite is then considered negligible under the acidic conditions used in this study (*i.e.*, pH > 3.5).

The aqueous $Na_{des}/Si_{aq_{tot}}$ ratios (written Na/Si hereafter) obtained from these measurements are presented in Fig. 6. In the case in which the only reaction consuming H^+ in the experiments was the dissolution of analcime and considering a theoretical formula of $NaAlSi_2O_6.H_2O$ and that this dissolution was stoichiometric, the aqueous Na/Si measured in the supernatant should be ~ 0.5. The exact ratio obtained from the MEB/EDS measurements is represented by the black line in Fig. 6 and corresponds to an average calculated value from 0.427 to 0.449 in the samples. The overall Na/Si measured for the four samples used in the pH range probed (between 3.1 and 6.3) was consistently greater than 1.3 for experiments performed in both chloride and sulfate media (*i.e.*, $(Na^+/H^+)_{Cl}$ and $(Na^+/H^+)_{SO_4}$). Thus, this high ratio measured in the supernatant could be explained by cation exchange between the sodium that is naturally present in the analcime structure, allowing us to counterbalance its negative charge, and aqueous protons in solution.

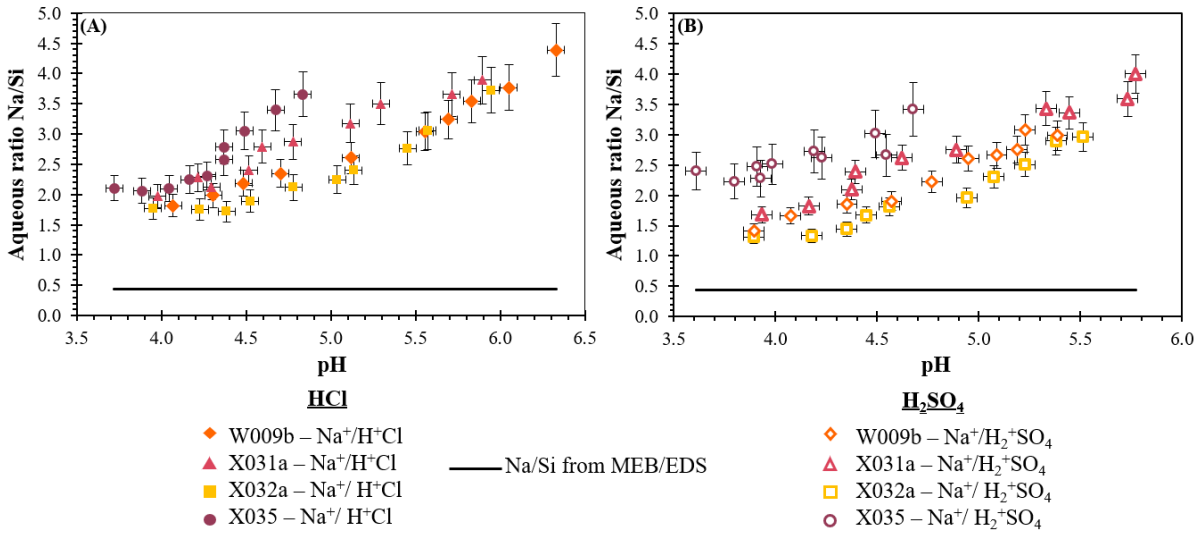


Figure 6: Comparison of the aqueous Na/Si ratio measured in supernatants after Na^+/H^+ exchange and Na/Si ratio of analcime obtained by MEB/EDS analysis.

Data are reported as a function of pH and for 4 Abinky analcimolites (see Section 2.2.2.2 for details). (A) Data obtained in chloride medium. (B) Data obtained in sulfate medium. For both media, experimental data are represented as symbols, and the Na/Si ratio of the analcime obtained by MEB/EDS is represented by a straight line.

The total $Al_{aq_{tot}}$ was measured in the supernatants for the lowest pH (*i.e.*, corresponding to conditions for which $Si_{aq_{tot}}$ is most significant) of each sample for $(Na^+/H^+)_{Cl}$. As the dissolution of chlorite was negligible as mentioned above, Al_{tot} measured in the supernatant could be only attributed to analcime dissolution. Thus, Na_{des}/Al_{tot} were calculated and equal to 3.03, 4.18, 4.80

and 2.17 for W009b, X031a, X032a and X035, respectively. Because the stoichiometric dissolution of analcime should lead to a ratio close to 1 (see structural formula), these data, like the Si_{aq} experimental data, suggest that a significant proportion of H^+ is consumed through Na^+ exchange.

Thus, for the whole pH range studied, based on $Si_{aq_{tot}}$ data measured throughout the $(Na^+/H^+)_{Cl}$ and $(Na^+/H^+)_{SO_4}$ experiments and considering the stoichiometric dissolution of analcime, the maximum percentage of analcime that can be dissolved during the experiments is 0.3wt%. Moreover, for the aqueous concentrations measured for pH, Na, Al and Si, thermodynamic calculations showed that all supernatants were oversaturated with respect to amorphous silica phases. Note that XRD and infrared spectroscopic measurements confirmed the absence of newly formed phases in our samples, even at the lowest pH tested (*i.e.*, pH approximately 3.7). Moreover, note that a Rietveld refinement with an internal standard was carried out on the samples after acidification. Results showed no significant variation of mineralogy between non-acidified and acidified samples as well as no change in the amount of amorphous phase after acidification. Thus, with this information, the CEC will be considered as consistent during the procedure used afterward to assess a selectivity coefficient value describing Na^+/H^+ exchange within the pH range studied for the four samples used and for both chloride and sulfate media.

3.2.2.2. Thermodynamic modeling of Na^+/H^+ exchange

Fig. 7 compares the amount of adsorbed Na^+ (*i.e.*, Na_{ads}; see Eq. 1.) measured experimentally as a function of pH for the 4 samples studied with (i) the nature of the counter ion (*i.e.*, Cl^- or SO_4^{2-}) and (ii) the CEC_{Na/NH_4} values measured for each of these samples at neutral pH (~7.35). Because the shape of the experimental Na^+/H^+ isotherms was consistent with ion exchange at a single site and because Na_{ads} measured at the highest pH value investigated during the Na^+/H^+ isotherm (~pH 6.5) approaches the CEC_{Na/NH_4} measured at neutral pH, modeling was performed by considering a unique site for which the sorption site density is equal to CEC_{Na/NH_4}. This assumption, already mentioned in Section 2.2.2.2, is equivalent to considering that NH_4^+ and H^+ ions can probe the same amount of Na^+ in the analcime structure. First, the same log $K_{Na/H}$ value was used to interpret the whole dataset acquired for the four samples for the $(Na^+/H^+)_{Cl}$ isotherms (black points). A rather good agreement between the experimental data and predicted data can be observed (see Fig. 7), and the average log $K_{Na/H}$ value that allowed us to interpret this whole dataset is 1.3.

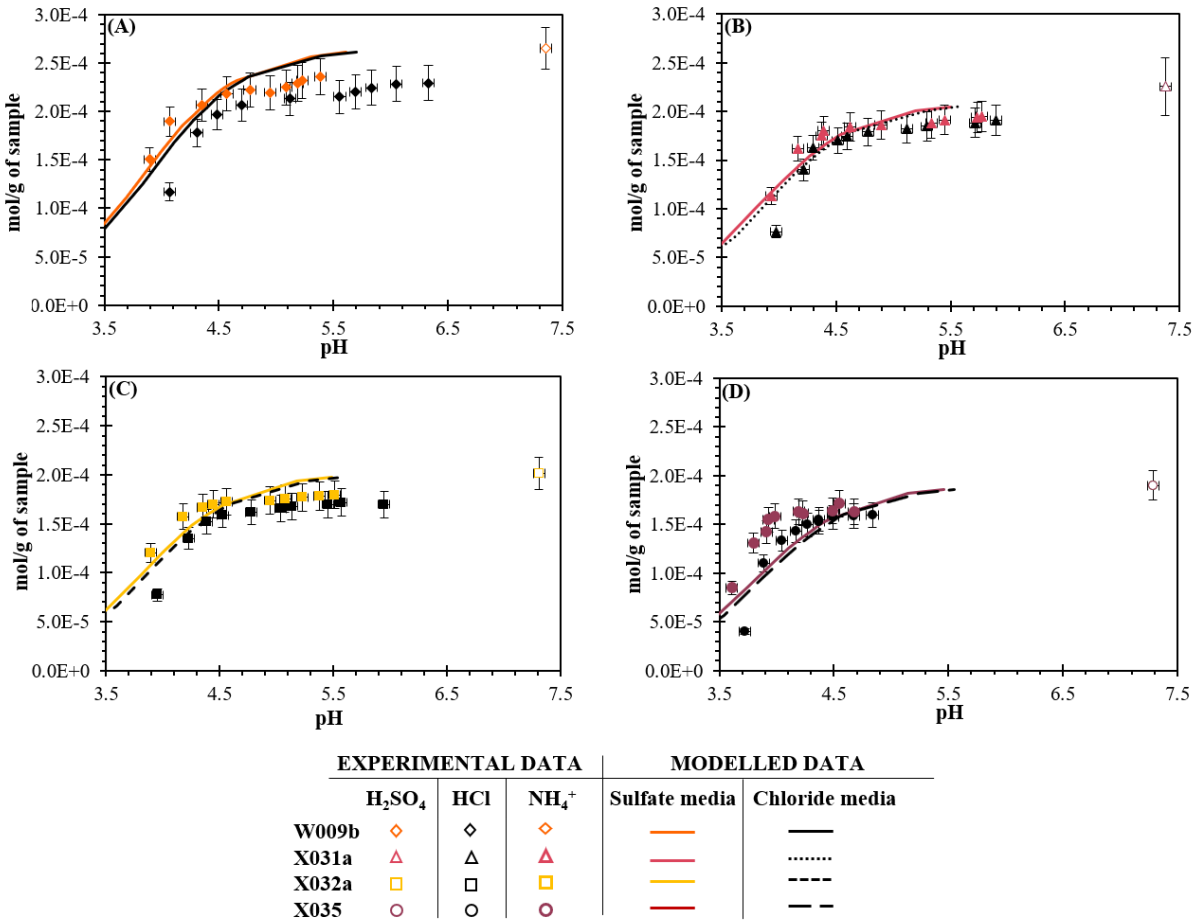


Figure 7: Comparison between the amount of adsorbed Na^+ measured experimentally (calculated from Eq. 1; symbols) and the modeled amount (lines) as a function of pH.
Data are reported for chloride ($(Na^+/H^+)_{Cl}$ (black symbols)) and sulfate ($(Na^+/H^+)_{SO_4}$ (colored symbols) media for 4 Abinky analcimolites ((A) W009b, (B) X031a, (C) X032a, (D) X035). Data as a function of pH are also compared to the amount of Na desorbed with a 1 M NH_4^+ solution at neutral pH (empty symbols; corresponding to CEC_{Na/NH_4} in the text and used as the total site concentration used in the modeling procedure).

Since the samples were taken from the same initial solid (see Section 2.2.2.1), it is possible to directly compare the two datasets obtained in chloride and sulfate media for each of the four Abinky analcimolite samples (Fig. 7). For all pH values > 4.5 and for all four samples studied, no difference was observed between the data obtained in both media. Thus, as the main consumers of H^+ are the exchange reactions occurring at the interface between analcime and the solution, as demonstrated earlier, the Na^+ exchange by H^+ is completely independent of the nature of the counter ion (Cl^- or SO_4^{2-}) and depends only on the S/L ratio established in the experiments, *i.e.*, the amount of total exchange sites. However, for experiments with pH < 3.9, the Na_{ads} values for exchange with a sulfate medium are consistently higher than those for a chloride medium. This means that when the sample

is in contact with a sulfated solution at pH < 3.9, more Na^+ is adsorbed. This could be explained by a variation in sulfate speciation when the pH varies. Indeed, the distribution of the main forms of aqueous sulfates (SO_4^{2-} and HSO_4^-) in the conditions tested varies between pH values from 2 to 3.9, according to previous aqueous calculations performed with PhreeqC.

3.3. Application to a mining context

In Situ Recovering (ISR; IAEA, 2001) is envisaged to recover uranium from the Imouraren deposit in northwestern Niger via the injection of a sulfuric acid solution. The uranium in this deposit is found in the Tchi2 sandstone formation, which contains analcime cement and some analcimolitic levels, and below this, the Abinky formation is composed solely of analcimolites (Fig. S1). The first step in understanding and predicting proton consumption and the mobility of water and solutes in these different geological formations during acidification is to evaluate the ion-exchange properties of analcime-rich rocks involving H^+.

To assess the consumption of H^+ by Na^+/H^+ ion-exchange reactions occurring with analcime in analcime-rich rocks for "*in situ*" conditions, a calculation simulating the 1D transport of an acid solution in a porous column (thickness of 10 cm) with (i) a porosity of approximately 20% (representative of the analcime-rich rock in geological formations (Billon, 2014)) and (ii) a concentration of ion-exchange sites representative of the analcime content in these rocks was performed. This calculation was inspired by the work of Lu et al. (2014) concerning ion-exchange reactions occurring in soil and sediment columns and was performed by using PhreeqC® software. For this simulation, due to the results discussed in the previous sections, we implicitly assumed that (i) analcime is the only phase able to exchange protons in the analcime-rich rock and that (ii) analcime is stable in these rocks (negligible dissolution), at least when pH > 3.5, allowing us to consider a constant concentration of exchange sites during the simulation. To assess H^+ consumption by Na^+/H^+ reactions, simulations were performed in the presence and absence of Na^+/H^+ ion exchange reactions. When these reactions were considered, the selectivity coefficient proposed in Section 3.2.2.2 (*i.e.*, log $K_{Na/H}$ equal to 1.3) was used, and the ion-exchange site concentration used was calculated by using the CEC_{Na/NH_4} and the porosity (*i.e.*, solid/solution ratio) of the rock. To use conditions representative of the *in situ* conditions, calculations were then performed by using a solid solution ratio equal to 12.5 $kg_{analcime}/L_{water}$, corresponding to a site concentration >Xa (see Section 2.2.2.2) equal to approximately 2.4 eq/L_{water}. Finally, for the calculation, the initial porosity of the rock (*i.e.*, before the transport of the acid solution) was filled with the pore water of the Tchi2 formation (see chemical composition in Table 2; electrical balance

of the initial pore water was performed with carbonates), and the 1D column was discretized in 50 cells.

Table 2 :Simplified composition of the Tchi2 aquifer (Orano, 2023). Concentration values are given in mol/L.

pH	$Al_{(III)}$	C(4)*	Cl^-	K^+	Na^+	$S(6)^{-**}$	Si
9.05	3.93×10^{-6}	3.69×10^{-3}	3.10×10^{-4}	1.02×10^{-5}	4.57×10^{-3}	1.55×10^{-4}	1.28×10^{-4}

** correspond to total concentration of dissolved carbonates species*
*** correspond to total concentration of dissolved sulfates species*

Fig. 8 reports the evolution of the pH simulated at the outlet of the column as a function of the number of pore volumes of pH 2 acid solution injected in the column. Data are plotted by considering, or not, Na^+/H^+ ion-exchange reactions and are reported for both chloride and sulfate media.

In the case in which Na^+/H^+ ion exchange is not considered, the pH evolution is identical for acidification at pH 2 performed with HCl and H_2SO_4 solutions (see Fig. 8). When Na^+/H^+ ion exchange is allowed, the pH decrease is strongly attenuated in comparison with conditions in which H^+ is not involved in ion-exchange reactions with Na^+. It should be noted here that the selectivity coefficient was determined for powders in a pH range above 3.5, while the injection solution modeled is intended for a solution at pH 2. Thus, the assumption made is that the behavior of the sample studied will be similar at pH 2 and pH 3.5, assuming that there is no increased dissolution at pH 2 compared to pH 3.5. However, even if dissolution increases at pH 2, H^+ consumption will increase accordingly. In the case of the chloride medium, ~45 Vp is required to obtain an output pH equal to that of the input, whereas ~35 Vp is required in the case of sulfate. This slight difference between these two media can be attributed to a change in sulfate speciation when the pH varies, as mentioned in Section 3.2.2.2. Thus, a geological formation such as Abinky composed of analcimolite underlying the host uranium deposit will induce attenuation of the acid plume by proton consumption via Na^+/H^+ exchange reactions occurring between the injected acid solution and the analcimes present in the analcime-rich rock; this effect will be directly linked to the analcime content in the surrounding rock.

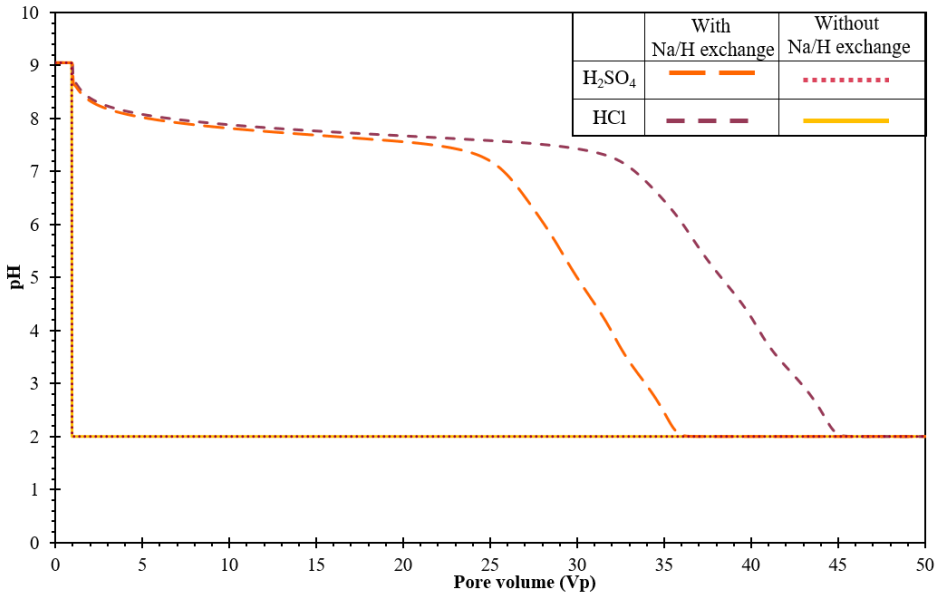


Figure 8: Simulated data reporting the evolution of pH at the outlet of the analcime-rich column as a function of the number of pore volumes percolating through the column following an injection of acid solution (pH = 2).

Data are plotted in the presence and absence of Na^+/H^+ ion-exchange reactions in HCl and H_2SO_4 solutions. Data are calculated for a rock representative of the X035 rock in term of analcime content and porosity (see text for details).

4. Conclusion

Mineralogical quantification based on Rietveld refinement provides a robust method to determine the proportion of crystalline and amorphous phases in rocks. Through the use of an internal standard, this approach allows refinement of the average structural formula and the quantity of each crystalline mineral phase, recalculating the amount of analcime present in each sample and yielding their total chemical composition. The consistency of these results relative to those from experimental chemistry highlighted the validity of the Rietveld model proposed. The study also reveals that the crystalline chemistry of the obtained analcimes varies very little and is independent of the sample used.

Analysis of the analcime content in relation to the amount of sodium exchanged by the ammonium ion (NH_4^+) for the 37 samples from the four facies of interest highlights a positive correlation between analcime content and exchanged sodium. This correlation is considered to be independent of the structural charge of analcime in the studied samples. Micron-scale powders and a 1 M NH_4^+ solution were used to exchange Na^+, and the results showed that approximately 6.2 ± 1.4% of total sodium is exchanged among the 37 samples, corresponding to a CEC value of

approximately 30 meq/100 g (*i.e.*, CEC_{Na/NH_4}) for samples with the highest analcime content (*i.e.*, 85wt% obtained by the Rietveld method).

Experiments conducted with acidic solutions revealed that the main mechanism of proton consumption was ion exchange with Na^+. Given the low chlorite content of the samples and based on measured dissolved magnesium quantities, chlorite dissolution was considered nonsignificant. Thus, the entire measured dissolved silicon content in the supernatants was attributed to analcime dissolution, accounting for less than 0.3wt% of the total dissolution. Therefore, analcime dissolution was considered negligible under the acidic conditions used (pH>3.5), and analcime is considered to have a constant cation exchange capacity in the Na^+/H^+ ion-exchange model proposed. Modeling of the experimental isotherms with ion exchange occurring at a single site was performed by considering an adsorption site density equal to CEC_{Na/NH_4}. This assumes that NH_4^+ and H^+ ions probe the same amount of Na^+ within the analcime structure. A log $K_{Na/H}$ value of 1.3 was used to interpret all experimental data acquired for the $(Na^+/H^+)_{Cl}$ and $(Na^+/H^+)_{SO4}$ isotherms across the four samples of interest. Thus, as the main consumers of H^+ are the exchange reactions occurring at the interface between analcime and the solution, the amount of exchange of Na^+ by H^+ is completely independent of the nature of the counter ion (Cl^- or SO_4^{2-}) and solely dependent on the solid/solution ratio used in the experiments, *i.e.*, the total quantity of exchange sites. Finally, the results showed that H^+ for Na^+ exchange in analcime plays a major role in the evolution of the pore water pH of an analcime-rich rock subjected to dynamic acidification. Therefore, the Na^+/H^+ reaction should be considered in reactive transport models to simulate the mobilities of ionic solutes in analcime-rich rocks under natural environmental conditions (pH>3.5; room temperature).

Supplementary data (S.D.):

Fig. S1 reports geological information on the Tim Mersoi Basin formations and stratigraphic column of the Cretaceous series. Fig. S2 presents optical microscopy observations under polarized non-analyzed light conditions for the four facies of interest. Fig. S3 presents diffractograms of 4 representative samples of the facies of interest with (i) mineralogical identification, (ii) associated Rietveld refinement and (iii) zoom on angles 12 and 17° 2θ (200 and 210 reflection of the analcime). Fig. S4 shows the SEM images of analcime organization and chemical microanalyses (EDS). Fig. S5 presents comparisons of analcime chemistry on the 4 facies of interest. Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171615.

Acknowledgments

This work was realized with financial support from Orano Mining and supported by the French government program "Investissements d'Avenir" (EUR INTREE, reference ANR-18-EURE-0010). The authors acknowledge financial support from the European Union (ERDF) and Région Nouvelle Aquitaine.

I.3. L'échange Na^+/Ca^{2+}

Les échantillons étudiés dans Parrotin et al. (2024) pour les échanges Na^+/NH_4^+ ont également été étudiés dans le but d'échanger les Na^+ des analcimes avec 1 M de $CaCl_2$ (échange Na^+/Ca^{2+}).

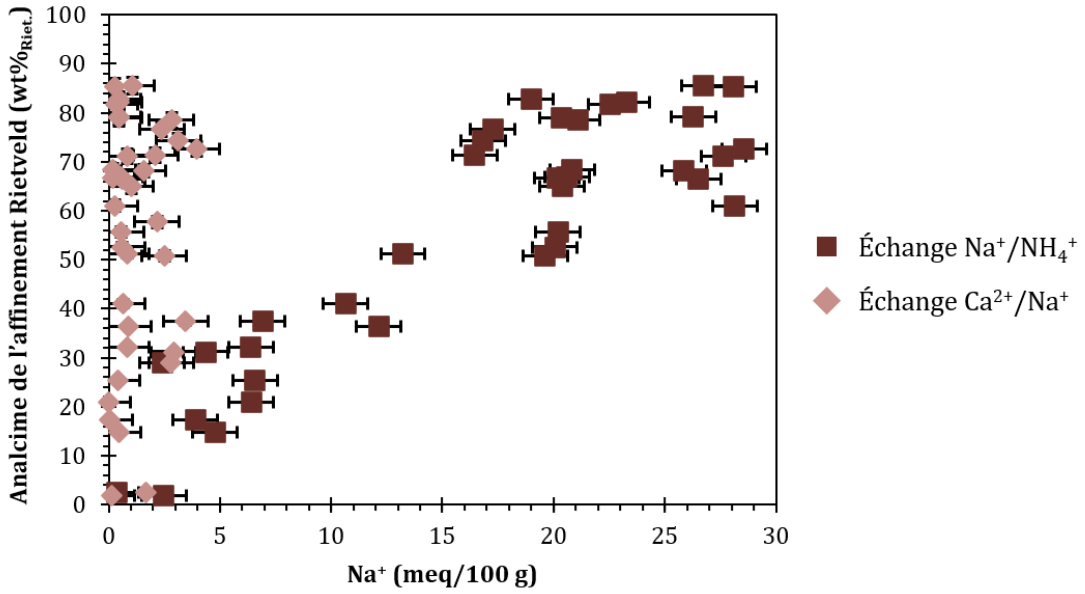


Figure 4.2 : Évolution de la quantité de Na^+ échangée par 1 M de NH_4^+ et 1 M de $CaCl_2$.

Sur la Figure 4.2 peuvent ainsi être observés des échanges Na^+/Ca^{2+} ainsi que Na^+/NH_4^+, corrigés des batchs contrôles. Si Parrotin et al. (2024) a mis en évidence une corrélation positive entre la quantité d'analcimes dans une roche et la quantité de Na^+ échangés par NH_4^+, cette corrélation est inexistante pour l'échange Na^+/Ca^{2+}, avec une moyenne de 2 meq de Na^+ pour 100 g de roche. Le cation Ca^{2+} n'échange donc pratiquement pas avec les Na^+ des analcimes présentes dans les échantillons.

II. RESULTATS MARQUANTS ET DISCUSSION

II.1. Discussion des résultats

Les poudres de roches totales présentent des grains < 10 µm mises en contact avec des solutions de 1 M de NH_4^+. Les résultats montrent une corrélation positive entre la teneur en analcime et la quantité de Na^+ échangé. Dans le cas d'une analcimolite présentant 85$wt\%_{Riet.}$ d'analcime (et avec une masse molaire de l'analcime de ~220 g/mol), la quantité de sodium présent dans la roche est ~ 450 meq/100 g. Les résultats ont montré que pour de telles roches, la $CEC_{Na/NH4}$ est de

~ 30 meq/100 g ce qui représente ~ 6,2 ± 1,4% du Na^+ total des analcimolites. L'absence d'échange total de sodium dans ces conditions (échantillons en poudre de 10 µm, 1 M de NH_4^+, 25° C) est attribuée au fait que même si les cages sont connectées les unes aux autres par des canaux, ces derniers sont trop étroits pour permettre au Na^+ (hors cages tronquées) d'être échangé. Ainsi, la quantité de Na^+ échangés par du NH_4^+ est dictée par la quantité de cages tronquées présentes à la surface du minéral (quantité imposée par la taille des grains). De plus, les échanges réalisés avec 1 M de $CaCl_2$ ont montré la quasi-absence d'échange Na^+/Ca^{2+}. Ces résultats sont en accord avec la littérature où y est mentionné que Na^+ pouvait être échangé avec certains cations, tels que K^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+ et Rb^+, mais pas avec Li^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} ou Ba^{2+}, en lien avec les rayons ioniques hydratés de ces cations (Barrer et Hinds, 1953 ; Barrer, 1981 ; Dyer et al., 2004 ; Sakirci, 2016 ; Pesonen et al., 2021). La connectivité des cages entre elles par le biais des canaux n'est pas observée pour des ions tels que NH_4^+ et l'accessibilité des cages tronquées pour le Ca^{2+} n'est presque pas possible. Néanmoins, cette microporosité existe et est notamment mise en avant par la littérature (Dyer et Yusof, 1987 ; Campbell et al., 2004 ; Dyer et al., 2004 ; Tangkawanit et al., 2005) qui démontre l'accessibilité et la connectivité de ces cages et canaux par des expériences d'échange avec du $^{22}Na^+$ au sein de cristaux d'analcime. En effet, certains auteurs se servent du $^{22}Na^+$, afin de connaitre la capacité d'échange totale des analcimes en $^{23}Na^+$, estimée autour de 450 meq/100 g. Dans le cas présent, les matériaux utilisés (analcimolites, grés analcimeux …) ne se composent pas que d'analcime. Les quantités d'analcimes, estimées par affinement Rietveld permettent, ainsi de remonter à la CEC de la roche, estimée en fonction de leurs teneurs en analcime et donc à un pourcentage de Na^+ échangé par la roche.

Si dans les conditions étudiées, l'échange de Na^+ par NH_4^+ ne représente que ~ 6% de la quantité totale de Na^+ de la roche, cela représente une $CEC_{Na/NH4}$ non négligeable de 30 meq/100 g. Par ailleurs, l'interprétation des échanges Na^+/H^+ s'est basée sur un seul site d'échange (>Xa dans PhreeqC), pour lequel la quantité totale est fixée à la valeur spécifique de $CEC_{Na/NH4}$ pour chaque échantillon (représentant la quantité maximale de Na^+ que l'analcime peut échanger dans nos conditions expérimentales). Cela met en évidence qu'il existe *a priori* le même nombre de sites d'échange pour le NH_4^+ et le H^+ avec le Na^+.

II.2. Impact des résultats sur une potentielle exploitation ISR

L'exploitation minière *in-situ* acide (ISR ; AIEA, 2001) est l'une des techniques d'extraction envisagée pour récupérer l'uranium du gisement d'Imouraren localisé dans la formation du Tchirézrine II. Les résultats montrent que l'analcime présente une capacité d'échange entre son sodium et les protons, et ce, peu importe le type d'acide testé (HCl et H_2SO_4, ce dernier étant l'acide d'injection dans le cas d'une ISR). Pour rappel, l'analcime est présente dans tous les faciès gréseux avec des teneurs variant entre 2 et 25 $wt\%_{Riet.}$ sous forme de monocristaux dans la porosité, mais également dans des niveaux analcimolitiques (monocristaux et analcimes polycristallines) avec des teneurs d'analcimes encore plus hautes (entre 20 et 50 $wt_{Riet.}$). Dans le cas des échanges présentés, les échantillons ont été réduits en poudre (fraction < 10 µm) permettant de rendre accessible l'ensemble des grains d'analcime, augmentant le nombre de cages tronquées et donc favorisant les phénomènes d'échanges. Sur des blocs de roches, les études de la distribution de la porosité (présentées dans le Chapitre III Section III.3) ont montré que l'ensemble des surfaces des analcimes étaient accessibles, y compris la plus grande majorité des cœurs des analcimes et où seul l'intérieur des cristaux n'était pas accessible. Ainsi, même s'il n'y a que les cages tronquées à la surface externe des cristaux d'analcime qui sont *a priori* accessibles à H^+ (et à NH_4^+), les analcimes seront des pénalisants lors d'une exploitation par injection d'acide au travers des échanges Na^+/H^+ pour la consommation du proton. Cette conclusion a également été soulevée par Billon, 2014 dans le cas d'une potentielle exploitation par lixiviation en tas.

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS DE DIFFUSION

Le chapitre précédant a permis d'étudier la réactivité des analcimes de façon simplifiée (non-prise en compte du transport) et exacerbée (plus grande surface spécifique des analcimes), par l'utilisation de poudres d'analcimolites. Ce chapitre va maintenant s'intéresser aux propriétés d'échanges et de transport d'analcimolites intactes, afin d'évaluer le caractère confinant de ces roches. Pour cela, différentes expériences de diffusion vont être entreprises, avec différents traceurs et différentes conditions, afin de comprendre pas à pas les divers mécanismes en jeu.

En effet, le principal mécanisme de transport au sein de ces roches est la diffusion, puisque les analcimolites nigériennes sont des roches très compactes présentant une conductivité hydraulique moyenne d'environ 9×10^{-9} m/s. De fait, cette hypothèse va être vérifiée dans un premier temps avec des expériences de diffusion de traceurs inertes. Puis s'ensuivront des expériences de diffusion d'ions avec des traceurs NaCl et Na_2SO_4 (diffusion des sels avec un gradient de salinité, ou des anions/cations à l'échelle des traces tel que $^{36}Cl^-$ et $^{22}Na^+$ sans gradient de salinité), afin de mettre en évidence des phénomènes possibles d'échange et/ou d'exclusion anionique. Pour être conforme avec l'environnement géologique des analcimolites de l'Abinky, ces expériences présentées dans le Volet 1 de ce chapitre, seront réalisées en conditions d'équilibre des analcimolites, soit avec un bruit de fond de $NaHCO_3$ à 10^{-3} M permettant d'avoir un pH légèrement basique (pH ~9).

Enfin dans un Volet 2, un gradient de pH acide (H_2SO_4) va être appliqué aux expériences de diffusion, afin de mimer les conditions d'exploitation ISR via l'acide sulfurique pour évaluer l'impact d'un panache acide sur les propriétés de confinement des analcimolites (vis-à-vis du traceur de l'eau, de H^+ et de SO_4^{2-}).

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS DE DIFFUSION

VOLET 1

SANS GRADIENT DE pH

I. GÉNÉRALITÉ SUR LA DIFFUSION DANS UN MILIEU POREUX

I.1. La diffusion de l'eau

Au cours de cette étude, deux traceurs de l'eau ont été étudiés : l'eau deutérée (HDO) et l'eau tritiée (HTO), présentant la même taille qu'une molécule d'eau (H_2O) de 1,3 Å. Le choix de ces traceurs repose sur le fait que ces « eaux lourdes » sont des formes isotopiques de l'H_2O et peuvent être considérées comme des traceurs de l'eau. De nombreux travaux s'appuient sur l'utilisation de tels traceurs, compte tenu du fait que leur diffusion est indépendante de la salinité du milieu (Bourg et Tournassat, 2015 ; Van Loon et al., 2007 ; González Sánchez et al., 2008 ; Melkior et al., 2009 ; Glaus et al., 2010) et de la présence ou non d'un gradient de salinité (Tertre et al., 2024) imposé dans des expériences de TD de part et d'autre du milieu poreux. Si la majorité des travaux publiés ont considéré HDO comme un traceur inerte (c.-à-d. n'interagissant pas avec le milieu poreux), il est à noter que certaines études ont montré qu'une légère adsorption de ce traceur pouvait être néanmoins observée sur des minéraux argileux (Glaus et al., 2010 ; Tertre et al., 2018 ; Asaad, 2021). D'autres travaux, s'intéressant plus précisément à la diffusion de l'HTO dans des cristaux d'analcimes, ont mis en évidence la diffusion de ce dernier à l'intérieur de ses cages et canaux (Dyer et Molyneux, 1968), suivie d'un échange isotopique avec l'eau (H_2O) initialement présente dans les cages. Certains auteurs ont pu mettre en évidence que cette diffusion/échange de l'eau au sein des analcimes était indépendante des phénomènes d'échanges d'ions qui pouvaient avoir lieu en parallèle (Na^+ par K^+ ; soit la transformation d'une analcime en leucite).

Au sein des argiles, cette adsorption se traduit par de légères augmentations des α, observées sur des Illite-Du-Puy et vermiculite par exemple (Asaad et al., 2021 et Dabat, 2020) et a été attribuée à la charge élevée de ces minéraux. Dans le cas des analcimes, cette adsorption de HTO pourrait être liée à l'entrée de ce dernier dans les cristaux, par le biais de la microporosité des cages et canaux. Cette diffusion cristalline a été mesurée pour des De (coefficient de diffusion effectif) de l'ordre de 10^{-17} m^2/s (Dyer et Molyneux, 1968). Une fois l'HTO dans la structure cristalline, un échange isotopique entre H_2O/HTO prend place dans les cages des analcimes, attribuées à une microporosité de l'ordre de 2,3 - 2,4 Å (Dyer et Molyneux, 1968). Enfin, des travaux visant à étudier l'impact d'une double porosité (intergranulaire et interfoliaire) dans des matériaux argileux sur les propriétés de diffusion (Asaad et al., 2021 ; Ferrage et al., 2023 ; Tertre et al., 2018 et 2024) ont mis en évidence que la présence d'une microporosité accessible à l'eau dans des matériaux argileux n'avait que peu d'impact sur le flux total mesuré de l'HDO, en lien avec la faible mobilité du traceur dans ces micropores chargés. À ce jour, aucune référence bibliographique sur la diffusion de H_2O, HTO et HDO en phase liquide dans des milieux poreux présentant de hautes teneurs en analcime

(donc à double porosité (intergranulaire et microporosité/cage)) à température ambiante n'a été identifiée.

I.2. La diffusion d'ions

Dans un milieu poreux saturé en eau, les pores sont remplis de solution qui dans le cas de cette étude présente une composition de $NaHCO_3$ à 10^{-3} M (voir Section II). L'**Épaisseur de la Double Couche Diffuse** (EDCD) autour d'une particule chargée est inversement proportionnelle à la force ionique du milieu. Ainsi, l'augmentation de la force ionique dans une solution induit l'augmentation des interactions ion-ion ce qui stabilise les ions (les charges opposées se compensant plus facilement). Ainsi, les ions peuvent occuper des positions plus rapprochées les uns par rapport aux autres. Il y a donc une réduction de leur rayon apparent et donc une réduction de l'EDCD.

$$\delta\,(m) = \frac{1}{\tau\,(m^{-1})} \quad \text{Avec : } \tau = \sqrt{\frac{2\times F^2\times I\times 10^3}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \times RT}}$$

- δ : Épaisseur de la double couche diffuse (EDCD) (m) ;
- F : Constante de Faraday = 96 485,33 C/mol ;
- I : Force ionique (mol/L) ;
- 10^3 : Pour que la force ionique passe de mol/L en mol/m^3 ;
- ε_r : Permittivité du solvant (eau) à 25° C = 78,54 F/m ;
- ε_0 : Permittivité du vide = 8,85 × 10^{-12} F/m ;
- T : Température en kelvin (298 K) ;
- R : Constante des gaz parfaits = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}

Ainsi, avec une force ionique de 10^{-3} M, l'EDCD présentera une taille autour de 10 nm (voir Figure 5.1). Si le milieu poreux chargé présente des goulots inférieurs à l'EDCD, certains ions ne pourront diffuser à travers de ces derniers, induisant qu'une partie de la porosité leur sera inaccessible. Dans le cas d'anion (particules chargées négativement), ce phénomène s'appelle l'exclusion anionique.

Cette force ionique peut être induite par :

- La présence d'un sel dans la solution de fond similaire de part et d'autre du milieu poreux : dans le cadre de cette étude, de telles expériences seront appelées « sans gradient de salinité » (cas du $NaHCO_3$ 10^{-3} M).

- La différence dede force ionique de part et d'autre de l'échantillon : dans le cadre de cette étude, de telles expériences seront appelées « avec gradient de salinité » (ex : 10^{-1} ou 10^{-2} M dans l'amont et 10^{-3} M dans l'aval).

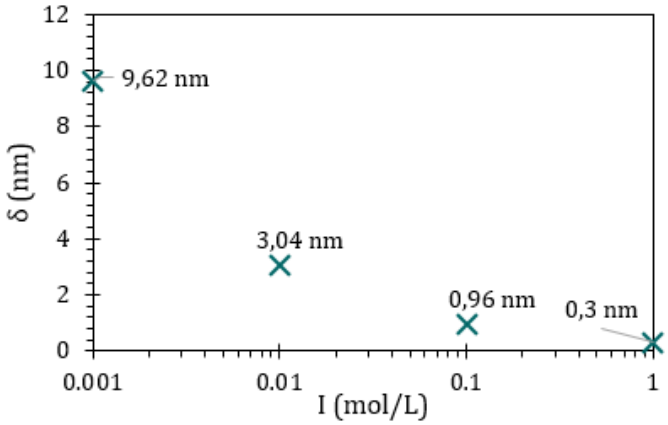


Figure 5.1 : Évolution de l'épaisseur de la double couche électrique (en nm) autour de particules solides chargées en fonction de la force ionique dans le cas d'un solvant = eau à 25° C.

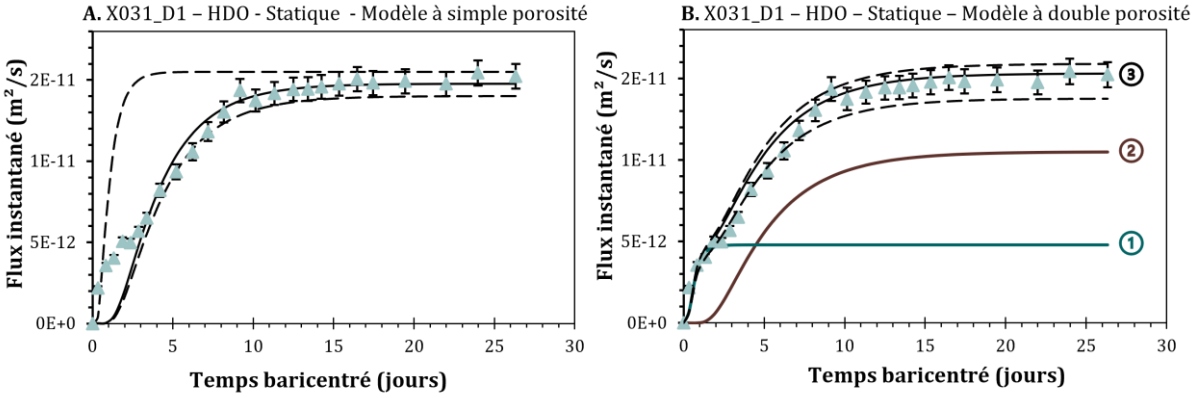
La diffusion d'espèces chargées négativement au travers d'un milieu poreux va donc dépendre de la taille des goulots et de la force ionique, et donc de la charge du milieu poreux dans lequel vont diffuser les espèces (Asaad, 2021 ; Dabat, 2019). Dans le cas d'un milieu poreux chargé négativement (cas de milieux poreux présentant des argiles ou des zéolithes), des répulsions localisées sur les surfaces externes peuvent avoir lieu sur les espèces chargées négativement, appelées dès lors « **exclusion anionique** ». Ce phénomène peut ainsi induire qu'une partie de la porosité sera inaccessible pour les anions (Tournassat et Steefel, 2015 ; Tournassat et Appelo, 2011 ; Glaus et al., 2010 ; Churakov et Gimmi, 2011 ; Jardat et al., 2009).

I.3. Interprétation du flux avec une simple et double porosité

Lors de l'interprétation du flux mesuré en aval (voir Chapitre II, Équation 2.14), certains échantillons présentent des phases transitoires « en escalier », non interprétables par un modèle à simple porosité. L'exemple de ce modèle est présenté dans la Figure 5.2.A où il a fallu un α proche de 30% (voir le tableau associé Figure 5.2).

Afin de reproduire correctement ces régimes transitoires présentant « une marche d'escalier » dans les temps courts, un second modèle est proposé (présenté dans la Figure 5.2.B) où le flux est interprété par un modèle à deux porosités. Pour ce faire, une addition des flux passant par les deux types de porosité est réalisée ($\alpha_1 + \alpha_2 = \alpha_3$, avec α_3 égal à la porosité mesurée à l'eau Figure 3.28). De la même façon, le De interprétant le flux total mesuré dans le régime stationnaire (De_3) est obtenu en additionnant le De_1 et De_2. Ce modèle implique donc l'additivité des flux dus aux 2 types de porosité (modèle en parallèle).

Ainsi, lorsque les valeurs expérimentales présenteront ces tendances, le choix se portera sur un modèle à double porosité.



		De HDO ×10⁻¹¹ m²/s	α
Modèle à simple porosité		1,5 (1,4 – 1,6)	0,18 (0,05 – 0,18)
Modèle à double porosité	①	0,48	0,01
	②	1,05	0,16
	③	1,53 (1,42 – 1,59)	0,17

Figure 5.2 : Comparaison de l'interprétation du flux normalisé d'HDO mesuré en aval en utilisant un modèle à simple et un modèle à double porosité.
Résultat de l'échantillon X031_D1 (voir Annexe 2), obtenu sur le set-up statique sans gradient de salinité ($NaHCO_3$ 10^{-3} M ; condition n° 1, voir Tableau 2.3).

Notons qu'un modèle à simple porosité, quel que soit la valeur de α, n'est pas capable d'interpréter correctement le régime transitoire. Enfin, pour la suite du manuscrit l'ensemble des flux expérimentaux sont normalisés par l'Équation 2.20.

I.4. Conditions d'équilibre d'une analcimolite

Des tests préliminaires de TD (Through Diffusion) ont été réalisés avec une solution présentant du côté amont et du côté aval de l'échantillon de l'eau MilliQ (pH ~ 5,5 ; Condition n°1, voir Chapitre II, Tableau 2.3). Au cours de ces tests, des fuites systématiques de solution localisées sur les connectiques des capillaires du set-up « dynamique » ont été observées. Les échantillons utilisés pour ces tests ont fait l'objet d'une étude post-mortem : ils ont été sciés à cœur, dans le sens de la longueur et les observations sont présentées dans la Figure 5.3. L'observation des échantillons a permis de mettre en évidence une diminution de la cohésion des grains, localisée sur les surfaces basales. Cette altération, se rapprochant de deux fronts d'altération, est induite par des phénomènes de dissolution et de transport particulaire. Ainsi, la circulation de particules entrainées par la pompe au sein du set-up « dynamique » qui présentent des capillaires, a induit des colmatages de ces derniers. Le set-up n'étant pas prévu pour des augmentations de pression, les connectiques entre les capillaires finissaient par se détacher.

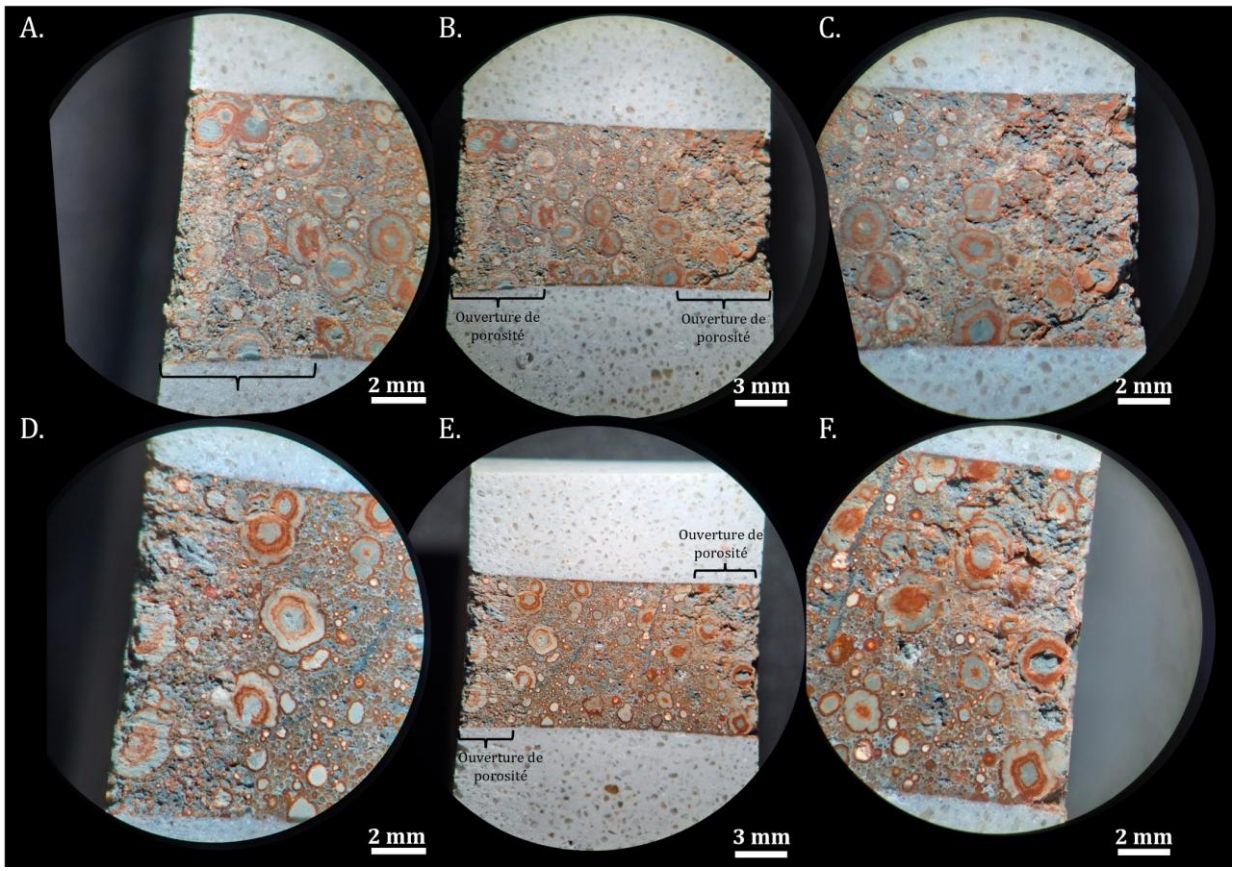


Figure 5.3 : Observation de l'ouverture de la porosité d'une analcimolite (W009) au contact avec de l'eau MilliQ (pH ~ 5,5) suite à une expérience de TD (15 jours).

Ces problèmes avaient déjà été notifiés par Asaad (2021) sur des Illites-Du-Puys saturées Na^+, observées dans le cas où des poreux en acier inoxydable (diamètre de pore de 10 µm) et des membranes en cellulose (taille de pore < 0,1 µm) avaient été placés de part et d'autre des faces basales des échantillons ; le transport particulaire pouvant se faire entre les bords du filtre et les parois de la cellule Peek. Le choix avait été fait de remplacer de la membrane en cellulose par une membrane MWCO de 3,5 kD. Dans le cas présent, l'altération basale des milieux poreux est trop importante. En effet, et en plus du problème lié au colmatage, cette perte de cohésion entraine une augmentation de la porosité totale de l'échantillon. Ainsi, afin de maintenir les analcimolites stables pendant la durée des expériences de TD, le choix a été fait de reproduire la solution d'équilibre sur site de ces roches et de ne pas utiliser de poreux/filtre (acier ou cellulose) ni de membrane. Parrotin et al. (2023) utilise dans un modèle une composition simplifiée de la nappe du Tchirézrine II avec notamment deux ions dominants : HCO_3^- et Na^+ de respectivement 3,93 × 10^{-3} M et 4,57 × 10^{-3} M ainsi qu'un pH de 9,05. Le choix a donc été fait de réaliser les expériences de TD avec une solution d'équilibre de 10^{-3} M de $NaHCO_3$ et un pH ~ 8,8. Ainsi, et pour l'ensemble des expériences présentées en diffusion non réactive (non acides), les résultats ont été acquis avec un bruit de fond de $NaHCO_3$ 10^{-3} M dans l'amont et dans l'aval.

II. ESSAIS PRÉLIMINAIRES ET SENSIBILITÉ EXPÉRIMENTALE

II.1. Essais de reproductibilité avec gradient de salinité

Des résultats de la diffusion d'un traceur de l'eau (HDO) présentés dans les Figure 5.4.A, B et C et ont été acquis les uns après les autres avec le même échantillon (W009_D1 ; voir Annexe 2), entre-coupés de rinçages (« out-diffusion ») de l'échantillon et du set-up avec la solution d'équilibre ($NaHCO_3$ 10^{-3} M ; pH 9). De plus, ils ont été obtenus sur le même set-up (dynamique). La seule différence entre ces expériences réside dans le choix du sel ainsi que leur concentration dans la solution amont (0,01 M ou 0,1 M de NaCl ou 0,01 M de Na_2SO_4). Sur cette figure, les flux instantanés (figurés pleins) et la quantité cumulée (figurés vides) sont représentés ainsi qu'un tableau récapitulant les coefficients de diffusion effectif (De) et la capacité de roche totale (α) interprétant les données mesurées.

Les résultats des De des trois expériences de TD montrent que les résultats expérimentaux peuvent être interprétés par respectivement 4,03, 3,89 et 3,62 (× 10^{-11}) m^2/s. De plus, l'interprétation de la phase transitoire (< 15 jours) permise par le paramètre α indique des valeurs

similaires de respectivement 0,67, 0,69 et 0,67, soit environ 3 fois la porosité totale de l'échantillon (21%, mesurée à l'eau, Figure 3.32 pour l'échantillon W009). Le fait que (i) ces expériences aient été faites les unes à la suite des autres et que (ii) les De et α restent proches pour les trois expériences, avec des moyennes respectives de 2,1 × 10^{-11} m^2/s et 0,67, c.-a.-d. sans diminution ou augmentation du flux au cours du temps, met en évidence la stabilité du milieu poreux dans les conditions imposées par le bruit de fond $NaHCO_3$ 10^{-3} M. Une représentation de ces trois jeux de données est présentée dans la Figure 5.4.

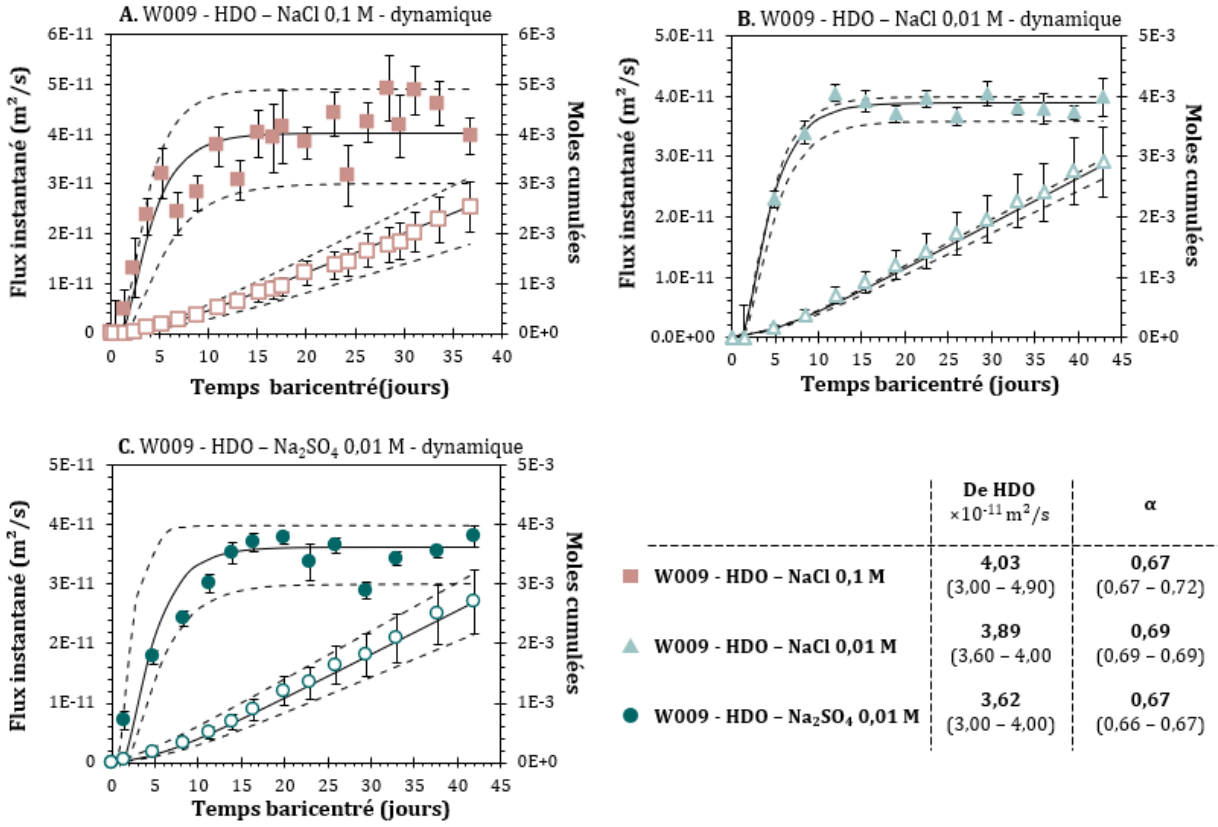


Figure 5.4 : Évolution de la diffusion du traceur de l'eau (HDO) avec gradient de salinité.
***A-**, **B-** et **C-** ont été obtenus sur le même échantillon du faciès rosé (W009_D1), en set-up dynamique, les unes à la suite des autres afin de vérifier la stabilité du milieu poreux au cours du temps, dans une solution présentant un sel de fond de $NaHCO_3$ 10^{-3} M.*

Les données de diffusion de l'HDO sont obtenues en parallèle de celui d'un sel, également présent dans l'amont. Deux sels ont été testés : NaCl avec deux forces ioniques différentes (0,01 M et 0,1 M) et Na_2SO_4 à 0,01 M. Aucune variation significative sur le De de l'HDO n'est observable entre ces différences physicochimiques.

II.2. Effet de la présence ou de l'absence d'un gradient de salinité sur la diffusion du traceur de l'eau

La comparaison de la diffusion d'HDO en utilisant un set-up dynamique, pour un même échantillon (faciès rosé ; W009_D1), avec et sans gradient de salinité est présenté dans la Figure 5.5.

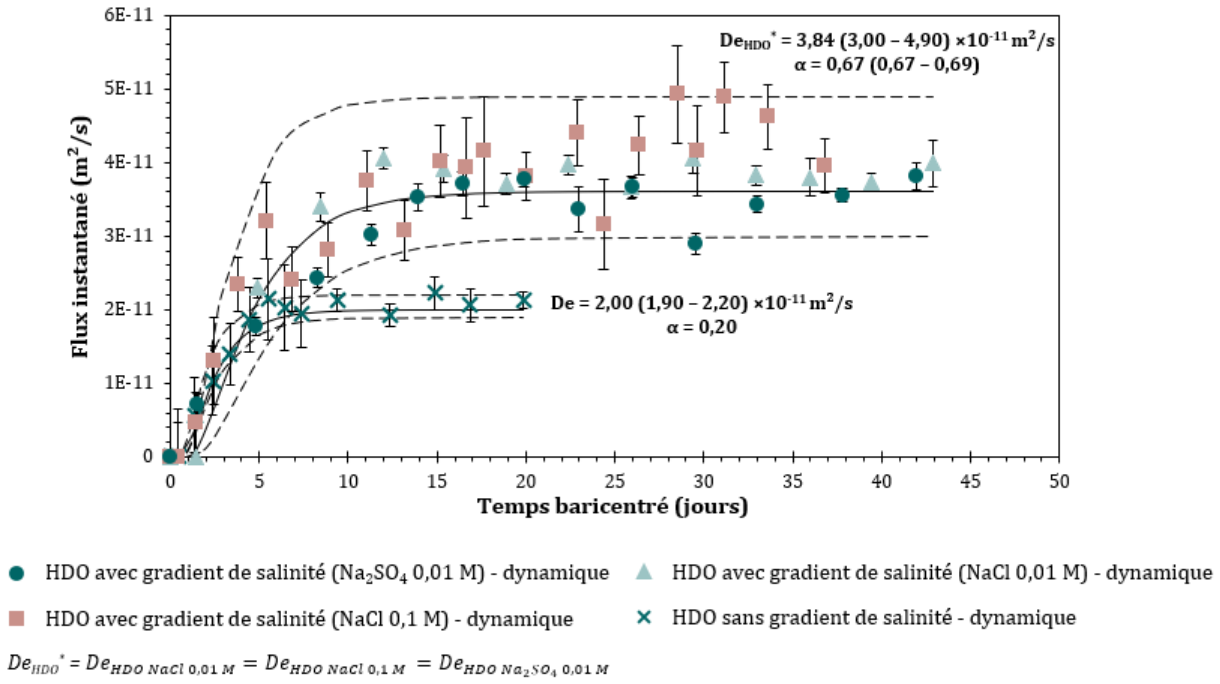


Figure 5.5 : Évolution de la diffusion du traceur de l'eau (HDO) avec et sans gradient de salinité. *Les données sont obtenues sur le même échantillon du faciès rosé (W009_D1), en set-up dynamique, dans une solution présentant un sel de fond de $NaHCO_3$ 10^{-3} M.*

Les résultats mettent en évidence une différence significative du De d'HDO, moyenné à $3{,}84 \times 10^{-11}$ m²/s pour les expériences avec gradient de salinité et à $2{,}00 \times 10^{-11}$ m²/s pour l'expérience sans gradient de salinité. De plus, le α est égale à la porosité (c.-à-d. 20%) dans le cas de l'expérience sans gradient de salinité, et est plus de trois fois la porosité dans le cas des expériences avec gradient de salinité. Il existe donc un impact de la présence d'un gradient salin sur la diffusion de l'HDO, qui diffuse avec un De plus haut et avec un régime transitoire plus long.

Cet impact pourrait être dû à une adsorption d'HDO par échange isotopique avec l'H_2O des cages d'analcime, en lien avec celui des cations Na^+ quand les expériences sont réalisées avec un réservoir amont enrichi en Na^+ par rapport au réservoir aval.

II.3. Variation de set-up : dynamique vs. statique – sans gradient de salinité

La Figure 5.6 présente les résultats pour la diffusion d'un traceur de l'eau (HDO), pour deux sets-up de TD différents, dynamique et statique, associés à deux échantillons du même faciès rosé (W009-D1 et W009-D2). Les résultats sont obtenus sans gradient de salinité et avec un sel de fond de part et d'autre de $NaHCO_3$ à 10^{-3} M.

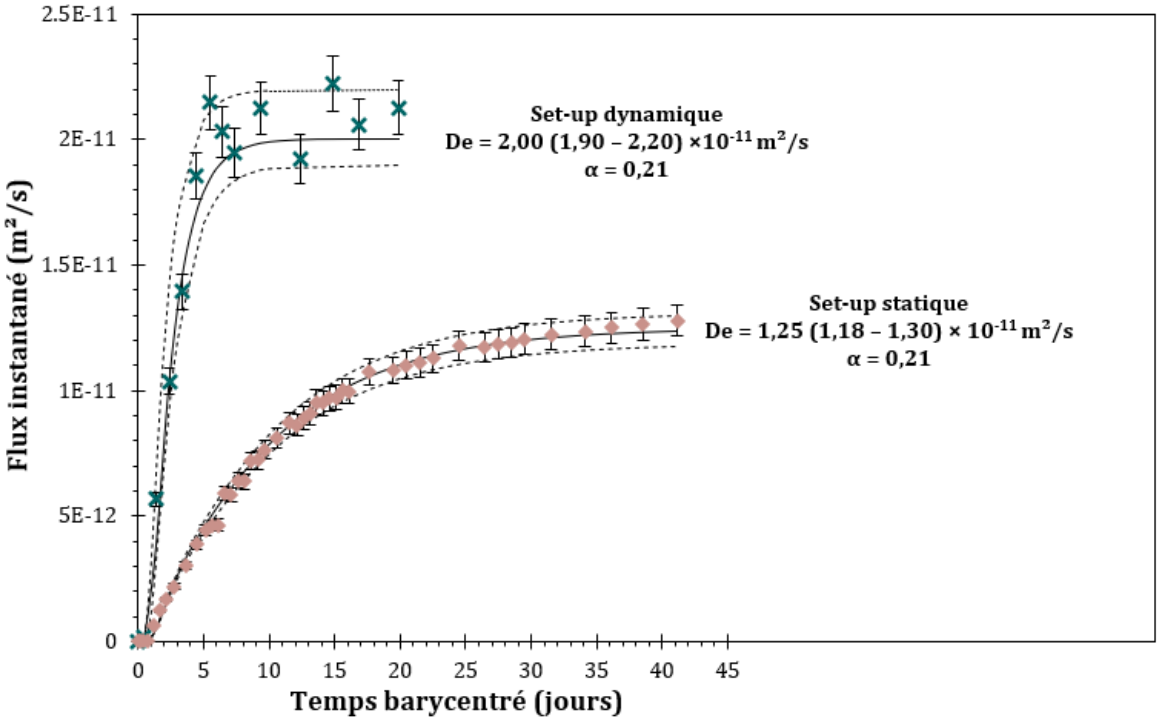


Figure 5.6 : Impact du changement de set-up (statique vs. dynamique) sur la diffusion du traceur de l'eau (HDO) sans gradient de salinité.
Les données sont obtenues sur le même faciès rosé sur deux échantillons différents (W009_D2 et W009_D3, voir Tableau 2.3), dans une solution présentant un sel de fond de $NaHCO_3$ 10^{-3} M.

Pour un même échantillon, il existe un facteur d'environ 2 entre le De_{HDO} obtenu en statique et le De_{HDO} obtenu en dynamique. Néanmoins, pour les deux set-ups, le α utilisé pour interpréter la période transitoire est égale à la porosité mesurée en porosimétrie mercure (égale à 20%, voir Figure 3.28). Considérant deux échantillons différents appartenant au même faciès, la différence entre les deux valeurs de De ne sera pas considérée comme significative.

II.4. Variation du traceur de l'eau : HTO vs HDO – statique – sans gradient de salinité

Des essais ont également été réalisés afin de savoir si la nature isotopique de l'eau (HTO ou HDO) pouvait avoir un impact sur la diffusion de ces derniers ; les résultats sont présentés dans la Figure 5.7.

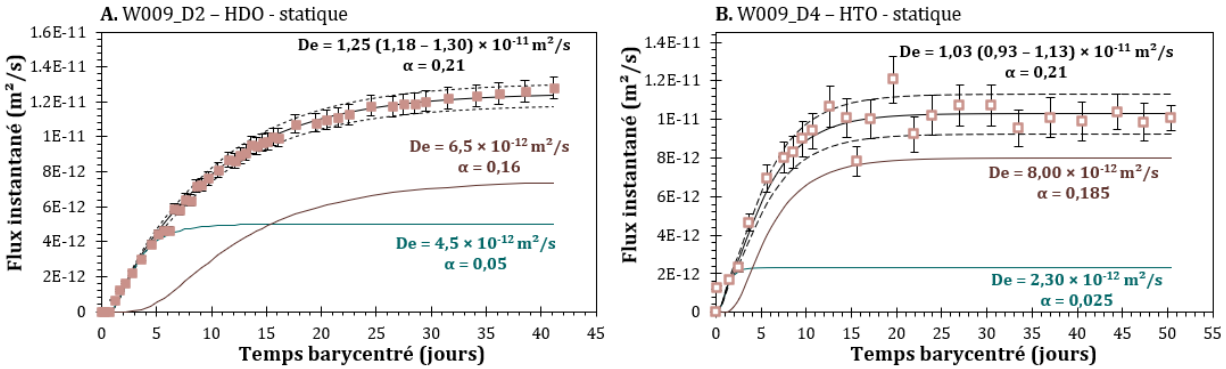


Figure 5.7 : Impact de la nature isotopique l'isotope de l'eau sur la diffusion du traceur de l'eau (HDO vs HTO) sans gradient de salinité.
A- *Diffusion de l'HDO et* ***B-*** *diffusion de l'HTO obtenue sur le même faciès rosé, dans une solution présentant un sel de fond de $NaHCO_3$ 10^{-3} M.*

Les échantillons utilisés pour les deux expériences ne sont pas les mêmes mais sont très proches dans la lithologie, et appartiennent à la carotte W009 et donc au même faciès (W009-D2 pour HDO et W009-D3 pour HTO). Les résultats mettent en évidence que pour un même faciès et pour deux traceurs de l'eau (HTO et HDO), le De est sensiblement le même et le α utilisé pour interpréter la phase transitoire (α = 0,21) est égale à la porosité physique de l'échantillon (mesurée à l'eau, voir Figure 3.28) dans les deux cas.

II.5. Bilan des tests de sensibilité

La diffusion de HDO à travers un même échantillon et pour un même set-up montre que les De et α utilisés pour interpréter les données expérimentales sont sensiblement les mêmes, malgré la variation de force ionique et salinité. Ainsi, la reproductibilité de l'expérience met en avant la

stabilité du milieu poreux au cours du temps et montre la nécessité de l'utilisation d'un sel de fond ($NaHCO_3$ à pH 9). De plus, HTO et HDO présentent le même comportement. Si de précédents auteurs ont préalablement mis en évidence l'absence de sensibilité à la salinité de la diffusion de l'HDO dans des argilites (Bourg et Tournassat, 2015 ; Van Loon et al., 2007 ; González Sánchez et al., 2008 ; Melkior et al., 2009 ; Glaus et al., 2010) et de la présence ou non d'un gradient de salinité (Tertre et al., 2024) imposé dans des expériences de TD, les résultats montrent ici un impact de la co-diffusion entre un sel et l'HDO :

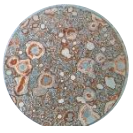
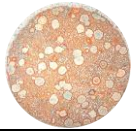
- Dans le cas de la diffusion de l'HDO sans gradient de salinité, le De est de 1,25 et 2,00 × 10^{-11} m^2/s (respectivement en set-up statique et dynamique) pour un α égal à la porosité mesurée à l'eau (Figure 5.6). Compte tenu du fait que les deux expériences n'ont pas été obtenues rigoureusement sur les mêmes échantillons (mais sur le même faciès), cette différence ne sera pas considérée comme significative.
- Dans le cas de la diffusion de l'HDO avec un gradient de salinité, le De est de 3,84 × 10^{-11} m^2/s pour un α plus de trois fois supérieur à la porosité physique. Ces résultats ont été obtenus pour les 3 conditions testées (NaCl à 0,1 M et 0,01 M et Na_2SO_4 à 0,01 M).

III. PROPRIÉTÉS DE DIFFUSION DANS LES ANALCIMOLITES SANS GRADIENT DE pH

III.1. Évolution de la diffusion du traceur de l'eau en fonction du faciès

La diffusion du traceur de l'eau (HDO) a été réalisée sur trois échantillons de trois faciès différents dont les compositions minéralogiques, basées sur la quantification par affinement Rietveld et la porosité (Chapitre III) sont rappelées dans le Tableau 5.1 :

Tableau 5.1: Récapitulatif des compositions minéralogiques et porosité des échantillons étudiés pour les propriétés de confinement.

	Faciès rosé	**Faciès de transition**	**Faciès rouge**
			
Analcime	68wt%$_{Riet.}$	80wt%$_{Riet.}$	83wt%$_{Riet.}$
Chlorite	14wt%$_{Riet.}$	7wt%$_{Riet.}$	2wt%$_{Riet.}$
Hématite	-	2wt%$_{Riet.}$	5wt%$_{Riet.}$
Phases amorphes	18wt%$_{Riet.}$	11wt%$_{Riet.}$	10wt%$_{Riet.}$
Porosité à l'eau	21%	16%	13%

Les Figures 5.8.A, B et C présentent respectivement les résultats de la diffusion de l'HDO pour le faciès rouge, de transition et rosé, obtenus avec le set-up de diffusion statique.

Dans les trois cas, l'interprétation des données s'est faite par le biais d'un modèle considérant deux porosités (voir Section I.3). Pour les échantillons du faciès rouge, de transition et rosé, la somme des α égale à 0,14, 0,17 et 0,21 correspondant aux porosités mesurées à l'eau de 13%, 16% et 21% (voir Tableau 5.1). Dans le cas des flux mesurés avec le set-up statique, les De d'HDO augmentent lorsque le faciès passe du faciès rosé (porosité totale la plus haute) au faciès rouge (porosité totale la plus faible). Cela signifie que les De d'HDO augmentent avec la profondeur, corrélée avec la diminution de la teneur en de chlorites. Ainsi, plus un faciès est profond (tendant vers le faciès rouge), moins ce dernier présente de la chlorite, plus la taille des goulots est importante (même si la porosité totale diminue) et donc plus le De de HDO augmente.

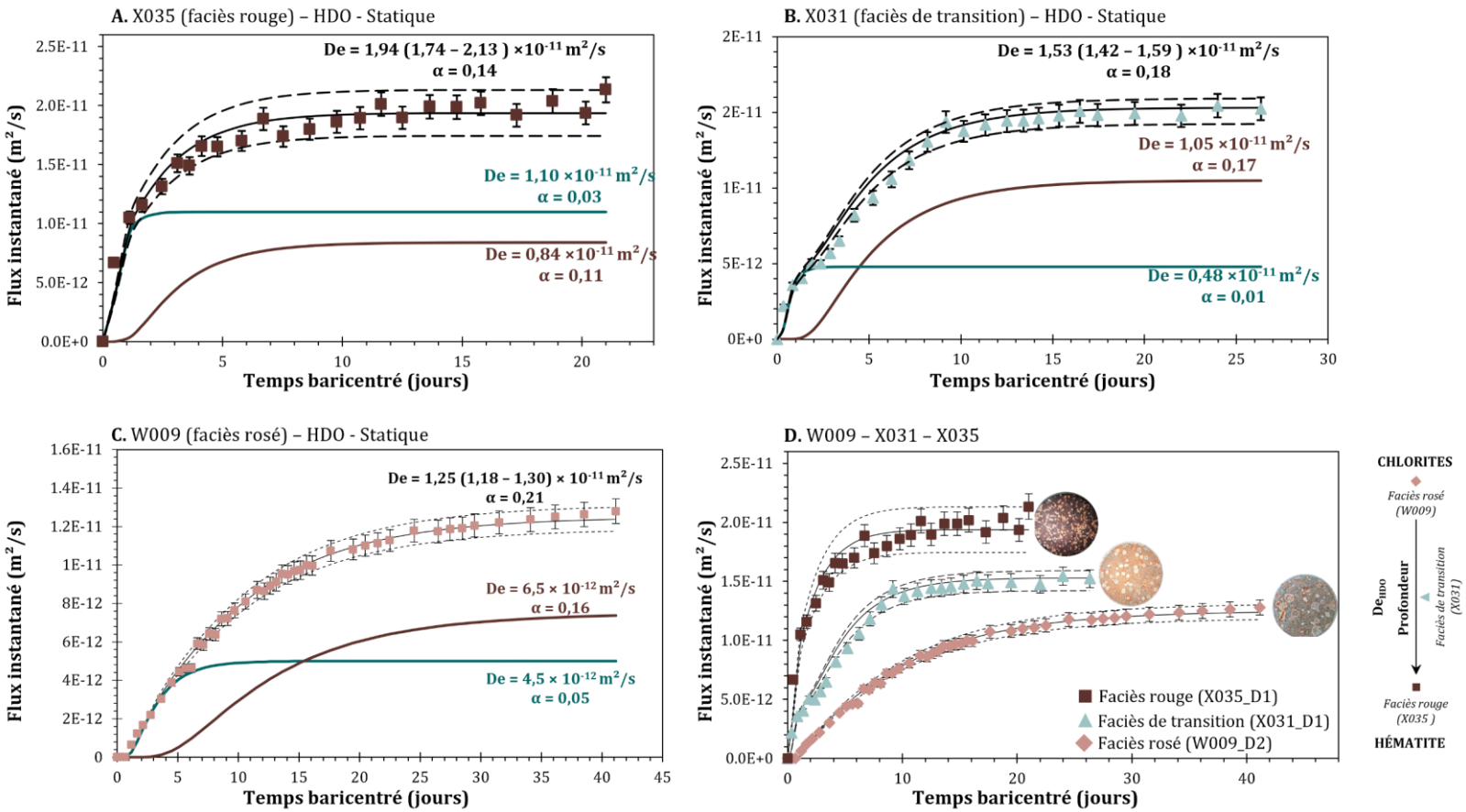


Figure 5.8 : Évolution du coefficient de diffusion (De) et de la capacité de roche (α) en fonction du faciès d'analcimolite.

*Le flux normalisé du traceur de l'eau HDO est obtenu sur le set-up statique et sans gradient de salinité (dans une solution présentant un sel de fond de $NaHCO_3$) pour **A-** le faciès rouge (X035), **B-** le faciès de transition (X031) et **C-** le faciès rosé (W009). Pour chaque flux, le modèle à double porosité est présenté en bleu pour la plus faible porosité et en marron pour la plus haute : le flux total (la somme des deux) est présenté en noir et la borne haute et basse (en pointillé) est donnée pour 10% de variation du De. **D-** représente les résultats des trois échantillons.*

III.2 Diffusion d'ion sans gradient de salinité

Les résultats de la diffusion d'ions ($^{22}Na^+$ et $^{36}Cl^-$) sans gradient de salinité sont comparés à la diffusion de l'HTO. Toutes les données ont été obtenues sur le même set-up statique et sur le même échantillon (faciès rosé, W009) avec de part et d'autre du milieu poreux, la solution de fond de $NaHCO_3$ et 10^{-2} M de NaCl. Comme pour HDO/HTO dans la section précédente, tous les flux reportés sont normalisés à la concentration amont des traceurs et à la géométrie des échantillons (épaisseur et surface basale).

III.2.1. Le chlore-36 ($^{36}Cl^-$)

L'étude de la diffusion d'anion s'est faite en utilisant du $^{36}Cl^-$ présentant une concentration dans l'amont de 9×10^{-6} M. La Figure 5.9 présente ainsi la diffusion de l'HTO (valeurs de référence ; Figure 5.9.A) et celle du ^{36}Cl (Figure 5.9.B) à travers l'échantillon du faciès rosé (W009_D4).

Dans les deux cas, l'interprétation des données doit passer par un modèle présentant une double porosité. Pour interpréter les points présentant un temps < 5 jours (la « première marche d'escalier »), le α utilisé est sensiblement le même et est égale à 0,025 (soit 2,5% de la porosité totale) pour l'HTO et 0,02 (soit 2% de la porosité totale) pour le $^{36}Cl^-$. La somme des deux α (= α total) pour un traceur donné est systématiquement égale à la porosité mesurée à l'eau.

Dans le cas du traceur de l'eau (HTO), la valeur du De total (associée au α total) est de $1{,}03 \times 10^{-11}$ m^2/s, tandis que celle du ^{36}Cl est de $3{,}96 \times 10^{-12}$ m^2/s, signifiant que ce dernier va plus de 2,5 moins vite pour un même échantillon que HTO lorsqu'il n'y a pas de gradient de salinité. La comparaison de la diffusion de deux espèces différentes (ici HTO et Cl^-) doit être discutée après la normalisation à la « self-diffusion » de l'espèce en question (appelé D_0). Cette étape de normalisation sera discutée dans la Section III.3.3, avec l'ensemble des données obtenues.

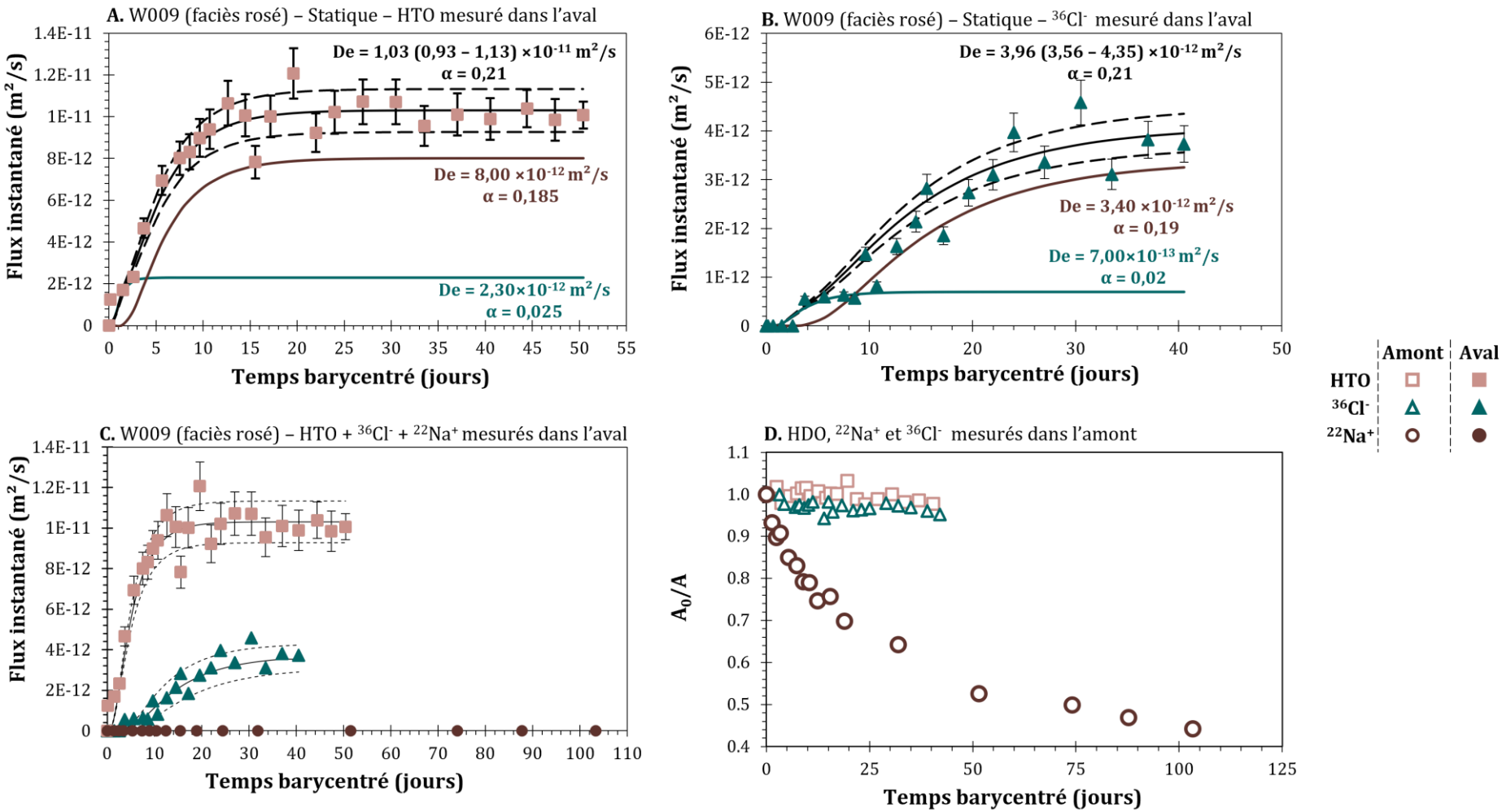


Figure 5.9 : Diffusion d'un traceur de l'eau (HTO), de $^{36}Cl^-$ et $^{22}Na^+$ au travers une analcimolite du faciès rosé (W009_D2).

*Flux instantané normalisé **A-** d'HTO, **B-** de $^{36}Cl^-$ et **C-** de $^{22}Na^+$.*

***D-** Comparaison des concentrations des trois traceurs (HTO, $^{36}Cl^-$ et $^{22}Na^+$) mesurées dans l'amont après normalisation à leurs A_0 (activité initiale) respectifs.*

Les données sont obtenues en set-up de TD statique avec de part et d'autre la solution de fond 10^{-3} M de $NaHCO_3$ et 10^{-2} M de NaCl dans les deux réservoirs.

III.2.2. Le sodium-22 ($^{22}Na^+$)

L'étude de la diffusion de cation dans des milieux poreux obtenue en TD (statique) sans gradient de salinité s'est faite en utilisant du $^{22}Na^+$ présentant une concentration de 5×10^{-11} M dans l'amont. Les données sont présentées dans la Figure 5.9.C et au bout de 110 jours, le $^{22}Na^+$ n'a pas encore diffusé côté aval de l'échantillon.

Dans le cas des 3 isotopes étudiés (HTO, $^{36}Cl^-$ et $^{22}Na^+$), les concentrations des traceurs de l'amont ont systématiquement été mesurées pour des pas de temps similaires à ceux des dosages de l'aval afin de s'assurer des conditions limites de l'expérience ; les résultats sont présentés dans la Figure 5.9.D normalisés au A_0 (activité initiale). Si dans le cas de l'HTO et du ^{36}Cl, l'amont présente des concentrations de traceur stables dans le temps (avec une variation entre le début et la fin de l'expérience < 3% de la concentration initiale), la quantité de $^{22}Na^+$ décroît plus fortement avec une perte de ~56% en ~100 jours signifiant que ce dernier est consommé par le milieu poreux. Ces résultats sont cohérents avec le fait de ne pas encore le mesurer en aval, même après plus de 3,4 mois.

L'expérience de TD du $^{22}Na^+$ est toujours en cours (octobre 2024) et il semble peu probable que le $^{22}Na^+$ diffuse jusqu'au réservoir aval avant la consommation totale du stock de $^{22}Na^+$ présent dans l'amont. En effet, si l'échange isotopique doit être complet avec le $^{23}Na^+$ des analcimes de la roche (avec environ 450 meq/100 g de $^{23}Na^+$), la quantité de $^{22}Na^+$ initialement introduite en amont ($^{22}Na^+$ 5×10^{-11} M) ne sera pas suffisante pour atteindre cet équilibre. En effet, actuellement $2{,}79 \times 10^{-11}$ M de $^{22}Na^+$ est consommé, soit une CEC de $\sim 5 \times 10^{-8}$ meq/100 g.

Cependant, à la fin de cette expérience (c.-à-d. lorsque le $^{22}Na^+$ ne sera plus consommé), la diffusion du $^{22}Na^+$ pourra être estimée à partir de sa consommation dans l'amont. De plus, une autoradiographie β^+ pourrait être envisagée afin de visualiser le front de diffusion aux temps les plus long testés.

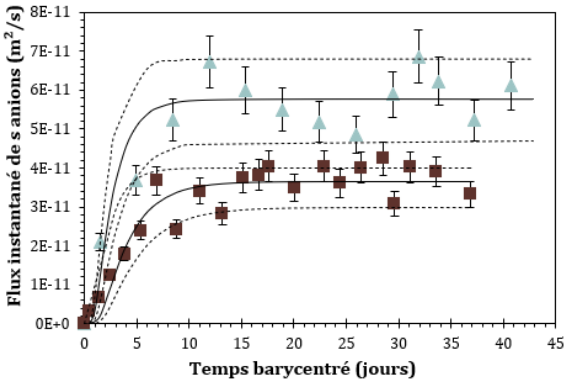
III.3. Diffusion des ions avec gradient de salinité

L'étude de la diffusion des ions avec gradient de salinité a été réalisée sur le même set-up en TD dynamique et sur le même échantillon avec de part et d'autre du milieu poreux, la solution de fond de 10^{-3} M de $NaHCO_3$, en plus du sel étudié et de l'HDO dans l'amont. Pour la diffusion de ce dernier, et pour rappel, les résultats de la diffusion de l'HDO dans ces expériences ont préalablement été

présentés de manière indépendante dans la Figure 5.4 et sous forme regroupés dans la Figure 5.5. La comparaison du traceur de l'HDO avec et sans gradient de salinité avait permis de conclure sur l'augmentation du De et α pour l'interprétation du flux d'HDO lors de la présence d'un gradient de salinité par rapport aux conditions sans gradient de salinité.

III.3.1. Impact de la force ionique : NaCl 10^{-1} M vs. NaCl 10^{-2} M

Les données comparant l'impact de la force ionique induite par le gradient de salinité (0,01 M vs 0,1 M) sur la diffusion d'un sel (NaCl) sont présentées dans la Figure 5.10. Pour l'ensemble des données expérimentales présentant un gradient de salinité, la période transitoire du flux est systématiquement interprétée pour des α environ trois fois supérieurs à la porosité mesurée à l'eau, égale à 21% (donc similaire à celle utilisée pour interpréter la diffusion d'HDO dans ces conditions).



	α	De $\times 10^{-11}$ m²/s
HDO sans gradient de salinité (Figure 5.5)	**0,20** (0,20 – 0,20)	**2,00** (1,60 – 2,40)
HDO avec gradient de salinité (Figure 5.5)	**0,67** (0,67 – 0,69)	**3,62** (3,00 – 4,90)
▲ $NaCl_{0,01\ M}$	**0,60** (0,60 – 0,60)	**5,80** (4,70 – 6,80)
■ $NaCl_{0,1\ M}$	**0,58** (0,35 – 0,58)	**3,70** (3,00 – 4,00)

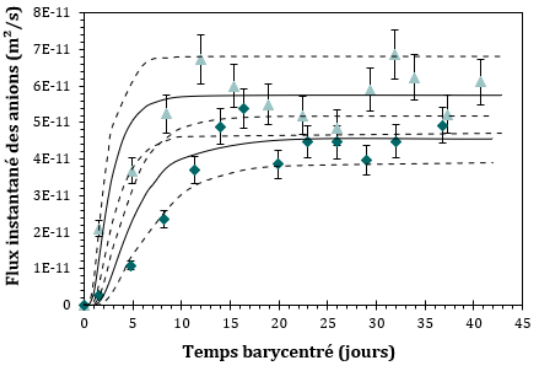
Figure 5.10 : Flux instantané de Cl^- (diffusion du sel) mesuré en aval dans le cas d'un amont présentant du NaCl avec deux forces ioniques (0,01 M et 0,1 M) au travers d'un échantillon d'analcimolite du faciès rosé (W009_D1).

Les données sont obtenues en set-up de TD dynamique avec de part et d'autre la solution de fond $NaHCO_3$ à 10^{-3} M en plus du gradient de salinité et du traceur de l'eau également présent dans l'amont.

Le régime permanent de $NaCl_{0,01\ M}$ peut être interprété par un De ($De_{NaCl\ 0,01\ M}$) de $5,80 \times 10^{-11}$ m²/s, tandis que le flux de $NaCl_{0,1\ M}$ est interprété par un De ($De_{NaCl\ 0,1\ M}$) de $3,70 \times 10^{-11}$ m²/s. Ainsi, une augmentation de la force ionique, induite par l'augmentation de la concentration du sel dans l'amont, induit une diminution du flux (et donc du De) du sel mesuré dans l'aval.

III.3.2. Impact de la nature du sel : Na_2SO_4 vs NaCl

Les résultats de la diffusion de deux sels, NaCl (0,01 M) et Na_2SO_4 (0,01 N avec 0,01 M de Na^+ pour 0,05 M de SO_4^{2-}) soit à la même salinité sont présentés dans la Figure 5.11.



	α	De $\times 10^{-11}$ m²/s
HDO sans gradient de salinité (Figure 5.5)	**0,20** (0,20 – 0,20)	**2,00** (1,60 – 2,40)
HDO avec gradient de salinité (Figure 5.5)	**0,67** (0,67 – 0,69)	**3,62** (3,00 – 4,90)
$NaCl_{0,01\ M}$	**0,60** (0,60 – 0,60)	**5,80** (4,70 – 6,80)
$Na_2SO_{4\ 0,01\ M}$	**0,95** (0,90 – 1,44)	**4,55** (3,90 – 5,20)

Figure 5.11 : Flux instantané de Cl^- et SO_4^{2-} mesuré en aval au travers d'un échantillon d'analcimolite du faciès rosé (W009_D1) pour des amonts présentant respectivement 0,01 M de NaCl et 0,01M de Na_2SO_4.

Les données sont obtenues en set-up de TD dynamique avec de part et d'autre la solution de fond $NaHCO_3$ à 10^{-3} M en plus du gradient de salinité et du traceur de l'eau également présent dans l'amont.

Les résultats de la diffusion des deux types de sels ne montrent pas de variation significative pour la même salinité. En effet, si les De utilisés pour interpréter les données expérimentales sont de respectivement 4,55 et 5,80 × 10^{-11} m^2/s pour $De_{NaCl\ 0,01\ M}$ et $De_{Na_2SO_4\ 0,01\ M}$, les variations (ligne pointillée de la Figure 5.11) nécessaires pour interpréter correctement l'ensemble des données expérimentales se superposent.

III.3.2. Comparaison des flux expérimentaux par normalisation du D_0

La self-diffusion est le processus par lequel les ions ou traceurs de l'eau se déplacent dans un milieu sans présence d'un gradient de concentration. Ce mouvement est induit par l'énergie thermique intrinsèque des particules. La self-diffusion se mesure en coefficient de diffusion et est nommée le « D_0 » : les valeurs des espèces d'intérêts de cette présente étude sont présentées dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Coefficient de self-diffusion (D_0) à 22° C (Mills et Lobo, 1989).

	HTO	HDO	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}
D_0 à 22° C ($\times 10^{-9}$ m^2/s)	2,127	2,024	1,240	1,897	0,989

Le Tableau 5.2 présente un récapitulatif des différents De présentés précédemment, obtenus sur un échantillon provenant du même faciès rosé (W009) associé à leurs conditions d'acquisition.

Tableau 5.2 : Bilan des données des expériences de diffusion obtenues sur une analcimolites du faciès rosé.

	Set-up	Gradient de salinité ?	De ($\times 10^{-11}$ m^2/s)	α	Figure
HTO	Statique	Non	1,03 (0,93 – 1,13)	0,20	Figure 5.7
HDO	Statique	Non	1,20 (1,08 – 1,32)	0,20	Figure 5.7
HDO	Dynamique	Non	2,00 (1,90 – 2,20)	0,20	Figure 5.5
HDO	Dynamique	Oui	3,84* (3,00 – 4,90)	0,67*(0,67 – 0,69)	Figure 5.5
		$NaCl_{0,01\ M}$	3,89 (3,60 – 4,00)	0,69 (0,69 – 0,69)	Figure 5.4.B
		$NaCl_{0,1\ M}$	4,03 (3,00 – 4,90)	0,67 (0,67 – 0,72)	Figure 5.4.A
		$Na_2SO_{4\ 0,01\ M}$	3,62 (3,00 – 4,00)	0,67 (0,66 – 0,67)	Figure 5.4.C
$^{22}Na^+$	Statique	Non	En cours	En cours	Figure5.9.C
$^{36}Cl^-$	Statique	Non	3,96 (3,56 – 4,35)	0,20	Figure 5.9.B
NaCl	Dynamique	0,01M	5,80 (4,70 – 6,80)	0,60	Figure 5.10
NaCl	Dynamique	0,1 M	3,70 (3,00 – 4,00)	0,58 (0,35 – 0,58)	Figure 5.10
Na_2SO_4	Dynamique	0,01 M	4,55 (3,90 – 5,20)	0,95 -0,90 – 1,44)	Figure 5.11

**valeurs moyennes*

Ces De sont normalisés à leurs D_0 respectifs (avec NaCl normalisé au $D_{0_{Cl^-}}$ et Na_2SO_4 normalisé au $D_{0_{SO_4^{2-}}}$) ; les résultats sont présentés dans la Figure 5.12.

Les résultats pour les traceurs de l'eau sans gradient de salinité et une fois normalisés à leurs D_0 respectifs montrent des variations allant de 0,0048 pour l'HTO (avec le set-up dynamique) à 0,0064 et 0,0094 pour l'HDO respectivement en set-up statique et dynamique. Compte tenu que ces données ont été acquises sur des set-ups différents (impliquant des géométries d'échantillon différentes) et sur des échantillons différents (provenant de la même carotte (W009) du même faciès rosé), il est difficile de conclure si ces variations sont significatives ou pas.

Les résultats avaient mis en évidence une diminution du flux normalisée de $^{36}Cl^-$ par rapport à celui de l'HTO en l'absence d'un gradient de salinité et pour le même échantillon : ces résultats, obtenus sur le même set-up et sur le même échantillon, se confirment après la normalisation au D_0 (0,00209 pour 0,0048) mettant en évidence une légère exclusion anionique des $^{36}Cl^-$ en l'absence d'un gradient de salinité.

Une augmentation du flux de l'HDO lors de la présence d'un gradient de salinité, et ce, indépendamment de la nature du sel et de la force ionique, a été observée. La Figure 5.12 met en évidence que cette différence avec le De de l'HDO normalisé à son D_0 (0,0190) avec gradient de salinité est supérieur aux autres valeurs de De des traceurs de l'eau testés, dont le plus haut est 0,0094.

Enfin, avant la normalisation au D_0, il était difficile de conclure quant à une variation significative de la diffusion des deux sels (NaCl vs. Na_2SO_4 ; Figure 5.11). Après la normalisation à leurs D_0, les résultats permettent de considérer la diffusion de Na_2SO_4 similaire à celle de NaCl pour une même salinité à 0,01 M.

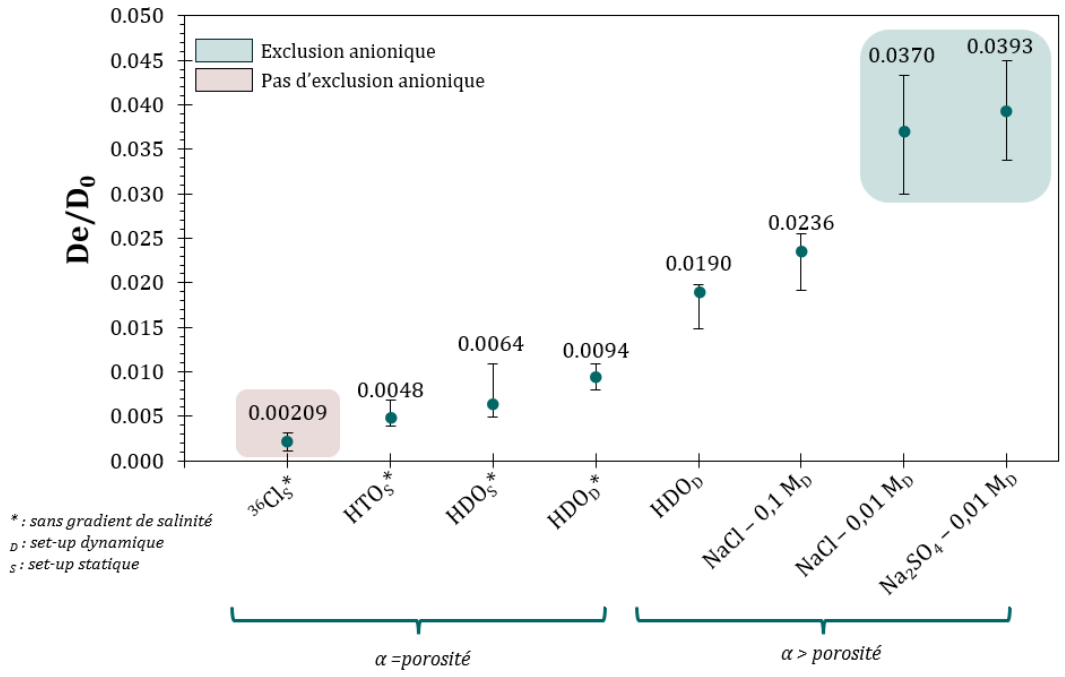


Figure 5.12 : Comparaison des De (rappel du Tableau 5.2) normalisés à leurs D_0 respectifs (présentées dans le Tableau 5.1).
L'ensemble des données a été obtenu sur le faciès rosé.

IV. DISCUSSION DES RESULTATS SUR LA DIFFUSION SOUS GRADIENT DE pH NEUTRE

Afin d'interpréter la diffusion de l'HDO en présence d'un gradient de salinité, le α utilisé est systématiquement supérieur à la porosité à l'eau (voir Tableau 5.2). De plus, lors de la présence d'un gradient de salinité avec HDO, le De nécessaire pour interpréter les données du flux du traceur de l'eau est également plus élevé que celui nécessaire pour interpréter le flux des traceurs de l'eau sans gradient de salinité. Ainsi, pour le De de l'eau normalisée au D_0, il y a un facteur 2 par rapport à une expérience sans gradient de salinité (0,0190 contre 0,0094).

Les expériences avec gradient de salinité ont toutes été obtenues avec le set up dynamique, soit avec un échantillon présentant une petite surface (0,95 cm de diamètre pour 1,2 cm de hauteur). Que ce soit pour les « petits échantillons » du set-up dynamique ou les « grands échantillons » du set-up statique (3 cm de diamètre pour 1,2 cm de hauteur), la méthode d'échantillonnage a été la même : l'échantillon est foré sous eau avec une sur-carotteuse. Ce type d'échantillonnage peut induire la formation d'une zone endommagée autour de l'échantillon (« EDZ » pour Excavation Damaged Zone) ce qui peut impacter les propriétés d'écoulement et de transport (Bastiaens et al., 2003 ; Tsang et Bernier, 2004 ; Tsang et al., 2005). Cette EDZ est bien documentée dans le monde des argilites (l'argile de Boom (Jacops et al., 2014), le Callovo-Oxfordian Claystone (Armand et al., 2017), l'Opalinus Clay (Popp et al., 2008)). De plus, plus l'échantillon est petit, plus l'EDZ représente une partie importante de l'échantillon et donc plus l'impact sur les propriétés de transport peut être significatif.

Dans le cas présent, les expériences sans gradient de salinité menées avec les deux set-up (c.-à-d. avec les deux tailles d'échantillon, Figure 5.5) ont déjà mis en évidence un De légèrement plus haut dans le cas du set-up dynamique (petit échantillon) mais avec des valeurs de De (normalisée au D_0) ne dépassant pas 0,094 (Figure 5.12). Or dans le cas de la diffusion d'HDO avec gradient de salinité, le De normalisé au D_0 est de 0,0190. Ainsi, s'il est possible que l'EDZ puisse expliquer la variation de De normalisé du traceur de l'eau entre 0,0064 et 0,0094, elle ne peut pas expliquer à elle seule la variation entre 0,0094 et 0,0190. Une autre hypothèse pour interpréter ces différences est l'échange isotopique.

Les résultats ont mis en évidence un échange entre le $^{23}Na^+$ initialement présent dans l'analcime et les différents Na^+ ($^{22}Na^+$ ou $^{23}Na^+$) utilisés comme traceurs dans le réservoir amont dans :

- Une expérience de TD sans gradient de salinité avec le $^{22}Na^+$ qui après 3,3 mois de diffusion ne diffuse toujours pas dans le réservoir aval (Figure 5.9.C) mais qui pourtant est consommé dans l'amont (Figure 5.9.D).
- Des expériences de TD avec gradient de salinité, où l'augmentation du gradient de salinité et donc de la force ionique du côté de l'amont induit une diminution du De ($De_{NaCl_{0,1\ M}} < De_{NaCl_{0,01\ M}}$).

Tertre et al. (2024) ont pu constater que l'augmentation de la force ionique (par l'augmentation du gradient de salinité) augmentait le De du sel dans le cas des argiles. Ils concluaient sur le fait que le moteur de la diffusion du dit sel était contrôlé par la diffusion de l'anion ; l'augmentation de la force ionique induit une épaisseur de double couche diffuse plus faible, diminuant de fait l'exclusion anionique et donc une augmentation de la diffusion de l'anion, qui entraine le cation avec lui (pour maintenir l'électroneutralité). Ici, à l'inverse, la diffusion du sel diminue avec l'augmentation de la force ionique ; la diffusion du sel est donc contrôlée par celle du cation. En effet, plus la force ionique augmente, plus il y a de compétiteurs pour l'adsorption du cation (Na^+ dans le cas présent, ce dernier compensant la charge de l'analcime) et donc moins de Na^+ s'adsorbe. Si moins de Na^+ s'adsorbe, cela signifie qu'il y a une augmentation de la quantité de Na^+ qui diffuse vers le réservoir aval. Par conséquent, la diffusion de Cl^- augmente également, puisque le Cl^- est associée au Na^+ pour maintenir l'électroneutralité des réservoirs Il n'y a donc pas d'exclusion anionique quand la diffusion du sel est étudiée.

Lorsqu'un cation s'adsorbe sur une surface, il peut s'adsorber avec sa **sphère d'hydratation**. Cette dernière se réfère à une couche de molécule d'eau qui entoure le cation. En prenant le sodium pour exemple, le Na^+ attire les molécules d'eau autour de lui entre sa charge positive qui interagit avec les dipôles partiels négatifs des molécules d'eau en raison de la force électrostatique. Dans la sphère d'hydratation des cations est retrouvée la première couche d'hydratation, appelée la couche de coordination qui est directement liée au cation et est fonction de la taille de l'ion et de la température de la solution dans laquelle se trouve le cation : dans le cas du Na^+, la distance entre l'atome de Na^+ et les atomes d'oxygène de l'eau est de 0,233 nm. Le nombre de coordinations (n) pour Na^+ est donc d'environ 5,6, ce qui indique qu'il y a environ 5,6 molécules d'eau dans la première couche d'hydratation de Na^+ (Marcus, 2009).

Les molécules d'eau dans la sphère d'hydratation sont plus fortement liées avec le cation (grâce à une énergie de liaison) qu'avec les autres molécules d'eau présentes dans l'environnement du cation, ce qui permet d'augmenter la stabilité du cation en solution. Néanmoins, les molécules d'eau

dans la sphère d'hydratation s'échangent avec les molécules d'eau présentes dans l'environnement (Marcus, 2009). Ainsi, dans les sphères d'hydratation, il existe une distribution des formes isotopiques de l'eau (H_2O (eau légère), D_2O (eau lourde), HDO (eau semi-lourde) et HTO (eau tritiée) qui se comportent différemment dans la sphère d'hydratation en raison des différences de masse impactant la solvatation (Lécuyer, 2014). Yu et al. (2011) montrent que les formes isotopiques plus lourdes tendent à former des liaisons hydrogène plus fortes, influençant ainsi la structure de la sphère d'hydratation. Si un échange isotopique dans la sphère d'hydratation est possible, il est probable qu'il soit fonction de l'environnement : lorsque le milieu est enrichi en HDO (cas des expériences réalisées à +200 000‰ d'HDO), les molécules d'HDO pourraient être en compétition avec H_2O (et D_2O dans une moindre mesure) pour se positionner dans la sphère d'hydratation. Ainsi, si le Na^+ s'échangeant sur l'analcime présente une part importante d'HDO dans sa sphère d'hydratation, l'HDO sera également adsorbé. Ceci pourrait expliquer qu'à cause de l'échange de Na^+ lors des expériences menées avec un gradient de salinité, le α nécessaire pour interpréter les régimes transitoires de la diffusion d'HDO soit largement supérieur ($\sim$ 3 fois) à la porosité mesurée à l'eau.

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS DE DIFFUSION

VOLET 2

GRADIENT DE pH ACIDE

I. ÉVOLUTION DE LA DIFFUSION SOUS GRADIENT ACIDE

Deux types d'expériences de diffusion avec gradient de pH ont été réalisées. La première, correspondant au set-up « statique » est réalisée **sans renouvellement** des solutions amont et aval. La seconde, correspondant au set-up dynamique, est réalisée **avec renouvellement** des solutions amont et aval. Dans le cas de l'expérience avec renouvellement, il n'a pas été possible de suivre la diffusion en continu. La raison principale a été le colmatage des capillaires suite à un transport particulaire ; cette raison, déjà évoquée dans le Chapitre V Volet 2 Section I.2 pour des pH ~ 5,5 – 6, est également valable pour des pH plus acides. Cependant, cette approche permet de maximiser la dissolution en renouvelant le gradient de pH et en se tenant éloigné d'un éventuel état de saturation des solutions vis-à-vis de différents minéraux présents dans le milieu poreux. À l'inverse, l'expérience sans renouvellement permet l'accumulation des espèces dissoutes dans les réservoirs amont et/ou aval, ce qui peut conduire à une sursaturation vis-à-vis de certaines phases minérales.

Au cours de ces expériences, les pH des zones amont et aval ont été mesurés, et les résultats sont présentés dans la Figure 5.13. Pour l'ensemble des conditions testées, aucune variation notable de pH n'est observée dans l'amont et dans l'aval. Ces observations permettent de conclure à la conservation du gradient acide tout au long de ces expériences. Par ailleurs, sur la seule base des valeurs de pH, il n'est pas possible de conclure quant à la consommation de proton (H^+) dans l'amont, ni sur la diffusion du H^+ dans l'aval.

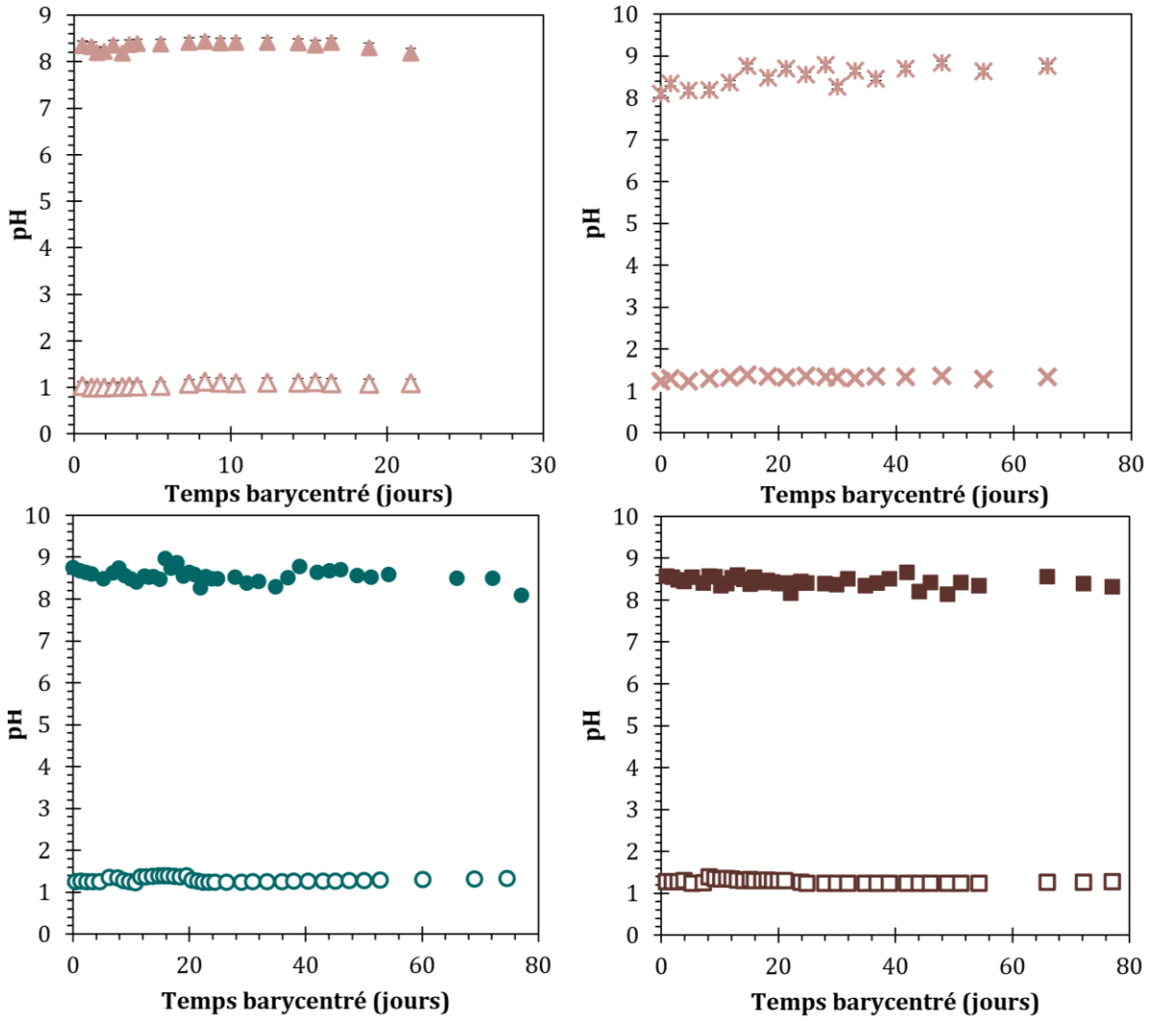


Figure 5.13 : Évolution du pH des réservoirs des set-up de TD lors des expériences menées sous gradient de pH acides.

I.1. Diffusion du traceur de l'eau (HDO) sous gradient acide

Les propriétés de diffusion d'HDO dans les cellules statiques (Chapitre V, Volet 1) ont été étudiées sur les échantillons W009-D2 (faciès rosé), X031-D1 (faciès de transition) et X035-D1 (faciès rouge). Ces échantillons ont été placés sous gradient de pH acide (H_2SO_4) en amont, sans renouvellement de l'amont au cours des expériences. Pour rappel, à la suite des expériences menées sans gradient de pH, cela consiste à remplacer la solution amont (initialement à pH 9 avec du $NaHCO_3$ à 10^{-2} M) par une solution de H_2SO_4 à pH 1,2 tout en conservant la solution à pH ~ 9 dans l'aval.

Dans le cas de l'amont à pH ~ 9 et de l'amont à pH ~ 1,2, les concentrations d'HDO qui ont été mesurées diffèrent, même si les solutions ont été fabriquées en suivant des protocoles similaires :

- Amonts à pH ~ 9 : 33 g d'HDO à 99% dans 967 g d'une solution de $NaHCO_3$ à 10^{-3} M.
- Amonts à pH ~ 1,2 : 33 g d'HDO à 99% dans 967 g d'une solution de H_2SO_4 à 10^{-1} M.

En effet, lors de l'analyse des solutions amont, ayant pour but de connaitre la concentration exacte en HDO dans les différentes solutions, l'amont à pH ~ 1,2 présente systématiquement ~ 0,8 mol/L en plus d'HDO que les amonts à pH ~ 9. L'une des explications possibles résiderait dans la spéciation du deutérium qui varierait avec le pH et des études en ce sens devraient être réalisées.

La Figure 5.14 présente l'évolution du flux instantané moyen d'HDO dans l'aval en fonction du temps, avant (t < 0 jour) et après l'acidification (t > 0 jour) de l'amont. Les valeurs des De de l'HDO sans gradient de pH (avant l'acidification de l'amont ; t < 0 jour) ont déjà été décrites dans le Chapitre V Volet 1 Section III.1. L'interprétation du flux avait notamment permis l'obtention des De du faciès rosé, de transition et rouge allant respectivement de 1,25, 1,53 à 1,94 × 10^{-11} m^2/s.

Notez que dans les Figures 5.14.B, C et D, les flux expérimentaux ne sont pas normalisés au C_0 comme cela était le cas jusqu'à présent pour les résultats acquis sans gradient de pH. Ceci découle directement du fait que la concentration en HDO n'est pas exactement les mêmes entre l'amont à pH ~ 9 et l'amont à pH ~ 1,2. En effet, au moment du changement de solution amont (et donc au moment de l'acidification), il existe une période où l'HDO sortant de l'échantillon est impacté (i) uniquement par la concentration en HDO présente dans le premier amont (celui à pH ~ 9 donc) puis (ii) par un mélange entre le premier amont à pH ~9 et le second à pH ~ 1,2 dans l'échantillon. À terme, la diffusion de l'HDO sous gradient de pH acide ne dépend plus que de la concentration en HDO de l'amont à pH ~ 1,2. Cependant, cette phase de mélange rend impossible à normaliser les flux de HDO qui sont mesurés dans l'aval après acidification (pour t>0 jour donc) à une concentration initiale amont. La Figure 5.14.A présente les flux d'HDO mesurés dans l'aval avant et

après acidification du réservoir amont, avec les flux normalisés à la concentration de HDO de l'amont à pH ~ 9 quand t<0 jour et normalisés à la concentration de HDO de l'amont à pH ~ 1,2 quand t>0 jour. En réalisant ces normalisations, un brutal décrochement du flux mesuré est observable à t=0 jour (voir Figure 5.14.A) ; ceci indiquant que la normalisation des données quand t > 0 jour n'a probablement pas de sens physique. De fait, le choix est fait de présenter les résultats sans les normaliser au C_0 du réservoir amont. Soulignons néanmoins que le fait que les amonts à pH ~ 1,2 présentent une concentration en HDO plus haute que les amonts à pH ~ 9, et que l'ensemble des flux mesurés sous gradient de pH acide chute indique qu'il y a une augmentation des propriétés de confinement après l'acidification (tout du moins pour une période entre 0 et 25 jours d'acidification).

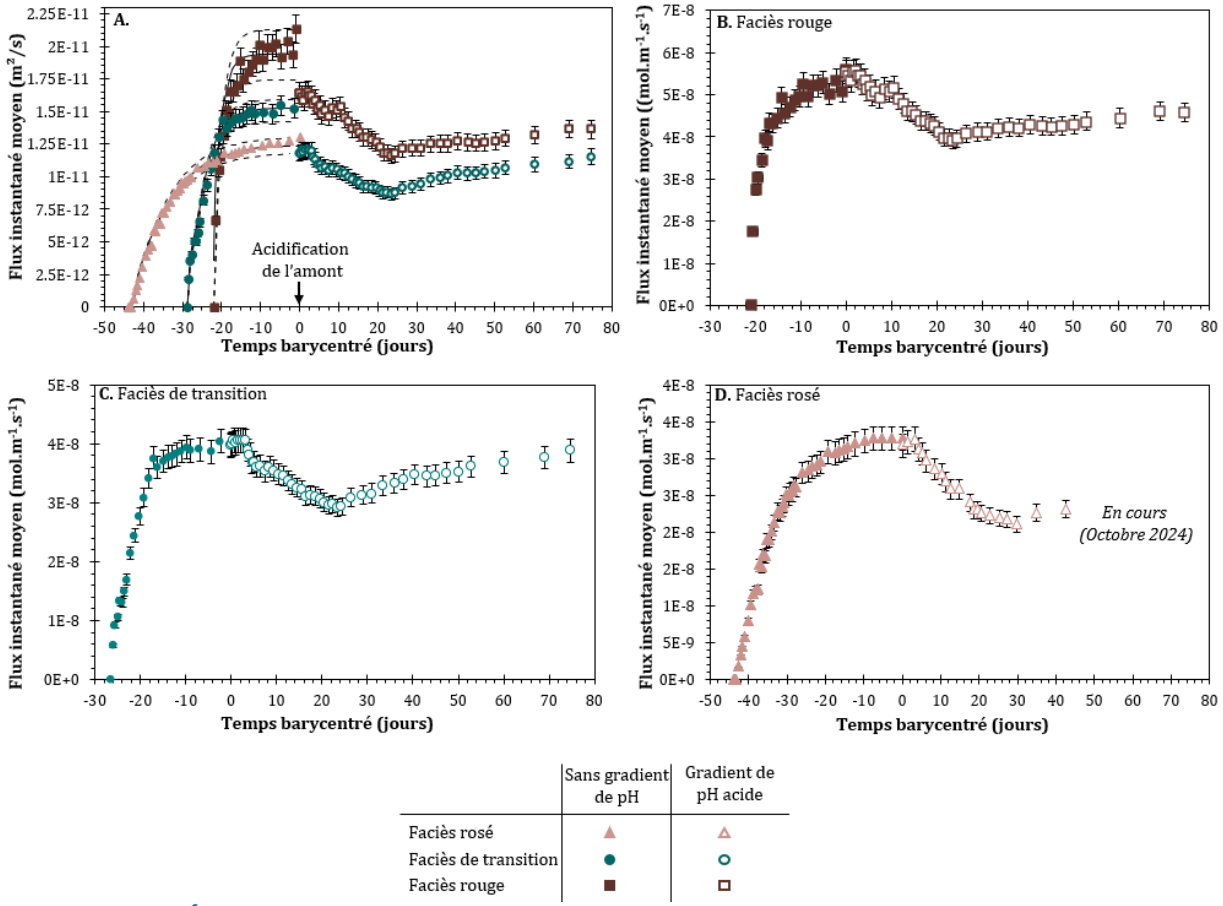


Figure 5.14 : Évolution du flux instantané moyen normalisé de l'HDO en fonction du temps avant et pendant l'acidification du réservoir amont par H_2SO_4 (pH ~1,2) pour 3 analcimolites de faciès rosé (W009-D2), de transition (X031-D1) et rouge (X035-D1).

***A-** : Présentation des résultats après normalisation à l'épaisseur, la surface et au C_0 respectif des amonts.*

***B-, C-, et D-** : Présentation des résultats après normalisation à l'épaisseur et à la surface (sans normalisation au C_0).*

Enfin, les résultats de la diffusion de HDO et SO_4^{2-} obtenus avec la cellule de diffusion dynamique (c.-à-d. avec renouvellement du gradient acide) ne seront pas discutés puisqu'il n'a pas été possible de suivre cette diffusion pour les raisons évoquées au début de ce volet, c.-à-d. colmatage des capillaires pendant les expériences.

À t = 0, le système subit une rupture de l'état stationnaire du flux de HDO par l'acidification du réservoir amont. Cette rupture se traduit par une diminution du flux instantané moyen (passage des figurés pleins à vide Figure 5.14) pendant les 25 premiers jours suivant l'acidification, et ce, pour les 3 faciès étudiés. Cette diminution du flux est de respectivement 30%, 27% et 36% pour le faciès rouge, de transition et rosé

Par la suite, les flux d'HDO commencent à re-augmenter. Enfin à t = 75 jours, il est difficile de statuer sur un état stationnaire. De manière générale, le comportement des analcimolites pour ces trois faciès face à l'acidification de l'amont peut être considéré comme similaire. Il passe ainsi par une diminution du flux du traceur de l'eau, qui est d'autant plus importante que l'échantillon présente des chlorites. Cette diminution témoigne d'une réorganisation du milieu poreux qui, en premier lieu, devient plus confinant (précipitation de phases). Par la suite, l'augmentation du flux témoigne d'un autre processus où le milieu poreux devient progressivement de moins en moins confinant (ouverture de la porosité).

I.2. Diffusion des sulfates sous gradient acide

La Figure 5.15 présente l'évolution de la diffusion des sulfates dans le réservoir aval en fonction du temps pour les faciès de transition (X031_D1) et rouge (X035_D1).

De la même manière que l'HDO (section précédente), les sulfates diffusent vers le réservoir aval avec un flux normalisé compris entre 1 et 2 × 10^{-11} m^2/s. Dans le cas du faciès de transition, le flux suit la tendance similaire à celle de l'HDO soit avec diminution du flux lors des premiers jours d'acidification avant une remontée progressive. Dans le cas du faciès rouge, le flux de sulfates diffère légèrement avec une diminution tout le long de l'expérience de TD. Bien que les 20 premiers jours semblent montrer des variations pour les deux faciès étudiés, le fait que ces flux soient du même

ordre de grandeur (1 – 2 × 10^{-11} m^2/s) que celui du traceur de l'eau (supposé ne pas interagir avec le milieu poreux) indique que les sulfates ne sont pas retardés. Ainsi, il apparaît que ces derniers ne sont pas fortement consommés (par précipitation dans ce cas).

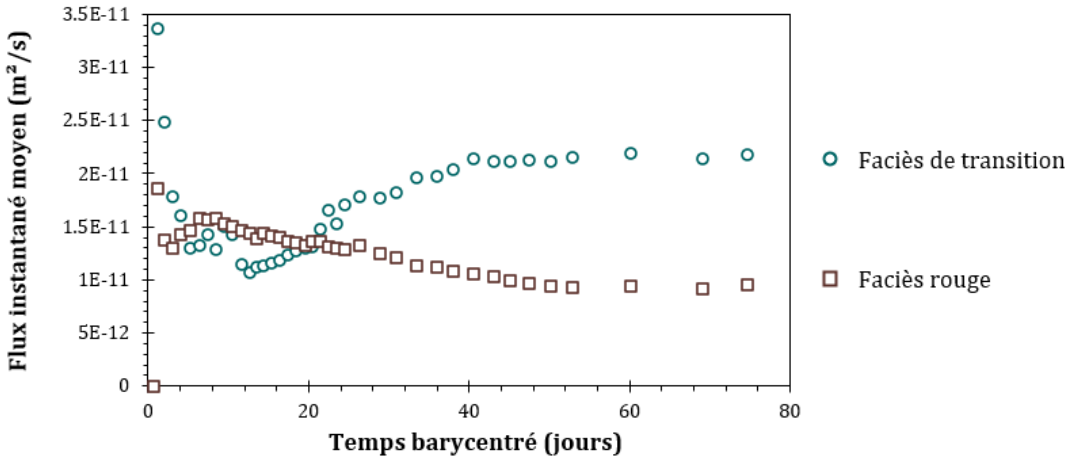


Figure 5.15 : Évolution de la diffusion des sulfates dans le réservoir aval ($NaHCO_3$ 10^{-3} M) suite à l'acidification du réservoir amont (H_2SO_4 pH ~1,2).

II. SUIVI DE LA DISSOLUTION DANS LE RÉSERVOIR AMONT

La Figure 5.16 présente l'évolution de la dissolution, suivi par les analyses des solutions amonts, en fonction du temps, à partir du moment où l'amont a été remplacé par H2SO4 pH ~ 1,2 (t = 0).

Pour l'ensemble des éléments mesurés en amont, les tendances observées sont les mêmes en fonction des échantillons. Pour des temps inférieurs à 2 jours, une augmentation rapide de la concentration des éléments en solution et donc des flux est observée. Pour des temps entre 2 et 20 jours, une diminution des flux est observée, jusqu'à atteindre des plateaux pour des temps supérieurs à 20 jours, témoignant d'un état stationnaire. Pour les expériences avec et sans renouvellement de l'amont (respectivement, figurés « croix » et figurés « triangles » dans la Figure 5.16) en considérant un échantillon provenant du même faciès (rosé), une légère différence significative est observée dans les analyses des solutions amonts. Ces observations permettent de conclure qu'il y a un légère impact du changement de conditions (c.-à-d. du renouvellement ou non des solutions) sur la dissolution d'une analcimolite.

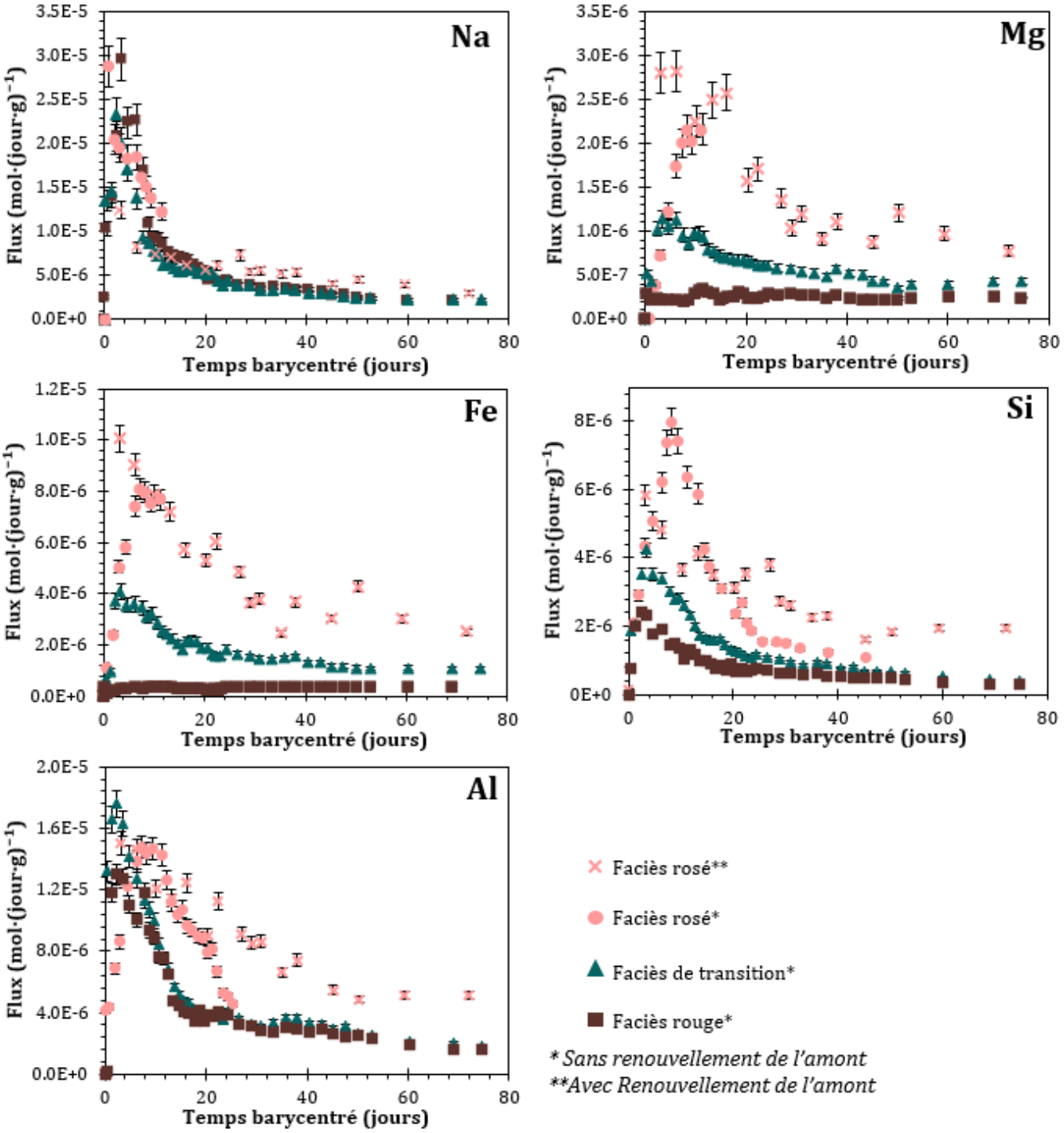


Figure 5.16 : Flux de Na, Mg, Fe, Si et Al mesurés dans les solutions amonts (pH ~1) en fonction du temps.

Les concentrations ont été converties en flux puis normalisées à la masse initiale sèche à 60° C de chaque échantillon.

Le sodium : Les quantités de Na mesurées dans les amonts sont similaires. Dans le cas des analcimolites, la seule source possible de Na provient des analcimes. Par conséquent, la cinétique de dissolution des analcimes des trois faciès se comporte de manière similaire dans les 3 faciès.

Le magnésium et le fer : Il existe une corrélation des tendances observées entre ces deux éléments. Lorsque le flux de Fe est élevé, celui de Mg l'est également (cas du faciès rosé), et inversement. Dans le cas des analcimolites étudiées, le Mg ne peut provenir que des chlorites. Le Fe quant à lui peut provenir des chlorites, mais également des hématites. Dans le cas du faciès rosé, les hématites sont quasi-absentes ; elles n'ont jamais été observées directement mais sont suspectées dans les couronnes des analcimes. L'hématite devient de plus en plus présente à mesure que l'échantillon tend vers le faciès rouge. Néanmoins, la similarité des flux de Mg et Fe pour les échantillons présentant des chlorites indique qu'ils sont probablement libérés par les mêmes processus et donc proviendraient des mêmes minéraux c.-à-d. par des chlorites.

Le silicium et l'aluminium : Ces deux éléments suivent la même tendance que celle présentée pour le Fe et le Mg : pour les temps inférieurs à 20 jours, lorsque le flux de Si est élevé, celui d'Al l'est également. Une légère différence s'observe néanmoins vis-à-vis du Fe et Mg, lors de la phase de stabilisation : si le faciès de transition et rouge tendent vers la même valeur, ce n'est pas le cas du faciès rosé. Malgré la similitude avec le Fe et le Mg, il est difficile de déterminer l'origine du Si et de l'Al, ces deux éléments étant présents à la fois dans les analcimes et dans les chlorites.

Ainsi, l'ensemble de ces données permettent de dire que l'analcimolite relargue dans l'amont ses éléments constitutifs d'abord de manière rapide (temps inférieur à 2 jours, cinétique de dissolution rapide) avant de diminuer (temps entre 2 et 20 jours) finissant par se stabiliser vers un état stationnaire pour des temps supérieurs à 20 jours (cinétique de dissolution beaucoup plus lente et stable).

II.1. Dissolution de la chlorite-Fe

La Figure 5.17 présente les rapports Fe/Mg et Si/Fe, (i) dans les solutions amonts et (ii) des solides issus de l'analyse de chimie de roche totale, et (iii) dans les chlorites-Fe, calculés à partir de la formule de la chlorite présentée dans le Chapitre III.

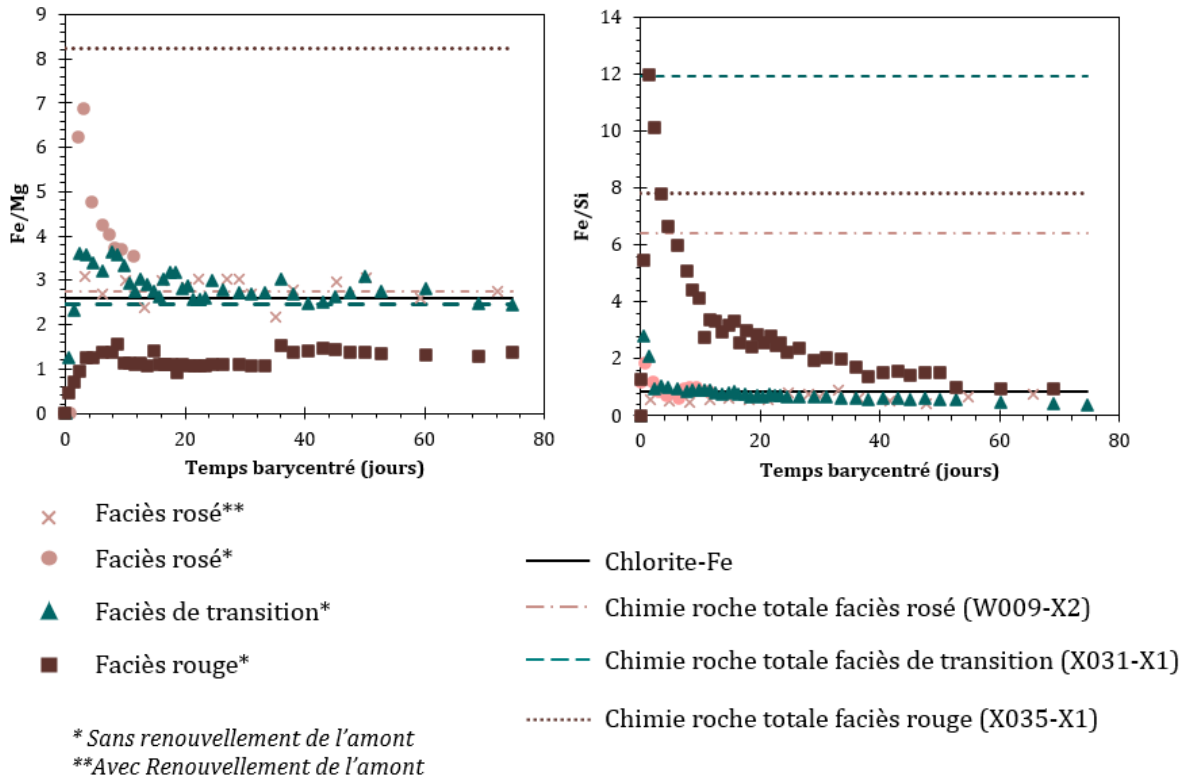


Figure 5.17 : Suivi des rapports Fe/Mg et Si/Fe mesurés dans les solutions amont en fonction du temps au cours des expériences de TD menées sous gradient acide.

Les rapports mesurés en solution sont comparés à des rapports obtenus à partir (i) de la chimie moyenne des chlorites (voir Chapitre III) et (ii) de la chimie de roche totale obtenue pour chacun des échantillons par analyse de roche totale.

II.1.1. Rapport Fe/Mg

Dans le faciès rosé et de transition, la stabilisation observée à ~ 2 jours suggère que les flux de Fe et de Mg concordent dès le début de l'acidification de l'amont. Ce rapport se rapproche de celui de la composition chimique totale des roches étudiées (X031_X2 et W009_X2 voir Annexe 2), ainsi que de celui de la chlorite, puisque dans ces roches, Fe et Mg proviennent principalement de la chlorite. Ainsi, la mise en solution du Fe et du Mg provenant de la chlorite semble se produire de manière simultanée dès le premier jours d'acidification.

Dans le faciès rouge, le rapport Fe/Mg se stabilise à une valeur inférieure à 1,1, ce qui est nettement inférieur aux rapports de référence mesurés sur la chlorite, signifiant qu'il y a plus de Mg libéré dans la solution que de Fe. Le Mg provient des quelques chlorites présentes dans l'échantillon. Cependant, si le Fe provenait également de la chlorite, le rapport Fe/Mg en solution devrait tendre vers celui de la chlorite, or le rapport mesuré reste plus bas. De plus, une quantité

importante de Fe est présente dans ce faciès, principalement en raison de l'hématite. Si cette hématite se dissolvait, le rapport Fe/Mg se rapprocherait de celui mesuré sur la roche (~ 8 ; X035_X1 voir Annexe 2). La stabilisation du rapport à une valeur plus basse que celle de la roche suggère que l'hématite est stable et ne se dissout pas. Cette déplétion en Fe indique que le manque de Fe dans la solution pourrait être dû soit à une dissolution non congruente de la chlorite, soit à une consommation du Fe libéré par la néoformation de certaines phases minérales riches en Fe.

II.1.2. Rapport Si/Fe

Dans le faciès rosé et de transition, le rapport Si/Fe tend très tôt vers le rapport mesuré des chlorites. Dans le faciès rouge, une forte augmentation suivie d'une diminution du rapport Si/Fe est observée. Ce pic s'explique par une dominance du Si par rapport au Fe (appauvri dans la solution vis-à-vis du Mg, déjà expliqué plus tôt). Néanmoins, pour des temps > 20 jours, ce dernier tend vers le rapport Si/Fe de la chlorite.

Ainsi, dans les deux cas, le rapport Si/Fe tendant vers celui de la chlorite, le Si qui est mesurée est donc probablement due à la dissolution des chlorites.

II.2. Dissolution de l'analcime

La Figure 5.18 présente les rapports Na/Si et Na/Al, (i) dans les solutions amont, (ii) sur les solides issus de l'analyse de chimie de roche totale, et (iii) des analcimes, calculés à partir de la formule de l'analcime présentée dans le Chapitre III.

II.2.1. Rapport Na/Al

Pour tous les faciès étudiés, les rapports mesurés en solution sont très proches de ceux mesurés sur les échantillons, eux-mêmes similaires à ceux mesurés pour l'analcime. Cela s'explique par la forte présence d'analcime dans les échantillons (> 80%). Ainsi, pour chaque Na en solution, un Al est retrouvé, ce qui indique une mise en solution simultanée de ces deux éléments. Il est important de rappeler que l'échantillon rosé contient de la chlorite, qui se dissout également, contribuant ainsi

à une légère augmentation du Al total en solution, expliquant un rapport Na/Al légèrement inférieur pour ce faciès.

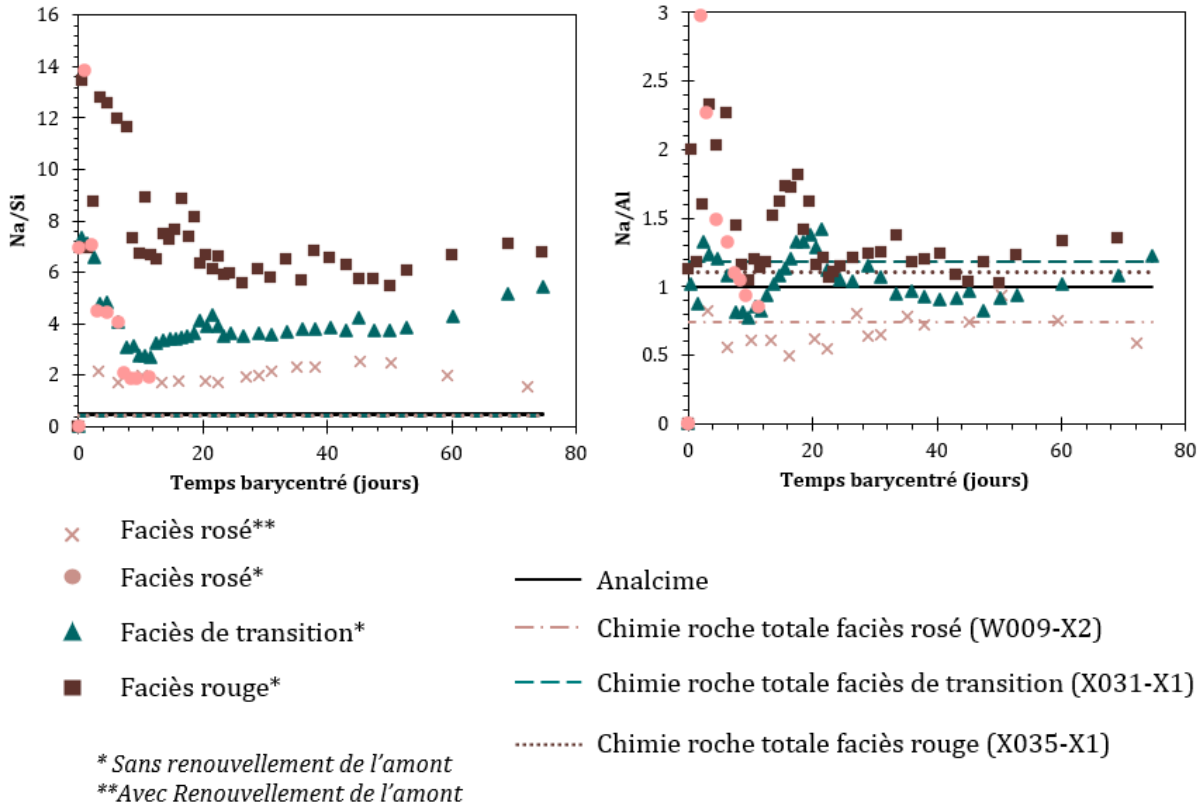


Figure 5.18 : Suivi des rapports Na/Si et Na/Al mesurés dans les solutions amonts en fonction du temps au cours des expériences de TD menées sous gradient acide.
Les rapports mesurés en solution sont comparés à des rapports obtenus à partir (i) de la chimie moyenne des analcime (voir Chapitre III) et (ii) de la chimie de roche totale obtenue pour chacun des échantillons.

II.2.2. Rapport Na/Si

Pour les 3 faciès étudiés, des phases stationnaires sont atteintes entre 10 et 20 jours. Cependant, les plateaux obtenus, autour de 2, sont nettement supérieurs aux valeurs de référence (~ 0,5 pour les analcimes), indiquant un excès de Na par rapport au Si. De plus, les rapports entre les faciès ne se superposent pas : le faciès rouge montre un excès de Na plus important que le faciès de transition, qui lui-même dépasse le faciès rosé. Cela s'explique par le fait que la dissolution de la chlorite contribue de plus en plus au Si ; ainsi le faciès rosé présentant plus de chlorite se dissolvant, cela

tend à faire diminuer le rapport. Ainsi, si le Na marque la dissolution de l'analcime, les résultats montrent que cette dernière se dissout de manière non congruente par rapport au Na (et donc à l'Al) et au Si.

II.3. Indice de saturation : modèle PhreeqC

Les compositions des solutions amont de l'expérience menées avec le faciès de transitions (X031) sont utilisées comme input dans le logiciel PhreeqC. L'utilisation de la base de données fournies par Orano est enrichie avec des phases susceptibles de précipiter dans les conditions imposées par l'expérience (sulfates hydratés). Ces phases sulfatées ont préalablement été observées (DRX, MEB, ou optique) ou suspectées d'avoir précipité (voir Billon (2014), pour des milieux insaturés en eau). Les log K proviennent quant à eux de Billon et Veillard (2015). L'ensemble des indices de saturation (IS = log Q/K) égale ou supérieur à 0 sont présentés dans la Figure 5.19.

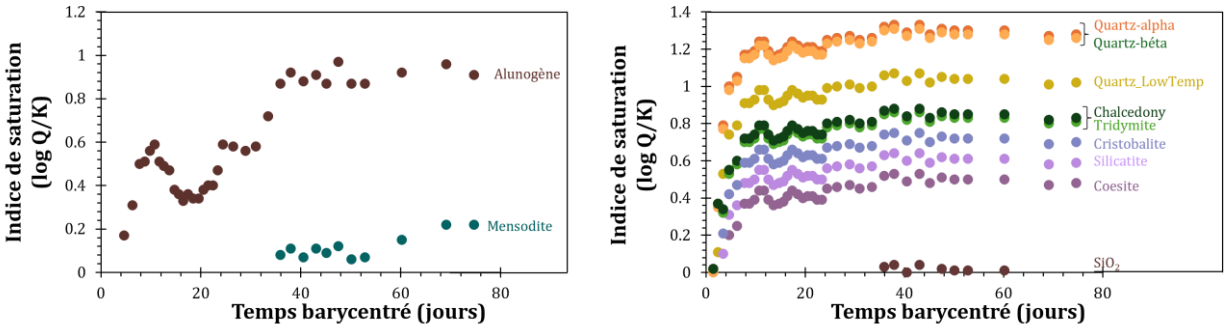


Figure 5.19 : Indices de saturation (log Q/K) des solutions amonts en fonction du temps calculés avec PhreeqC.
Seuls les log des indices de saturation ≥ 0 sont présentés. La base de données utilisée est fournie par Orano (PRODATA_Davies_Mine_RedoxO2_1.5.3.1).

En se basant uniquement sur les IS, les seules phases susceptibles de précipiter dans les amonts des solutions sont principalement des phases composées de SiO_2 ainsi que deux sulfates hydratés : l'alunogène ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$) et la mendosite ($NaAl(SO_4)_2 \cdot 11H_2O$).

II.4. Bilan de la cinétique de dissolution des analcimolites

L'étude de la consommation du H^+ ne peut pas se baser que sur la variation du pH dans les réservoirs amont et aval. En effet, tout au long de l'expérience, le pH ne varie pas, ce qui s'explique par les volumes des réservoirs suffisamment élevés, mais également par le renouvellement des solutions après chaque prélèvement. Le suivi de la cinétique de dissolution dans l'amont montre que l'analcime se dissout de manière similaire dans les 3 faciès étudiés. Les rapports Na/Al indiquent une dissolution congruente de l'analcime, c'est-à-dire que le Na et l'Al se libèrent proportionnellement à leurs teneurs en analcime. Cependant, le Si semble être appauvri dans les solutions, ce qui pourrait indiquer une reprécipitation de cet élément dans l'échantillon. Cet argument est appuyé par les indices de saturation mesurés dans les solutions où l'ensemble des phases « SiO_2 » présentes des log des indice de saturation > 0.

La dissolution de la chlorite se révèle congruente entre le Mg, le Fe et le Si, ce qui signifie que ces éléments se libèrent en proportion similaire lors de la dissolution de la chlorite. Cependant, il est difficile de conclure sur le comportement de l'Al issu de la chlorite, car l'Al en solution provient majoritairement de la dissolution de l'analcime, qui est beaucoup plus présente dans les échantillons.

Enfin et de manière équivalente pour les trois faciès étudiés, dès les premiers jours, une forte libération des éléments en solution est observée signifiant une dissolution des minéraux très rapide. Après ~20 jours, un état stationnaire semble se dessiner. Cet état tend à refléter les rapports mesurés sur les solides et les minéraux, ce qui signifie que la période la plus instable et dynamique de la dissolution des analcimolites se déroule au début des expériences. Par la suite, bien que la dissolution continue, elle semble se réaliser à vitesse plus faible et stable.

III. ÉTUDE POST-MORTEM DU SOLIDE

III.1. Observation des analcimolites post-mortem

Après acidification, les échantillons sont retirés de leurs cellules de diffusion, puis caractérisés. La Figure 5.20.A présente l'échantillon W009-D1, scié dans le sens de la longueur. La face amont apparaît nettement plus beige que le reste, correspondant au front d'altération. L'évolution de ce front avec la profondeur est visible grâce à la microtomographie (échantillon du faciès rosé, W009_D2 ; Figure 5.20.B) ainsi qu'à la mosaïque réalisée au MEB (échantillon de transition, X031_D1 ; Figure 5.21). Un contraste clair est observable entre la zone altérée (subdivisée en "zone 1" et "zone 2" sur les Figures 5.20.B et 5.21.A) et la zone non altérée ("zone 3" sur ces mêmes figures). Cette différence est principalement due à l'absence de matrice blanche entre les grains gris (analcime) dans la zone altérée, matrice qui correspond aux chlorites-Fe, totalement absentes du front d'altération.

La "**zone 1**", la zone la plus altérée, se caractérise par la présence de large pores (apparaissant en noir sur les Figures 5.20.B, 5.21.B et 5.21.C). Cette zone a perdu tout cohésion et se comporte comme un grès non consolidé. La Figure 5.20.C, obtenue au MEB, met en évidence la différence de texture entre la zone très altérée (zone 1) et celle moins affectée (zone 2).

La "**zone 2**" représente la limite entre le front de dissolution et la partie non altérée. Elle est appauvrie en chlorite entre les grains d'analcime (Figure 5.21.D). Les chlorites résiduelles y « apparaissent moins bien cristallisées », avec des formes arrondies ou émoussées. Les chlorites bien cristallisées réapparaissent vers le bas de cette zone 2. Les pores, bien que non visibles en microtomographie (Figure 5.20.B), sont observés sur la mosaïque MEB (Figure 5.21.D), montrant des ouvertures dans la matrice évoquant des chemins préférentiels de circulation des fluides.

Enfin, la "**zone 3**" présente toutes les caractéristiques d'une analcimolite non altérée, sans pores visibles et avec des chlorites intactes (Figure 5.21.E).

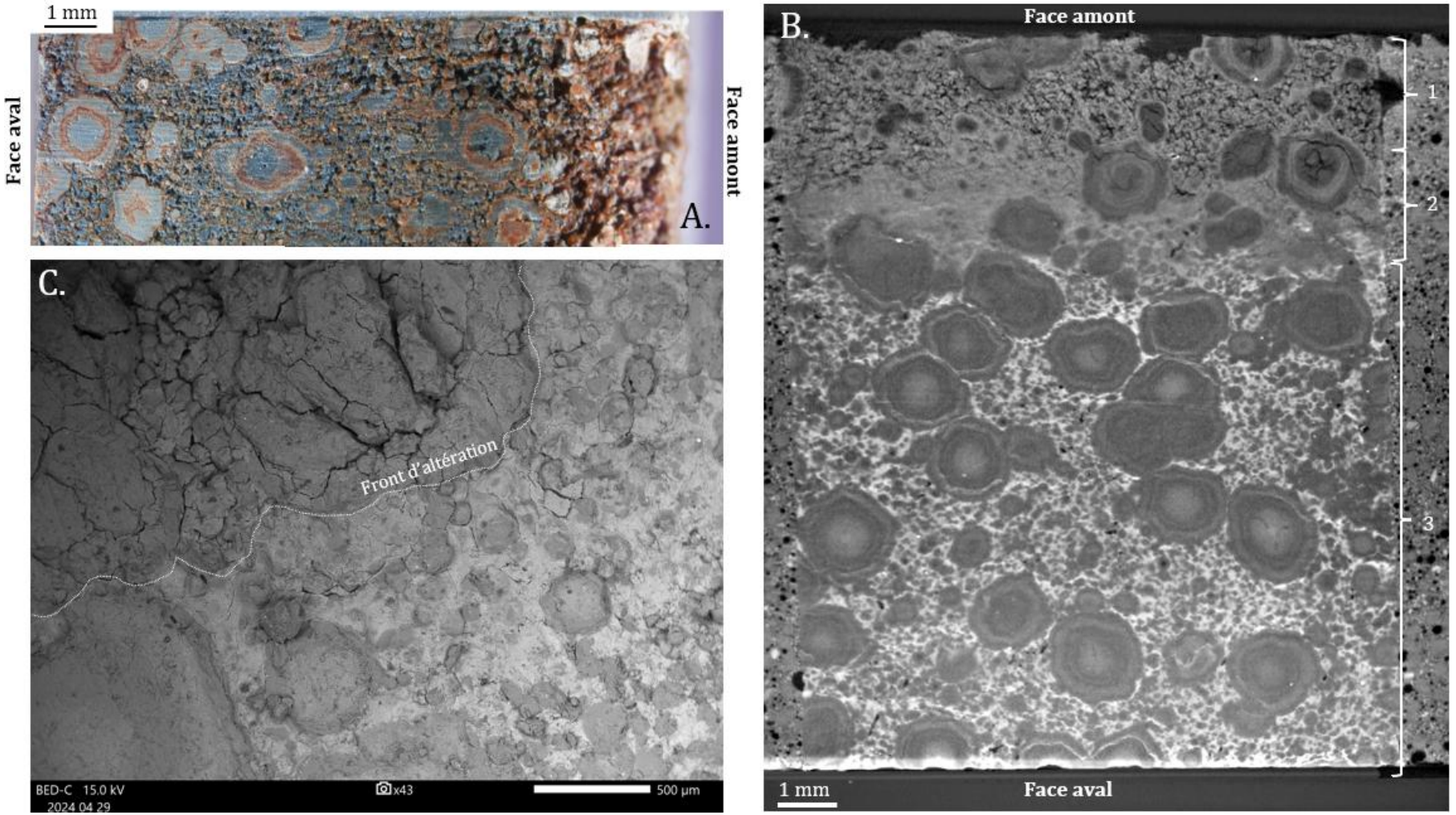


Figure 5.20 : Observation du front de dissolution d'une analcimolite du faciès rosé (W009-D1) après 75 jours d'acidification dans la cellule de diffusion.

*Observation de l'échantillon coupé dans le sens de la longueur **A-** avec une loupe binoculaire et **B-** en microtomographie ; les zones 1, 2 et 3 représentent respectivement la zone très altérée (sans analcime et sans chlorite), modérément altérée (sans chlorite) et non altérée (avec analcime et chlorite **C-** Observation du front d'altération obtenu au MEB (BED).*

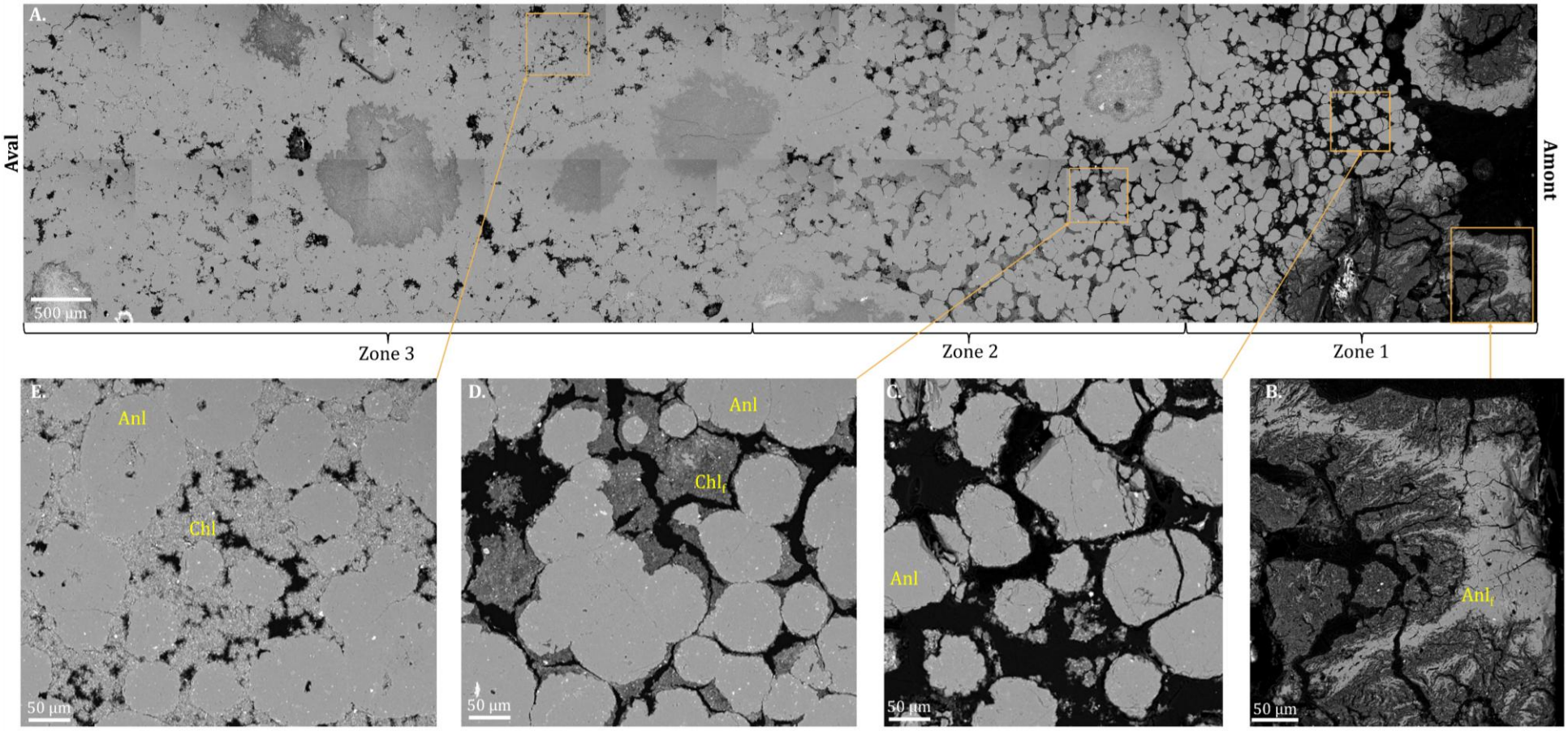


Figure 5.21 : Observation du faciès de transition (X031_D1) après 75 jours d'acidification.

A- *Mosaïque de clichés recomposés obtenue au MEB/EDS.* ***B-*** *et* ***C-*** *Zoom sur la zone 1 (très altérée),* ***D-*** *Zoom sur la zone 2, et* ***E-*** *Zoom sur la zone 3 (non altérée).*

III.2. Études du front de dissolution

III.2.1. Analyses aux rayons X et quantification minéralogique

Cette zone d'altération est récupérée en 4 sous échantillons (comme présentée dans la Figure 5.22.B ; respectivement W009-D1a, W009-D1b, W009-D1c et W009-D1d soit du plus altéré au moins altéré). Les poudres sont analysées en DRX ; les résultats sont présentés dans la Figure 5.22.A et sont comparés au diffractogramme de l'échantillon d'origine (W009-X2, voir Annexe 2). Une quantification des phases minérales est également réalisée par affinement Rietveld après ajout de 30wt% de ZnO afin de quantifier les phases cristallines et amorphes et les résultats sont présentés dans la Figure 5.22.C.

Les pics de chlorite sont les plus affectés, étant presque totalement absents dans tous les échantillons, indépendamment de leur position dans le front d'altération. Cela correspond aux observations précédemment faites dans la zone 1 (Figures 5.20.B et 5.21), qui montrent une absence de chlorite dans toute la zone d'altération (Figure 5.21.C). L'analcime est très peu présente dans l'échantillon le plus proche de la face amont (W009-D1a ; Figure 5.22.B), mais réapparaît de manière plus marquée dans les échantillons suivants. La goethite est le seul nouveau minéral identifié. Ces observations sont cohérentes avec l'affinement Rietveld (Figure 5.22.C), qui montre une augmentation des phases amorphes, en lien avec les bombements des diffractogrammes, tandis que les quantités d'analcimes et de chlorite diminuent à mesure que l'altération augmente.

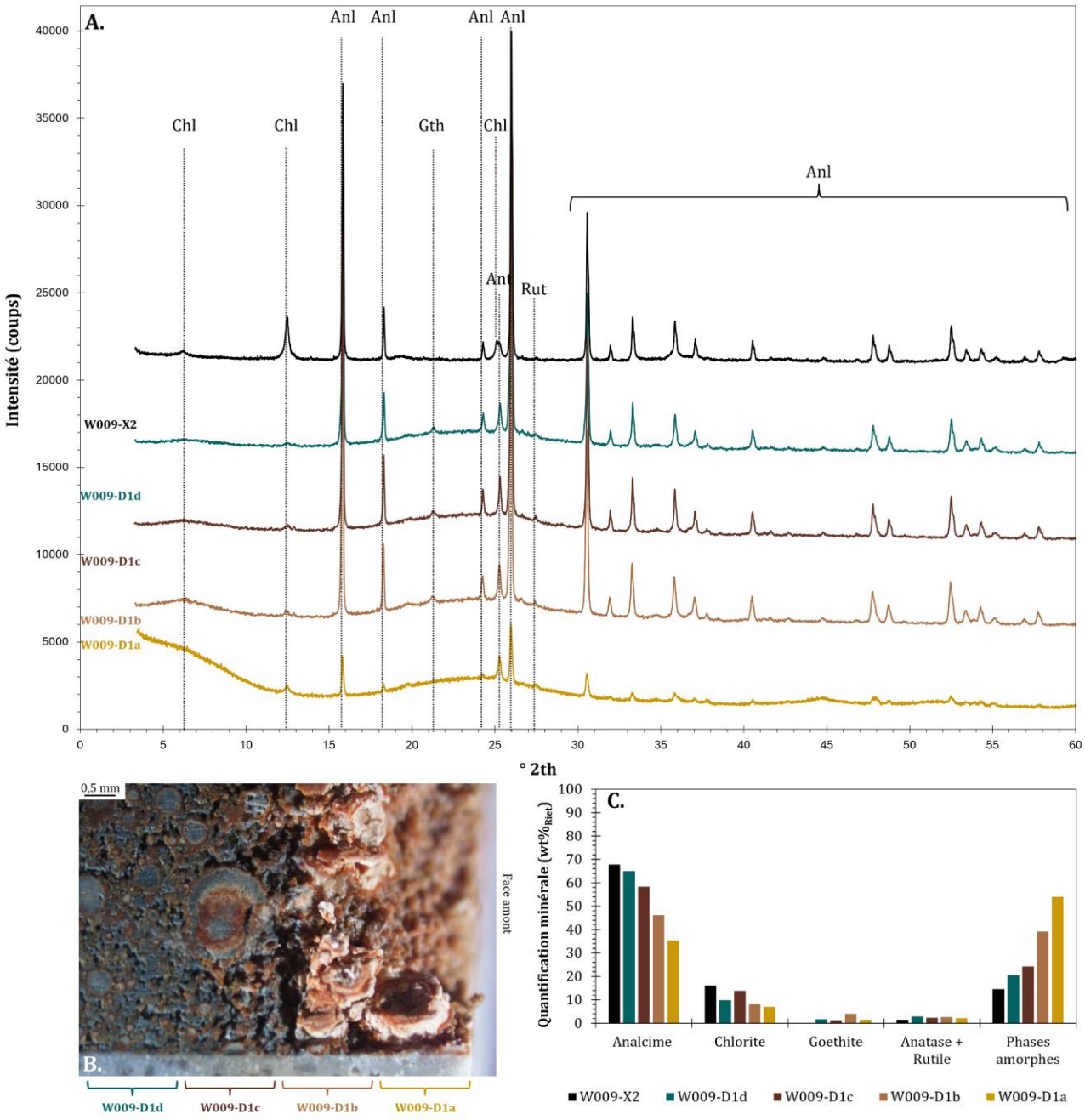


Figure 5.22 : Diffractogrammes et quantifications minéralogiques des échantillons du front d'altération.

Les échantillons proviennent du sous-échantillonnage de W009_D2 (voir Figure 5.20.B / Figures 5.21).

***A-** Diffractogrammes des échantillons du front d'altération comparés à celui de l'échantillon sain (W009_X2 ; voir Annexe 2).*

***B-** Quantification minéralogique (cristallines et amorphes) des échantillons du front d'altération par affinement Rietveld.*

III.2.2. Analyses chimiques (micro-sonde EDS)

Des analyses chimiques ponctuelles faites à la micro-sonde EDS sont réalisées sur les analcimes de l'échantillon W009-D1 scié en deux dans le sens de la longueur. Les analyses sont réalisées selon leurs localisations dans le front d'altération avec (i) la zone 1 (zone très altérée) et zone 2 (zone du front d'altération) (voir Figure 5.20.B). Les résultats sont présentés sous forme de diagramme ternaire dans la Figure 5.23 et sont comparés aux analyses faites sur un échantillon analogue « avant » acidification (W009b, voir Annexe 2).

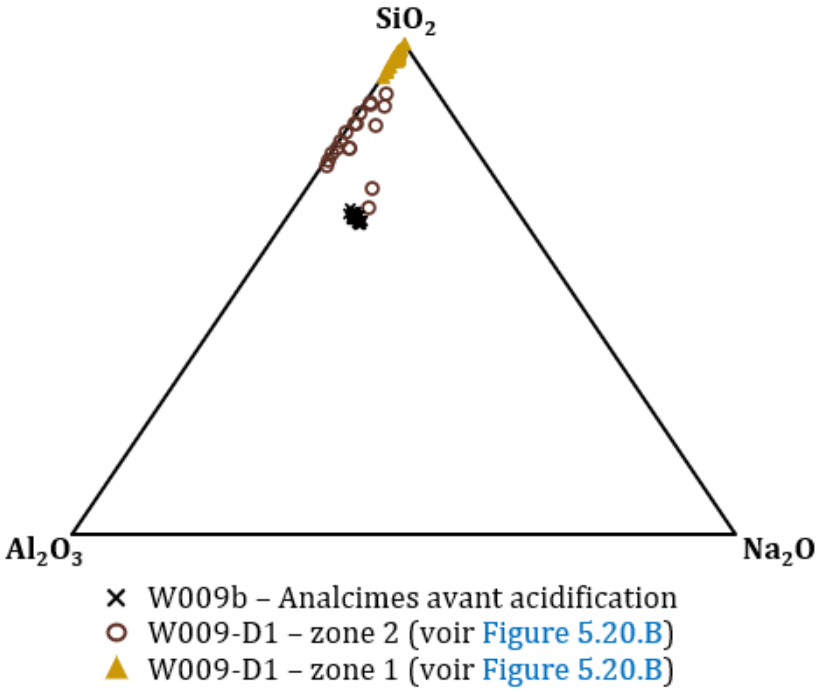


Figure 5.23 : Diagramme ternaire Al_2O_3-SiO_2-Na_2O des analyses ponctuelles des analcimes avant et après 75 jours d'acidification d'expérience de diffusion.
Les analyses chimiques sont réalisées sur l'échantillon W009_D2 en respect du protocole établi (voir Annexe 4).

Entre les analcimes avant acidification et celles localisés dans la zone 2, les résultats indiquent que le premier élément à s'appauvrir dans les analcimes est le sodium. La comparaison entre les analcimes des zones 2 et 1 révèle qu'ensuite, l'appauvrissement porte sur l'Al_2O_3, jusqu'à ce que l'analcime ne contienne plus que du SiO_2. Afin de faire la distinction entre les analcimes avant et après acidification, le terme « d'analcimes fantômes » est choisi.

III.2.3. Les analcimes après acidification

Des observations au MEB de ces analcimes fantômes sont présentées dans la Figure 5.24. Il est toujours possible de faire la distinction entre les différents habitus des analcimes avec :

- Les analcimes polycristallines avec initialement un cœur de chlorites (Figures 5.24.A, B et C).
- Les analcimes polycristallines initialement pleines d'analcimes (Figures 5.24.D et E).
- Les analcimes monocristallines (Figure 5.24.F).

La principale différence avec une analcimolite intacte réside notamment dans la présence de ces nombreuses fissures et fractures. Ces dernières expliquent notamment l'absence totale de cohésion de l'échantillon. Néanmoins, il apparait que ces ouvertures de porosité ne se font pas aléatoirement et les formes des différents habitus des analcimes sont préservés. Ainsi, l'ensemble du front de dissolution apparait comme s'étant « rétracté » ; ces figures de dissolution sont des fentes de dessiccation. Les fentes de dessiccation sont des fissures qui apparaissent lorsqu'un matériau initialement hydraté sèche, réduisant ainsi son volume. De plus, le fait que ces fentes de dessiccation apparaissent si larges indique que ces structures étaient très hydratées. Ainsi, avant séchage de l'échantillon nécessaire pour l'étude post-mortem au MEB, les analcimes fantômes composées de Si étaient sous forme d'un gel hydraté.

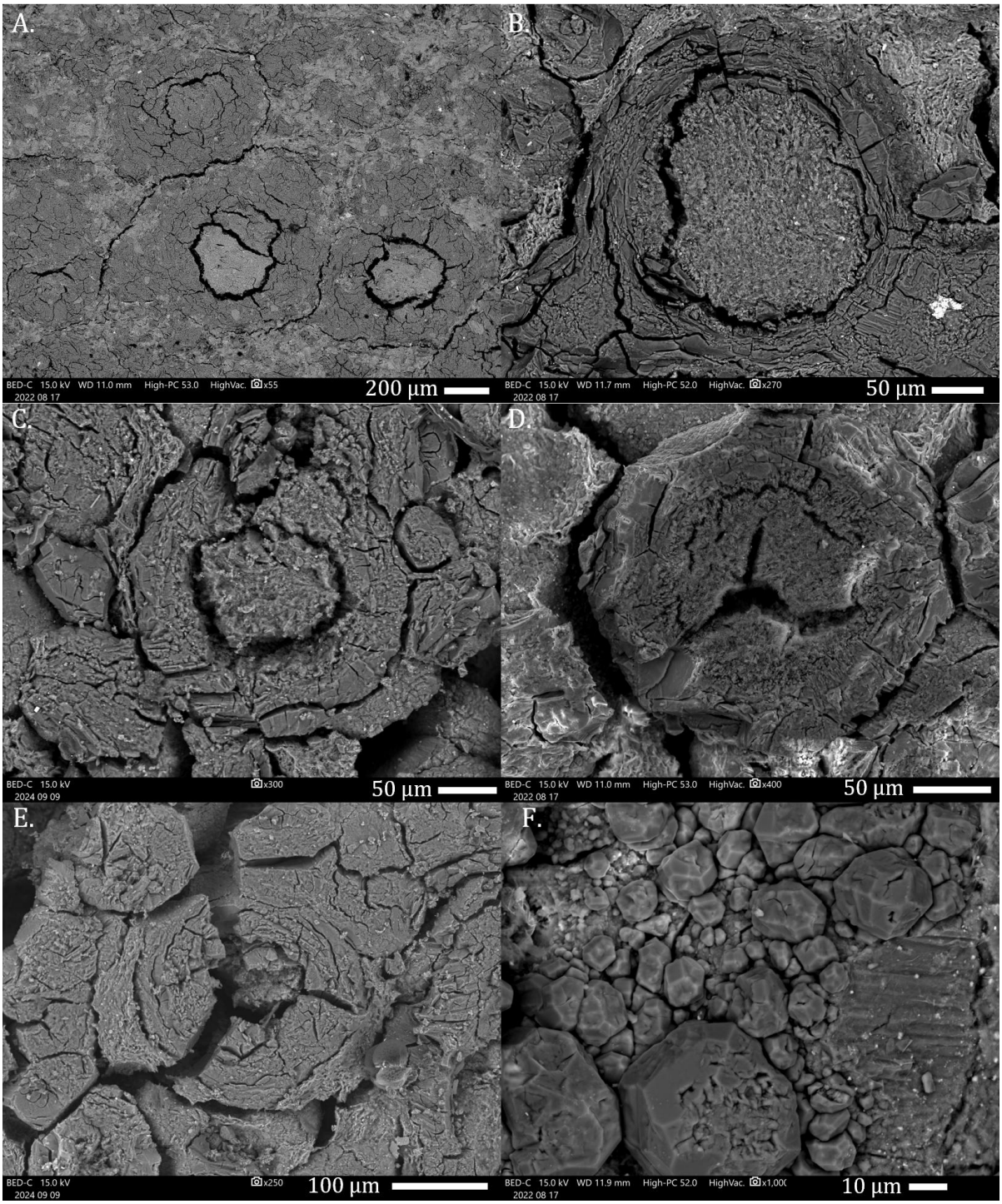


Figure 5.24 : Observation au MEB des analcimes fantômes de l'échantillon W009_D2 après 75 jours d'acidification dans la cellule de diffusion.

A- *Analcimes polycristallines fantômes avec un cœur de chlorites dans la zone 2 (voir Figure 5.20.B).*

B- *et* ***C –*** *Analcimes polycristallines fantômes (avec initialement un cœur de chlorites) dans la zone 1 (voir Figure 5.20.B).*

D- *et* ***E-*** *Analcimes polycristallines fantômes (initialement pleines d'analcimes) coupées en leurs centres de la zone 1 (voir Figure 5.20.B).*

F- *Analcimes monocristallines fantômes (voir Figure 5.20.B).*

III.2.4. Les chlorites après acidification

III.2.4.a. Les chlorites dans le front d'altération

Les analyses des diffractogrammes (Figure 5.22.A) et la quantification des phases minérales (Figure 5.22.C) ont révélé une diminution progressive de la quantité de chlorites à mesure que l'on s'approche de la zone altérée. Les Figures 5.20.B et 5.21 ont montré que dans la zone 2, une matrice est présente entre les grains d'analcime (plus ou moins fantômes), apparaissant toutefois moins blanche et moins cristallisée (observation DRX) que celle de la zone 3. Des observations MEB de cette matrice ont été réalisées dans la zone 2 et sont présentées dans la Figure 5.25.A et B. La matrice présente des morphologies similaires à celles des chlorites avec néanmoins des bords plus émoussés.

Des analyses chimiques au MEB-EDS ont été effectuées sur cette matrice le long du front d'altération, en partant de la zone 1 et en s'éloignant progressivement vers la zone non altérée ; l'évolution chimique des chlorites lors de leur altération est présentée dans la Figure 5.25.C. Les résultats montrent une tendance pour l'ensemble des chlorites analysées a progressivement perdre le FeO (fer total représenté sous l'appellation « FeO »), le MgO et l'Al_2O_3 (mis en évidence par l'échelle de couleur) pour finir par ne contenir que du SiO_2 pour les chlorites les plus altérées. Pour les mêmes raisons que celles évoquées pour les analcimes, ces chlorites seront nommées dans le reste de ce manuscrit « chlorites fantômes ».

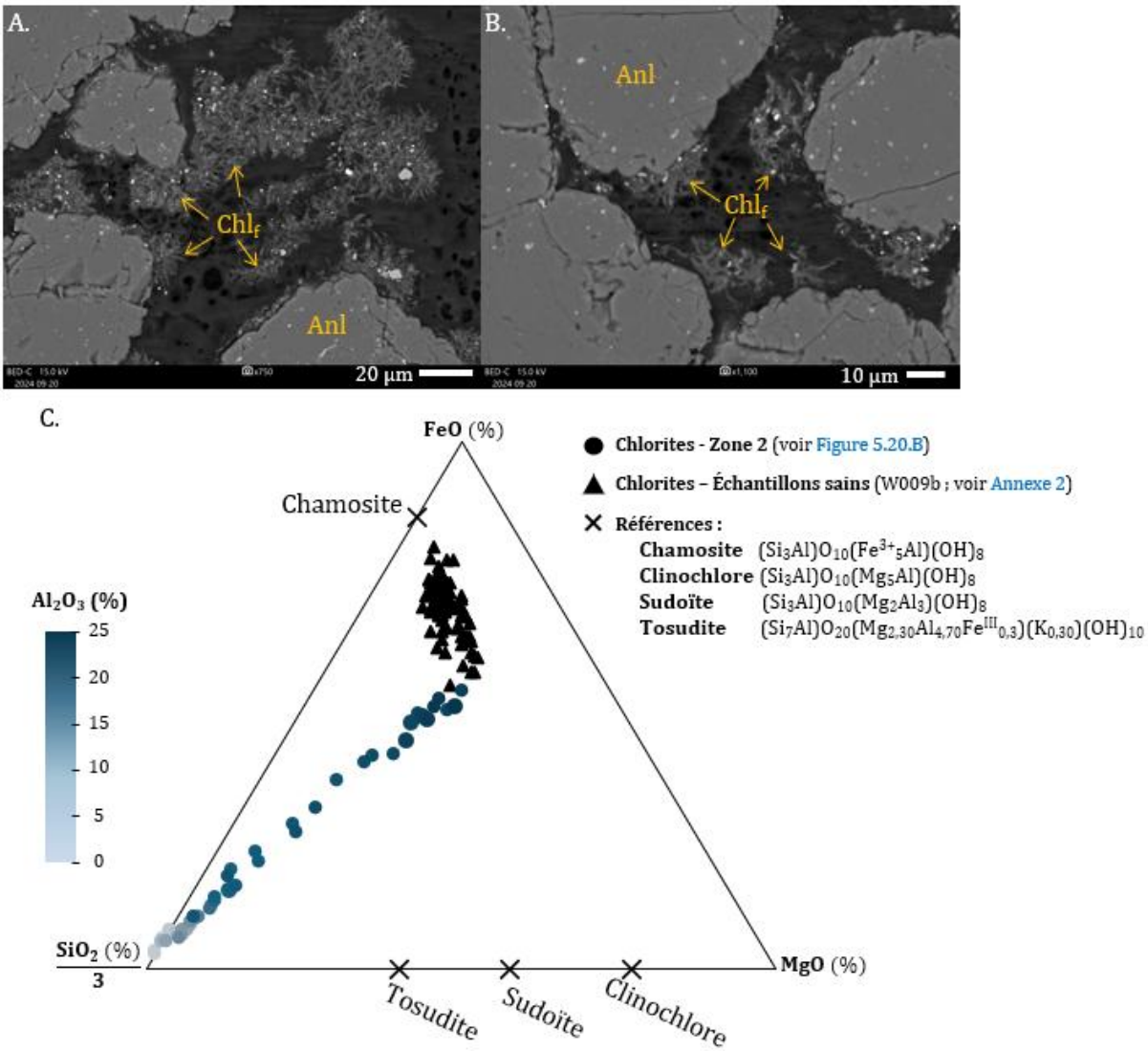


Figure 5.25 : Chlorites après 75 jours d'acidification sur l'échantillon X031_D1.

A- *et* ***B-*** *Observations au MEB des chlorites post-mortem dans la zone 2 (voir Figure 5.21.B). Les minéraux blancs sont des oxydes de fer, de titane ou des sulfates de baryum. Anl : analcime ; Chl_f : chlorites-fantômes.*

C- *Évolution de la chimie des chlorites en fonction du degré d'altération (Figurés ronds). Les résultats sont obtenus au MEB/EDS par analyses ponctuelles et sont présentés sous forme d'un diagramme ternaire $\frac{SiO_2}{3}$ – FeO – MgO. De plus, l'Al_2O_3 est représenté par une échelle de couleur. Les résultats sont comparés aux mesures ponctuelles faites sur des chlorites saines (figurés triangles) mesurées à l'extérieur des cœurs d'analcime polycristalline (voir Figure 3.23).*

III.2.4.b. Les chlorites dans l'aval

La face aval de l'échantillon de transition (X031_D1) après 75 jours d'acidification est observée au MEB. Il est possible de constater un recouvrement sur l'ensemble de la face basale, apparaissant (au MEB) plus blanc que le reste de l'échantillon et notamment plus blancs que les chlorites dans lequel ce recouvrement se situe. Cela signifie qu'il se composent d'éléments plus lourds que ceux composant les chlorites. Ce recouvrement est pointé par des flèches blanches dans la Figure 5.26.

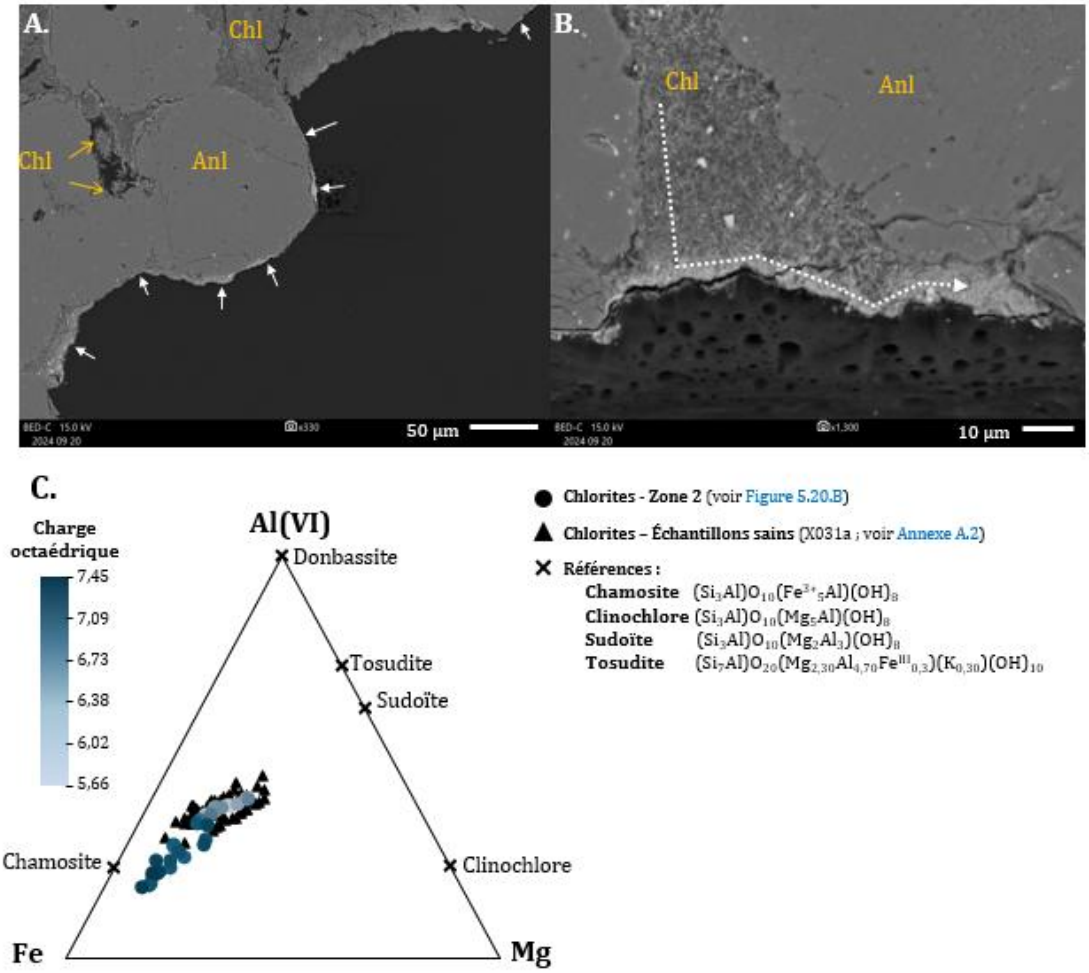


Figure 5.26 : Face aval de l'échantillon X031_D1 après 75 jours d'acidification.
A- *Observation MEB de la face aval : les flèches blanches pointent vers le recouvrement.*
B- *Observation MEB de la face aval de l'échantillon sur lequel des analyses ponctuellement au MEB/EDS ont été réalisées en suivant la flèche pointillée (c.-à-d. de l'intérieur vers l'extérieur de l'échantillon).*
C- *Comparaison des chimies des chlorites des analcimolites non acidifiées (déjà présentées dans la Figure 3.23) aux chimies obtenues sur les chlorites de la face aval. Les données sont présentées dans un diagramme ternaire Al(VI) – Fe – Mg. Les analyses ont été calculées sur une base de 14 oxygènes. De plus, l'échelle de couleur permet de représenter la charge octaédrique de ces analyses.*

Des analyses chimiques ponctuelles du recouvrement de la face basale ont été réalisées à l'aide du MEB/EDS. Pour suivre l'évolution de la composition de ces phases, les analyses ont été effectuées de manière progressive, en partant d'une zone où les chlorites présentent des compositions similaires à celles observées dans les échantillons non altérés (Figure 3.23), puis en se rapprochant graduellement du recouvrement. La flèche indiquée dans la Figure 5.26.B montre la direction suivie pour réaliser les analyses.

Les analyses, présentées dans la Figure 5.26.C, montrent que le nuage de point ne se distribue plus entre la chamosite et la sudoïte (comme cela est le cas pour les analyses faites sur les l'échantillon avant acidifications ; triangles noirs) mais tends vers le pôle Fe. Cet enrichissement en Fe est à nuancer avec l'occupationoctaédrique mise en évidence par l'échelle de couleur. Les chlorites présentent des charges octaédriques entre 5,66 et 6 (avec 6 comme charge maximale pour une chlorite par Si_4O_{10}). Les analyses localisées dans le recouvrement montrent une charge octaédrique bien supérieure atteignant jusqu'à 7,45 pour les analyses les plus riches en Fe, ce qui n'est pas possible pour une chlorite. Ces résultats témoigneraient donc d'un mélange chlorite/oxyde de fer. D'autres analyses sont nécessaires pour caractériser plus finement ces mélanges comme le MEB/FEG qui a permis, dans le Chapitre III, d'observer les oxydes de fer, trop petits pour être observés au MEB.

III.2.5. Les barytines

III.2.5.a. Les habitus observés

Le seul minéral sulfaté observé dans l'échantillon post-mortem est la barytine (voir Figure 5.27.A), un sulfate de baryum ($BaSO_4$) très faiblement soluble. Ce minéral est principalement observé dans le faciès rosé (échantillon W009_D2).

Judat et Kind (2004) ont réalisé des synthèses de barytine en mélangeant des solutions de chlorure de baryum et de sulfate de sodium, et ont proposé un mécanisme de croissance en deux étapes : (1) une agrégation auto-assemblée de nanocristaux pour former des particules plus grandes, suivies de (2) une recristallisation, qui élimine les frontières entre les grains et transforme les agrégats en monocristaux. Un schéma de la formation des barytines est également proposé dans la Figure 5.27.B.

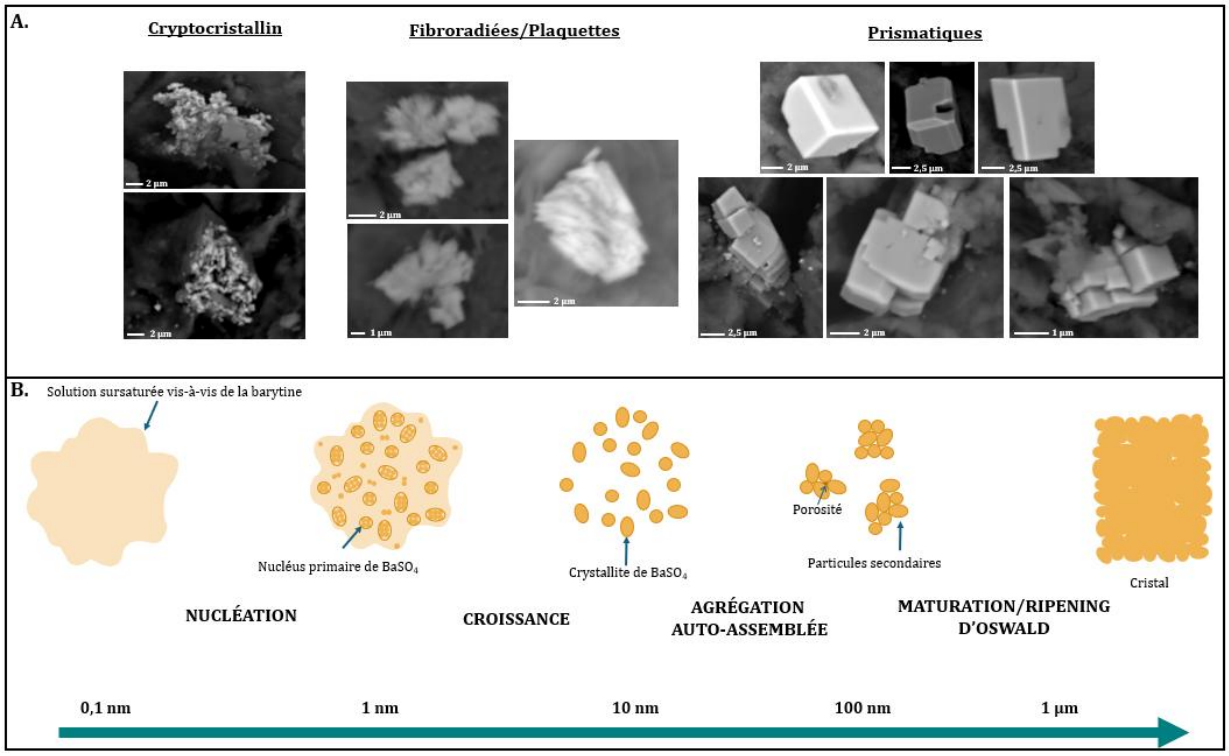


Figure 5.27 : Les barytine néoformées.

A- *Barytines ($BaSO_4$) observées au MEB dans l'échantillon du faciès rosé (W009_D2) après 75 jours d'acidification lors des expériences de diffusion.*

B- *Schéma du mécanisme de croissance proposé par Judat et Kind (2004).*

Leur nucléation et croissance dépendent du degré de saturation ou de sursaturation de la solution ainsi que des conditions environnementales spécifiques (Putnis et al., 1995 ; Judat et Kind, 2004 ; Ruiz-Agudo et al., 2015). La formation de la barytine peut être généralisée selon deux types d'environnement.

- **Environnements sursaturés** : la barytine cristallise rapidement sous forme cryptocristalline.
- **Environnements faiblement saturés** : la barytine cristallise sous forme automorphes/prisme via le mécanisme de maturation d'Oswald qui permet la recristallisation de cristallite.

Ainsi, à partir des habitus des barytines présentés dans la Figure 5.27.A, il est possible d'évaluer les différents taux de saturation du milieu au moment de la formation de ces cristaux. Les barytines cryptocristallines témoignant d'une sur-saturation du milieu, les barytines prismatiques, témoignent d'une croissance à l'équilibre et donc lente permettant la formation des faces. Quant

aux barytines fibro-radiées/plaquettes, elles peuvent être attribuées à un environnement oscillant entre la sur-saturation et l'équilibre avec de possibles effets de dissolution/recristallisation.

III.2.5.b. Le baryum

Le baryum est un élément chimique présent dans tous les échantillons étudiés (analyses de chimie de roche totales présentés dans l'Annexe 10), qu'ils proviennent de l'Abinky ou du Tchirézrine II et qu'il soit d'un faciès gréseux ou analcimolitique, avec des teneurs entre 100 et 1200 ppm. Une analyse en composante principale (ACP) est réalisée et les résultats sont présentés dans la Figure 5.28 sous forme de cercle de corrélation où :

- Les variables (au nombre de 49) proviennent des analyses roches totales (majeurs, traces et terres rares) et sont représentées par des vecteurs.
- La longueur et la direction des vecteurs indiquent l'influence de chaque variable sur les axes principaux (composante 1 et composante 2 représentant respectivement 35 et 21% de la variance).
- Les angles entre les vecteurs permettent de visualiser les corrélations entre les variables : un angle proche de 0° indique une corrélation positive, 90° indique une absence de corrélation, et 180° une corrélation négative.

Cette étude s'appuie sur l'ensemble des analyses chimiques réalisées dans cette étude, provenant du Tchirézrine II et de l'Abinky, ainsi que des échantillons de Billon (2014) avec des grès minéralisés et non minéralisés. Un total de 86 échantillons est utilisé.

La localisation des majeurs dans l'ACP permet de mettre en évidence le groupe des « grès », caractérisés par la dominance de SiO_2 et K_2O, reflétant la présence de quartz et de feldspath-K. Ce groupe est anticorrélé (puisqu'à 180°) au groupe des « analcimolites », dont les éléments constitutifs incluent l'analcime (Na_2O et Al_2O_3) et les chlorites-Fe (Al_2O_3, Fe_2O_3 et MgO).

La position des terres rares permet de constater qu'elles sont localisées en deux pôles. Les terres rares légères (La, Ce, Pr et Nd) se rapprochent du groupe des analcimolites mais avec un angle ~45°. Elles partagent donc certaines tendances (les flèches allant dans la même direction), mais sans y être significativement associées. Les terres rares lourdes (Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Dy) pointent à 90° du groupe des grès et des analcimolites signifiant qu'il n'existe aucune corrélation.

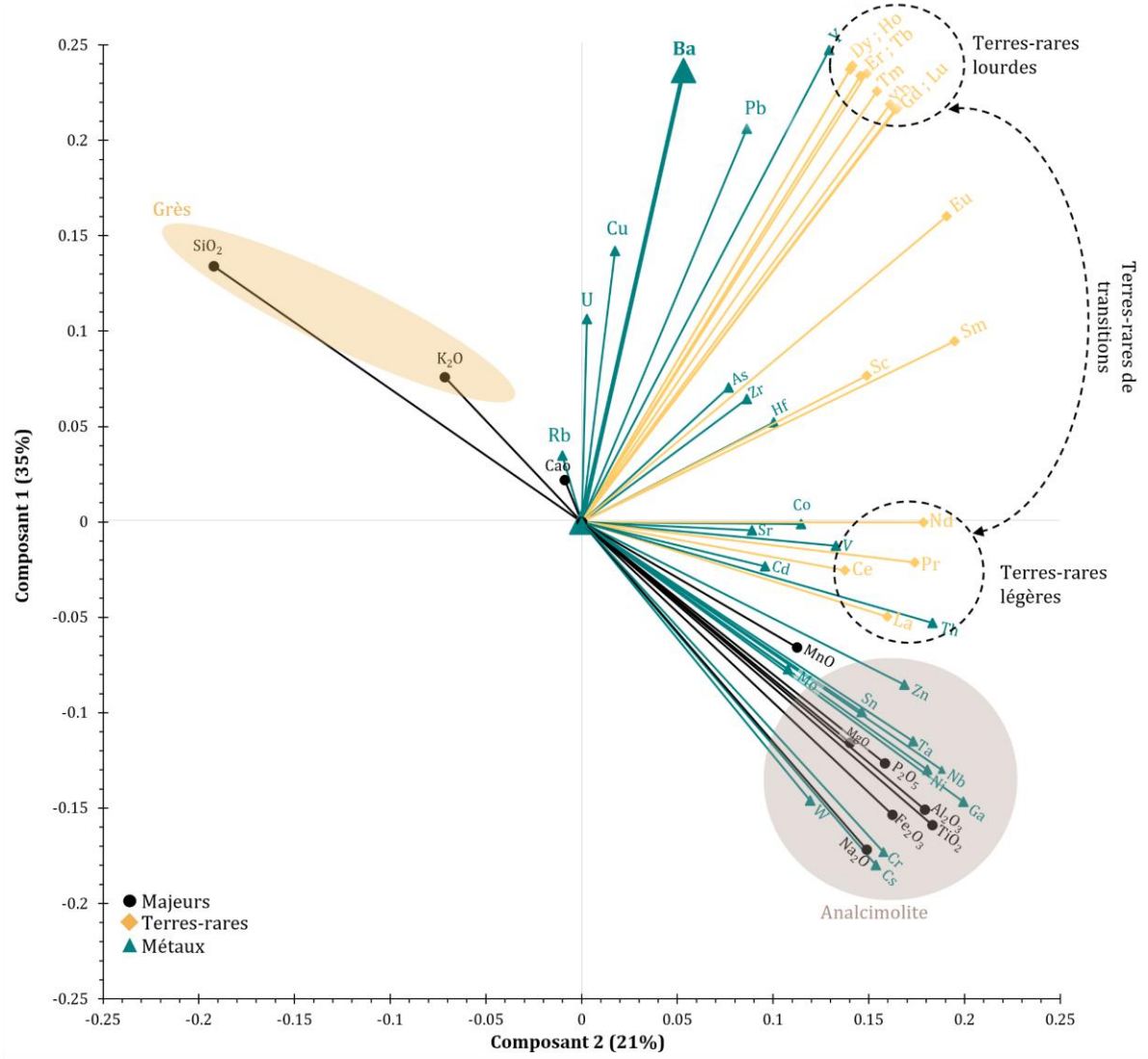


Figure 5.28 : Analyse en composante principale (Composant 1 et 2) présenté en sous forme de cercle de corrélation.

L'ACP est construite sur la base de 86 échantillons (provenant de Billon (2014) et de cet étude) et 46 variables (provenant des analyses de roches totales (majeurs, traces et terres-rares).

Le Ba forme un angle d'environ 90° avec le groupe des grès mais également des analcimolites. Cela signifie qu'il n'y a pas de corrélation entre le Ba et les grès, et ni entre le Ba et les analcimolites.

Enfin, le Ba, le Cu, l'U et le Pb pointant dans des directions assez proches, indiquant une corrélation positive modérée. Cela peut être du soit (i) au fait que ces éléments se concentrent dans des environnements géochimiques similaires et/ou (ii) que les minéraux porteurs de ces éléments sont synchrones et issus du même évènement, à savoir l'évènement minéralisateur lié à

l'accumulation tardive de fluide. Le Ba est retrouvé dans l'harmotome (zéolithe-Ba) qui a été observé dans le remplissage tardif de fracture dans des grès du Tchirézrine II (Billon, 2014) et dans les intraclaste d'analcimolite dans les microconglomérats du Tchirézrine II (voir Chapitre III Section I.2.2). Cependant, ces travaux de thèse n'ont pas permis l'identification de ce minérale dans les analcimolites de l'Abinky. Une autre phase tardive porteuse de Ba est donc suspectée dans les analcimolites de l'Abinky mais reste non identifiée à ce jour.

III.3. Discussion des résultats de l'analyse post-acidification du solide

L'étude post-mortem des analcimolites après acidification révèle des transformations importantes dans la structure (visible macroscopiquement et microscopiquement) et la composition des échantillons. L'analyse des échantillons montre plusieurs zones distinctes :

- La zone 1 qui ne présente pas de chlorite et des analcimes fantômes ;
- La zone 2, où les analcimes fantômes tendent à présenter de nouveau de l'Al et du Na dans leurs structures et où les chlorites sont dites fantômes, se composant uniquement de Si ;
- La zone 3 considérée comme une zone exemptée de traces de dissolution.

Dans le cas des **analcimes**, les analyses chimiques ont mis en évidence un appauvrissement d'abord en Na puis en Al, jusqu'à ce qu'elles ne contiennent plus que du Si, d'où le terme d'analcimes fantômes. Cette perte initiale de Na est probablement liée à un échange ionique où le H^+ remplace le Na^+ notamment lorsque le pH n'est pas trop acide (échange Na^+/H^+ pour des pH supérieurs à 3,5, comme l'indique Parrotin et al. (2024)). Ensuite la perte d'Al se produit pour des pH plus faibles (< 3,5). Dans la littérature, un tel appauvrissement en Al_2O_3 a déjà été observé lors de la dissolution des analcimes (Hartmann et Folger, 2006 et par la suite Gorrepati, 2009). Les auteurs ont réalisé des dissolutions de poudre d'analcime dans des réacteurs avec des quantités variables (de 0,5 M à 8 M) de différents acide (H_2SO_4, HI, HBr, HCl et HNO_3) et remarquent également une dissolution non stœchiométrique. Ils attribuent le déficit de Si dans les solutions acides à la précipitation d'une phase secondaire : l'acide monosilicique, $Si(OH)_4$. Comme ils ont travaillé sur des poudres, il est difficile de conclure dans leurs cas à la conservation des morphologies initiales (c.-à-d. analcimes fantômes). À parti des observations de Murata (1943), une règle générale concernant la dissolution des silicates a été établie. Bien que ce dernier n'ait pas spécifiquement étudié l'analcime, il s'est penché sur la dissolution des silicates, dont plusieurs zéolithes dans l'HCl. Ces observation, reprises

par la suite par Breck (1974) et Hartmann et Folger (2006) ont conduit à la formulation de la règle suivante

- Les silicates ayant un rapport initial Si/Al inférieur à 1,5 se dissolvent, entraînant la formation d'un gel (cas de l'analcime) ;
- Les silicates ayant un rapport initial supérieur à 1,5 forment un précipité non gélifié : pour Hartmann et Folger (2006), il s'agit là de particules de silicate sous forme solide dispersées dans la solution.

Dans le cas présent, la présence de gel de silice est suspectée du fait de fentes de dessiccations au sein des analcimes, après séchage des échantillons. Si la littérature est limitée quant à la dissolution de l'analcime (Hartmann et Folger, 2006 ; Gorrepati, 2009), la formation de ces gels/polymère de silice ($Si(OH)_4$) est quant à elle largement documentée (Iler, 1979 ; Rothbaum et Rohde, 1979 ; Crerar et al., 1981 ; Weres et al., 1981 ; Meinhold et al., 1985 ; Icopini et al., 2005). En effet, certains auteurs (Hartmann et Folger, 2006 ; Gorrepati, 2009) estiment que, malgré la précipitation de silicates formant ou non un film sur les surfaces externes des particules étudiées, cela n'affecte pas la cinétique de dissolution. Ainsi, au fil du temps, l'analcime devrait continuer à se dissoudre à la même vitesse. Cette observation suggère que l'extension du temps de contact entre un environnement acide et un matériau riche en analcimes favorise une dissolution continue sans phénomène de passivation. Ainsi, la silice précipitant n'affectant pas la dissolution des zéolites, les gels de silice sont considérés comme perméables au H^+ (Gorrepati, 2009).

Les résultats ont également montré une diminution progressive de la teneur en **chlorite** à mesure que l'on s'approche de la zone altérée avec dans la zone 1, l'absence totale de chlorite et dans la zone 2, des traces de chlorites fantômes. La dissolution de chlorites est un processus largement documenté, cette dernière étant considérée comme moins stable que la plupart des autres argiles, surtout dans des milieux acides (Liao et al., 2021). La dissolution totale de la chlorite ou la présence d'un solide résiduel (chlorite fantômes) dans des environnements naturels a déjà été discutée par plusieurs auteurs (Adams et al., 1971 ; Bain, 1977 ; Berthelin et Belgy, 1979). Les cinétiques de dissolution sur des poudres de chlorites dans différentes conditions de laboratoire a également fait preuve de nombreuses publications à ce sujet dont certaines sous pH acide (parmi eux : Malmström et al., 1996 ; Brandt et al., 2003 ; Gustafsson et Puigdomenech, 2003 ; Lowson et al., 2005 et 2007 ; Critelli et al., 2014 ; Smith et Carroll, 2016). D'autres auteurs ont mis en évidence l'impact de la taille des chlorites sur la dissolution (Kohler et al., 2005 ; Liao et al., 2021). En effet, dans les cas où les chlorites sont broyées, le taux de dissolution des chlorites est beaucoup plus important que ce qui peut être observé dans les environnements naturels, le broyage augmentant

les surfaces réactives. Dans le cas des chlorites observées dans les analcimolites de l'Abinky (faciès rosé et de transition), les chlorites initiales présentent de larges plaquettes (avant acidification), ce qui a pu initialement limiter la dissolution, la rendant non stœchiométrique (présence de chlorite fantôme composée de Si dans la zone 2), mais aboutissant finalement à leur disparition complète, comme observés dans la zone 1.

Deux minéraux néoformés ont pu être clairement identifiés dans les 3 zones. La **goethite** est observée dans les diffractogrammes des poudres des zones altérées. Néanmoins, cette dernière n'a pas été observée au MEB ; des observations en ce sens devraient être poursuivies. La goethite est un minéral qui a pu être observé dans les faciès d'altération des analcimolites à la suite de la circulation d'un fluide neutre à acide (suffisamment acide pour dissoudre les analcimes, voir Chapitre III). De fait, il n'est pas étonnant d'en retrouver dans ces zones d'altération, mais sa distribution au sein de la roche, entre la partie altérée et saine, reste à préciser. De la même façon, des mélanges chlorites/oxyde de fer ont pu être mis en évidence dans la zone aval. Il n'a pas été encore possible de conclure sur la nature de ces oxydes ni de leurs origines, mais deux pistes semblent dominer : (i) le transport d'oxyde de fer du front d'altération vers l'aval ou (ii) une précipitation in situ sur la face aval.

Le second minéral néoformé observé est la **barytine**, qui n'avait jamais été observés dans la formation de l'Abinky et qui semble se former au cours de la dissolution des analcimolites par H_2SO_4. Les résultats actuels ne sont pas suffisants pour conclure sur l'origine du Ba dans les analcimolites. Billon (2014) évoque la possibilité que le Ba provienne du même fluide que celui responsable de l'arrivée de l'U dans les formations, du fait de la présence de remplissage de fracture d'harmotome (synchrone au dépôt d'un événement de dépôt d'U). La source initiale du Ba peut être les feldspaths-K car ces derniers sont fortement altérés dans la formation du Tchirézrine II. Si ceci est possible dans le cas de la formation du Tchirézrine II, l'absence de ces deux phases (feldspath et harmotome) dans la formation de l'Abinky laisse à supposer une origine différente du Ba. La question de barytine héritée (initialement présente dans la roche avant acidification) est jusqu'à présent exclue, cette dernière n'ayant jamais été observée sur des échantillons non acidifiés. Cependant, Pacquet (1969) fait référence à la barytine dans certains échantillons du Moradi (voir Figure 1.4 pour la superposition des couches) dont les teneurs en Ba s'élèvent entre 400 – 800 ppm, ce qui est la gamme de concentration dans lesquelles se situent les échantillons étudiés du Tchirézrine II et de l'Abinky (même si certains échantillons excèdent 1000 ppm). Néanmoins, l'absence de soufre dans les échantillons (dosé mais dont les valeurs sont inférieures à la limite de détection) semblent exclure cette possibilité. Des analyses supplémentaires sont nécessaires afin

d'exclure définitivement la présence de barytine héritée, et remonter à l'origine du Ba dans l'Abinky.

IV. CONCLUSION SUR LA DISSOLUTION DES ANALCIMOLITES

L'impact de l'acidification sur les analcimolites montre une augmentation des propriétés de confinement (liée à une diminution de De des traceurs de l'eau). Cependant, cette même acidification révèle des transformations importantes dans la structure (visible macroscopiquement et microscopiquement). Le suivi de la dissolution dans le réservoir amont est cohérent avec les analyses du solide post-mortem et ces dernières sont cohérentes avec les données reportées dans la littérature :

- Les analcimes se dissolvent de manière non stœchiométrique avec un appauvrissement en Na et Al dans la zone 2, finissant par former un gel silice dans la zone 1 semblable aux habitus initiaux de l'analcime (analcimes fantômes),
- La chlorite se dissout de manière non stœchiométrique dans la zone 2 avec l'observation de solides résiduels riches en Si (chlorite fantôme), et est totalement dissoute dans la zone 1.

La dissolution partielles des analcimes (analcimes fantômes) accompagnée par la dissolution totale des chlorites, induit une augmentation de la porosité dans la zone du front de l'échantillon. Néanmoins, ces résultats sont associés à une augmentation des propriétés de confinement, ce qui semble paradoxal. Hartmann et Folger (2006) et Gorrepati (2009) ont conclu que la formation de gel de silice sur les analcimes ne passivait pas la surface des analcimes lors de leurs dissolution, la rendant toujours accessible au H^+, donc à la diffusion de solutés. Ces mêmes auteurs ont travaillé dans un contexte pétrolier (réservoir gréseux présentant de l'analcime localement dans la porosité) soumis à des injections d'HCl afin d'ouvrir la porosité. Pour eux, la précipitation de silicates constitue un pénalisant lors de l'injection d'acide dans les réservoirs pétroliers, en raison de la précipitation de silicates produit par la dissolution de l'analcime. Cette précipitation peut provoquer la fermeture de la porosité ou des réductions de tailles des goulots augmentant donc les propriétés de confinement de la roche mais empêchant (i) la progression de l'acide et (ii) réduisant l'accès de l'acide aux zones d'intérêts.

Dans le cas de cette étude, il est difficile d'envisager que la chute du flux d'HDO dans les analcimolites lors de la diffusion avec gradient de pH acide, soit liée à la formation de silice

amorphe. En effet, et quand bien même les analcimes fantômes (c.-à-d. des gels de silice) devenaient totalement imperméables, HDO peut diffuser là où il n'y a pas ce gel, soit dans la porosité intergranulaire : là où se localisent initialement les chlorites. Or, les chlorites elles-mêmes se dissolvent (totalement dans la zone la plus altérée, et partiellement à la limite du front de dissolution). Dans les deux cas, une nette ouverture de la porosité est observable suite à la dissolution des chlorites (avec des chemins préférentiels, clairement identifiables ; Figure5.21.C). De plus, le Chapitre V Volet 1 (diffusion sans gradient de pH) a mis en évidence une corrélation entre l'absence de chlorite et l'augmentation du De. Ainsi, la chute du flux du traceur de l'eau est à rechercher autre part. D'autres minéraux comme la goethite, d'autres oxydes de fer dans l'aval et barytine précipitent également, ce qui pourrait contribuer à l'augmentation de la tortuosité et cette piste est à explorer.

Les expériences de diffusion sous gradient de pH acide n'ont été réalisées que sur des temps de 75 jours, entrainant une dissolution de 2 mm d'échantillon. La question de l'impact du temps de l'expérience sur les propriétés de confinement est à considérer. Il est en effet difficilement envisageable que la formation d'un gel sur l'ensemble d'un échantillon d'analcimolite induit une augmentation des propriétés de confinement. Gorrepati, 2009 conclu d'ailleurs sur le fait que plus l'analcime se dissout (et forme des gels), plus l'espace poreux et la perméabilité augmente (dans le cas d'un réservoir gréseux).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE DE L'ÉTUDE

L'étude minéralogique et pétrographique des différents faciès d'analcimolites de l'Abinky a permis d'approfondir la compréhension de la répartition et de l'évolution chimique des analcimes en fonction de la profondeur, en particulier au sein des faciès rosé et rouge. Il a été démontré que les analcimes polycristallines subissent une évolution de leur structure avec la profondeur, marquée par une diminution du nombre d'anneaux concentriques (dans le faciès rosé) jusqu'à obtenir des analcimes polycristallines cérébroïdales (faciès rouge). La présence de chlorites-Fe dans certains faciès a été identifiée comme un facteur clé influençant la porosité. Le faciès rosé, riche en chlorite, est plus poreux et présente des goulots plus petits que ceux retrouvés dans le faciès rouge, moins poreux et sans chlorite. Cette augmentation de la porosité dans le cas des analcimolites du faciès rosé est liée à la présence de larges analcimes sphériques dont le cœur, rempli d'un mélange chlorite/nanoanalcime, est très poreux, impactant la porosité totale. Enfin, l'étude des différentes zones d'altération de l'Abinky a mis en évidence que ces zones sont très poreuses, induisant des chemins d'écoulement privilégiés.

Les expériences d'échange ionique entre le sodium des analcimes et les autres cations ont mis en évidence que l'analcime présente une capacité d'échange cationique (CEC) limitée, vis-à-vis d'autres zéolithes notamment utilisées dans la catalyse pour leurs hautes réactivités. En effet, dans les conditions testées, les échanges Na^+/NH_4^+ et Na^+/H^+ (pH > 3,5) ont permis d'échanger ~6% du Na^+ total des roches. Néanmoins, ces analcimolites présentent une CEC suffisamment importante pour être considérées comme échangeuses d'ions (~ 30 meq/100 g pour des roches présentant ~ 80wt.% d'analcime). Cet échange est suffisamment significatif dans le cadre d'une exploitation minière *in-situ* (ISR) pour que les analcimes soient à considérer comme pénalisantes (consommatrices de H^+).

Les expériences de diffusion ont montré que pour des conditions physico-chimiques similaire, aucun effet de set-up n'était observé (set-up dynamique *vs.* statique) sur les De et α. La diffusion dans les analcimolites a pu mettre en évidence un lien direct entre le coefficient de diffusion effectif (De) de l'eau et les différents faciès. Ces variations sont en lien direct avec la porosité, elle-même liée à la présence de chlorites dans l'échantillon. Le faciès rosé, bien que plus poreux que le faciès rouge, présente des goulots plus petits et donc des propriétés de confinement de HTO/HDO plus importantes que le faciès rouge (qui présente un De 36% plus haut). Cette plus grande porosité est due à la présence de larges analcimes sphériques, dont le cœur, composé d'un mélange de chlorite et de nanoanalcimes, est très poreux.

Dans le cas d'une expérience de diffusion sans gradient de salinité sans gradient de pH, la diffusion d'anion ($^{36}Cl^-$) est contrôlée par l'exclusion anionique. Par contre, en présence d'un gradient de salinité avec des sels sodiques, la diffusion des anions (Cl^- et SO_4^{2-}) est contrôlée par celle des Na^+ en raison des réactions d'échanges de cation. A titre d'exemple, et après normalisation à leurs D_0 respectifs (Figure 5.12), il existe un facteur 20 entre la diffusion du $^{36}Cl^-$ sans gradient de salinité, et SO_4^{2-} et Cl^- avec gradient de salinité.

Les expériences de diffusion menées sous gradient de pH acide ont mis en évidence que le flux du traceur de l'eau diminue dans les premiers jours de l'expérience (entre 25 et 35% en fonction des faciès étudiés). Des transformations structurelles significatives prennent place au sein des analcimolites. Ces transformations passent premièrement par la dissolution totale de la chlorite dans le front d'altération, disparition faisant directement suite à la formation de chlorites fantômes dans les zones où le pH n'a pas encore totalement atteint pH 1. Les analcimes, indépendamment de leurs habitus, perdent progressivement leurs Na puis leurs Al avant de devenir des gels hydratés de silice. Le départ premier du sodium serait en lien avec l'échange ; il est en effet probable que dans un premier temps, le H^+ s'échange avec le Na^+ (lorsque les pH ne sont pas trop acides (échange Na^+/H^+ pour des pH > 3,5 (Parrotin et al., 2024)) puis perdent leurs Al (+ Na), lié cette fois à la dissolution des analcimes pour des pH plus élevés et des temps de diffusion d'acide plus longs.

La disparition des chlorites induit une ouverture de la porosité (et donc une diminution des propriétés de confinement) ; par contre il est plus difficile de conclure sur le lien entre propriétés de confinement et formation des analcimes fantômes. La littérature renseigne cependant sur le fait que ces gels ne passivent pas les surfaces, ces derniers n'affectant pas la dissolution des zéolites. (Hartmann et Folger, 2006 ; Gorrepati, 2009). Néanmoins, les résultats des expériences de diffusion sous gradient acide (H_2SO_4 pH ~ 1,2) montrent que les flux des traceurs de l'eau chutent brutalement dès les premiers jours, et que dans ces mêmes premiers jours, une cinétique de dissolution rapide de la roche est observée. Ces observations paradoxales (ouverture de porosité et augmentation des propriétés de confinement), attestent que l'augmentation de la tortuosité du milieu poreux est à rechercher ailleurs que dans le front de dissolution. La précipitation de nouveaux minéraux (comme la goethite et la barytine) ont été observé dans les 3 zones ; ainsi leurs présence dans la zone 3 « intact » pourrait expliquer cette augmentation des propriétés de confinement. Enfin, les expériences de diffusion en milieu acide ont été réalisées sur une période de 75 jours, ce qui a conduit à une dissolution d'environ 2 mm des échantillons. Par conséquent, l'influence de la durée de l'expérience sur les propriétés de confinement doit être prise en compte.

La formation hôte du Tchirézrine II est constituée de grès consolidé à granulométrie variable, présentant de fait des perméabilités plus faibles que celle classiquement rencontrée dans le cas d'une exploitation d'ISR tel qu'au Kazakhstan ou en Mongolie (Angileri et al., 2020 ; Cardon et al., 2015) où les grès sont plus homogènes et moins consolidés induisant une plus grande perméabilité. La plus faible perméabilité du Tchirézrine II est également renforcée par la présence de niveaux analcimolitiques jouant le rôle d'écran entre les unités gréseuses et impactant de fait la communication entre les possibles crépines d'injection du lixiviat et les puits récolteurs. Les porosités de ces niveaux analcimolitiques, étudiées dans ce manuscrit et dans des études complémentaires (Dufréchou et al. (2023)), ont mis en évidence que ces niveaux étaient les moins poreux. Bien qu'aucune expérience de diffusion (sans ou avec gradient de pH acide) n'ait été réalisée dans de tels échantillons, il est très probable que les analcimes qui les composent se comportent de manière similaire à celles des analcimolites de l'Abinky. Ainsi l'acidification de ces niveaux pourrait entraver l'efficacité d'une exploitation par injection d'acide pour la récupération d'U.

Outre les niveaux analcimolitiques, les analcimes monocristallines sont présentes dans l'ensemble des niveaux gréseux du Tchirézrine II. Hartmann et Folger (2006) et Gorrepati (2009) ont conclu de leur étude que l'acidification de milieux poreux contenant localement des cristaux d'analcime forme des gels de silice qui ne passivent pas les surfaces mais qui peuvent entraîner une fermeture de la porosité et/ou une réduction de la taille des goulots. Cela augmente ainsi les propriétés de confinement de la roche hôte limitant (i) la progression de l'acide, limitant ainsi la dissolution des zéolithes, et (ii) réduisant l'accès de l'acide aux zones d'intérêt (c.-à-d. phases porteuses d'U).

Enfin, les chlorites-Fe étudiées dans les analcimolites de l'Abinky tendent à être identiques à celles rencontrées dans le Tchirézrine II. L'acidification des analcimolites a montré une dissolution complète de ces dernières dans les zones les plus acidifiées. De précédents travaux sur des tests de traitement en colonnes (petites colonnes : Wattinne, 2007 et grandes colonnes : Wattinne-Morice and Bélières, 2010 ; pilotes d'Imouraren (site de la SOMAÏR)) avaient mis en évidence l'effet négatif de la présence de chlorite dans les zones d'injection acide, ces dernières se dissolvant et relarguant du Fe qui reprécipite en « cuirasses » d'oxydes de fer autour des analcimes (observées uniquement sur les petites colonnes) ce qui limitait la quantité d'Uranium récupérée en sortie de colonne. Dans cette étude, aucune cuirasse de fer n'a jusqu'à présent été observée dans les analcimolites acidifiées. Néanmoins, l'ensemble des échantillons acidifiés n'ayant pas été totalement caractérisés, des recherches en ce sens doivent être approfondies. Enfin, la dissolution des chlorites relargue du

Fe(II) qui va impacter de fait le redox (oxydant) des solutions. Le rédox est un paramètre important à contrôler pour la solubilisation de l'U lors des opérations de lixiviations.

L'étude post-mortem des analcimolites a révélé la néoformation de barytine, non observée avant acidification. Le baryum est un élément présent dans l'ensemble des analcimolites étudiées (entre 200 ppm et plus de 1000 ppm) et cette thèse n'a pas permis l'identification de la (ou des) phase(s) porteuse(s) intiale(s) du baryum (i.e. au sein de l'analcimolite avant acidification). La barytine est un minéral intéressant dans les contextes miniers uranifères, car il joue un rôle clé dans le contrôle de la mobilité du $^{226}Ra^{2+}$issu de la chaine de désintégration de l'^{238}U. De précédentes études (Besançon et al., 2022 ; Billon et al., 2024 ; Chautard et al., 2020 ; Lefeuvre et al., 2024 ; Reymond et al., 2023) ont montré que la barytine est le principal piège de $^{226}Ra^{2+}$ lorsque cette dernière se forme avec du Ra dans son environnement (formation de solution solide (Ba, Ra)SO_4). Ainsi, la formation de barytine lors de l'acidification du milieu pourrait permettre l'immobilisation de ce radioélément.

PERSPECTIVES DE L'ÉTUDE MINÉRALOGIQUE ET PÉTROGRAPHIQUE

La caractérisation minéralogique et pétrographique de l'Abinky s'est focalisée sur les échantillons localisés dans la zone d'Imola, dans le Sud d'Imouraren (Niger). Les questions soulevées quant à la mise en place de cette formation n'ont pu être abordée que très partiellement ; ces dernières ne représentant pas le cœur du sujet et les échantillons étudiés n'étant pas assez représentatifs de l'étendue de l'Abinky qui est présente dans le bassin du Tim Mersoï et dont la diversité s'étant bien au-delà de 2 faciès (rosé et rouge).

En effet, Pacquet (1968), qui a fait état pour la première fois de l'étendue de la formation de l'Abinky retrouvée dans l'ensemble du bassin d'Agadez, a inventorié et décrit de nombreuses analcimolites avec :

Les analcimolites de la série des grès d'Agadez, avec une distinction faite entre :

- Les analcimolites massives ;
- Les analcimolites glomérulaires (pouvant appartenir au faciès « vert d'Imilène » ou à géodes) ;
- Les analcimolites subglomérulaires (pouvant être pseudoglomérulaires, réticulées, cérébroïdes, mouchetés et de Gergovie (nommées d'après une butte)) ;
- Les analcimolites du Téloua I de la région d'Ibadanan (pouvant être présentes dans des grès où les analcimes apparaissent sous forme de sphérules ou dans un faciès analcimolitiques rouge et blanc à circonvolution) ;

- Les analcimolites de la série d'Izégouandane, pouvant être massives ou glomérulaires.

Cependant, les signatures géochimiques des analcimolites étudiées (faciès roses et rouges du secteur d'Imola, Imouraren) pourraient être utilisées pour remonter à l'origine du matériel précurseur des analcimolites de l'Abinky. Les analyses de terres rares (REE) sont par exemple un bon outil pour comparer les signatures. Les concentrations en TiO_2 (oxyde présent dans tous les échantillons sous forme de rutile ou anatase) pourraient également fournir des informations sur l'altération générale de la formation de l'Abinky. De plus, la comparaison entre le TiO_2 et le Zr pourrait être utilisée pour identifier les variations dans la source des sédiments et les processus de transport. Il s'agit de pistes à explorer pour valider l'une ou l'autre des hypothèses retenues

actuellement pour l'origine des analcimolites, à savoir, la formation à partir de cendres volcaniques ou par diagenèse de sédiments argileux sous l'influence de sels sodiques.

D'autre part, la description des analcimolites des faciès roses et rouges de cette étude a mis en évidence réalisées, une distribution particulière des analcimes polycristallines. Dans les échantillons de l'Abinky étudiés, une distribution particulière des analcimes polycristallines est observée. Dans le faciès rosé, les analcimes polycristallines sont toujours remplies de chlorite, et constituées de multiples anneaux concentriques. Ce nombre d'anneaux concentriques décroît avec l'augmentation de la profondeur. Dans le faciès rouge, les analcimes polycristallines ne présentent plus de forme sphérique, mais cérébroïdale. Ces variations de formes semblent être liées à la nature des minéraux qui accompagne l'analcime qui sont de deux natures : les chlorites et l'hématite. À ce jour, l'étude de la distribution de ces différentes formes d'analcimes reste à approfondir, en se confrontant à une plus grande variabilité d'échantillons, et surtout, des échantillons provenant de plus de localités différentes (autre que celles d'Imola).

PERSPECTIVES DE LA DIFFUSION AVEC GRADIENT DE pH NEUTRE

Expérience de TD : le cas du $^{22}Na^{+}$

L'expérience de diffusion du $^{22}Na^{+}$ (échelle des traces) est toujours en cours au CEA – Saclay à la date du dépôt de ce manuscrit (octobre 2024). Pour les raisons évoquées plus tôt, il semble peu probable que le $^{22}Na^{+}$ diffuse jusqu'au réservoir aval avant la consommation totale du stock de $^{22}Na^{+}$ présent dans l'amont. Cependant, à la fin de cette expérience, la diffusion du $^{22}Na^{+}$ pourra être estimée à partir de sa consommation dans l'amont. De plus, une caractérisation du solide pourrait être réalisée et pour ce faire, il serait intéressant de réaliser une autoradiographie β^{+} afin de visualiser le front de diffusion au temps les plus long testés. Pour ce faire, il est important d'obtenir une surface plane de l'échantillon, et pour cela, une imprégnation à la MMA (non marquée) pourrait être réalisée, avant de scier l'échantillon verticalement pour réaliser une section polie.

PERSPECTIVES DE LA DIFFUSION AVEC GRADIENT DE pH ACIDE

La caractérisation post-mortem des analcimolites :

La caractérisation post-mortem des échantillons est toujours en cours. Dans ce manuscrit est présentée la caractérisation post-mortem de seulement deux échantillons acidifiés (par diffusion d'H_2SO_4) :

- L'échantillon W009_D1 : faciès rosé dans l'expérience de TD avec gradient de pH acide dans un set-up de diffusion dynamique (avec renouvellement des solutions amont et aval après chaque prélèvement) ;
- L'échantillon X031_D1 : faciès de transition dans l'expérience de TD avec gradient de pH acide dans un set-up de diffusion statique (sans renouvellement des solutions amonts et avals après chaque prélèvement).

Il est prévu de caractériser également l'échantillon X035_D1 (faciès rouge) après acidification, ce dernier présentant la particularité de ne pas contenir de chlorite.

La dissolution des analcimolites vs. *le temps* :

Les expériences de diffusion sous gradient de pH acide ont débuté en juin 2024. Elles ont d'abord consisté en une diffusion d'HDO sans gradient de pH pendant environ 30 jours, afin de mesurer le flux d'HDO sans altération des analcimolites, suivie d'environ 75 jours avec un gradient de pH acide. Comme discuté dans le manuscrit, l'effet du gradient acide provoque d'abord une chute modérée du flux d'HDO (entre 25 et 35%), suivie d'une augmentation. Les expériences avec le faciès de transition (X031) et le faciès rouge (X035) ont été arrêtées avant d'atteindre un état stationnaire du flux d'HDO. Cette décision a été prise pour permettre une caractérisation post-mortem des échantillons acidifiés, afin de confronter les mesures d'HDO aux éventuelles modifications du milieu poreux suite à l'acidification pendant la diffusion de la solution acide.

La durée des expériences est donc un paramètre crucial pour évaluer les propriétés de confinement. L'expérience menée avec le faciès rosé (W009) est toujours en cours et ne s'arrêtera pas à 75 jours comme les autres, mais se poursuivra plus longtemps. Le but sera ici de savoir si cette augmentation du flux d'HDO, observable après 20 jours d'acidification, est continue ou se stabilise. De la même façon que les autres analcimolites acidifiées, cet échantillon fera également l'objet d'une caractérisation post-mortem.

La barytine et le radium

Des expériences de diffusion du ^{226}Ra au sein des analcimolites sont à l'étude : il est envisagé de les réaliser sous gradient de pH acide (H_2SO_4), avec une analcimolite du faciès rosé et avec un réservoir amont enrichi en HTO (en plus du $^{226}Ra^{2+}$). Dans cette expérience, il n'est pas prévu de mesurer la dissolution dans le réservoir amont (Si, Al, Na, Fe et Mg), étant jugée trop contraignante dans le cas d'expérience en zone chaude. Néanmoins, cette expérience ayant déjà été réalisée avec ce faciès, le suivi de la diffusion d'HTO dans le réservoir aval permettra de savoir où en est la dissolution via la modification du milieu poreux, en lien avec une éventuelle augmentation ou diminution du flux d'HTO qui sera mesuré.

L'enrichissement de la solution amont en $^{226}Ra^{2+}$ est nécessaire afin de connaitre sa mobilité dans la formation sous-jacente à la formation hôte du gisement d'U. La formation de barytine lors de l'acidification du milieu pourrait permettre l'immobilisation de ce radioélément. La comparaison directe avec la diffusion d'HTO, inerte dans le milieu poreux, permettrait de pouvoir comparer directement la diffusion du traceur de l'eau à celle du Ra^{2+}, non inerte, avec un même échantillon pour mettre en évidence les différences.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abd Elmola, A., Asaad, A., Patrier, P., Beaufort, D., Ballini, M., Descostes, M., 2020. Clay mineral signatures of fault-related fluid flows in a sandstone reservoir: a case study from the Teloua Formation, Tim Mersoï Basin, Niger. J. Afr. Earth Sci. 168, 103840. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103840

Adams, W., Evans, L., Abdulla, H., 1971. Quantitative pedological studies on soils derived from silurian mudstones: III. Laboratory and in situ weathering of chlorite. J. Soil Sci. 22, 158–165. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1971.tb01603.x

AIEA, T., 1967. Other Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle.

Aiello, R., Ming, D., Mumpton, F., 1995. Zeolitic tuffs as building materials in Italy: A review. Nat. Zeolites 93, 589–602.

Ames Jr, L., 1966. Cation exchange properties of wairakite and analcime. Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater. 51, 903–909.

Angileri, A., Sardini, P., Beaufort, D., Amiard, G., Beaufort, M.F., Nicolai, J., Siitari-Kauppi, M., Descostes, M., 2020. Mobility of daughter elements of 238U decay chain during leaching by In Situ Recovery (ISR): New insights from digital autoradiography. J. Environ. Radioact. 220–221, 106274. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106274

Armand, G., Conil, N., Talandier, J., Seyedi, D.M., 2017. Fundamental aspects of the hydromechanical behaviour of Callovo-Oxfordian claystone: from experimental studies to model calibration and validation. Comput. Geotech. 85, 277–286. https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2016.06.003

Armbruster, T., Gunter, M.E., 2001. Crystal structures of natural zeolites. Rev. Mineral. Geochem. 45, 1–67. https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.1

Asaad, A., 2021. Influence of particles organization and dual porosity on the diffusion of water and solutes in clayey porous media (PhD Thesis). https://theses.hal.science/tel-03647963/

Asaad, A., Hubert, F., Ferrage, E., Dabat, T., Paineau, E., Porion, P., Savoye, S., Gregoire, B., Dazas, B., Delville, A., 2021. Role of interlayer porosity and particle organization in the diffusion of water in swelling clays. Appl. Clay Sci. 207, 106089. https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106089

Ataman, G., Gündoğdu, N., 1982. Analcimic zones in the Tertiary of Anatolia and their geological positions. Sediment. Geol. 31, 89–99. https://doi.org/10.1016/0037-0738(82)90009-4

Azizi, S.N., Yousefpour, M., 2011. Isomorphous Substitution of Iron and Nickel into Analcime Zeolite. Z. Für Anorg. Allg. Chem. 637, 759–765. https://doi.org/10.1002/zaac.201100059

Bachaud, P., 2010. Stockage du CO_2 dans les aquifères profonds. Etude en conditions réelles des propriétés de confinement des roches de couverture et de leur altération. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraines. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:43035122

Bailey, S., 1988. Odinite, a new dioctahedral-trioctahedral Fe^{3+}-rich 1: 1 clay mineral. Clay Miner. 23, 237–247. https://doi.org/10.1180/claymin.1988.023.3.01

Bailey, S., 1969. Refinement of an intermediate microcline structure. Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater. 54, 1540–1545.

Bain, D., 1977. The weathering of ferruginous chlorite in a podzol from Argyllshire, Scotland. Geoderma 17, 193–208. https://doi.org/10.1016/0016-7061(77)90050-7

Bargar, K.E., Beeson, M.H., 1985. Hydrothermal alteration in research drill hole Y-3, Lower Geyser Basin, Yellowstone National Park, Wyoming. US Government Printing Office.

Barrante, J.R., 1974. Applied Mathematics for Physical Chemistry, Prentice-Hall, Inc., New-Jersey.

Barrer, R.M., 1981. Zeolites and their synthesis. Zeolites 1, 130–140. https://doi.org/10.1016/S0144-2449(81)80001-2

Barrer, R.M., Hinds, L., 1953. 386. Ion-exchange in crystals of analcite and leucite. J. Chem. Soc. Resumed 1879. https://doi.org/10.1039/jr9530001879

Base de données des structures zéolitiques (DZS) [WWW Document], n.d. . Httpseuropeiza-Struct.-SCframeworkphpSTCANA.https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_vol.php?ID=35

Bastiaens, W., Bernier, F., Buyens, M., Demarche, M., Li, X., Linotte, J., Verstricht, J., 2003. The extension of the HADES underground research facility at Mol, Belgium. Constr. Connect. Gallery.

Beaudémont, D., 2003. Les gisements d'uranium de la région d'Arlit (Niger) : cartographie, pièges tectono-sédimentaires. Triple point consulting, Cogema.

Beaudémont, D., 2002. La faille d'Arlit (Niger) : cartographie, interprétation structurale, altérations hydrothermales. Triple point consulting, Cogema.

Beaufort, D., Rigault, C., Billon, S., Billault, V., Inoue, A., Inoué, S., Patrier, P., 2015. Chlorite and chloritization processes through mixed-layer mineral series in low-temperature geological systems–a review. Clay Miner. 50, 497–523. https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.4.06

Bergmann, J., Kleeberg, R., 1998. Rietveld analysis of disordered layer silicates. Presented at the Materials Science Forum, Trans Tech Publ, pp. 300–305. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.278-281.300

Berne, P., Bachaud, P., Fleury, M., 2010. Diffusion properties of carbonated caprocks from the Paris Basin. Oil Gas Sci. Technol. L'Institut Fr. Pétrole 65, 473–484. https://doi.org/10.2516/ogst/2009072

Berne, P., Pocachard, J., 2006. Characterisation of diffusion/permeation properties of materials by tracer methods. Int. J. Mater. Prod. Technol. 26, 292–311. https://doi.org/10.1504/IJMPT.2006.009471

Berthe, G., 2012. Évolution des propriétés de confinement des roches-couvertures type argilite soumises à des fluides enrichis en CO_2: impact des discontinuités naturelles et artificielles. Thèse de l'Université Paris Sud -Pari XI. https://theses.hal.science/tel-00795668/

Berthelin, J., Belgy, G., 1979. Microbial degradation of phyllosilicates during simulated podzolization. Geoderma 21, 297–310. https://doi.org/10.1016/0016-7061(79)90004-1

Besançon, C., Sardini, P., Savoye, S., Descostes, M., Gérard, M., 2022. Quantifying ^{226}Ra activity in a complex assemblage of ^{226}Ra-bearing minerals using alpha autoradiography and SEM/EDS. J. Environ. Radioact. 251, 106951. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106951

Billon, S., 2014. Minéraux argileux dans le gisement uranifère d'Imouraren (Bassin de Tim Mersoï, Niger) : implications sur la genèse du gisement et sur l'optimisation des processus de traitement du minerai. Thèse de l'Université de Poitiers. https://theses.fr/2014POIT2263

Billon, S., Patrier, P., 2019. Diagenetic and hydrothermal history of the host rock of the Imouraren uranium deposit (Tchirezrine 2 Formation - Tim Mersoï Basin, Niger). J. Afr. Earth Sci. 160, 103637. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2019.103637

Billon, S., Patrier, P., Beaufort, D., Sardini, P., Wattinne-Morice, A., 2016. Occurrence of tosudite in the Guezouman, Tarat and Tchirezrine 2 formations, hosts of uranium deposits in Niger (Tim Mersoï basin). Clay Miner. 51, 635–651. https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.4.07

Billon, S., Savoye, S., Sardini, P., Gérard, M., Beaucaire, C., Coreau, N., Descostes, M., 2024. Sequential extractions versus alpha autoradiography: Mutually complementary for the identification of U-and Ra-bearing minerals in mine tailings. J. Geochem. Explor. 257, 107368. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107368

Bish, D.L., Ming, D.W., 2001. Natural zeolites: occurrence, properties, applications. Review in Mineralogy and Geochemitry, Vol. 45.
Black, R., 1967. Notice explicativesur la carte geologique de l'Aïr à l'echelle du 1/5000 000. Bureau de recherches geologiques et minieres.
Black, R., Lameyre, J., Bonin, B., 1985. The structural setting of alkaline complexes. J. Afr. Earth Sci. 1983 3, 5–16. https://doi.org/10.1016/0899-5362(85)90019-3
Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. Appl. Geochem. 27, 2107–2116. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002
Blatt, H., Tracy, R., 1996. Petrology Igneous, Sedimentary, and Magmatic.
Boles, J.R., Coombs, D.S., 1975. Mineral reactions in zeolitic Triassic tuff, Hokonui Hills, New Zealand. Geol. Soc. Am. Bull. 86, 163–173. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1975)86<163:MRIZTT>2.0.CO;2
Bourg, I.C., Tournassat, C., 2015. Self-diffusion of water and ions in clay barriers, in: Developments in Clay Science. Elsevier, pp. 189–226. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100027-4.00006-1
Boving, T.B., Grathwohl, P., 2001. Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. J. Contam. Hydrol. 53, 85–100. https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00138-3
Bowden, P., Black, R., Martin, R., Ike, E., Kinnaird, J., Batchelor, R., 1987. Niger-Nigerian alkaline ring complexes: a classic example of African Phanerozoic anorogenic mid-plate magmatism. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 30, 357–379.
Bradley, W.H., 1928. Zeolite beds in the Green River formation. Science 67, 73–74.
Brandt, F., Bosbach, D., Krawczyk-Bärsch, E., Arnold, T., Bernhard, G., 2003. Chlorite dissolution in the acid ph-range: a combined microscopic and macroscopic approach. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 1451–1461. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01293-0
Branton, P.J., Hall, P.G., Sing, K.S., Reichert, H., Schüth, F., Unger, K.K., 1994. Physisorption of argon, nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90, 2965–2967.
Breck, D.W., 1974. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use.
Brindley, G., 1980. Quantitative X-ray mineral analysis of clays. https://doi.org/10.1180/mono-5.7
Brown, G., Brindley, G., 1980. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. https://doi.org/10.1180/mono-5.5
Broxton, D.E., Bish, D.L., Warren, R.G., 1987. Distribution and chemistry of diagenetic minerals at Yucca Mountain, Nye County, Nevada. Clays Clay Miner. 35, 89–110. https://doi.org/10.1346/CCMN.1987.0350202
Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309–319. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01269a023
Buryanova, E.Z., 1954. Analcime sedimentary rocks from Tuva: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., v. 98, p. 261-264. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1967)78[269:COAFSA]2.0.CO;2
Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., Prinz, D., Dewhurst, D.N., Raven, M.D., Stanjek, H., Krooss, B.M., 2008. Carbon dioxide storage potential of shales. Int. J. Greenh. Gas Control 2, 297–308. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2008.03.003
Caby, R., 2003. Terrane assembly and geodynamic evolution of central–western Hoggar: a synthesis. J. Afr. Earth Sci. 37, 133–159. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2003.05.003
Calleri, M., Ferraris, G., 1964. Struttura dellıanalcime: Na-$AlSi_2O_6 \cdot H_2O$. Atti Dell'Accademia Delle Sci. Torino 98, 821–846.
Cardon, O., 2008. Modèle métallogénique conceptuel de la formation du gisement d'Imouraren (Niger) : Partie 2 - Datation des phases de minéralisation et approche géochimique des sources. - Post-Doc CRGU, 63p. Référence interne ORANO.

Carruthers, J., Payne, D., Sing, K., Stryker, L., 1971. Specific and nonspecific interactions in the adsorption of argon, nitrogen, and water vapor on oxides. J. Colloid Interface Sci. 36, 205–216. https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90165-2

Cavellec, S., 2006. Evolution diagénétique du bassin de Tim Mersoï et conséquences pour la genèse des minéralisations uranifères dans les formations carbonifères du Guezouman et du Tarat (district Arlit-Akokan, Niger). Thèse de l'université de Paris-Sud XI. 450p. Paris 11. https://theses.fr/2006PA112137

Chanvry, E., 2023. Sédimentologie, stratigraphie et intégration des données issues des test hydrogéologiques menés en 2022 pour le projet ISL sur le gisement d'Imola à IMOURAREN. Rapport interne ORANO, 67p. Référence interne ORANO.

Chautard, C., Beaucaire, C., Gerard, M., Roy, R., Savoye, S., Descostes, M., 2020. Geochemical characterization of uranium mill tailings (Bois Noirs Limouzat, France) highlighting the U and ^{226}Ra retention. J. Environ. Radioact. 218, 106251. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106251

Chipera, S.J., Bish, D.L., 2010. Rehydration kinetics of a natural analcime. Eur. J. Mineral. 22, 787–795. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2036

Churakov, S.V., Gimmi, T., 2011. Up-scaling of molecular diffusion coefficients in clays: A two-step approach. J. Phys. Chem. C 115, 6703–6714. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp112325n

Clifton, R.A., 1987. Natural and synthetic zeolites. US Department of the Interior, Bureau of Mines.

Colella, C., Gennaro, M. de', Aiello, R., 2001. Use of zeolitic tuff in the building industry. Rev. Mineral. Geochem. 45, 551–587. https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.16

Coombs, D.S., 1955. X-ray observation ns on wairakite and non-cubic analcime. Mineral. Mag. J. Mineral. Soc. 30, 699–708. https://doi.org/10.1180/minmag.1955.030.230.03

Coquel, R., Lang, J., Yahaya, M., 1995. Palynologie du Carbonifère du Nord Niger et de la plate-forme saharienne—implications stratigraphiques et paléogéographiques. Rev. Palaeobot. Palynol. 89, 319–334. https://doi.org/10.1016/0034-6667(95)00035-2

Crerar, D.A., Axtmann, E.V., Axtmann, R.C., 1981. Growth and ripening of silica polymers in aqueous solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 1259–1266. https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90220-9

Critelli, T., Marini, L., Schott, J., Mavromatis, V., Apollaro, C., Rinder, T., De Rosa, R., Oelkers, E.H., 2014. Dissolution rates of actinolite and chlorite from a whole-rock experimental study of metabasalt dissolution from 2 ≤ pH ≤ 12 at 25° C. Chem. Geol. 390, 100–108. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.013

Dabat, T., 2019. Anisotropie des milieux poreux argileux et implication sur la diffusion de l'eau. https://theses.hal.science/tel-02461352/

De Boissezon, H., Levy, L., Jakymiw, C., Distinguin, M., Guerin, F., Descostes, M., 2020. Modeling uranium and 226Ra mobility during and after an acidic in situ recovery test (Dulaan Uul, Mongolia). J. Contam. Hydrol. 235, 103711. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103711

Dean, B., 1893. Notes on marine laboratories of Europe. Am. Nat. 27, 625–637. https://www.journals.uchicago.edu/doi/pdf/10.1086/275762

Deer, Howie, Zussman, 2004. Framework silicates: silica minerals, feldspathoids and the zeolites. In: The Geological Society (Ed.), Rock-forming Mineral, Second edition.

Defang, H., Nikishov, A., 2009. Effect of dietary inclusion of zeolite on performance and carcass quality of grower-finisher pigs. Energy ME 47, 43–9. https://www.lrrd.cipav.org.co/lrrd21/6/defa21090.htm

Demaiffe, D., Moreau, C., Brown, W.L., Weis, D., 1991. Geochemical and isotopic (Sr, Nd and Pb) evidence on the origin of the anorthosite-bearing anorogenic complexes of the Aïr Province, Niger. Earth Planet. Sci. Lett. 105, 28–46. https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90118-2

Diaracca, A., 2005. Synthèse des travaux d'exploration Uranium : Bassin de Tim Mersoï, République du Niger. Rapport interne AREVA.
Dibble, W., Tiller, W., 1981. Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments. Clays Clay Miner. 29, 323–330. https://doi.org/10.1346/CCMN.1981.0290502
Djouadi, M.T., Gleizes, G., Ferré, E., Bouchez, J.L., Caby, R., Lesquer, A., 1997. Oblique magmatic structures of two epizonal granite plutons, Hoggar, Algeria: late-orogenic emplacement in a transcurrent orogen. Tectonophysics 279, 351–374. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(97)00123-6
Doebelin, N., Kleeberg, R., 2015. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. J. Appl. Crystallogr. 48, 1573–1580. https://journals.iucr.org/j/issues/2015/05/00/kc5013/kc5013.pdf
Donaint, P., Lancrenon, F., 1984. Le niger. Presses Universitaires de France.
Dufrechou, G., Grizard, P., Mieszkalski, R., Lefebvre, T., Williard, E., 2023. Etude pétrophysique et de RMN en laboratoire des sondages IMOU_2527_3 et IMOU_2527_4 (IMOLA, Niger). Rapport interne ORANO (IDF-DT-009950) 47.
Dyer, A., Molyneux, A., 1968. The mobility of water in zeolites—I: Self-diffusion of water in analcite. J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 829–837. https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80444-0
Dyer, A., Tangkawanit, S., Rangsriwatananon, K., 2004. Exchange diffusion of Cu2+, Ni2+, Pb2+ and Zn2+ into analcime synthesized from perlite. Microporous Mesoporous Mater. 75, 273–279. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.07.007
Elhamet, M.O., 1983. Analyse géologique et pétrographique de la formation de Tarat dans les carrières Somaïr (Paléozoïque supérieur) : essai d'interprétation paléoclimatique à la lumière de l'épisode glaciaire dévono-carbonifère (Région d'Arlit, Niger septentrional). Université de Dijon, Université de Niamey. http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=8862857
English, P., 2001. Formation of analcime and moganite at Lake Lewis, central Australia: significance of groundwater evolution in diagenesis. Sediment. Geol. 143, 219–244. https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00063-X
Escario, S., Seigneur, N., Collet, A., Regnault, O., de Boissezon, H., Lagneau, V., Descostes, M., 2023. A reactive transport model designed to predict the environmental footprint of an 'in-situ recovery'uranium exploitation. J. Contam. Hydrol. 254, 104106. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.104106
Eyde, T., 1993. Using Zeolite in the Recovery of Heavy Metals From Mining Effluents. Presented at the EPD Congress 1993, pp. 383–392.
Fenner, C.N., 1936. Bore-hole investigations in Yellowstone Park. J. Geol. 44, 225–315. https://doi.org/10.1086/624425
Ferrage, E., Hubert, F., Dabat, T., Asaad, A., Dazas, B., Grégoire, B., Savoye, S., Tertre, E., 2023. Anisotropy in particle orientation controls water diffusion in clay materials. Appl. Clay Sci. 244, 107117. https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107117
Ferraris, G., Jones, D., Terkess, J., 1972. A neutron-diffraction study of the crystal structure of analcime, $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$. Z. Für Krist.-Cryst. Mater. 135, 240–483. https://doi.org/10.1524/zkri.1972.135.16.240
Fiet, N., 2007. Analyse sédimentologique du système fluviatile de la formation Tchirézrine II. Elaboration d'un modèle de dépôt pour le gisement d'Imouraren. Rapport interne AREVA, 39p.
Flotté, N., 2007. Etude Structurales des carottes inclinées IMIN_001 et IMIN_006 sur le gisement d'Imouraren. Rapport interne AREVA.
Forbes, 1989. Rôles des structures sédimentaires et tectoniques, du volcanisme alcalin régional et des fluides diagénétiques-hydrothermaux pour la formation des minéralisations à U-Zr-Zn-V-Mo d'Akouta (Niger). Thèse du CREGU, Nancy. https://theses.fr/1988DIJOS020

Frank-Kamenetskaya, O.V., Ivanova, T., 1997. The modelling of irregular interstratified structures of single crystals with chemical inhomogeneity. Cryst. Res. Technol. 32, 195–211. https://doi.org/10.1002/crat.2170320120

Frasca, B., 2011. Migration de l'iode et du selenium au travers de roches argileuses. Thèse de l'Université de Paris Sud – Paris XI. https://theses.hal.science/tel-00653886/

Fyfe, W.S., 1959. Metamorphic reactions and metamorphic facies. Geological Society of America.Memoir 73

Gall, Q., Hyde, R., 1989. Analcime in lake and lake-margin sediments of the Carboniferous Rocky Brook Formation, Western Newfoundland, Canada. Sedimentology 36, 875–887. https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1989.tb01751.x

Garnier, L., 2007. Niger, Site d'Imouraren : Etude de faisabilité. Rapport interne AREVA.

Gerbeaud, O., 2006. Evolution structurale du bassin de Tim Mersoï: le rôle des déformations de la couverture sédimentaire sur la mise en place des gisements uranifère du secteur d'Arlit (Niger). Thèse de l'Université de Paris Sud. Paris 11. https://theses.fr/2006PA112352

Giampaolo, C., Lombardi, G., 1994. Thermal behaviour of analcimes from two different genetic environments. Eur. J. Mineral. 6, 285–289.

Glaus, M.A., Frick, S., Rossé, R., Van Loon, L.R., 2010. Comparative study of tracer diffusion of HTO, 22Na+ and 36Cl− in compacted kaolinite, illite and montmorillonite. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 1999–2010. https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.010

Golden, T.C., Jenkins, R.G., 1981. Ion exchange in mordenite. Verification of the triangle rule. J. Chem. Eng. Data 26, 366–367.

González Sánchez, F., Jurányi, F., Gimmi, T., Van Loon, L., Unruh, T., Diamond, L.W., 2008. Translational diffusion of water and its dependence on temperature in charged and uncharged clays: A neutron scattering study. J. Chem. Phys. 129. https://doi.org/10.1063/1.3000638

Gorrepati, E.A., 2009. Silica precipitation from analcime dissolution. https://www.proquest.com/openview/11d2a2adf675e701950dd8de63e14738/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750

Gourgaud, A., Vincent, P.M., 2004. Petrology of two continental alkaline intraplate series at Emi Koussi volcano, Tibesti, Chad. J. Volcanol. Geotherm. Res. 129, 261–290. https://doi.org/10.1016/S0377-0273(03)00277-4

Gregg, S.J., Sing, K., Salzberg H.W. Adsorption, Surface Area and Porosity; Academic Press: London, 1982.

Greigert, J., Pougnet, R., 1967. Essai de description des formations géologiques de la République du Niger. Éditions BRGM.

Grizard, P., 2021. Modélisation hydrogéologique d'une exploitation ISR sur IMOURAREN. Rapport avancement, note technique DF-DT-009310, Orano – BU Mines (F).

Gustafsson, Å., Puigdomenech, I., 2003. The effect of pH on chlorite dissolution rates at 25oC. Presented at the Res. Soc. Symp. Proc, pp. 16–1. https://doi.org/10.1557/PROC-757-II3.16

Hagymassy Jr, J., Brunauer, S., 1970. Pore structure analysis by water vapor adsorption. II. Analysis of five silica gels. J. Colloid Interface Sci. 33, 317–327. https://doi.org/10.1016/0021-9797(70)90035-4

Harada, K., Iwamoto, S., Kihara, K., 1967. Erionite, phillipsite and gonnardite in the amygdales of altered basalt from Maze, Niigata Prefecture, Japan. Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater. 52, 1785–1794.

Harada, K., Nagashima, K., 1972. New data on the analcime—wairakite series. Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater. 57, 924–931.

Harlow, G.E., 1982. The anorthoclase structures: the effects of temperature and composition. Am. Mineral. 67, 975–996.

Hartman, R.L., Fogler, H.S., 2006. The unique mechanism of analcime dissolution by hydrogen ion attack. Langmuir 22, 11163–11170. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la061576q
Hay, R., 1970. Silicate reactions in three lithofacies of a semi-arid basin, Olduvai Gorge, Tanzania. Mineral. Soc. Am. Spec. Pap. 3, 237–255. https://msaweb.org/wp-content/uploads/2022/07/MSA_SP3_237-256.pdf
Hay, R., Sheppard, R., 1977. Zeolites in open hydrologic systems, in: Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of America Washington, DC, pp. 93–102. https://doi.org/10.1515/9781501508585-009
Hay, R.L., 1966. Zeolites and zeolitic reaction in sedimentary rocks. Geol. Soc. Amer., Spec. Pap. 85.
Hay, R.L., Sheppard, R.A., 2001. Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview. Rev. Mineral. Geochem. 45, 217–234. https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.6
Hayhurst, D., 1978. The potential use of natural zeolites for ammonia removal during coal-gasification, in: Natural Zeolites. Occurrence, Properties and Use. Pergamon Press Oxford, pp. 503–508.
Hazen, R.M., Finger, L.W., 1979. Polyhedral tilting: a common type of pure displacive phase transition and its relationship to analcite at high pressure. Phase Transit. Multinatl. J. 1, 1–22. https://doi.org/10.1080/01411597908213181
Hellmuth, K.-H., Siitari-Kauppi, M., 1990. Investigation of the Porosity of Rocks: Impregnation with [sup 14] C-polymethylmethacrylate (PMMA), a New Technique. Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety.
High, L.R., Picard, M.D., 1965. Sedimentary petrology and origin of analcime-rich Pogo Agie Member, Chugwater (Triassic) Formation, west-central Wyoming. J. Sediment. Res. 35, 49–70. https://doi.org/10.1306/74D711EF-2B21-11D7-8648000102C1865D
Hornibrook, E.R., Longstaffe, F.J., 1996. Berthierine from the lower cretaceous Clearwater formation, Alberta, Canada. Clays Clay Miner. 44, 1–21. https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440101.
Icopini, G.A., Brantley, S.L., Heaney, P.J., 2005. Kinetics of silica oligomerization and nanocolloid formation as a function of pH and ionic strength at 25 C. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 293–303. https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.038
Iler, R.K., 1979. The chemistry of silica, Solubility, Polymerization. Colloid Surf. Prop. Biochem. 866.
Iljima, A., Matsumoto, R., 1982. Berthierine and chamosite in coal measures of Japan. Clays Clay Miner. 30, 264–274. https://doi.org/10.1346/CCMN.1982.0300403
IUPAC, 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984); Pure Appl. Chem., 1985, Vol. 57, No. 4, pp. 603-619. https://publications.iupac.org/pac/57/4/0603/index.html
Jacops, E., Wouters, K., Volckaert, G., Moors, H., Maes, N., Bruggeman, C., Swennen, R., Littke, R., 2015. Measuring the effective diffusion coefficient of dissolved hydrogen in saturated Boom Clay. Appl. Geochem. 61, 175–184. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.022
Jamet, M., Ballas, G., Soliva, R., Gerbeaud, O., Lefebvre, T., Leredde, C., Loggia, D., 2024. Naturally fractured reservoir characterisation in heterogeneous sandstones: insight for uranium in situ recovery (Imouraren, Niger). Solid Earth 15, 895–920. https://se.copernicus.org/articles/15/895/2024/
Jardat, M., Dufrêche, J.-F., Marry, V., Rotenberg, B., Turq, P., 2009. Salt exclusion in charged porous media: a coarse-graining strategy in the case of montmorillonite clays. Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 2023. https://doi.org/10.1039/b818055e
Johnson, G., Flotow, H., O'hare, P., 1982. Thermodynamic studies of zeolites: analcime and dehydrated analcime. Am. Mineral. 67, 736–748.
Jones, R., Babcock, C., Knowlton, W., 2000. Estimation of the total amorphous content of Hawai'i soils by the Rietveld method. Soil Sci. Soc. Am. J. 64, 1100–1108. https://doi.org/10.2136/sssaj2000.6431100x

Joulia, F., Bonifas, M., Camez, T., Millot, G., Weil, R., 1959. Découverte d'un important niveau d'analcimolite greseuse dans le Continental intercalaire de l'Ouest de l'Air (Sahara central). Dakar Serv. Géologie Prospect. Min. 40.
Judat, B., Kind, M., 2004. Morphology and internal structure of barium sulfate—derivation of a new growth mechanism. J. Colloid Interface Sci. 269, 341–353. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.047
Kalita, A., Chelishchev, N., 1995. Use of zeolite containing rocks for water purification. Razved Okhr Nedr 7, 19–20.
Kallo, D., 2001. Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment. Rev. Mineral. Geochem. 45, 519–550. https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.15
Karlsson, H.R., Clayton, R.N., 1991. Analcime phenocrysts in igneous rocks: Primary or secondary? Am. Mineral. 76, 189–199.
Keller, W.D., 1952. Analcime in the Popo Agie member of the Chugwater Formation [Wyoming]. J. Sediment. Res. 22, 70–82. https://doi.org/10.1306/D42694C7-2B26-11D7-8648000102C1865D
Kim, E., Lee, H., 2000. New approaches to relaxed quadratic stability condition of fuzzy control systems. IEEE Trans. Fuzzy Syst. 8, 523–534. https://doi.org/10.1109/91.873576
Klug, H.P., Alexander, L.E., 1954. X-ray diffraction procedures. Wiley, New-York.
Knight, A., 1960. Residual Aluminum: Its Estimation and Control. Proc Soc. Water Treat. Exam 9, 72.
Knowles, C., Rinaldi, F., Smith, J., 1965. Refinement of the crystal structure of analcime. Indian Mineral. 6, 127–140.
Komarneni, S., Roy, R., 1981. Zeolites for fixation of cesium and strontium from radwastes by thermal and hydrothermal treatments. Nucl. Chem. Waste Manag. 2, 259–264. https://doi.org/10.1016/0191-815X(81)90052-8
Konaté, M., Denis, M., Yahaya, M., Guiraud, M., 2007. Structuration extensive et transtensive au Dévono-Dinantien du bassin de Tim Mersoï (bordure occidentale de l'Aïr, Nord Niger). Presented at the Annales de l'Université de Ouagadougou, pp. 1–32. https://hal.science/hal-00385686/
Kotsis, L., Argyelán, J., Szolcsányi, P., Pataki, K., 1982. Application of natural zeolites for air separation. React. Kinet. Catal. Lett. 18, 149–153. https://link.springer.com/article/10.1007/BF02065154
Kruk, M., Jaroniec, M., 2000. Accurate Method for Calculating Mesopore Size Distributions from Argon Adsorption Data at 87 K Developed Using Model MCM-41 Materials. Chem. Mater. 12, 222–230. https://doi.org/10.1021/cm9905601
Kruk, M., Jaroniec, M., 1999. Surface and structural properties of modified porous silicas. Surfactant Sci. Ser. 78, 443–472.
Kubů, M., Přech, J., 2015. Transformation of analcime into IMF structure during the synthesis of IMF zeolite. Microporous Mesoporous Mater. 206, 121–126. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.023
Lagneau, V., Regnault, O., Descostes, M., 2019. Industrial Deployment of Reactive Transport Simulation: An Application to Uranium In situ Recovery. Rev. Mineral. Geochem. 85, 499–528. https://doi.org/10.2138/rmg.2019.85.16
Le Beux, A., Schmitt, J.-M., 2016. Exploitation du gisement d'Imouraren - Complément de l'étude d'impact - Rapport interne AREVA. Paris.
Lefeuvre, H., Billon, S., Descostes, M., Donnard, J., Duval, S., Sardini, P., 2024. Using spectroscopic autoradiography of alpha particles for the quantitative mapping of ^{226}Ra ultra-traces in geo-materials. J. Environ. Radioact. 273, 107392. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2024.107392
Le Monde, 2024. Le Niger retire à l'entreprise française Orano le permis d'exploitation d'une grande mine d'uranium [WWW Document]. URL https://www.lemonde.fr/afrique/article/2024/06/20/le-niger-retire-a-l-entreprise-

francaise-orano-le-permis-d-exploitation-d-une-grande-mine-d-uranium_6241856_3212.html
Lécuyer, C., 2014. L'eau sur la Terre : propriétés physicochimiques et fonctions biologiques. ISTE Group.
Leon, C.A.L., 1998. New perspectives in mercury porosimetry. Adv. Colloid Interface Sci. 76, 341–372. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00052-9
Liao, R., Chen, W., Wang, N., Zhang, J., 2021. Combined effects of temperature, mineral type, and surface roughness on chlorite dissolution kinetics in the acidic pH. Appl. Clay Sci. 201, 105931. https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105931
Line, C., Winkler, B., Dove, M., 1994. Quasielastic incoherent neutron scattering study of the rotational dynamics of the water molecules in analcime. Phys. Chem. Miner. 21, 451–459. https://link.springer.com/article/10.1007/BF00202275
Lister, J.S., Bailey, S., 1967. Chlorite polytypism: IV. Regular two-layer structures. Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater. 52, 1614–1631.
Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., 2012. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Springer Science & Business Media.
Lowson, R.T., Brown, P.L., Comarmond, M.-C.J., Rajaratnam, G., 2007. The kinetics of chlorite dissolution. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 1431–1447. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.12.008
Lowson, R.T., Comarmond, M.-C.J., Rajaratnam, G., Brown, P.L., 2005. The kinetics of the dissolution of chlorite as a function of pH and at 25 C. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 1687–1699. https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.09.028
Lu, J., Tertre, E., Beaucaire, C., 2014. Assessment of a predictive model to describe the migration of major inorganic cations in a Bt soil horizon. Appl. Geochem. 41, 151–162. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.12.009
Luhr, J.F., Kyser, T.K., 1989. Primary igneous analcime: The Colima minettes. Am. Mineral. 74, 216–223.
Madejová, J., Gates, W., Petit, S., 2017. IR spectra of clay minerals, in: Developments in Clay Science. Elsevier, pp. 107–149. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9
Madsen, I., Scarlett, N., Kleeberg, R., Knorr, K., 2019. Quantification of phases with partial or no known crystal structures. https://onlinelibrary.wiley.com/iucr/itc/Ha/ch3o9v0001/sec3o9o6/?
Mallah, M.H., Soorchi, H., Jooybari, T.F., 2012. Development of empirical equation for analcime in the treatment of nuclear waste. Ann. Nucl. Energy 47, 140–145. https://doi.org/10.1016/j.anucene.2012.04.015
Malmström, M., Banwart, S., Lewenhagen, J., Duro, L., Bruno, J., 1996. The dissolution of biotite and chlorite at 25° C in the near-neutral pH region. J. Contam. Hydrol. 21, 201–213. https://doi.org/10.1016/0169-7722(95)00047-X
Mamadou, M.M., 2016. Le système métallogénique des gisements d'uranium associés à la faille d'Arlit (Bassin de Tim Mersoï, Niger): diagenèse, circulations des fluides et mécanismes d'enrichissement en métaux (U, Cu, V). Thèse de l'Université de Lorraine. Université de Lorraine. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01673827v2
Marcus, G., 2009. Lipstick traces: A secret history of the twentieth century. Harvard University Press.
Markgraf, S.A., Reeder, R.J., 1985. High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. Am. Mineral. 70, 590–600.
Marzoli, A., Piccirillo, E., Renne, P., Bellieni, G., Iacumin, M., Nyobe, J., Tongwa, A., 2000. The Cameroon Volcanic Line revisited: petrogenesis of continental basaltic magmas from lithospheric and asthenospheric mantle sources. J. Petrol. 41, 87–109. https://doi.org/10.1093/petrology/41.1.87

Matějová, L, Šolcová, O., Schneider, P., 2008. Standard (master) isotherms of alumina, magnesia, titania and controlled-pore glass. Microporous Mesoporous Mater. 107, 227–232. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.009
Mazzi, F., Galli, E., 1978. Is each analcime different? Am. Mineral. 63, 448–460.
Meinhold, R., Rothbaum, H., Newman, R., 1985. Polymerization of supersaturated silica solutions monitored by silicon-29 nuclear magnetic resonance. J. Colloid Interface Sci. 108, 234–236. https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90255-3
Melkior, T., 2000. Methodological study of the diffusion of interacting cations through clays. Application: experimental tests and simulation of coupled chemistry-diffusion transport of alkaline ions through a synthetical bentonite. CEA/Grenoble. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:31060325
Melkior, T., Gaucher, E.C., Brouard, C., Yahiaoui, S., Thoby, D., Clinard, C., Ferrage, E., Guyonnet, D., Tournassat, C., Coelho, D., 2009. Na^+ and HTO diffusion in compacted bentonite: Effect of surface chemistry and related texture. J. Hydrol. 370, 9–20. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.02.035
Mercer, B., Ames, L., 1978. Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. Nat. Zeolites Occur. Prop. Uses 25, 451–462.
Millot, G., 1963. Géologie des argiles, édition Masson.
Mimura, H., Tezuka, T., Akiba, K., 1995. Formation of analcime film under hydrothermal conditions. J. Nucl. Sci. Technol. 32, 1250–1258.
Ming, D.W., Allen, E.R., 2001. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. Rev. Mineral. Geochem. 45, 619–649.
Ming, D.W., Boettinger, J.L., 2001. Zeolites in Soil Environments. Rev. Mineral. Geochem. 45, 323–345. https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.11
Ming, D.W., Mumpton, F.A., 1989. Zeolites in soils. Miner. Soil Environ. 1, 873–911. https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c18
Moncure, G.K., Surdam, R.C., McKague, H.L., 1981. Zeolite diagenesis below Pahute Mesa, Nevada test site. Clays Clay Miner. 29, 385–396. https://link.springer.com/article/10.1346/CCMN.1981.0290508
Mondale, K., Carland, R., Aplan, F., 1995. The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. Miner. Eng. 8, 535–548. https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00015-I
Montalvo, S., Guerrero, L., Borja, R., Sánchez, E., Milán, Z., Cortés, I., De La La Rubia, M.A., 2012. Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review. Appl. Clay Sci. 58, 125–133. https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.013
Moore, W.S., Krishnaswami, S., 1972. Coral growth rates using228Ra and210Pb. Earth Planet. Sci. Lett. 15, 187–190. https://doi.org/10.1016/0012-821X(72)90059-3
Moreau, C., Demaiffe, D., Bellion, Y., Boullier, A.M., 1994. A tectonic model for location of Palaezoic ring complex in Aïr (Niger, West Africa). Tectonophysics, 234 (1-2), pp. 12-146. https://doi.org/10.1016/0040-1951(94)90208-9
Moussa, Y., 1992. Dynamique sédimentaire du Guezouman et des formations viséennes sous-jacentes en liaison avec la tectonique, le volcanisme et le climat: Paléomilieux des gîtes uranifères d'Arlit (Niger). Thèse de l'Université de Dijon. https://theses.fr/1992DIJOS053
Murata, K., 1943. Internal structure of silicate minerals that gelatinize with acid. Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater. 28, 545–562.
Ngounouno, I., Déruelle, B., Demaiffe, D., 2000. Petrology of the bimodal Cenozoic volcanism of the Kapsiki plateau (northernmost Cameroon, Central Africa). J. Volcanol. Geotherm. Res. 102, 21–44. https://doi.org/10.1016/S0377-0273(00)00180-3
Obradovic, J., Vasic, N., Kasanin-Grubin, M., Grubin, N., 2000. Neogene lacustrine sediments and authigenic mineral geochemical characteristics. Ann Geol Penins Balk Belgrade. https://gabp.rgf.bg.ac.rs/index.php/gabp/article/view/301

Orano group [WWW Document], n.d. URL https://www.orano.group/fr
Otalora, 1964. Zeolite and related minerals in Cretaceous rcks of east-central Puerto Rico. Ame. J. Sdi., 262, 726-34.
Pacquet, A., 1969. Analcimes et argiles diagénétiques dans les formations sédimentaires de la région d Agadès (République du Niger). Thèse, Université de Strabourg. 258p. https://www.persee.fr/doc/sgeol_0080-9020_1968_mon_27_1
Parkhurst, D.L., Appelo, C., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resour. Investig. Rep. 99, 312. https://doi.org/10.3133/wri994259
Payne, D., Sing, K., Turk, D., 1973. Comparison of argon and nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous hydroxylated silica. J. Colloid Interface Sci. 43, 287–293. https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90376-7
Pechar, F., 1988. The crystal structure of natural monoclinic analcime ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$). Z. Für Krist.-Cryst. Mater. 184, 63–70. https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/zkri.1988.184.14.63/html
Permenter, J.L., Oppenheimer, C., 2007. Volcanoes of the Tibesti massif (Chad, northern Africa). Bull. Volcanol. 69, 609–626. https://doi.org/10.1007/s00445-006-0098-x
Pesonen, J., Tuomikoski, S., Näppä, J., Prokkola, H., Hu, T., Lassi, U., Runtti, H., 2021. Ammonium Uptake over Analcime and Its Soil Enhancer Potential. Presented at the Proceedings of the 8th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Thessaloniki, Greece, pp. 23–26. http://uest.ntua.gr/thessaloniki2021/pdfs/THESSALONIKI_2021_Pesonen_et_al.pdf
Pond, W., Laurent, S., Orloff, H., 1984. Effect of dietary clinoptilolite or zeolite Na A on body weight gain and feed ulilization of growing lambs fed urea or intact protein as a nitrogen supplement. Zeolites 4, 127–132. https://doi.org/10.1016/0144-2449(84)90050-2
Potrel, A., Peucat, J.J., Fanning, C.M., Auvray, B., Burg, J.P., Caruba, C., 1996. 3.5 Ga old terranes in the West African craton, Mauritania. J. Geol. Soc. 153, 507–510. https://doi.org/10.1144/gsjgs.153.4.0507
Putnis, A., Prieto, M., Fernandez-Diaz, L., 1995. Fluid supersaturation and crystallization in porous media. Geol. Mag. 132, 1–13. https://doi.org/10.1017/S0016756800011389
Ratterman, N.G., Surdam, R.C., 1981. Zeolite mineral reactions in a tuff in the Laney Member of the Green River Formation, Wyoming. Clays Clay Miner. 29, 365–377. https://doi.org/10.1346/CCMN.1981.0290506
Remy, R.R., Ferrell, R.E., 1989. Distribution and origin of analcime in marginal lacustrine mudstones of the Green River Formation, south-central Uinta Basin, Utah. Clays Clay Miner. 37, 419–432. https://doi.org/10.1346/CCMN.1989.0370505
Renaut, R., 1993. Zeolitic diagenesis of late Quaternary fluviolacustrine sediments and associated calcrete formation in the Lake Bogoria Basin, Kenya Rift Valley. Sedimentology 40, 271–301. https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1993.tb01764.x
Rengarten, N., 1950. Laumontite and analcime from Lower Jurassic deposits in northern Caucasus. Presented at the Doklady Akad. Nauk SSSR, pp. 485–488.
Reymond, M., Descostes, M., Besançon, C., Leermakers, M., Billon, S., Cherfallot, G., Muguet, M., Beaucaire, C., Smolikova, V., Patrier, P., 2023. Assessment of 226Ra and U colloidal transport in a mining environment. Chemosphere 338, 139497. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139497
Reynolds, R.W., 1988. A real-time global sea surface temperature analysis. J. Clim. 1, 75–87. https://doi.org/10.1175/1520-0442(1988)001%3C0075:ARTGSS%3E2.0.CO;2
Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Crystallogr. 2, 65–71. https://doi.org/10.1107/S0021889869006558
Ross, C.S., 1928. Sedimentary analcite. Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater. 13, 195–197.

Rothbaum, H., Rohde, A., 1979. Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solutions between 5 and 180 C. J. Colloid Interface Sci. 71, 533–559. https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90328-X

Ruiz-Agudo, C., Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Putnis, A., 2015. Mechanistic principles of barite formation: from nanoparticles to micron-sized crystals. Cryst. Growth Des. 15, 3724–3733. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.cgd.5b00315

Sakızcı, M., 2016. Investigation of thermal and structural properties of natural and ion-exchanged analcime. Anadolu Univ. J. Sci. Technol. -Appl. Sci. Eng. 17, 724–734. https://doi.org/10.18038/aubtda.266863

Salze, D., 2008. Study of the interactions between uranium and organic compounds in the hydrothermal systems; Etude des interactions entre uranium et composes organiques dans les systemes hydrothermaux. Thèse de l'Université de Nancy. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:47106344

Sardini, E., Serpelloni, M., Lancini, M., 2015. Wireless instrumented crutches for force and movement measurements for gait monitoring. IEEE Trans. Instrum. Meas. 64, 3369–3379. https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/7222446

Sardini, P., Siitari-Kauppi, M., Beaufort, D., Hellmuth, K.-H., 2006. On the connected porosity of mineral aggregates in crystalline rocks. Am. Mineral. 91, 1069–1080. https://doi.org/10.2138/am.2006.1939

Savoye, S., Frasca, B., Grenut, B., Fayette, A., 2012. How mobile is iodide in the Callovo–Oxfordian claystones under experimental conditions close to the in situ ones? J. Contam. Hydrol. 142, 82–92. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2012.10.003

Savoye, S., Goutelard, F., Beaucaire, C., Charles, Y., Fayette, A., Herbette, M., Larabi, Y., Coelho, D., 2011. Effect of temperature on the containment properties of argillaceous rocks: The case study of Callovo–Oxfordian claystones. J. Contam. Hydrol. 125, 102–112. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.05.004

Savoye, S., Page, J., Puente, C., Imbert, C., Coelho, D., 2010. New experimental approach for studying diffusion through an intact and unsaturated medium: a case study with Callovo-Oxfordian argillite. Environ. Sci. Technol. 44, 3698–3704. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es903738t

Schloemer, S., Krooss, B., 2004. Molecular transport of methane, ethane and nitrogen and the influence of diffusion on the chemical and isotopic composition of natural gas accumulations. Geofluids 4, 81–108. https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2004.00076.x

Seki, Y., Oki, Y., Matsuda, T., Mikami, K., Okumura, K., 1969. Metamorphism in the Tanzawa mountains, Central Japan II. J. Jpn. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol. 61, 50–75.

Semmens, M., 1978. The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. Nat. Zeolites Occur. Prop. Use 517–526.

Sempere, T., 1981. Le contexte sédimentaire du gisement d'uranium d'Arlit (République du Niger). Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Ecole nationale supérieure des mines de Paris.

Sempere, T., Beaudoin, B., 1984. Discontinuités et séquences dans la formation de Tarat (Viséen supkrieur) et l'unité d'Arlit (Namuro-Westphalien) à M it (Niger). Évolution sédimentaire, climatique et tectonique de la région au Carbonifère Bull. Soc. géol. France, t. XXVI, n°6, p. 995-1014. https://doi.org/10.2113/gssgfbull.S7-XXVI.6.995

Shackelford, C.D., 1991. Laboratory diffusion testing for waste disposal—A review. J. Contam. Hydrol. 7, 177–217. https://doi.org/10.1016/0169-7722(91)90028-Y

Sheppard, R.A., Gude, A.J., 1973. Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona (No. 2330–7102). US Govt. Print. Off.,. https://pubs.usgs.gov/pp/0830/report.pdf

Sheppard, R.A., Hay, R.L., 2001. Formation of zeolites in open hydrologic systems. Rev. Mineral. Geochem. 45, 261–275. https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.8

Shull, K.E., Guthan, G.R., 1967. Rapid Modified Eriochrome Cyanine R Method for Determination of Aluminum in Water. J. AWWA 59, 1456–1468. https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1967.tb03476.x

Siitari-Kauppi, M., 2002. Development of 14C-polymethylmethacrylate method for the characterisation of low porosity media: Application to rocks in geological barriers of nuclear waste storage. https://helda.helsinki.fi/server/api/core/bitstreams/d7e10a44-934f-4161-8afa-2809800442de/content

Słaby, E., 1999. Indicative significance of water environment in zeolitic structure–a study using experimentally grown cancrinite and analcime. Acta Geol. Pol. 49, 25–65.

Smith, M.M., Carroll, S.A., 2016. Chlorite dissolution kinetics at pH 3–10 and temperature to 275° C. Chem. Geol. 421, 55–64. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.11.022

Strickland, J.D.H., Parsons, T.R., 1972. A practical handbook of seawater analysis. https://repository.oceanbestpractices.org/handle/11329/1994

Sturesson, B., Uden, A., Vleeming, A., 2000. A radiostereometric analysis of movements of the sacroiliac joints during the standing hip flexion test. Spine 25, 364–368.

Surdam, R., Sheppard, R., 1978. Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. Pp. 145 - 174 in: Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use (LB Sand and FA Mumpton, editors). https://www.osti.gov/biblio/5287003

Surdam, R.C., Mumpton, F., 1977. Zeolites in closed hydrologic systems. Mineral. Geol. Nat. Zeolites 5, 65–92.

Tang, Z., Parnell, J., Longstaffe, F.J., 1997. Diagenesis of analcime-bearing reservoir sandstones; the Upper Permian Pingdiquan Formation, Junggar Basin, Northwest China. J. Sediment. Res. 67, 486–498. https://doi.org/10.1306/D42685A4-2B26-11D7-8648000102C1865D

Taylor, G., Farrington, V., Woods, P., Ring, R., Molloy, R., 2004. Review of environmental impacts of the acid in-situ leach uranium mining process, in: CSIRO Land and Water Client Report. CSIRO Clayton, Victoria, p. 60. https://www.epa.sa.gov.au/files/4771310_isl_review.pdf

Tertre, E., Dabat, T., Wang, J., Savoye, S., Hubert, F., Dazas, B., Tournassat, C., Steefel, C.I., Ferrage, E., 2024. Influence of salinity gradients on the diffusion of water and ionic species in dual porosity clay samples. J. Contam. Hydrol. 264, 104357. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2024.104357

Tertre, E., Savoye, S., Hubert, F., Prêt, D., Dabat, T., Ferrage, E., 2018. Diffusion of water through the dual-porosity swelling clay mineral vermiculite. Environ. Sci. Technol. 52, 1899–1907. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.7b05343

Teruggi, M., Andreis, R., 1963. Revisión de las zeolitas con especial referencia a su importancia sedimentológica. Rev. Asoc. Geológica Argent. 18, 73–95. https://revista.geologica.org.ar/raga/article/view/1626

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 87, 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

Toby, B.H., 2006. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? Powder Diffr. 21, 67–70. https://doi.org/10.1154/1.2179804

Tournassat, C., Appelo, C., 2011. Modelling approaches for anion-exclusion in compacted Na-bentonite. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 3698–3710. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.04.001

Tournassat, C., Steefel, C.I., 2015. Ionic transport in nano-porous clays with consideration of electrostatic effects. Rev. Mineral. Geochem. 80, 287–329. https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.09

Tsang, C., Bernier, F., 2004. Definitions of excavation disturbed zone and excavation damaged zone, in impact of the excavation disturbed or damaged zone (EDZ) on the performance of radioactive waste geological repositories. Presented at the Proceedings European Commission CLUSTER Conference and Workshop on EDZ in radioactive waste geological repositories, Luxembourg. https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2004.08.003

Tsang, C.-F., Bernier, F., Davies, C., 2005. Geohydromechanical processes in the Excavation Damaged Zone in crystalline rock, rock salt, and indurated and plastic clays—in the context of radioactive waste disposal. Int. J. Rock Mech. Min. Sci. 42, 109–125. https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2004.08.003

Tsitsishvili, V., Dolaberidze, N., Mirdzveli, N., Nijaradze, M., Amiridze, Z., 2020. Properties of bactericidal adsorbents prepared from Georgian natural analcime and phillipsite. Bull. Georgian Natl. Acad. Sci. 14, 25–33. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:53110189

Turcotte, D.L., Schubert, G., 2002. Geodynamics. Cambridge university press.

Turner, C.E., Fishman, N.S., 1991. Jurassic Lake T'oo'dichi': a large alkaline, saline lake, Morrison Formation, eastern Colorado Plateau. Geol. Soc. Am. Bull. 103, 538–558. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1991)103%3C0538:JLTODA%3E2.3.CO;2

Underdown, D., Hickey, J., Kalra, S., 1990. Acidization of analcime-cemented sandstone, Gulf of Mexico. Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition?, SPE, p. SPE-20624. https://doi.org/10.2118/20624-MS

Vallance, J., 2007. Modèle métallogénique du gisement d'Imouraren (Niger). Rapport finale CREGU pour AREVA.

Valsardieu, C., 1971. Etude géologique et paléogéographique du bassin de Tim Mersoï, région d'Agadez. Thèse de l'Université de Nice. 518p.

Van Breemen, O., Bowden, P., 1973. Sequential age trends for some Nigerian Mesozoic granites. Nat. Phys. Sci. 242, 9–11. https://www.nature.com/articles/physci242009a0

Van Houten, F.B., 1965. Crystal casts in upper Triassic Lockatong and Brunswick formations. Sedimentology 4, 301–313. https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1965.tb01553.x

Van Houten, F.B., 1960. Composition of upper triassic Lockatong argillite, west-central New Jersey. J. Geol. 68, 666–669. https://www.journals.uchicago.edu/doi/abs/10.1086/626703

Van Houten, F.B., 1962. Cyclic sedimentation and the origin of analcime-rich Upper Triassic Lockatong Formation, west-central New Jersey and adjacent Pennsylvania. Am. J. Sci. 260, 561–576.

Van Loon, L., Soler, J., Jakob, A., Bradbury, M., 2003. Effect of confining pressure on the diffusion of HTO, 36Cl− and 125I− in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric. Appl. Geochem. 18, 1653–1662. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00047-7

Vanderstappen, R., Verbeek, T., 1964. Analcime et minéraux argileux des formations géologiques de la Cuvette congolaise (République du Congo). Mus. R. Afr. Cent. Ann. 8 Sci. Géologiques.

Vanderstappen, R., Verbeek, T., 1959. Présence d'analcime d'origine sédimentaire dans le Mésozoïque du bassin du Congo. Bull. Société Belge Géologie 68, 417–421.

Virolle, M., Brigaud, B., Féniès, H., Bourillot, R., Portier, E., Patrier, P., Derriennic, H., Beaufort, D., 2021. Preservation and distribution of detrital clay coats in a modern estuarine heterolithic point bar in the Gironde estuary (Bordeaux, France). J. Sediment. Res. 91, 812–832. https://doi.org/10.2110/jsr.2020.146

Wagani, I., 2007. Potentialités uranifères des sources volcaniques envisageables pour la formation des minéralisations de la région d'Arlit (Niger). Thèse de l'Université de Paris Sud. Paris 11. https://theses.fr/2007PA112004

Walker, G.P., 1993. Basaltic-volcano systems. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 76, 3–38. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1993.076.01.01

Walton, A.W., 1975. Zeolitic diagenesis in Oligocene volcanic sediments, Trans-Pecos Texas. Geol. Soc. Am. Bull. 86, 615–624. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1975)86%3C615:ZDIOVS%3E2.0.CO;2

Wang, J., Liang, C., Cao, Y., Tian, Y., 2022. Occurrence, Genesis, and Significance of Analcime in Fine-Grained Sedimentary Rocks. Geofluids 2022, 3633047. https://doi.org/10.1155/2022/3633047

Wattinne, A., 2007. Observations pétrographiques des réactions d'un minerai composite dans différents cas de lixiviation, Niger. Rapport Interne AREVA, 26p.

Weres, O., Yee, A., Tsao, L., 1981. Kinetics of silica polymerization. J. Colloid Interface Sci. 84, 379–402. https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90230-7

Westphal, T., Füllmann, T., Pöllmann, H., 2009. Rietveld quantification of amorphous portions with an internal standard—Mathematical consequences of the experimental approach. Powder Diffr. 24, 239–243. https://doi.org/10.1154/1.3187828

Wilkin, R., Barnes, H., 1998. Solubility and stability of zeolites in aqueous solution; I, Analcime, Na-, and K-clinoptilolite. Am. Mineral. 83, 746–761. https://doi.org/10.2138/am-1998-7-807

Wilkinson, J., Hensel, H., 1994. Nephelines and analcimes in some alkaline igneous rocks. Contrib. Mineral. Petrol. 118, 79–91. https://doi.org/10.1007/BF00310612

Wilkinson, J., Whetten, J., 1964. Some analcime-bearing pyroclastic and sedimentary rocks from New South Wales. J. Sediment. Res. 34, 543–553. https://doi.org/10.1306/74D710E6-2B21-11D7-8648000102C1865D

Wise, W.S., Kleck, W.D., 1988. Sodic clay-zeolite assemblage in basalt at Boron, California. Clays Clay Miner. 36, 131–136. https://doi.org/10.1346/CCMN.1988.0360205

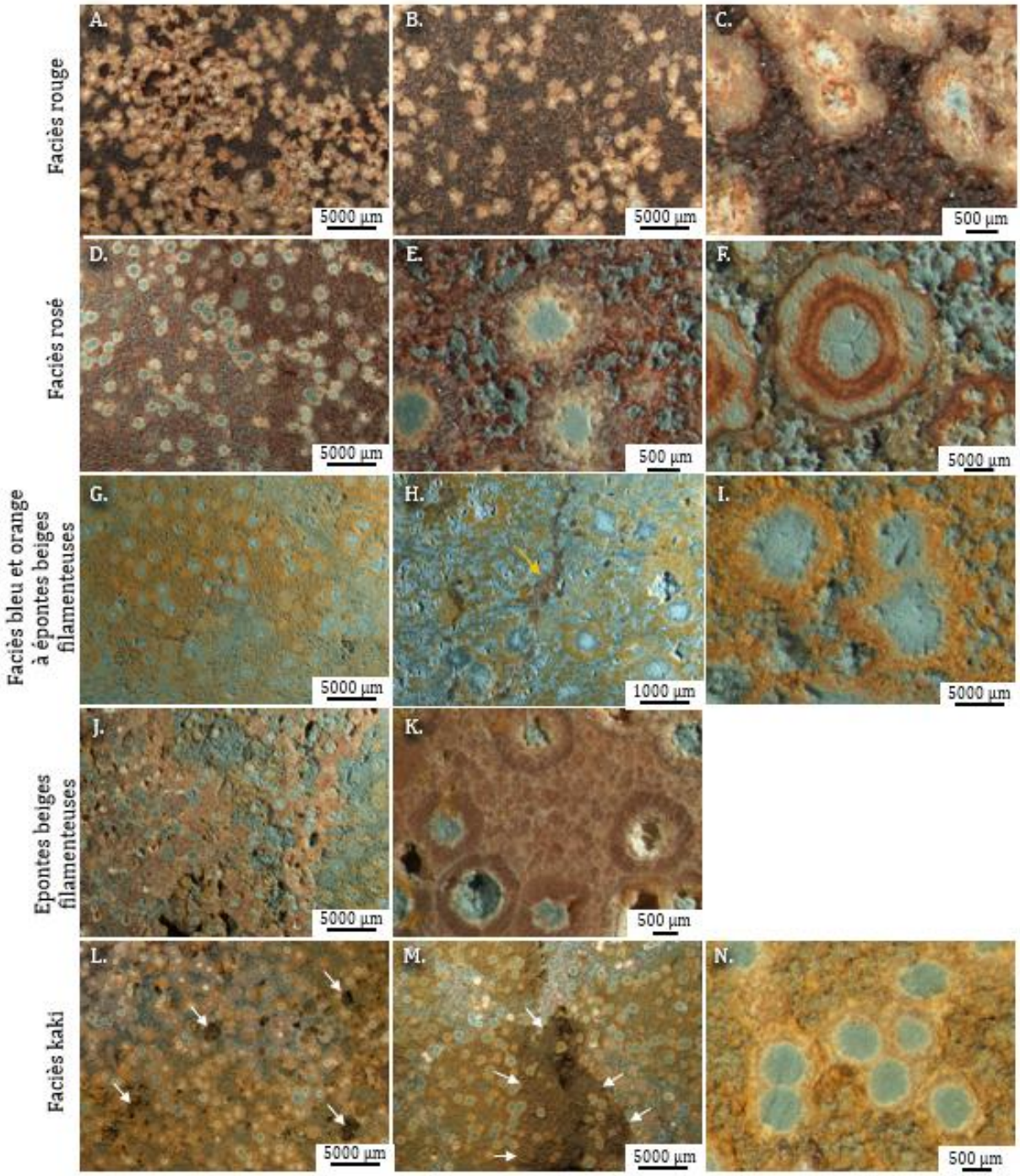
World-Nuclear [WWW Document], n.d. URL https://world-nuclear.org/

Yoder Jr, H., Weir, C., 1960. High-pressure form of analcite and free energy change with pressure of analcite reactions. Am. J. Sci. 258, 420–433.

Xu, H., Veblen, D.R., 1996. Interstratification and other reaction microstructures in the chlorite-berthierine series. Contrib. Mineral. Petrol. 124, 291–301. https://doi.org/10.1007/s004100050192

Zhu, C., 2004. Coprecipitation in the barite isostructural family: 1. Binary mixing properties. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 3327–3337. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.014

ANNEXES



Annexe 1 : Observation à la loupe binoculaire des différents faciès

A-, B- *et* ***C-*** *: Faciès rouge (échantillon X035).*

D-, E - *et* ***F-*** *: Faciès rosé (échantillon W011) :* ***D-*** *permet l'observation la transition entre le faciès rosé (à gauche) et rouge (à droite).*

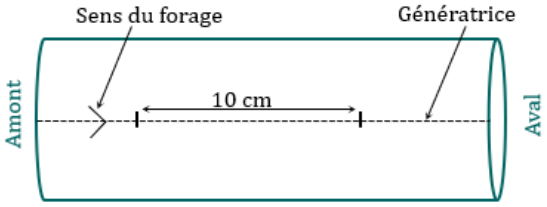
G-, H - *et* ***I- :*** *Faciès bleu et orange à éponte beige filamenteuse échantillon (échantillon W011 ;* ***H- :*** *éponte mise en évidence par une flèche).*

J- *et* ***K- :*** *Épontes beiges filamenteuses (échantillon W011).*

L-, M- *et* ***N- :*** *Altération kaki avec des zones cariées par endroit (flèches) (échantillon X032).*

Annexe 2 : *Détails des sous-échantillonnages des carottes de la campagne 2022*

LÉGENDES :



Lame mince

Echantillon « P » : pastille pour chimie MEB-EDS

Echantillon « ^{14}C » : porosité au ^{14}C-MMA

Echantillon « ϕ » : porosité à l'eau

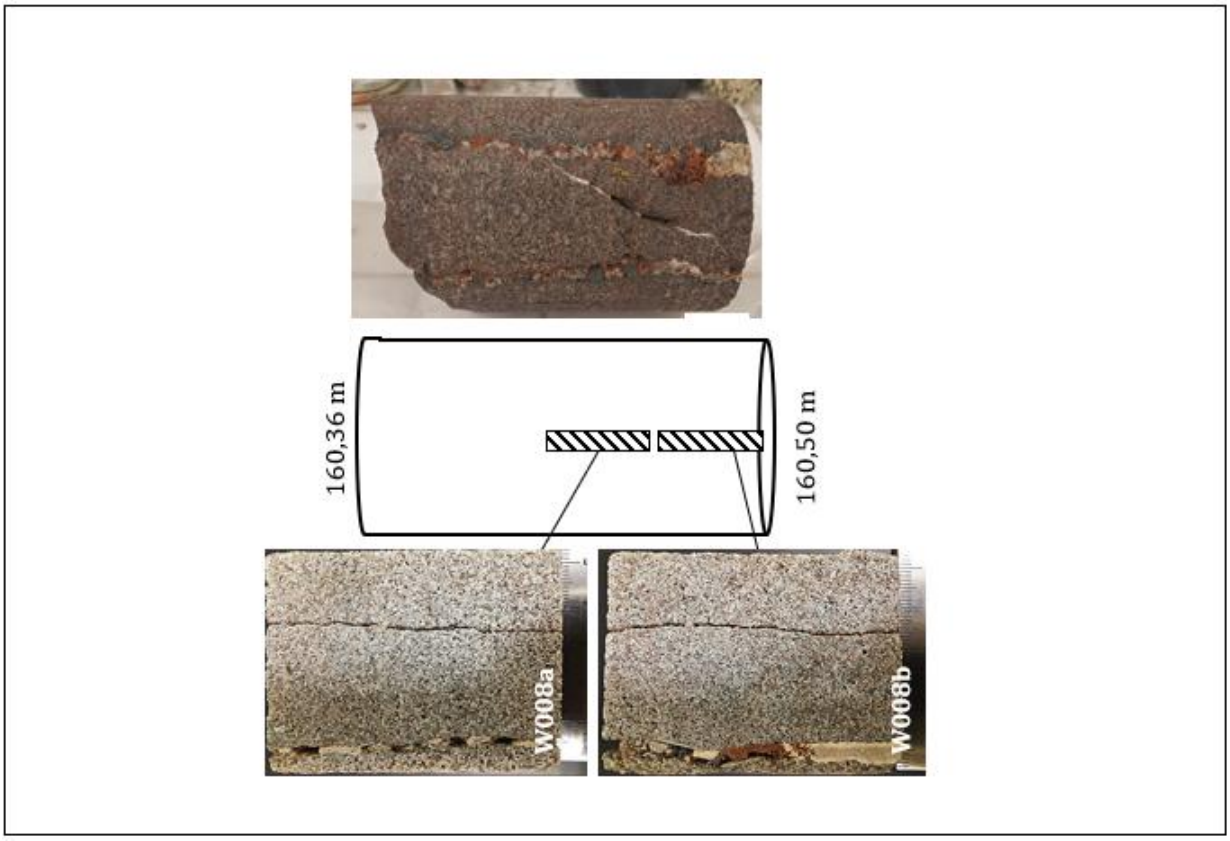
Echantillon « Hg » : porosimétrie mercure

Echantillon « D » : diffusion

Echantillon « X » → **Poudre totale** DRX, Rietveld, échanges cationiques

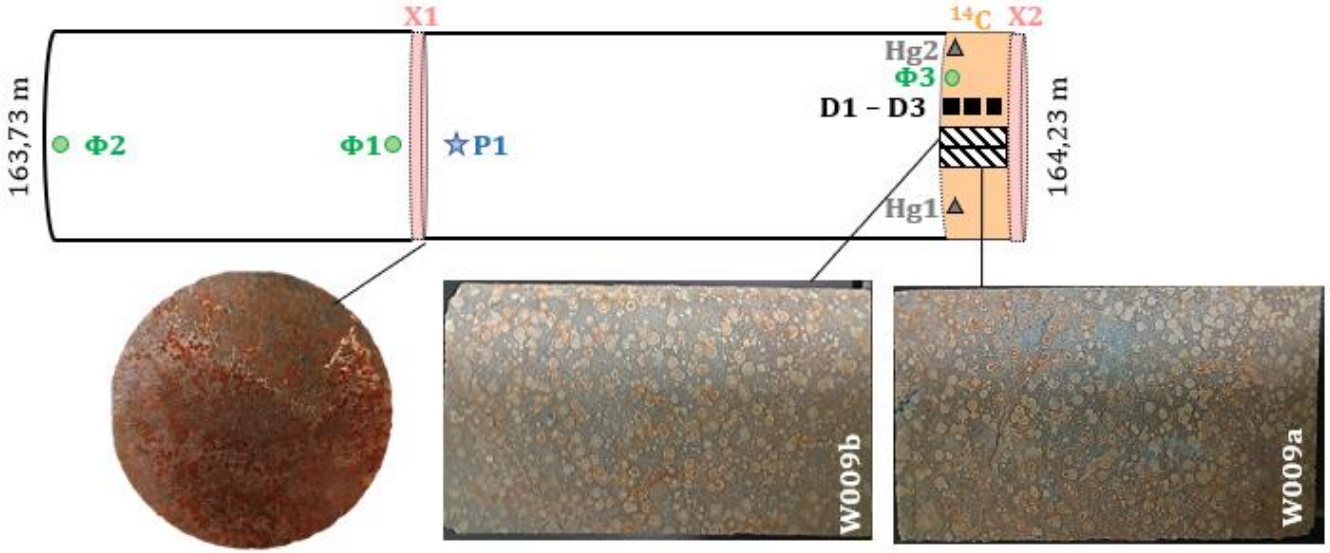
Echantillon « X » → **Fraction infra 10 µm** DRX

W008

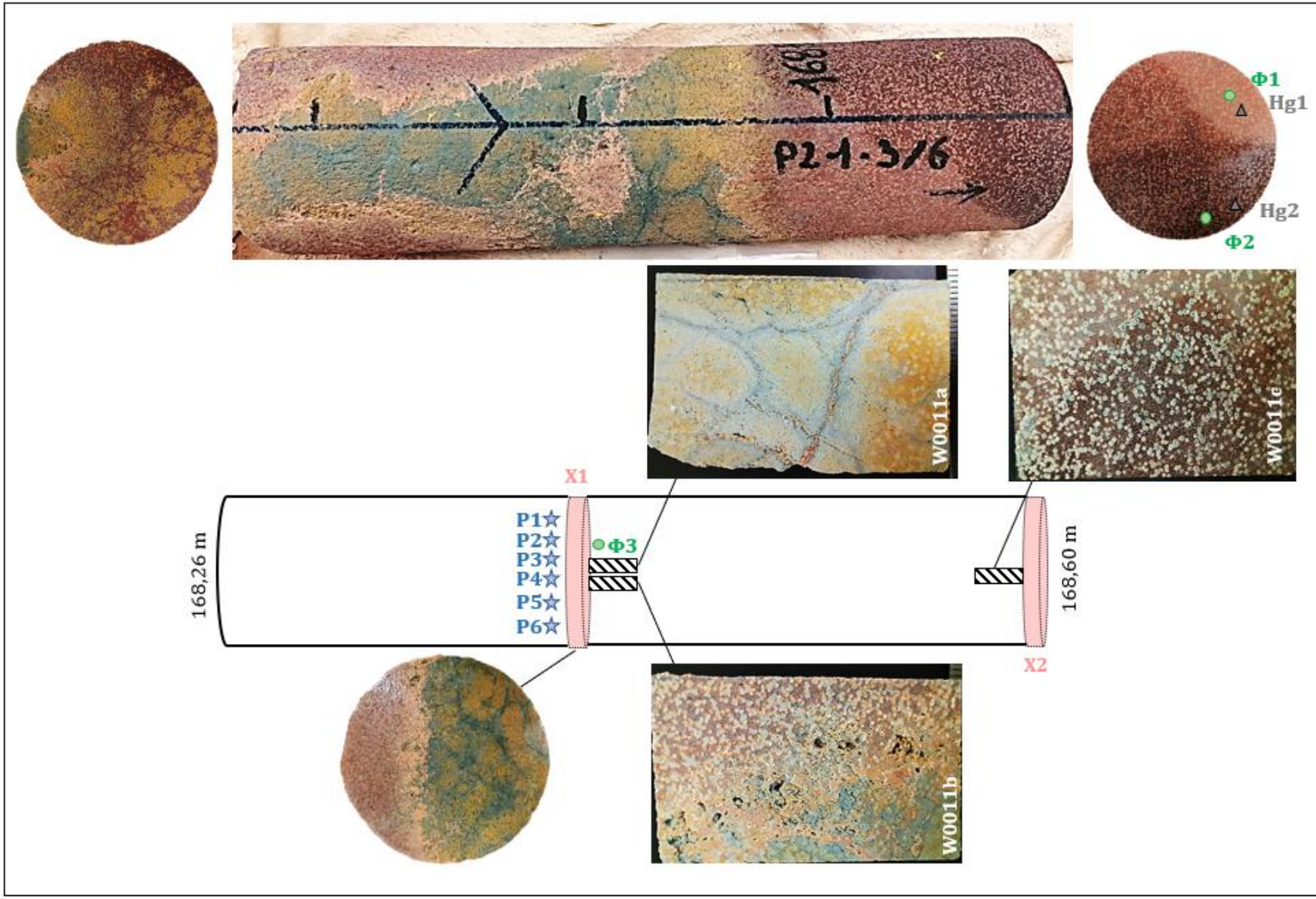


W009

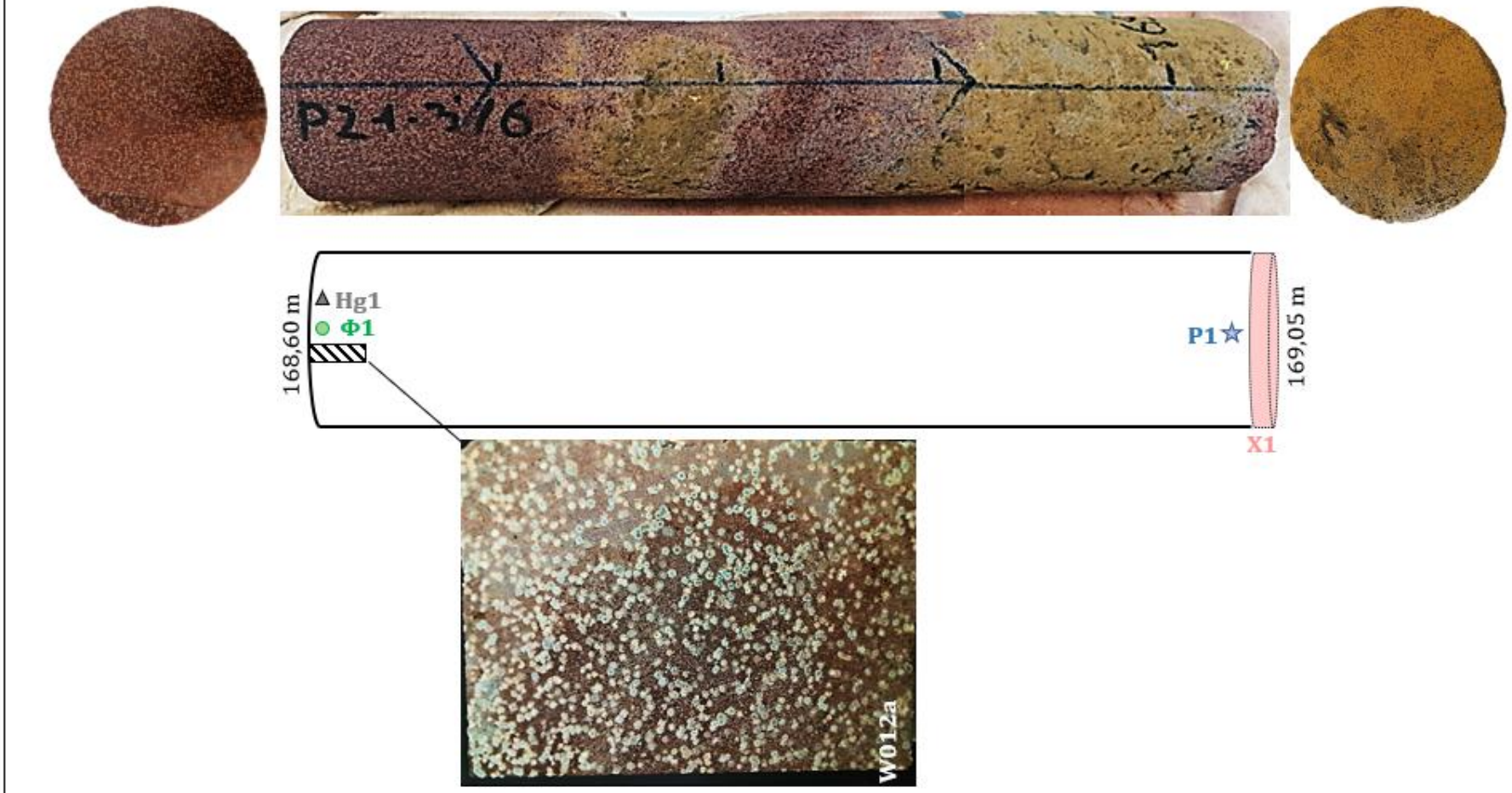

164,00
P19 · 3/4


X1
14C X2
Hg2
Φ3
D1 – D3
Hg1
163,73 m
164,23 m
Φ2
Φ1
P1
W009b
W009a

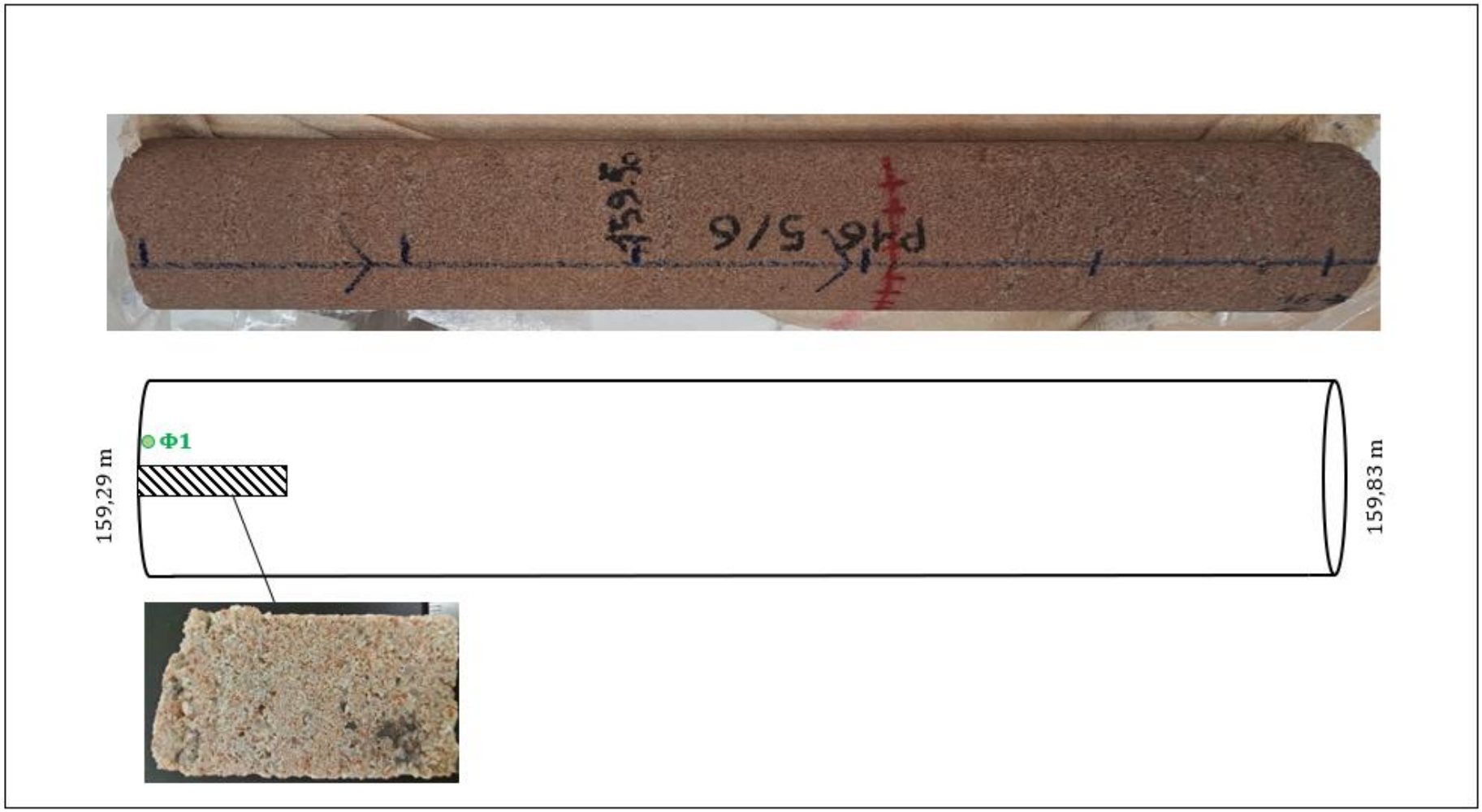
W011


P2-1-3/6
Φ1
Hg1
Hg2
Φ2
W0011a
W0011c
X1
P1☆
P2☆
P3☆
P4☆
P5☆
P6☆
Φ3
168,26 m
168,60 m
X2
W0011b

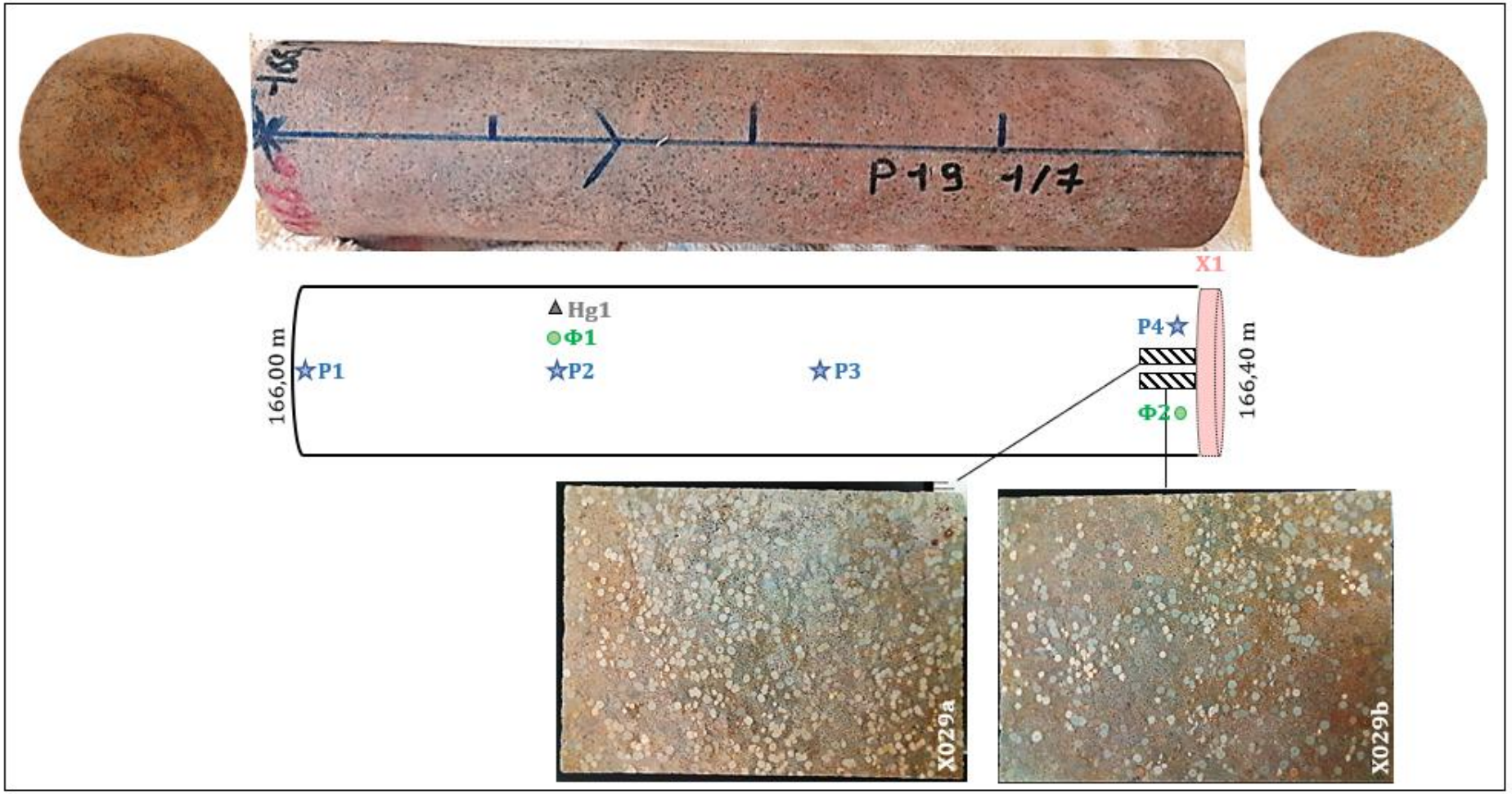
W012



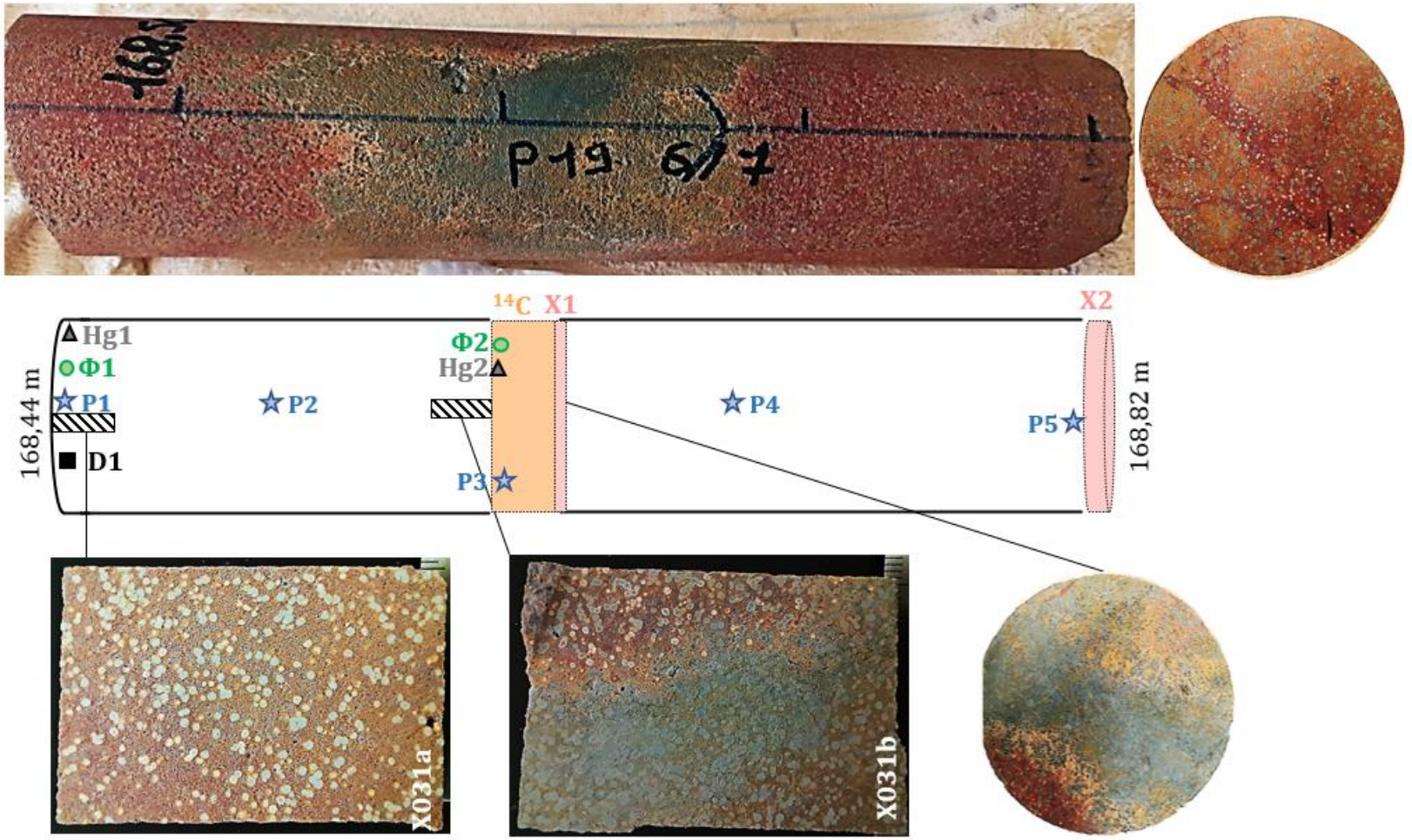
X028



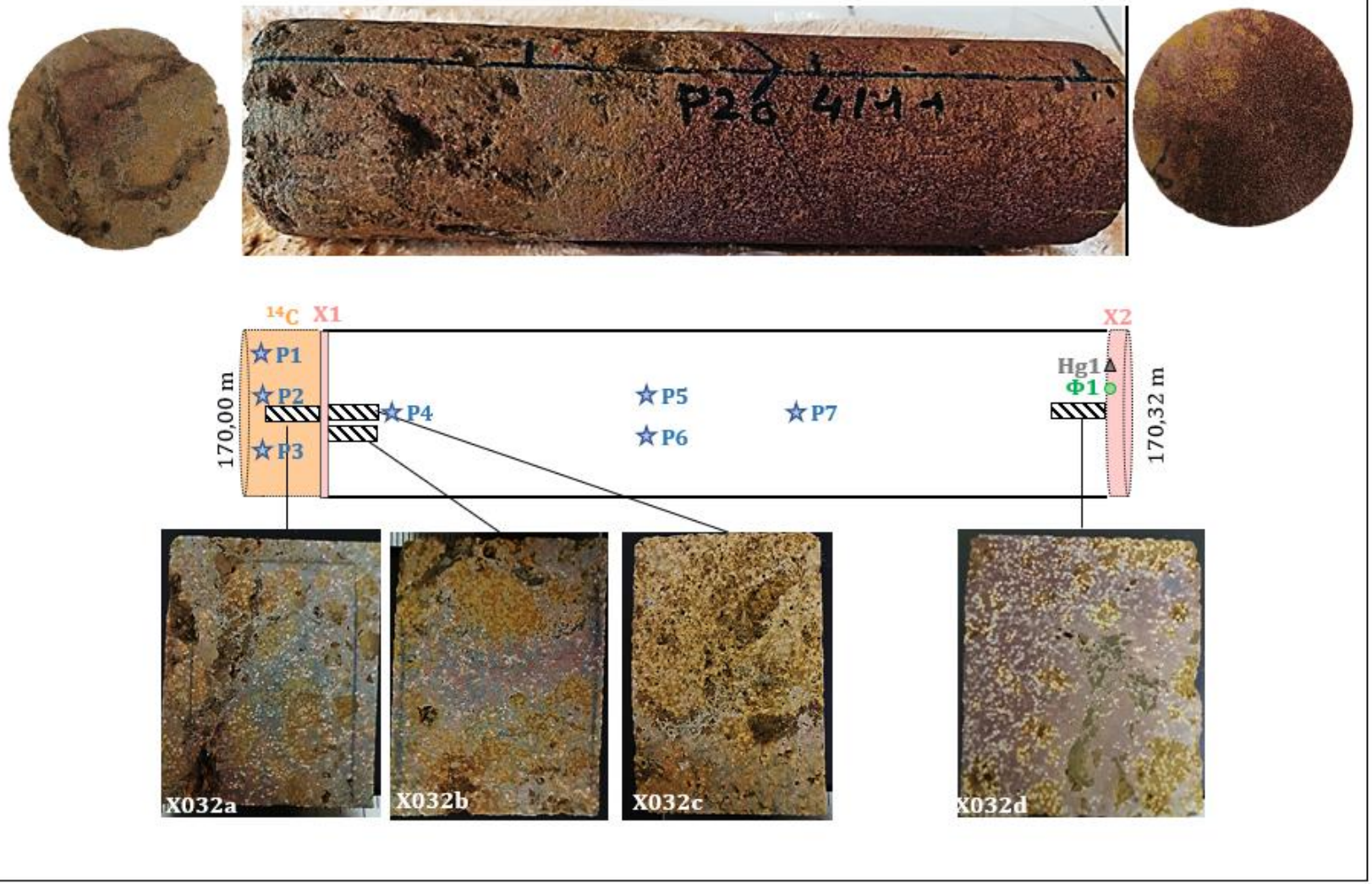
X029



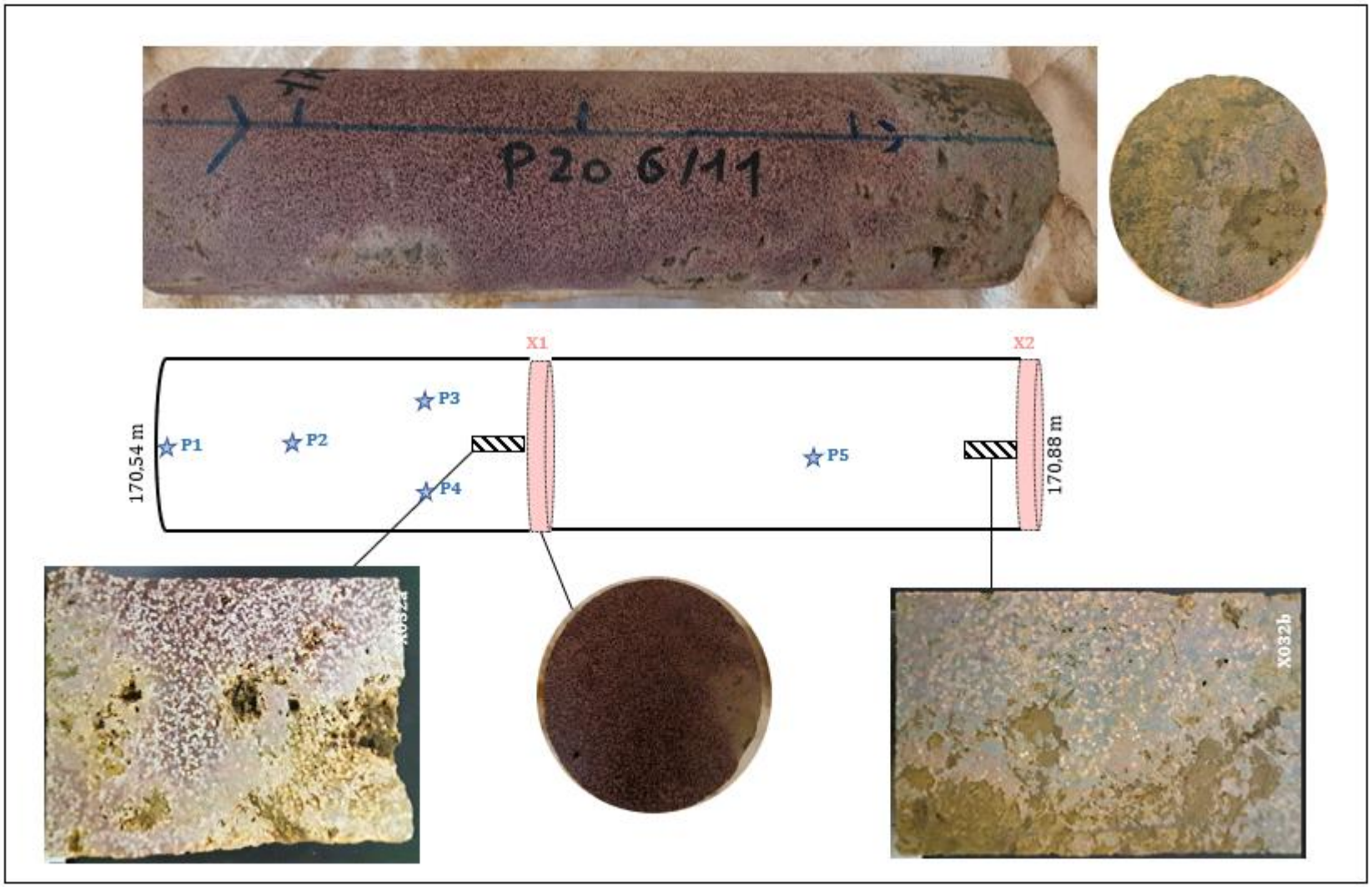
X031

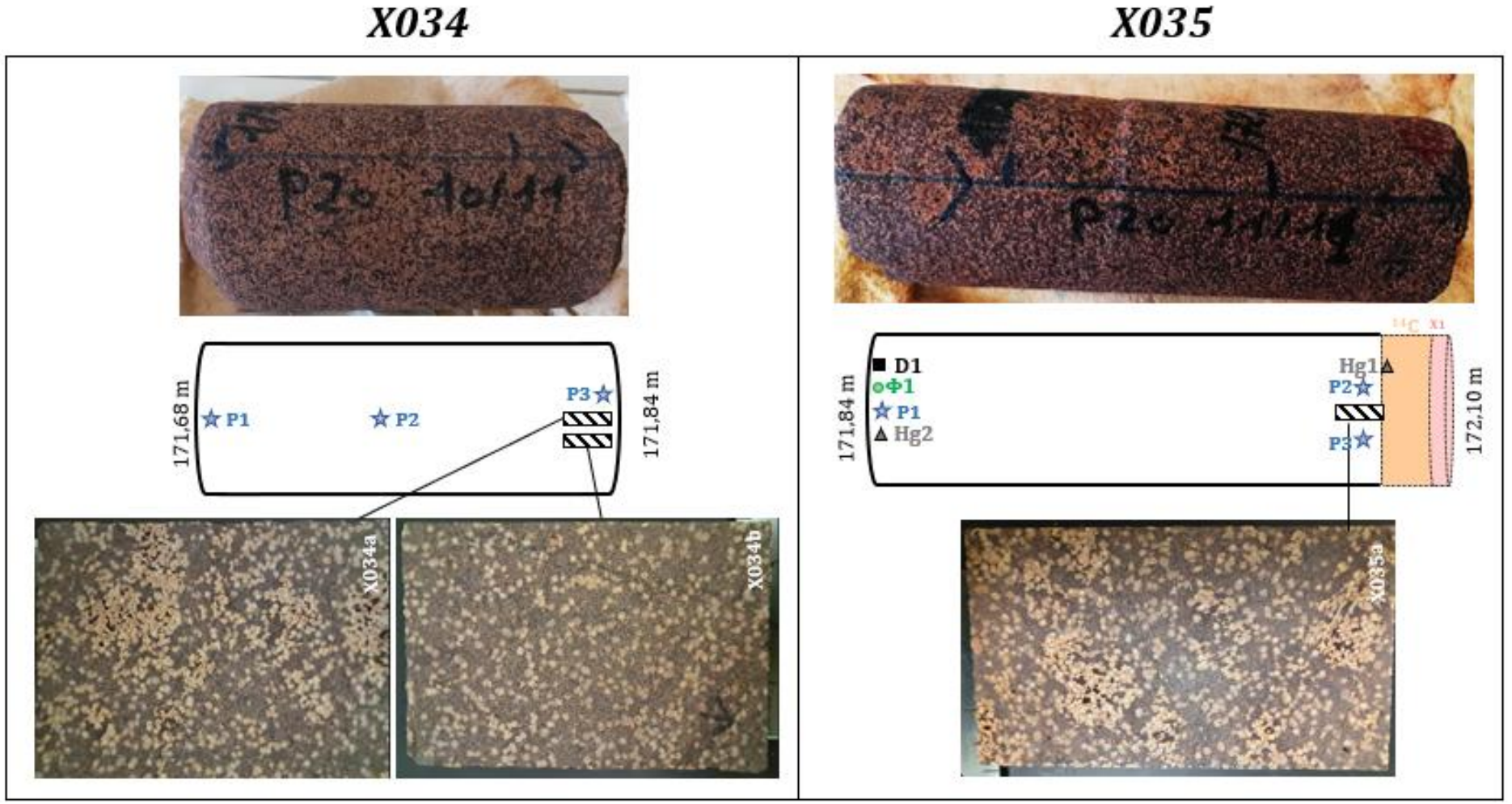

Hg1
Φ1
P1
D1
168,44 m
P2
Φ2
Hg2
P3
14C X1
P4
X2
P5
168,82 m
X031a
X031b

X032


P2
^{14}C
X1
X2
P1
P2
P3
P4
P5
P6
P7
Hg1
Φ1
170,00 m
170,32 m
X032a
X032b
X032c
X032d

X033

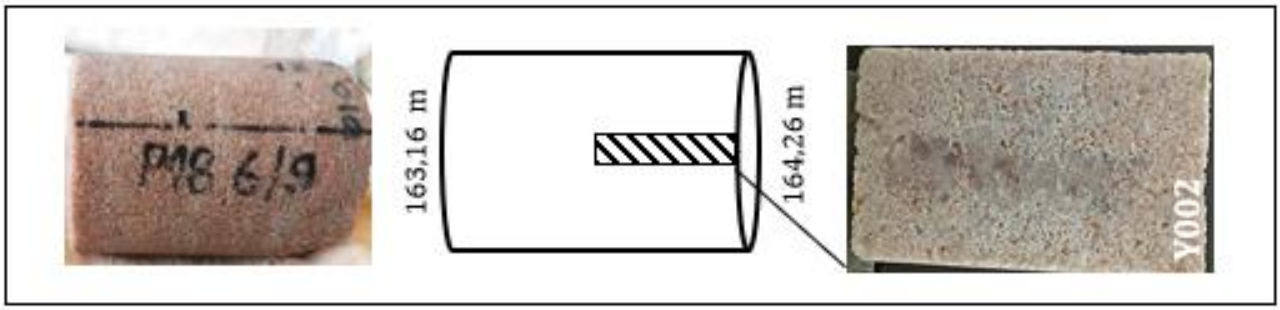



X034
X035
171,68 m
171,84 m
P1
P2
P3
X034a
X034b
D1
Φ1
P1
Hg2
Hg1
P2
P3
171,84 m
172,10 m
X035a

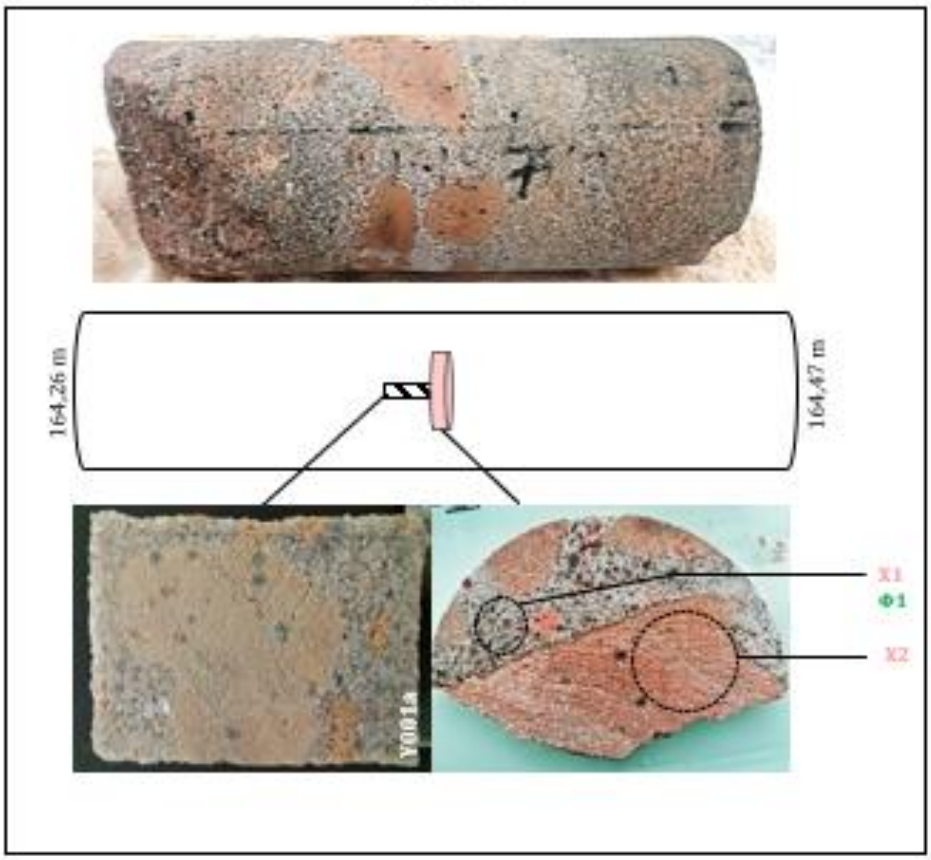
Y001



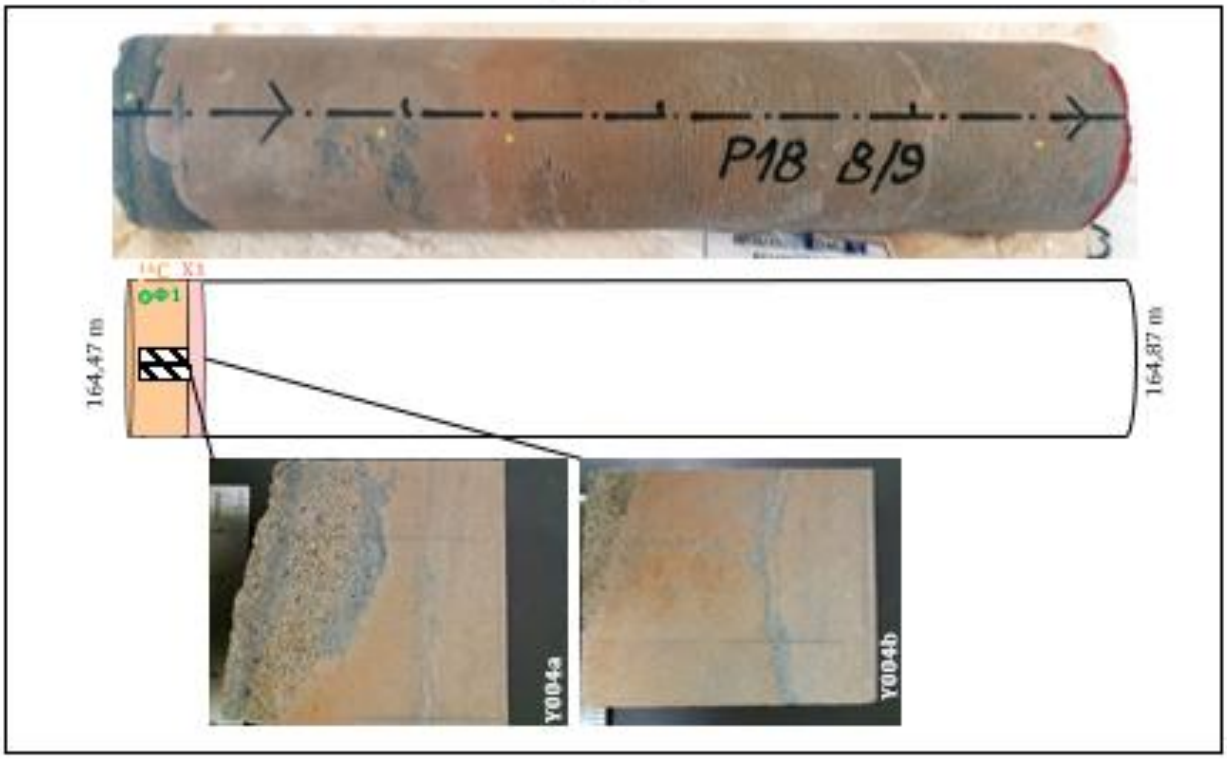
Y002



Y003



Y004



Annexe 3 : Tableaux récapitulatifs des analyses réalisées sur les échantillons : une croix = un échantillon.

Sondage	Nom	Formation	Faciès	TD	Lames minces (ou sucre)	Pastilles	Porosité			Poudres						
										Fraction < 10 µm		Fraction totale				
										DRX		DRX	Rietveld (+30wt% ZnO)	Échange		
							Eau	Hg	^{14}C-PMMA	Poudre désorientée	Lame orientée			Na^+/NH_4^+	Na^+/Ca^{2+}	Na^+/H^+
2527-3	**Y001**	Tchirézrine II	Grès fin à litages obliques		××									×	×	×
2527-3	**Y002**		Grès moyens		××											
2527-3	**Y003**		Microconglomérat à intraclastes analcimolitiques		××		×			××	××			××	××	××
2527-3	**Y004**	Transition T/A	Transitions grès moyens/analcimolite faciès rosé		××		×		×	×	×	×	×	×	×	×
2527-4	**X028**	Tchirézrine II	Grès moyen		×		×									
2527-4	**X029**	Abinky	Analcimolite faciès rosé		××	××××	××	×		×	×	×	×	×	×	×
2527-4	**X031**		Analcimolite faciès rosé + altération bleue	×	××	×××××	××	××	×	××	××	×	××	×	×	×
2527-4	**X032**		Analcimolite faciès rouge + altération kaki (carié)		××××	×××××××	×	×	×	××	××	××	××	××	××	××
2527-4	**X033**		Analcimolite faciès rouge + altération kaki (carié)		××	××××				××	××	××	××	××	××	××
2527-4	**X034**		Analcimolite faciès rouge		××	×××										
2527-4	**X035**			×	×	×××	×	××	×	×	×	×	×	×	×	×
1228-5	**W005**	Tchirézrine II	Transition grès grossier – conglomérat – analcimolitique		×××××											
1228-5	**W006**		Niveaux analcimolitiques		×		×									
1228-5	**W007**		Grès grossiers		×		×									
1228-5	**W008**		Grès moyen avec fracturé		××											
1228-5	**W009**	Abinky	Analcimolite faciès rosé	×××	××	×	×××	××	×	××	××	××	××	××	××	××
1228-5	**W011**		Analcimolite transition faciès rosé/rouge + altération bleue		×××	×××××	×××	××		××	××	××	××	××	××	××
1228-5	**W012**		Analcimolite faciès rouge + altération kaki (carié)		×	×	×	×		×	×	×	×	×	×	×
	A1	Abinky	Analcimolite faciès rouge		×					×	×	×	×	×	×	×
	A2	Abinky	Analcimolite faciès rouge		×					×	×	×	×	×	×	×
	Agfo1	Abinky	Analcimolite gréseuse		×					×	×	×	×	×	×	×
	Agfo2	Abinky			×					×	×	×	×	×	×	×
	Agfo-l1	Abinky			×					×	×	×	×	×	×	×
	Agfo-l2	Abinky			×					×	×	×	×	×	×	×
	AGg1	Abinky			×					×	×	×	×	×	×	×
	AGg2	Abinky			×					×	×	×	×	×	×	×
	AGgo1	Abinky			×					×	×	×	×	×	×	×

Sondage	Nom	Formation	Faciès	TD	Lames minces (ou sucre)	Pastilles	Porosité			Poudres						
										Fraction < 10 µm		Fraction totale				
										DRX		DRX	Rietveld (+30wt% ZnO)	Échange		
							Eau	Hg	^{14}C-PMMA	Poudre désorientée	Lame orientée			Na^+/NH_4^+	Na^+/Ca^{2+}	Na^+/H^+
	AGgo2	Abinky			×					×	×	×	×	×	×	
1345-2	**9422-45**	Abinky	Analcimolite							×	×	×	×	×	×	
1345-2	**9422-50**		Analcimolite							×	×	×	×	×	×	
1609-2	**9424-35**	Tchirézrine II	Niveaux analcimolitiques							×	×	×	×	×	×	
1609-2	**9424-39**		Grès fin							×	×	×	×	×	×	
1609-2	**9424-40**									×	×	×	×	×	×	
1609-2	**9424-41**									×	×	×	×	×	×	
1273-2	**9426-20**		Niveaux analcimolitiques							×	×	×	×	×	×	
1273-2	**9426-48**	Abinky	Analcimolite							×	×	×	×	×	×	
1273-2	**9426-49**									×	×	×	×	×	×	
1177-2	**9427-51**									×	×	×	×	×	×	
1177-2	**9427-52**									×	×	×	×	×	×	
1177-2	**9427-53**									×	×	×	×	×	×	

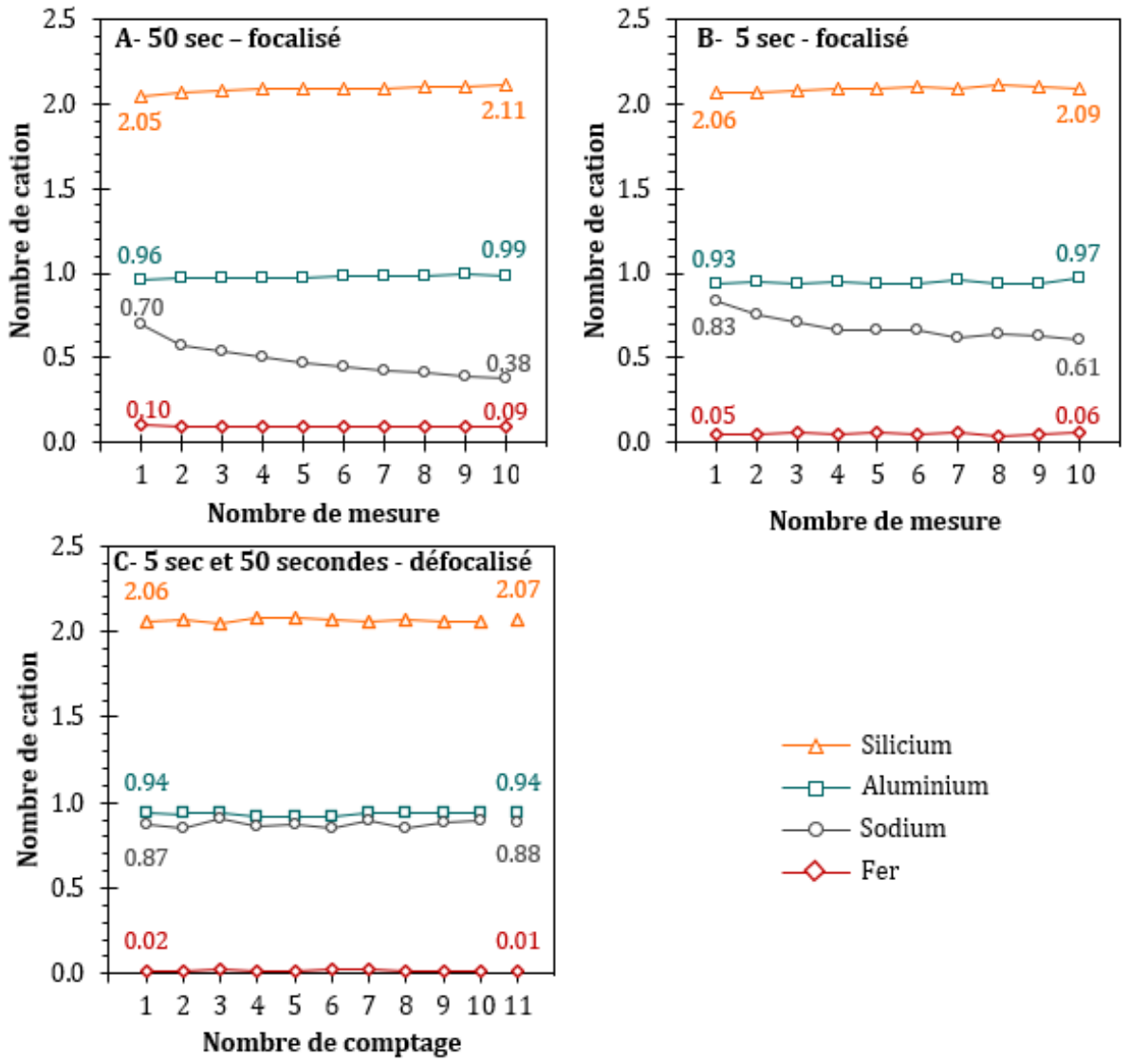
Annexe 4 : Méthode utilisée pour quantifier le sodium de l'analcime

Dans la littérature, des problèmes liés à la mesure par spectrométrie des rayons X (EDS ou WDS) ont été relatés, entre autres sur la famille des zéolithes (Campbell et al., 2016), et notamment mis en avant dans le cas d'analyses chimiques d'analcime (Deer, 2004). Les auteurs expliquent que lors de l'analyse à la microsonde électronique, un minéral peut se voir chauffé et légèrement déshydraté (sous l'effet de l'énergie du faisceau d'électrons incident et dans le vide) pouvant générer une mobilité (diffusion) des éléments au sein et surtout autour du volume d'interaction (Deer, 2004, Campbell et al., 2016). En effet, plusieurs chercheurs ont constaté que les taux de comptage de certains éléments légers non liés à la structure cristalline, le plus souvent le sodium, diminuent avec le temps lorsque le faisceau d'électrons est focalisé (petit volume d'interaction avec perte des éléments par diffusion autour du volume). Ils proposent ainsi de travailler avec un faisceau défocalisé (plus grand volume d'interaction = mobilité des éléments au sein du volume avec perte négligeable autour du volume) et un comptage sur de courts intervalles de temps pour minimiser la perte de certains éléments sous le faisceau. Des tests en ce sens ont été réalisés sur certains échantillons à l'aide d'un MEB-EDS.

En premier lieu, une série de 10 analyses consécutives a été réalisée dans des conditions standards (50 secondes de comptage, tension d'accélération de 15 keV, focus optimal) en un même point d'un cristal d'analcime. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.17.A où les nombres de cations sont calculés pour des formules structurales en base 6 oxygènes. Le silicium, l'aluminium et le fer ne varient que très peu avec des moyennes respectives à 2,09, 0,98 et 0,10 : les analyses de ces éléments seront donc considérées comme stables pour ces conditions. Le sodium diminue de 0,7 à 0,38, soit une diminution de presque un tiers entre la première et la dernière analyse : la diminution est très marquée pour les 4 premières analyses (200 secondes d'analyses au total), marquant en effet la perte du sodium comme cela a pu être constaté dans d'autres travaux (Campbell et al., 2016, Deer et al., 2004).

Dans le cas d'une analyse idéale d'un cristal d'analcime, la quantité de substitution isomorphique doit être équivalente à la quantité de cations compensateurs de ce déficit de charge : dans le cas de l'analcime, le silicium peut être substitué par de l'aluminium et par du fer (dans une moindre mesure), avec comme cation compensateur le sodium. De manière générale, les analyses EDS montrent une légère augmentation du silicium et de l'aluminium (Figure 3.17A), mais cette augmentation ne compense pas la perte du sodium. Pour la première analyse, l'aluminium et le fer, qui sont deux éléments considérés comme stables sous le faisceau d'électrons, sont mesurés respectivement à 0,96 et 0,10 (soit un déficit total de charge de 1,06) contre 0,70 pour le sodium :

il existe donc dès la première analyse un gros écart entre les substitutions (aluminium + fer) et la compensation en sodium. Pour pallier cette diminution du sodium, d'autres tests ont été réalisés en faisant varier d'autres paramètres d'acquisitions afin de converger vers une procédure d'analyse fiable pour l'analyse chimique des analcimes. L'ensemble de ces tests a été réalisé à 15 keV, et chaque test a été fait sur un cristal d'analcime indépendant afin de limiter les perturbations de précédentes analyses.



Tests de différentes conditions pour l'analyse de la chimie de l'analcime au MEB-EDS.
A- *Conditions standards de mesure : temps d'analyse = 50 secondes et faisceau d'électrons focalisé.*
B- *Temps d'analyse = 5 secondes et faisceau d'électrons focalisé.*
C- *Mesures n° 1 à n° 10 : temps d'analyse 5 secondes et faisceau d'électrons défocalisé en cohérence avec la taille des cristaux d'analcime ; mesures n° 11 : temps d'analyse 50 secondes et faisceau d'électrons défocalisé en cohérence avec la taille des cristaux d'analcime*

Dans le but de décomposer une analyse standard de 50 secondes, le temps d'acquisition d'une analyse est réglé sur 5 secondes et 10 analyses successives sont réalisées (Figure 3.17.B) ; il n'y a aucun impact sur les analyses du silicium, de l'aluminium et du fer, présentant des moyennes respectives à 2,09, 0,95 et 0,05. Cependant, les deux premières analyses montrent que même au bout de 5 secondes, il existe un écart entre le sodium et la quantité de substitution (aluminium + fer) avec une différence de 0,15. En analysant un même cristal toutes les 5 secondes et sur un temps total d'acquisition de 50 secondes (10 analyses de 5 secondes), soit le temps d'une acquisition standard dans la Figure 3.17.A, la teneur en sodium diminue de 0,83 à 0,61.

Dans la littérature, les auteurs préconisent de travailler avec un faisceau défocalisé de 20-40 µm afin d'augmenter le volume d'interaction et de rendre négligeable la diffusion des éléments légers en dehors du volume. Cependant, il faut tenir compte de la taille des objets à analyser lors du choix de la taille du faisceau défocalisé (diamètre des analcimes monocristallines de 50 µm).

Différents tests, présentés sur la Figure 3.17.C, ont ainsi été réalisés avec application d'un faisceau défocalisé. Dans le détail :

- Les analyses 1 à 10 sont 10 analyses consécutives de 5 secondes avec un faisceau défocalisé : la différence entre les mesures d'aluminium et de sodium est plus faible que précédemment et il n'y a pas de diminution du sodium au cours du temps avec une moyenne à 0,87. Pour rappel, 10 analyses de 5 secondes avec un faisceau focalisé (Figure 3.17.B) présentaient une diminution du sodium ~ 0,2.
- L'analyse 11 est une analyse faite pendant 50 secondes avec un faisceau défocalisé : les résultats n'ont pas de différence par rapport au test précédent. Les 10 analyses précédentes (10 analyses de 5 secondes, soit 50 secondes d'analyses au total avec un faisceau défocalisé) suivies d'une analyse de 50 secondes avec un faisceau défocalisé ne montrent aucune variation là où il y avait un écart de 0,13 entre la première analyse de 50 secondes et la seconde analyse lorsque le faisceau était focalisé (Figure 3.17.A).

L'ensemble des tests réalisés a permis de confirmer que le sodium reste stable lorsque le faisceau est défocalisé, quelle que soit la durée de l'acquisition. Cela n'est pas le cas lorsque le faisceau est focalisé : une perte significative de sodium se produit dès les 5 premières secondes. En revanche, dans ces conditions standards de faisceau focalisé, le fer, l'aluminium et le silicium

apparaissent très peu impactés : il n'y a pas d'augmentation « compensatrice » de ces éléments vis-à-vis de la perte du Na.

Si les résultats obtenus ici vont dans le même sens que la littérature sur la perte du Na avec des micro-analyses chimiques (Campbell et al., 2016, Deer et al., 2004), il persiste un léger écart entre le sodium et la quantité de substitutions (Al + Fe). En partant du principe que le nombre de substitutions devrait être égal au nombre de charges compensatrices, et dans le cas de l'analcime les substitutions sont les aluminiums (et fer dans une moindre mesure) compensés par les sodiums, l'aluminium sera favorisé pour présenter les résultats.

Annexe 5: Code ImageJ pour transformer une autoradiographie NDG en une cartographie de porosité.

```
//paramètres obtenus par itération (Équation 2)
k = 0.5448 ; //paramètre obtenu à partir du modèle présenté Fig. 10B
OD0= 0.0093 ; //densité optique lorsque A0 = 0 Bq/mL
ODmax = 0.4041 ; //densité optique maximum

//paramètres mesurés
BCK = 217.2795625 ; //Niveau de gris (NDG) du background
A0 = 2.5 ; //activité de la résine pure µCi/mL
bêta = 2.35/1.18 ; //coefficient de correction d'absorption = densité de grains du
solide/densité de la résine)

//initialisation du code
average=0 ;
Wi = getWidth() ; //largeur de l'image
He = getHeight(); //longueur de l'image
tamp0 = getImageID() ; //récupérer l'ID de l'image sélectionnée
run («Copy») ;

newImage ("PorosityMapName", "8-bit", Wi, He, 1) ;
Porosity = getImageID();
run ("Paste");
run ("32-bit"); //passer en 32bit
for (i=0; i <Wi; i++)//balayage ligne
for (j=0 ; j<He ; j++)//balayage colonne

{
if (getPixel(i,j) >= BCK)
   OD = 0;
Else
{
   NDG_rand = getPixel (i, j) ;

if (NDG_rand == 0)
   NDG_rand = 0,5 ;

Else
   NDG_rand = NDG_rand + random()-0.5 ;
   OD = log (BCK/NDG_rand)/log (10);
}

if (OD <= OD0)
 A = 0 ;
Else
if (OD >= ODmax+OD0)
 A = A0 ;
Else
 A = -(1/k)*log (1 -((OD-OD0)/ODmax));//Sinon calculer l'activité (Équation 3)

A = A/A0 ; //Pour toute les activités 0<A<A0, diviser par A0 pour avoir un rapport
(*100 pour avoir des pourcentages)
poro = A* bêta/(1 + (beta-1)*A);//transformer l'autoradiographie en carte de porosité
(Équation 4)
if (poro > 1) poro = 1;
if (poro < 0) poro = 0;
setPixel (i, j,poro);
}
```

Si un pixel à NDG ≥ background, mettre OD = 0
Sinon laisser le NDG

Si le NDG = 0
Lui attribuer une nouvelle valeur = 0,5

Sinon (Ndg <Background), lui attribuer une nouvelle valeur = ancien NDG + (valeur aléatoire entre 0 & 1) -0.5)
Appliquer l'**Équation 1**

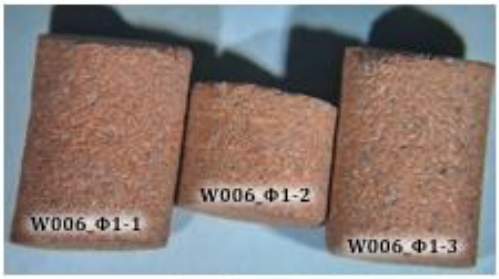
Si OD ≤ OD0, alors l'activité = 0

Sinon OD est au-dessus de l'asymptote alors A = A0

Correction des valeurs aberrantes

Annexe 6: Photos des échantillonnages pour la porosité à l'eau et par intrusion de mercure.

W006



Niveau analcimolitiques (Tchirézrine II)



Grès moyen (Tchirézrine II)

W009



Analcimolites faciès rosé (Abinky)



Analcimolites faciès rosé (Abinky)



Analcimolites faciès rosé (Abinky)

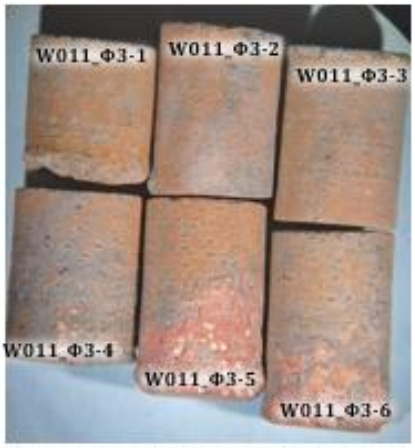
W011



Analcimolites faciès rosé (Abinky)

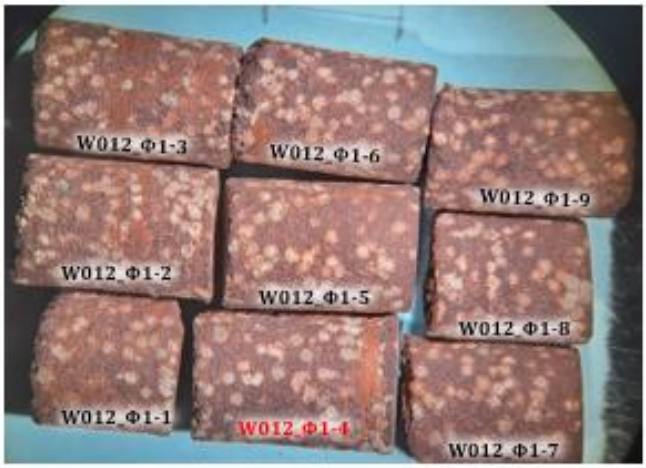


Analcimolites faciès rouge (Abinky)



Analcimolites faciès à altération bleues et épontes beiges filamenteuses (Abinky)

W012



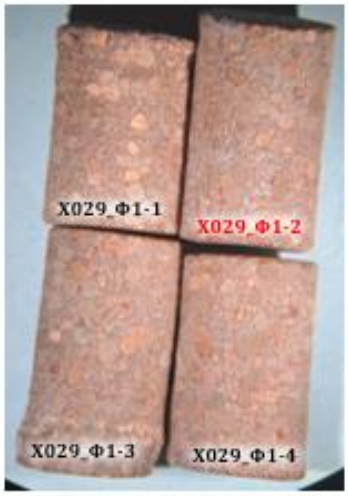
Analcimolites faciès rouge (Abinky)

X028



Grès moyen (Tchirézrine II)

X029



Analcimolites faciès rosé (Abinky)

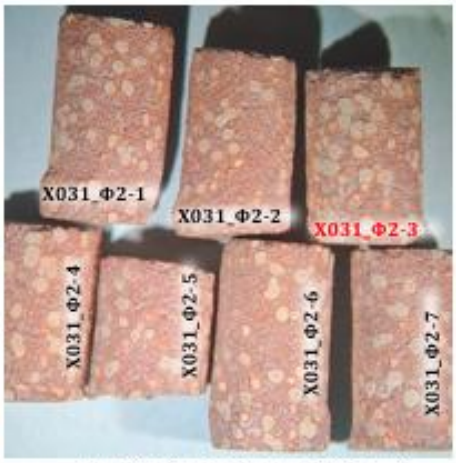


Analcimolites faciès rosé (Abinky)

X031



Analcimolites faciès à altération bleues et épontes beiges filamenteuses (Abinky)



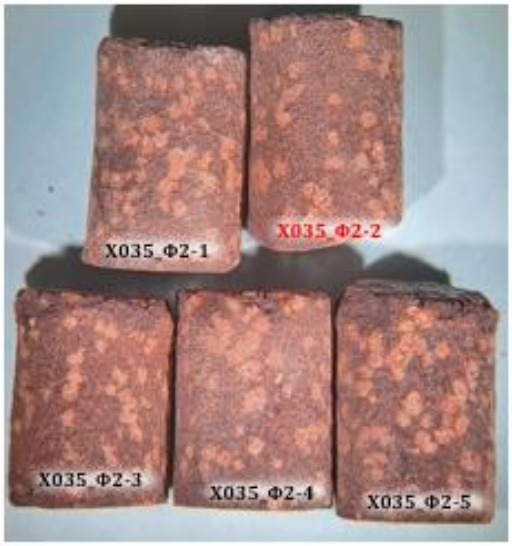
Analcimolites faciès rosé (Abinky)

X032



Analcimolites faciès rouge (Abinky)

X035



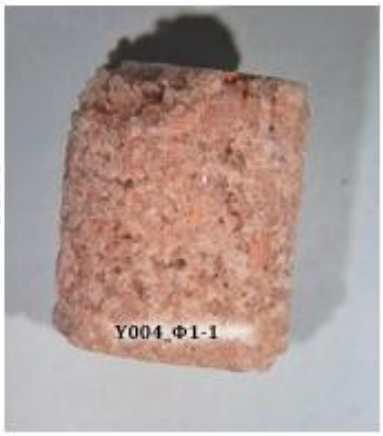
Analcimolites faciès rouge (Abinky)

Y003

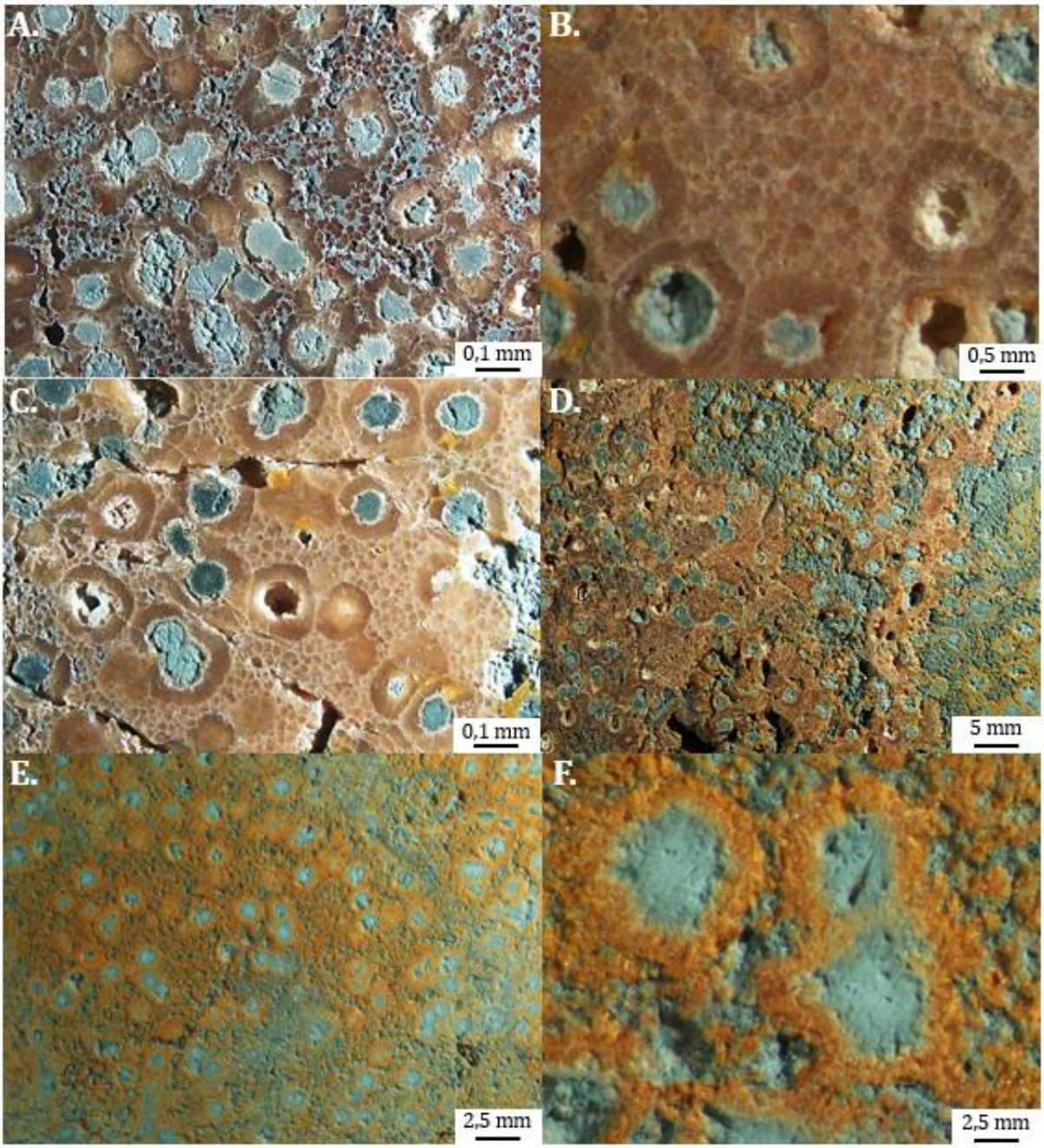


Grés (Tchirézrine II)

Y004



Intraclaste (Tchirézrine II)



Annexe 7 : Observation en loupe binoculaire des différents degrés d'altération entre le faciès rosé sain et altéré bleu.

A- *Analcimolite du facies rosé saine, sans aucune trace d'altération.*

B- *et* ***C-*** *Épontes filamenteuses beiges.*

D- *Épontes filamenteuses avec à gauche la zone saine et à droite la zone altérée.*

E- *Début d'altération de l'analcimolite, la teinte rose du facies sain est remplacée progressivement par une teinte jaune vif.*

F- *Zoom sur des analcimes sphériques jaunes.*

Annexe 8 : Tableau des formules chimiques des analcimes obtenues par MEB-EDS, calculées sur une base de 6 oxygènes.

Analcimolite de l'Abinky : faciès rosé

	Si	Al	Mg	Fe2+	Ti	Mn	Ca	Na	K
W009b - monocristallines	2.01	0.95	0.01	0.09	0.01	0.00	0.00	0.84	0.01
	2.05	0.93	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.90	0.01
	2.03	0.94	0.01	0.07	0.01	0.00	0.00	0.85	0.01
	1.99	0.97	0.01	0.10	0.01	0.00	0.00	0.88	0.01
	2.00	0.95	0.00	0.10	0.01	0.00	0.00	0.89	0.02
	2.02	0.93	0.00	0.09	0.01	0.00	0.00	0.89	0.01
	2.07	0.92	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.06	0.92	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.87	0.01
	2.01	0.94	0.01	0.08	0.02	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.03	0.93	0.00	0.06	0.02	0.00	0.00	0.92	0.00
	2.03	0.93	0.00	0.08	0.01	0.00	0.01	0.87	0.01
	2.01	0.94	0.01	0.09	0.01	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.05	0.94	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.85	0.00
	2.03	0.94	0.00	0.07	0.01	0.00	0.00	0.88	0.01
	2.02	0.95	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.89	0.01
W009b - monocristallines	1.91	1.07	0.01	0.11	0.02	0.00	0.00	0.81	0.00
	2.01	0.94	0.01	0.08	0.01	0.01	0.00	0.90	0.01
	1.92	1.08	0.02	0.07	0.00	0.00	0.01	0.86	0.01
	2.00	0.94	0.01	0.10	0.01	0.00	0.00	0.89	0.01
	1.99	0.97	0.01	0.08	0.01	0.00	0.00	0.92	0.01
	1.85	1.10	0.05	0.19	0.01	0.01	0.01	0.75	0.00
	1.98	0.94	0.00	0.15	0.03	0.00	0.01	0.80	0.01
	2.01	0.94	0.00	0.09	0.01	0.00	0.01	0.89	0.01
	2.01	0.94	0.01	0.11	0.00	0.00	0.01	0.87	0.01
	2.01	0.94	0.01	0.12	0.01	0.00	0.01	0.85	0.01
X029b2 - monocristallines	2.03	0.97	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.91	0.01
	2.03	0.97	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.03	0.97	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.91	0.01
	1.99	0.97	0.00	0.04	0.03	0.01	0.00	0.90	0.01
	2.04	0.97	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.02	0.96	0.01	0.02	0.03	0.00	0.00	0.88	0.01
	2.01	0.96	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.93	0.01
	2.04	0.96	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.04	0.97	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.86	0.00
	2.01	1.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.04	0.96	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.11	0.90	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.84	0.00
	2.04	0.96	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.05	0.94	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.02	0.98	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.91	0.00
X031 - monocristallines	2.01	0.93	0.01	0.12	0.01	0.00	0.00	0.83	0.01
	2.03	0.96	0.00	0.06	0.01	0.00	0.00	0.82	0.01
	2.04	0.94	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.89	0.01
	2.07	0.90	0.00	0.05	0.01	0.01	0.00	0.85	0.00
	2.04	0.93	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.83	0.01
	2.04	0.94	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.85	0.01
	2.05	0.94	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.05	0.93	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.88	0.01
	2.05	0.94	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.88	0.01
	1.98	1.04	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00	0.82	0.01

	Si	Al	Mg	Fe2+	Ti	Mn	Ca	Na	K
W009a - sphériques	2.07	0.92	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.06	0.91	0.01	0.06	0.01	0.00	0.00	0.87	0.01
	2.03	0.94	0.01	0.08	0.01	0.00	0.00	0.85	0.01
	2.07	0.93	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.86	0.00
	2.02	0.94	0.02	0.08	0.01	0.00	0.00	0.85	0.01
	2.04	0.93	0.01	0.06	0.01	0.00	0.00	0.87	0.01
	2.04	0.93	0.01	0.07	0.01	0.00	0.00	0.86	0.01
	2.01	0.94	0.01	0.09	0.01	0.00	0.01	0.85	0.01
	2.04	0.93	0.01	0.07	0.02	0.00	0.00	0.85	0.01
	2.05	0.93	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.82	0.01
	2.04	0.96	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.90	0.00
	2.01	0.95	0.00	0.08	0.00	0.01	0.00	0.88	0.01
	2.05	0.95	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.90	0.00
	2.01	0.96	0.01	0.10	0.01	0.00	0.00	0.82	0.01
	2.04	0.94	0.01	0.06	0.01	0.00	0.00	0.86	0.00
W009b sphériques	2.07	0.91	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.88	0.01
	2.05	0.93	0.01	0.05	0.01	0.00	0.00	0.86	0.00
	2.04	0.93	0.01	0.07	0.01	0.00	0.00	0.85	0.01
	2.08	0.92	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.85	0.00
	2.02	0.94	0.01	0.10	0.01	0.01	0.00	0.86	0.01
	1.98	0.99	0.02	0.11	0.00	0.00	0.00	0.84	0.01
	2.00	0.94	0.01	0.12	0.01	0.00	0.00	0.88	0.01
	2.05	0.96	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.90	0.00
	2.01	0.95	0.00	0.10	0.00	0.00	0.01	0.88	0.01
	2.01	0.93	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.88	0.01
X029b2 - sphériques	2.04	0.96	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.03	0.97	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.91	0.00
	2.05	0.95	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.05	0.94	0.01	0.03	0.01	0.01	0.00	0.86	0.00
	2.04	0.95	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.90	0.00
	2.03	0.96	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.94	0.00
	2.05	0.95	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.90	0.00
	2.04	0.95	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.06	0.94	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.05	0.94	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.91	0.00
	2.02	0.97	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.03	0.95	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.87	0.01
	2.01	0.95	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00	0.92	0.01
	2.03	0.95	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	0.88	0.01
	2.05	0.95	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.91	0.00
X031 - Sphériques	2.07	0.93	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.89	0.01
	2.03	0.95	0.01	0.05	0.01	0.01	0.00	0.84	0.01
	2.05	0.94	0.01	0.05	0.01	0.01	0.00	0.84	0.00
	2.05	0.94	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.88	0.01
	2.06	0.93	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.90	0.00
	2.06	0.94	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.03	0.94	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.89	0.01
	2.03	0.94	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.89	0.01
	2.05	0.94	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.05	0.94	0.01	0.05	0.01	0.00	0.00	0.86	0.00

Analcimolite de l'Abinky : faciès rouge

	Si	Al	Mg	Fe2+	Ti	Mn	Ca	Na	K
W012 - monocristallines	2.05	0.94	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.91	0.00
	2.00	0.95	0.00	0.07	0.02	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.06	0.92	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.92	0.00
	1.95	1.04	0.01	0.07	0.02	0.00	0.01	0.81	0.00
	2.05	0.93	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.00	1.01	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.81	0.00
	2.03	0.97	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.85	0.00
	2.10	0.89	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.06	0.93	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.90	0.00
	2.06	0.92	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
X034a - monocristallines	2.04	0.96	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.03	0.96	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.92	0.00
	2.05	0.94	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.92	0.00
	2.03	0.95	0.00	0.03	0.01	0.00	0.01	0.93	0.00
	2.03	0.97	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.91	0.00
	1.94	1.11	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.83	0.00
	2.05	0.96	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.02	0.98	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.03	0.95	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.92	0.00
	2.03	0.96	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.92	0.01
X035 - monocristallines	2.04	0.95	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.92	0.00
	2.04	0.96	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.03	0.96	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.91	0.00
	2.04	0.95	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.90	0.00
	2.03	0.97	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.93	0.00
	2.05	0.95	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.90	0.00
	2.05	0.96	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.89	0.00
	2.01	0.97	0.01	0.05	0.00	0.01	0.00	0.87	0.00
	2.03	0.97	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.90	0.00
	2.04	0.95	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.04	0.95	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.90	0.01
	1.91	0.94	0.01	0.22	0.04	0.00	0.00	0.91	0.00
	2.06	0.93	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.02	0.96	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.06	0.94	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.87	0.00

	Si	Al	Mg	Fe2+	Ti	Mn	Ca	Na	K
W012 - sphériques (cérébroïdales)	2.05	0.93	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.91	0.00
	2.06	0.94	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.06	0.94	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.06	0.94	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.06	0.94	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.06	0.94	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.91	0.00
	2.06	0.92	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.90	0.00
	2.06	0.94	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.04	0.98	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.85	0.00
	2.00	1.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.87	0.00
X034a - sphériques (cérébroïdales)	2.05	0.94	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.86	0.00
	2.04	0.95	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.89	0.00
	1.97	0.96	0.00	0.04	0.06	0.00	0.00	0.91	0.00
	2.02	0.97	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.05	0.94	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.86	0.00
	2.06	0.93	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.86	0.00
	2.05	0.95	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.92	0.00
	2.03	0.98	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.06	0.93	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.91	0.00
	2.06	0.94	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
X035 - sphériques (cérébroïdales)	2.08	0.92	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.86	0.00
	2.06	0.94	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.87	0.00
	2.04	0.98	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.86	0.00
	2.04	0.95	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.90	0.00
	1.90	0.97	0.01	0.17	0.06	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.04	0.96	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.04	0.95	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.07	0.94	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.07	0.93	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.03	0.96	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.05	0.94	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.04	0.95	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.89	0.00
	2.05	0.95	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.04	0.95	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.89	0.00
	2.08	0.93	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.85	0.00

Niveau analcimolitiques du Tchirézrine II

	Si	Al	Mg	Fe2+	Ti	Mn	Ca	Na	K
9426-20 - monocristallines	2.10	0.90	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.80	0.03
	2.07	0.89	0.03	0.09	0.01	0.00	0.00	0.76	0.03
	2.06	0.86	0.04	0.14	0.01	0.00	0.00	0.74	0.02
	2.10	0.91	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.82	0.02
	2.01	0.94	0.07	0.11	0.01	0.00	0.01	0.64	0.07
	2.07	0.89	0.02	0.08	0.01	0.00	0.00	0.74	0.04
	2.08	0.93	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.83	0.01
	2.08	0.92	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.86	0.01
	2.08	0.92	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.81	0.01
9424-35 - monocristallines	2.13	0.88	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.78	0.01
	2.12	0.90	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.81	0.01
	2.10	0.89	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.80	0.01
	2.10	0.90	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.81	0.01
	2.10	0.88	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.79	0.01
	2.14	0.86	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.79	0.01
	2.10	0.90	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.83	0.01
	2.07	0.94	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.14	0.87	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.78	0.01

	Si	Al	Mg	Fe2+	Ti	Mn	Ca	Na	K
9426-20 - sphériques	2.08	0.92	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.83	0.01
	2.09	0.91	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.82	0.01
	2.09	0.90	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.76	0.02
	2.12	0.87	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.82	0.01
	2.08	0.91	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.83	0.01
	2.10	0.91	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.83	0.02
	2.08	0.92	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.86	0.01
	2.08	0.91	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	0.77	0.02
	2.07	0.93	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.83	0.01
	2.08	0.92	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.85	0.01
	2.08	0.92	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.85	0.01
	2.11	0.89	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.82	0.01
	2.10	0.90	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.83	0.01
	2.09	0.92	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.86	0.01
	2.08	0.92	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.86	0.01
9424-35 - sphériques	2.06	0.94	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.87	0.01
	2.06	0.95	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.07	0.92	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.83	0.01
	2.09	0.91	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.85	0.01
	2.07	0.93	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.85	0.01
	2.07	0.94	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.85	0.01
	2.07	0.93	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.86	0.01
	2.11	0.89	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.81	0.01
	2.06	0.95	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.88	0.00
	2.07	0.93	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.86	0.01
	2.10	0.89	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.80	0.02
	2.12	0.87	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.84	0.01
	2.07	0.92	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.87	0.01
	2.07	0.94	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.86	0.00
	2.06	0.93	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.84	0.01
	2.08	0.92	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.84	0.02
	2.06	0.94	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.87	0.01
	2.09	0.91	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.87	0.00
	2.06	0.94	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.87	0.00

Annexe 9 : Tableau des formules chimiques des chlorites obtenues par MEB-EDS, calculées sur une base de 14 oxygènes.

	Si	Al	Mg	Fe2+	Ti	Mn	Ca	Na	K	Xfe	Ch int	oct
9424-35	3.09	2.46	1.02	3.02	0.02	0.02	0.03	0	0.02	0.75	0.09	5.62
	3.21	2.42	0.94	2.89	0.01	0.02	0.04	0	0.08	0.75	0.16	5.49
	3.28	2.46	1.34	2.13	0.08	0.03	0.04	0	0.1	0.61	0.18	5.32
	3.2	2.35	1.13	2.66	0.11	0.02	0.03	0	0.04	0.7	0.1	5.47
	3.13	2.52	1.19	2.58	0.03	0.02	0.04	0	0.12	0.68	0.21	5.47
	3.01	2.52	1.26	2.74	0.05	0.02	0.04	0	0.05	0.68	0.14	5.61
	3.71	2.39	0.95	1.72	0.05	0.01	0.05	0	0.32	0.64	0.43	4.83
	3.17	2.47	1.18	2.61	0.03	0.02	0.04	0	0.08	0.69	0.16	5.48
	3.02	2.5	1.23	2.74	0.07	0.04	0.03	0	0.06	0.69	0.12	5.6
	3.1	2.49	1.18	2.72	0.06	0.02	0.02	0	0.01	0.7	0.06	5.57
	3.3	2.49	1.1	2.43	0.02	0.02	0.02	0	0.11	0.69	0.15	5.36
	3.19	2.51	1.18	2.44	0.08	0.02	0.02	0	0.07	0.67	0.12	5.42
	3.12	2.5	1.07	2.78	0.03	0.01	0.02	0	0.09	0.72	0.13	5.53
	3.23	2.51	1.07	2.61	0.01	0.02	0.03	0	0.09	0.71	0.15	5.44
	3.17	2.45	1.03	2.7	0.07	0.03	0.03	0	0.09	0.72	0.15	5.45
	3.78	2.46	0.97	1.61	0.03	0.01	0.05	0	0.12	0.62	0.21	4.86
9424-40b	3.03	2.39	0.91	3.35	0.01	0.03	0.02	0	0.03	0.79	0.07	5.73
	2.94	2.42	0.94	3.4	0.03	0.03	0.03	0	0.05	0.78	0.11	5.77
	2.81	2.25	0.85	4.01	0.03	0.05	0.03	0	0.03	0.83	0.08	6
	2.91	2.35	0.9	3.65	0.01	0.04	0.04	0	0.01	0.8	0.08	5.86
	3.04	2.42	0.98	3.23	0	0.04	0.03	0	0.03	0.77	0.09	5.71
	2.99	2.38	0.94	3.45	0	0.02	0.02	0	0.01	0.79	0.05	5.79
	2.98	2.39	0.97	3.39	0.01	0.05	0.03	0	0.02	0.78	0.08	5.78
	3.24	2.29	0.87	3.05	0	0.02	0.03	0	0.24	0.78	0.3	5.46
	2.96	2.39	0.96	3.39	0.02	0.03	0.03	0	0.04	0.78	0.11	5.76
	3.14	2.39	0.87	3.09	0.02	0.03	0.03	0	0.13	0.78	0.19	5.55
	3.22	2.23	0.82	3.03	0.11	0.04	0.04	0	0.13	0.79	0.21	5.45
	2.97	2.38	0.92	3.46	0.02	0.03	0.03	0	0.02	0.79	0.08	5.78
	3.43	2.59	0.9	2.01	0.04	0.02	0.02	0	0.42	0.69	0.47	5
	3.1	2.39	0.91	3.1	0.03	0.02	0.04	0	0.17	0.77	0.25	5.55
	3.39	2.19	0.82	2.99	0.03	0.03	0.02	0	0.04	0.79	0.09	5.44
	2.93	2.38	0.84	3.63	0	0.04	0.03	0	0.04	0.81	0.11	5.82
	2.93	2.37	0.86	3.68	0	0.02	0.03	0	0.01	0.81	0.07	5.85
	1.98	1.62	0.69	2.04	2.41	0.03	0.03	0	0.02	0.75	0.08	4.76
	2.99	2.43	1.01	3.3	0.01	0.02	0.02	0	0.03	0.77	0.08	5.75
	3.04	2.42	0.97	3.2	0.03	0.03	0.03	0	0.02	0.77	0.08	5.68
9426-20	3.4	2.12	0.82	3.09	0	0.03	0.06	0	0.03	0.79	0.15	5.46
	3.51	2.4	1.02	2.2	0.01	0.04	0.04	0	0.15	0.68	0.23	5.17
	3.53	2.39	0.85	2.33	0.01	0.04	0.05	0	0.14	0.73	0.23	5.15
	3.38	2.25	0.85	2.88	0	0.05	0.04	0	0.08	0.77	0.16	5.41
	3.24	2.52	1.01	2.54	0.01	0.06	0.03	0	0.15	0.72	0.21	5.38
	3.14	2.34	0.81	3.28	0.02	0.05	0.03	0	0.03	0.8	0.09	5.63
	3.16	2.36	0.9	3.14	0	0.05	0.05	0	0.01	0.78	0.12	5.61
	3.13	2.71	1.5	2.01	0.02	0.05	0.03	0	0.11	0.57	0.16	5.42
	3.39	2.3	0.76	2.9	0	0.04	0.03	0	0.07	0.79	0.13	5.39
	3.27	2.81	1.11	1.99	0.01	0.01	0.07	0	0.12	0.64	0.27	5.19
	3.39	2.28	1.14	2.5	0	0.07	0.05	0	0.11	0.69	0.2	5.38
	3.28	2.7	1.36	1.87	0	0.04	0.04	0	0.12	0.58	0.21	5.26
	3.2	2.45	1.58	2.21	0	0.08	0.02	0	0.08	0.58	0.12	5.52
	3.19	2.19	1.42	2.64	0.05	0.11	0.04	0	0.04	0.65	0.12	5.6
	3.24	2.45	1.16	2.04	0.23	0.03	0.05	0	0.21	0.64	0.32	5.15
	6.37	0.42	0.25	0.34	0.01	0.02	0.01	0	0.03	0.58	0.05	3.39
	3.13	2.5	1.63	2.24	0.01	0.07	0.03	0	0.03	0.58	0.08	5.57
	3.36	2.36	0.88	2.75	0	0.04	0.05	0	0.07	0.76	0.16	5.38
	3.26	2.28	0.97	2.91	0.01	0.05	0.03	0	0.12	0.75	0.19	5.49
	3.46	2.33	0.97	2.45	0.01	0.04	0.06	0	0.11	0.72	0.23	5.25
	3.34	2.31	0.81	2.92	0.01	0.04	0.04	0	0.08	0.78	0.15	5.43
	3.18	2.37	0.88	3.07	0.01	0.04	0.03	0	0.08	0.78	0.15	5.55
	3.34	2.28	0.9	2.87	0	0.05	0.05	0	0.05	0.76	0.15	5.45
	3.42	2.27	0.91	2.69	0.01	0.04	0.06	0	0.04	0.75	0.17	5.35
	3.4	2.44	1.12	2.29	0	0.04	0.05	0	0.11	0.67	0.21	5.28
	3.17	2.59	1.05	2.58	0.01	0.04	0.03	0	0.11	0.71	0.17	5.44
	3.57	2.12	0.86	2.66	0.02	0.03	0.02	0	0.17	0.76	0.21	5.25
	3.38	2.35	0.92	2.53	0.06	0.05	0.06	0	0.1	0.73	0.23	5.28
w009a	2.82	2.39	0.89	3.7	0.04	0.01	0.09	0	0.01	0.81	0.19	5.85
	2.87	2.42	0.88	3.67	0	0.01	0.05	0	0.01	0.81	0.11	5.86
	2.79	2.36	0.87	3.89	0.03	0.01	0.05	0	0	0.82	0.1	5.95
	2.85	2.44	1.14	3.38	0.03	0.03	0.04	0	0	0.75	0.08	5.86
	2.93	2.36	0.96	3.46	0.01	0.02	0.1	0	0.04	0.78	0.23	5.76

	Si	Al	Mg	Fe2+	Ti	Mn	Ca	Na	K	Xfe	Ch int	oct
W009a	2.83	2.39	0.98	3.46	0.12	0	0.08	0	0	0.78	0.16	5.78
	2.82	2.61	1.33	2.8	0.13	0.02	0.06	0	0.01	0.68	0.13	5.69
	2.77	2.42	0.98	3.66	0.06	0.02	0.04	0	0	0.79	0.09	5.92
	2.87	2.41	0.93	3.62	0.01	0.02	0.04	0	0	0.79	0.07	5.87
	3.09	2.27	0.84	3.29	0.08	0.01	0.03	0	0.15	0.8	0.21	5.59
	2.74	2.28	0.95	3.41	0.3	0.03	0.11	0	0.01	0.78	0.22	5.71
	2.88	2.45	1.02	3.46	0.01	0.02	0.03	0	0	0.77	0.07	5.85
	2.85	2.44	0.93	3.59	0.04	0.01	0.03	0	0	0.79	0.06	5.86
	2.71	2.26	0.82	3.47	0.39	0.01	0.12	0	0.01	0.81	0.24	5.65
	2.84	2.39	0.84	3.79	0.02	0	0.05	0	0	0.82	0.1	5.89
	2.85	2.36	0.74	3.96	0	0.03	0.03	0	0	0.84	0.06	5.94
	2.76	2.34	0.97	3.31	0.3	0.02	0.08	0	0.01	0.77	0.17	5.69
	2.75	2.56	1.37	2.62	0.3	0.03	0.04	0	0	0.66	0.08	5.63
	2.79	2.39	0.99	3.47	0.13	0.02	0.08	0	0	0.78	0.16	5.8
	2.81	2.4	1.03	3.28	0.18	0.01	0.08	0	0.01	0.76	0.17	5.72
	2.84	2.52	1.18	3.19	0.05	0.02	0.05	0	0	0.73	0.1	5.8
	2.82	2.63	1.35	2.88	0.06	0.03	0.03	0	0	0.68	0.06	5.77
	2.87	2.59	1.31	2.89	0.06	0.02	0.03	0	0	0.69	0.06	5.74
W009b	2.85	2.46	1.02	3.48	0.03	0.01	0.03	0	0.02	0.77	0.08	5.85
	2.85	2.67	1.44	2.18	0.22	0.01	0.21	0	0.04	0.6	0.46	5.37
	2.9	2.73	1.44	2.6	0.02	0.02	0.03	0	0.01	0.64	0.07	5.69
	2.83	2.39	0.79	3.91	0.01	0	0.04	0	0	0.83	0.07	5.93
	2.85	2.46	0.91	3.65	0.01	0	0.02	0	0	0.8	0.05	5.88
	2.9	2.44	0.91	3.48	0.05	0.01	0.04	0	0.01	0.79	0.08	5.79
	2.81	2.4	0.86	3.59	0.14	0.01	0.06	0	0.01	0.81	0.12	5.8
	2.76	2.4	1.11	3.15	0.28	0.01	0.05	0	0.02	0.74	0.11	5.7
	2.83	2.37	0.83	3.81	0.05	0.01	0.03	0	0.01	0.82	0.07	5.9
	2.8	2.44	1.03	3.38	0.11	0.01	0.08	0	0.01	0.77	0.17	5.78
	2.91	2.81	1.63	2.26	0.03	0.01	0.02	0	0	0.58	0.04	5.64
	2.76	2.34	0.73	3.49	0.35	0.01	0.04	0	0.01	0.83	0.1	5.67
	2.8	2.34	0.74	3.58	0.25	0.01	0.03	0	0.02	0.83	0.09	5.73
	2.87	2.54	1.16	3.25	0	0.01	0.03	0	0	0.74	0.05	5.83
	2.84	2.42	0.98	3.53	0.05	0.02	0.04	0	0	0.78	0.08	5.85
	2.84	2.42	0.88	3.73	0.02	0.01	0.03	0	0	0.81	0.07	5.89
	2.76	2.38	0.92	3.56	0.17	0.01	0.06	0	0.02	0.8	0.13	5.81
W011b-1	2.82	2.68	1.76	2.33	0.11	0.01	0.03	0	0	0.57	0.06	5.7
	2.74	2.47	1.28	3.27	0.11	0.03	0.03	0	0	0.72	0.05	5.89
	2.86	2.55	1.58	2.75	0.03	0.04	0.02	0	0	0.64	0.05	5.81
	2.79	2.64	1.69	2.57	0.08	0.01	0.03	0	0	0.6	0.07	5.78
	2.81	2.59	1.62	2.77	0.03	0.02	0.02	0	0	0.63	0.05	5.84
	2.79	2.62	1.54	2.83	0.04	0.02	0.03	0	0	0.65	0.05	5.83
	2.79	2.66	1.72	2.49	0.1	0	0.02	0	0	0.59	0.04	5.76
	2.71	2.52	1.49	3.19	0.04	0	0.03	0	0	0.68	0.05	5.96
	2.74	2.35	1.34	3.38	0.1	0.04	0.03	0	0	0.72	0.07	5.95
	2.83	2.49	1.57	2.88	0.05	0.04	0.02	0	0	0.65	0.04	5.86
	2.67	2.3	0.99	3.63	0.27	0.02	0.04	0	0	0.79	0.09	5.87
	2.79	2.53	1.11	3.34	0.06	0.02	0.03	0	0	0.75	0.06	5.85
	2.53	2.04	0.94	4.61	0.1	0.07	0.05	0	0	0.83	0.1	6.29
	2.62	2.56	1.58	2.48	0.36	0.01	0.13	0	0.01	0.61	0.28	5.6
	2.59	2.31	1.31	3.65	0.18	0.03	0.02	0	0.01	0.74	0.04	6.06
	2.74	2.48	1.52	3.08	0.08	0.01	0.02	0	0	0.67	0.03	5.92
	2.93	2.44	1.5	2.84	0.03	0.04	0.03	0	0	0.65	0.07	5.78
	2.86	2.38	1.36	3.21	0.03	0.05	0.03	0	0.01	0.7	0.07	5.89
	2.71	2.34	1.32	3.58	0.04	0.04	0.03	0	0	0.73	0.07	6.04
x031a	2.98	2.48	0.77	3.49	0.01	0.02	0.04	0	0.01	0.82	0.08	5.73
	2.7	2.14	0.56	4.47	0.14	0.01	0.05	0	0.03	0.89	0.12	6.03
	2.9	2.34	0.58	4.03	0.01	0.04	0.03	0	0	0.87	0.06	5.89
	2.86	2.45	1	2.93	0.28	0.04	0.07	0	0.01	0.75	0.14	5.56
	3	2.46	0.63	3.39	0.13	0.01	0.03	0	0.01	0.84	0.06	5.61
	2.97	2.41	0.67	3.31	0.19	0.02	0.04	0	0.03	0.83	0.11	5.58
	2.92	2.49	0.79	3.5	0.03	0.01	0.06	0	0.01	0.82	0.14	5.74
	3.02	2.52	0.88	3.01	0.08	0.02	0.1	0	0.05	0.77	0.24	5.52
	2.46	2.15	0.96	4.33	0.2	0.05	0.06	0	0.11	0.82	0.23	6.15
	2.98	2.54	1	2.91	0.12	0.02	0.05	0	0.02	0.74	0.12	5.56
9422-50	3.15	2.25	0.67	3.62	0	0.01	0.02	0	0.01	0.84	0.04	5.7
	3.03	2.54	0.97	3.02	0.05	0.02	0.02	0	0.02	0.76	0.07	5.62
	3.05	2.44	1.04	2.86	0.12	0.02	0.03	0	0.11	0.73	0.18	5.53
	3.09	2.6	1.09	2.49	0.12	0.03	0.03	0	0.08	0.7	0.13	5.42
	2.99	2.48	0.98	2.22	0.5	0.02	0.02	0	0.09	0.69	0.13	5.2

	2.78	2.44	1.04	3.61	0.01	0.02	0.07	0	0.01	0.78	0.15	5.91
	2.78	2.31	0.81	3.96	0.08	0.02	0.03	0	0	0.83	0.07	5.96
	2.84	2.4	0.88	3.72	0.02	0	0.07	0	0	0.81	0.15	5.86
	2.85	2.39	0.86	3.78	0.01	0.02	0.03	0	0	0.81	0.06	5.91
	2.84	2.36	0.98	3.55	0.08	0.01	0.07	0	0	0.78	0.14	5.83
	2.79	2.41	1.07	3.33	0.12	0.01	0.14	0	0.02	0.76	0.3	5.73
	2.92	2.36	0.93	3.52	0.07	0.01	0.05	0	0	0.79	0.09	5.79
	3.2	2.38	0.93	2.85	0.05	0.01	0.11	0	0.06	0.75	0.28	5.41
	2.79	2.22	0.94	4.06	0.01	0.02	0.04	0	0	0.81	0.08	6.05
	2.85	2.38	0.89	3.68	0.04	0.01	0.07	0	0.02	0.8	0.15	5.84
	2.95	2.4	0.92	3.43	0.03	0.02	0.04	0	0.05	0.79	0.14	5.75
	2.88	2.39	0.93	3.61	0.03	0	0.05	0	0	0.8	0.11	5.84
	2.92	2.41	0.84	3.63	0	0.01	0.06	0	0.01	0.81	0.13	5.81
	3.31	2.4	0.82	2.71	0.08	0	0.06	0	0.09	0.77	0.2	5.32
	2.97	2.32	0.86	3.47	0.08	0.02	0.06	0	0	0.8	0.12	5.72
	2.92	2.38	0.88	3.62	0.02	0.02	0.03	0	0.01	0.8	0.08	5.83
w009b	2.58	2.36	0.94	3.87	0.18	0.01	0.11	0	0.04	0.8	0.25	5.94
	2.53	2.43	1.1	4.04	0.02	0.03	0.09	0	0.03	0.79	0.21	6.14
	2.85	2.4	1.08	3.54	0.02	0.01	0.05	0	0.01	0.77	0.11	5.88
	3.12	2.31	1.04	2.95	0.1	0.01	0.08	0	0.01	0.74	0.17	5.54
	3.64	2.35	1.19	1.82	0.07	0.01	0.03	0	0.03	0.6	0.09	5.07
	3.2	2.43	1.21	2.56	0.05	0.01	0.03	0	0.03	0.68	0.1	5.48
	3.16	2.4	1.02	2.9	0.03	0.01	0.05	0	0.05	0.74	0.16	5.52
	3.53	2.36	0.97	2.36	0.02	0.01	0.02	0	0.02	0.71	0.06	5.24
	3.45	2.35	0.86	2.64	0.02	0	0.03	0	0.01	0.76	0.07	5.32
	3.01	2.46	1.16	3.01	0.02	0.03	0.04	0	0.02	0.72	0.1	5.69
W0011b1	2.87	2.4	1.15	3.22	0.09	0.05	0.05	0	0.01	0.74	0.12	5.78
	2.86	2.46	1.33	3.07	0.04	0.05	0.05	0	0.03	0.7	0.13	5.81
	2.92	2.43	0.99	3.44	0.01	0.04	0.03	0	0.01	0.78	0.06	5.83
	2.78	2.42	1.07	3.61	0.02	0.04	0.03	0	0.02	0.77	0.08	5.95
	2.8	2.42	0.73	3.89	0.05	0.02	0.02	0	0	0.84	0.05	5.91
	2.83	2.56	1.14	3.24	0.04	0.01	0.03	0	0.01	0.74	0.07	5.82
	2.88	2.52	1.01	3.34	0.02	0.03	0.02	0	0.01	0.77	0.05	5.81
	2.93	2.48	1.28	3.01	0.02	0.06	0.04	0	0.01	0.7	0.08	5.77
	2.95	2.5	1.36	2.88	0.01	0.05	0.04	0	0.01	0.68	0.08	5.75
	2.8	2.48	1.03	3.54	0.03	0.01	0.03	0	0	0.77	0.07	5.9
	3.35	2.47	0.94	2.53	0.03	0.02	0.04	0	0.03	0.73	0.11	5.34
	2.86	2.59	0.9	3.3	0.08	0.01	0.03	0	0	0.79	0.06	5.74
	2.84	2.48	1.18	3.24	0.05	0.04	0.03	0	0.01	0.73	0.07	5.83
	2.96	2.16	0.75	3.88	0.05	0.03	0.07	0	0.02	0.84	0.16	5.83
	2.84	2.3	0.93	3.77	0.04	0.04	0.04	0	0.01	0.8	0.09	5.93
	2.85	2.57	1.14	3.19	0.02	0.04	0.02	0	0	0.74	0.05	5.82
W0011a	2.77	2.59	1.13	3.23	0.08	0.02	0.04	0	0.02	0.74	0.09	5.81
	2.93	2.51	1.11	3.17	0.01	0.03	0.03	0	0.01	0.74	0.07	5.76
	2.83	2.58	1.4	2.71	0.15	0.03	0.04	0	0.01	0.66	0.08	5.69
	3.01	2.09	0.58	3.97	0.1	0.04	0.05	0	0.01	0.87	0.12	5.79
	2.39	2.64	1.51	3.37	0.15	0.03	0.03	0	0.01	0.69	0.07	6.1
	2.69	2.34	1.09	3.67	0.11	0.05	0.04	0	0.07	0.77	0.16	5.95
	2.79	2.33	1.24	2.8	0.03	0.05	0.77	0	0.02	0.69	1.55	5.24
	2.72	2.32	1.05	3.78	0.08	0.03	0.05	0	0.02	0.78	0.13	5.98
	2.75	2.3	0.6	4.37	0.02	0.01	0.03	0	0	0.88	0.07	6.05
	3.03	2.61	1.23	2.6	0.05	0.03	0.04	0	0.07	0.68	0.15	5.55
	2.78	2.49	1.13	3.11	0.19	0.03	0.03	0	0.02	0.73	0.09	5.73
	3.08	2.64	1.53	2.16	0.05	0.02	0.03	0	0.07	0.58	0.13	5.48
	3.3	2.57	1.27	1.86	0.11	0.02	0.03	0	0.26	0.59	0.32	5.14
	2.72	2.54	1.34	3.21	0.04	0.05	0.05	0	0.01	0.71	0.1	5.91
	2.84	2.48	1.34	3.05	0.05	0.03	0.06	0	0.04	0.69	0.17	5.79
	2.86	2.55	1.16	3.11	0.06	0.04	0.03	0	0.01	0.73	0.06	5.78
	2.76	2.3	1.09	3.61	0.1	0.04	0.05	0	0.06	0.77	0.16	5.91
	2.76	2.5	1.16	3.2	0.15	0.03	0.03	0	0.03	0.73	0.1	5.8
x031	2.79	2.4	1.15	3.33	0.09	0.04	0.11	0	0.05	0.74	0.27	5.79
	2.97	2.41	1.13	3.2	0.01	0.03	0.04	0	0.02	0.74	0.1	5.76
	2.98	2.56	1.03	2.95	0.09	0.01	0.03	0	0.01	0.74	0.06	5.62
	3.18	2.24	1.08	2.84	0.05	0.03	0.14	0	0.18	0.72	0.45	5.42
	3.15	2.36	0.92	3.11	0.02	0.03	0.04	0	0.01	0.77	0.09	5.6
	3.77	2.3	0.64	2.11	0.09	0.02	0.04	0	0.03	0.77	0.11	4.93
	2.81	2.15	0.46	4.66	0	0.01	0.03	0	0	0.91	0.06	6.09
	2.73	2.51	1.07	3.52	0.04	0.02	0.08	0	0.01	0.77	0.16	5.89
	2.89	2.14	0.62	4.27	0.02	0.03	0.05	0	0.01	0.87	0.11	5.96
	2.85	2.34	1.11	3.47	0.05	0.03	0.07	0	0.02	0.76	0.16	5.85
	3.19	2.33	0.7	3.21	0.07	0.03	0.04	0	0.02	0.82	0.1	5.53
	3.03	2.56	1.03	2.79	0.13	0.02	0.01	0	0.01	0.73	0.03	5.55
	2.98	2.46	0.93	3.19	0.08	0.01	0.02	0	0.07	0.77	0.12	5.65
	2.93	2.3	0.81	3.25	0.27	0.02	0.03	0	0.06	0.8	0.13	5.58
	2.57	2.1	0.91	2.62	1.06	0.01	0.02	0	0.05	0.74	0.09	5.28
	2.9	2.41	0.95	3.08	0.26	0	0.02	0	0.03	0.76	0.06	5.6
	2.85	2.21	0.81	3.46	0.33	0.02	0.02	0	0.04	0.81	0.08	5.68
	3.02	2.48	1.07	3.06	0.02	0.01	0.03	0	0.04	0.74	0.1	5.67
	2.96	2.4	0.95	3.19	0.12	0.02	0.03	0	0.06	0.77	0.12	5.65
	2.99	2.49	1.05	2.61	0.26	0.02	0.03	0	0.1	0.71	0.16	5.42
9426-20	3.19	2.27	0.82	2.91	0.2	0.01	0.02	0	0.11	0.78	0.15	5.4
	3.15	2.31	0.88	2.92	0.15	0.03	0.05	0	0.13	0.77	0.23	5.44
	3.06	2.2	0.8	3.53	0.06	0.04	0.05	0	0.09	0.81	0.18	5.69
	3.1	2.36	0.86	3.24	0.02	0.01	0.05	0	0.1	0.79	0.2	5.6
	3.08	2.53	1.16	2.73	0.02	0.06	0.03	0	0.07	0.7	0.13	5.57
	3.21	2.42	1.19	2.33	0.12	0.07	0.03	0	0.19	0.66	0.26	5.34
	3.19	2.72	1.35	1.95	0.07	0.03	0.03	0	0.08	0.59	0.14	5.31
	3.02	2.25	0.87	3.6	0.01	0.04	0.04	0	0.02	0.81	0.1	5.79
	3.07	2.41	1	2.88	0.13	0.05	0.02	0	0.08	0.74	0.13	5.53
	3.44	2.09	0.74	3.1	0.01	0.03	0.04	0	0.09	0.81	0.18	5.42
	3.37	2.04	0.73	3.34	0.01	0.03	0.07	0	0.04	0.82	0.17	5.52

Annexe 10 : Analyses chimique de roche totales.

	Ba	Ce	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Hf	Ho	La	Lu	Nb	Nd	Pr	Rb	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Tm	U	V	W	Y
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
W009_X1	212	149.5	89	8.79	7.35	4	1.94	39.1	8.47	8.86	1.5	78.2	0.58	43.8	57.6	15.85	14.9	10.7	4.9	74.4	2.3	1.18	19.8	0.58	22.9	317	4.2	37.5
W009_X2	1295	125	94	10	9.92	5.99	1.6	40.8	9.41	8.36	2.24	63.5	0.68	46.8	50.4	13.45	12	9.6	5.6	61.9	2.6	1.56	17.05	0.77	17.05	361	5.1	61.2
W011_X1	142.5	67.8	104	10.45	2.92	1.8	0.66	23.3	2.55	6.38	0.56	38.4	0.29	27.4	22.9	6.92	5	3.82	2.8	50.8	1.6	0.4	13.15	0.28	5.13	290	3.1	15.4
W011_X2	128.5	81.7	152	8.2	2.76	1.73	0.64	34.5	2.45	7.9	0.56	49.2	0.31	29	24.1	7.33	3	3.75	3.8	72.4	1.5	0.45	11.15	0.28	4.06	287	5.5	15.6
W011_X3	185.5	100.5	75	10.05	3.65	1.9	0.88	29.1	3.98	6.97	0.68	51.1	0.29	31.5	35.9	10.35	4.9	6.36	3.7	90.9	1.8	0.59	20.8	0.29	3.82	142	4.7	17.6
W012_X1	163	82.4	130	9.59	3.08	1.82	0.75	35.5	3.15	8.42	0.66	46	0.33	32.7	31.6	8.86	3.5	5.41	3.2	53.7	1.8	0.48	15.05	0.28	5.19	242	4	15.5
X029_X1	278	270	84	11.9	5.81	2.89	2.22	40.4	8.66	7.05	1.06	141	0.45	40.8	100.5	28.1	12	16.4	4.1	140.5	2.2	1.2	29.9	0.44	14.25	258	4.8	28
X031_X1	156.5	71.6	135	10.1	2.99	1.68	0.77	34.1	2.69	5.97	0.59	41.3	0.29	27.8	23.8	6.9	2.9	3.57	5.1	66.4	1.4	0.43	10.5	0.3	3.46	597	8	16.7
X031_X2	216	145.5	62	13.05	4.56	2.04	1.71	32.2	6.11	6.85	0.85	72.9	0.33	28.2	56.9	16	5	10	3.2	81	1.7	0.83	14.35	0.31	3.88	157	10.8	21.3
X032_X1	115	36.2	64	10.9	3.11	1.9	0.35	30.5	2.46	6.8	0.7	21.5	0.37	31.5	13.2	3.55	6.3	2.37	5.3	40.8	1.6	0.43	10.85	0.3	2.98	243	2.5	18.6
X032_X2	164	39.9	43	10.6	3.09	2.02	0.41	25.2	2.31	7.22	0.65	23.2	0.32	30.9	14.4	3.97	9.1	3.08	2.9	35.2	2	0.43	9.86	0.31	2.79	137	3.3	19
X033_X1	181.5	110	48	11.35	3.84	2.24	1.11	25.4	4.55	6.74	0.74	59.8	0.36	32.2	43.8	11.8	12.2	7.22	3.4	60	2.1	0.63	14.6	0.34	2.67	136	3.2	20
X033_X2	217	158.5	226	16.85	6.95	4.11	1.78	63.3	7.77	12.7	1.33	86.7	0.56	55.1	63.5	16.9	10.4	11.1	11.8	102.5	3.3	1.18	18.75	0.62	9.38	747	11.6	37.2
X035	324	271	57	13.15	5.55	2.21	2.88	24.5	10.7	6.71	0.83	129	0.3	28.6	115.5	30.5	4.6	19.9	3.9	190	1.8	1.12	17.6	0.32	3.69	126	4.2	21.5
Y003_X1	413	56.3	19	0.45	1.58	0.68	0.37	3	2.04	2.21	0.25	16.8	0.1	2.82	16	4.35	20.9	3.47	1.8	41.9	0.2	0.25	5.43	0.12	14.15	64	4.3	6.5
Y003_X2	3120	170	49	11.8	9.8	5.97	1.3	45.1	8.22	8.58	1.89	53.4	0.94	62.1	57.3	14.55	35	11.25	9.9	68.2	3.6	1.56	18.45	1	249	834	5.2	40.3
Y001_X1	701	125	46	2.65	11.1	6.45	1.22	16.4	8.81	55.8	2.09	49.6	0.99	45.5	45.2	11.55	69.9	10.5	4.8	104	2.9	1.74	19.45	0.91	488	309	4.2	51.1
Agfo-l1	294	82.2	63	3.66	2.9	1.97	0.55	15.8	2.64	11.25	0.61	57.5	0.32	16.35	17	6.78	7.4	2.45	2.9	84.6	1.1	0.41	8.82	0.32	1.76	85	2.9	17.1
Agfo-l2	323	95.3	67	3.87	3.46	2.27	0.66	16.8	3.23	15.35	0.77	67.1	0.42	19.3	19.2	7.38	8.4	3.1	4.7	93.3	1.3	0.59	10.05	0.38	2.08	89	4.2	20.2
Agfo1	401	91.6	69	4.42	2.91	1.89	0.64	21.7	3.13	8.08	0.65	71.7	0.32	19.5	17.9	6.69	11	3.34	3.8	88	1.4	0.47	10.45	0.31	1.47	53	4.9	16.9
Agfo2	333	116	99	4.11	4.89	2.82	1.26	25.3	5.21	6.47	0.97	67.6	0.42	25.8	43.3	13	12.6	6.25	6.2	81.5	1.6	0.8	14.4	0.44	1.72	122	5.8	25.7
AGg1	130.5	48.8	46	1.56	2.82	1.4	1.2	10.9	4.64	8.34	0.54	14.7	0.2	12	39	8.68	2.3	7.38	2.1	45.1	0.9	0.61	5.61	0.22	0.94	63	2.7	13.8
AGg2	166.5	24.3	30	1.81	2.32	1.47	0.53	12.5	2.32	8.08	0.45	8.6	0.2	12.6	16.2	3.65	1.4	3.71	1.9	44.6	0.9	0.4	3.71	0.23	0.91	35	3.4	13.4
AGgo1	272	24.5	62	1.78	3.15	2.07	0.64	12.2	2.79	12.35	0.66	10.2	0.3	18.6	15	3.46	2.2	3.3	3.1	69.5	1.2	0.47	4.97	0.3	1.36	73	8.6	18.4
AGgo2	353	19.4	83	3.3	4.27	2.7	0.54	15.5	3.13	9.15	0.89	7.4	0.42	24.5	9.7	2.3	2.1	2.09	5.2	74.8	1.6	0.61	5.83	0.4	1.82	129	7	25.9
A1	385	218	90	4.27	7.28	4.08	2.14	25.3	8.18	7.2	1.48	102	0.49	26.8	110	27.5	6.6	14.15	4	93.6	1.5	1.21	16.75	0.52	1.68	72	2	42.9
A2	474	306	103	4.8	8.17	4.26	2.54	29.7	9.86	7.26	1.65	111	0.63	29	122.5	32.6	10.2	16.2	4.5	98.7	1.8	1.29	22.6	0.69	1.78	167	3	48.2
9422-45	382	2130	140	5.81	11.05	4.02	4.96	48.4	25.2	15	1.68	173	0.58	55.9	199.5	46.9	79	33.4	6	128	3.9	2.83	84.7	0.55	320	1855	3	42.9
9422-50	2520	39.2	130	10.85	4.21	2.77	0.73	34.4	3.87	5.3	0.9	13.4	0.38	36.6	16.6	3.74	12.9	3.77	4	45	1.6	0.61	10.45	0.39	5.41	334	2	23.8
9424-35	296	80.3	40	3.17	3.06	1.87	0.8	13.1	3.89	11.7	0.67	34.8	0.29	15.4	31.6	8.1	24.7	5.43	2	48	0.9	0.5	8.07	0.23	16.55	139	1	16.2
9424-39	191.5	91.9	30	2.64	8.78	4.93	1.38	16.4	8.45	7.7	1.82	36.9	0.61	23.1	39.8	9.12	20	8.31	1	89.4	1.3	1.33	11.15	0.67	117.5	166	1	48.3
9424-40	724	155	50	4.21	9.47	5.71	1.86	31.3	10.45	23.7	1.98	64.4	0.8	48.1	64.1	15.55	73.8	11.9	3	103	2.9	1.58	23.1	0.78	150	223	2	47.5
9424-41	691	56.9	10	0.84	2.84	1.73	0.64	16.7	3.07	10.8	0.6	23.2	0.25	12	21.9	5.45	72.9	3.83	7	129.5	0.8	0.45	7.98	0.27	59.4	103	1	15.5
9426-20	572	214	120	6.27	4.5	2.82	1.3	27.2	5.87	19.6	0.94	56.8	0.5	39.9	49.2	12.3	76.4	7.86	2	94.2	2.5	0.79	23.2	0.44	>1000	401	2	23.6
9426-48	452	162	50	9.52	8.78	4.96	1.64	29.5	9.91	14.8	1.8	75	0.65	55	70.4	17.35	106.5	13.1	5	77	3.2	1.46	16.95	0.71	7.47	363	2	44.7
9426-49	329	187	70	11.4	8.88	4.64	2.01	33.9	11.7	10.6	1.72	85	0.58	55.6	82	20.3	119.5	14.75	6	68.8	3.5	1.54	17.05	0.63	5.42	380	3	41.6
9427-51	360	137.5	90	8.73	3.58	2.03	1.3	37.5	4.79	8.4	0.68	64.3	0.34	33.1	54.1	14	8.7	8.31	4	113	1.5	0.64	12.6	0.33	394	301	3	17.8
9427-52	309	305	100	8.28	39.4	21.2	5.87	48.3	35.3	10.4	8.43	133.5	1.81	34.4	173.5	36.3	5.8	37.4	5	79.9	1.7	5.77	26.4	2.6	9.23	296	3	234
9427-53	775	1075	80	7.77	21.1	10.75	7.39	42.4	30.4	11.5	3.94	491	1.32	38.3	347	91.2	4.9	55.8	5	542	2.3	3.96	39.3	1.52	419	278	3	83.8

	Yb	Zr	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	Cr2O3	TiO2	MnO	P2O5	SrO	BaO	LOI	Ag	As	Cd	Co	Cu	Li	Mo	Ni	Pb	Sc	Tl	Zn	C org	S
	ppm	ppm	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%
W009_X1	3.72	266	48.7	21.7	9.46	0.1	1.64	10.1	0.14	0.012	1	0.06	0.08	<0.01	0.02	8.79	<0.5	30	0.8	16	108	50	2	30	18	7	<10	101	0.04	0.01
W009_X2	4.83	300	45.7	19.9	9.46	0.1	1.74	8.94	0.12	0.012	1.04	0.06	0.09	<0.01	0.14	8.99	<0.5	22	1	17	86	50	1	37	17	11	<10	119	0.01	0.01
W011_X1	1.72	226	48.1	19.45	4.98	0.07	1.19	9.9	0.06	0.013	0.9	0.06	0.15	<0.01	0.02	8.7	<0.5	7	0.7	8	22	40	1	27	8	6	<10	69	<0.01	0.01
W011_X2	1.78	246	44.9	21	10.15	0.08	2.94	8.91	0.02	0.019	1.08	0.11	0.12	<0.01	0.01	9.12	<0.5	5	0.8	18	725	60	<1	59	11	8	<10	165	0.03	0.01
W011_X3	1.93	260	51.8	20.5	6.65	0.13	1.11	10.65	0.04	0.009	1.08	0.04	0.13	0.01	0.02	8.48	<0.5	6	1	7	362	30	1	20	22	5	<10	68	<0.01	0.01
W012_X1	1.85	287	49.8	20.3	8.73	0.06	0.69	11.05	0.03	0.017	1.12	0.03	0.12	<0.01	0.02	8.77	<0.5	7	1	8	79	20	1	27	16	11	<10	54	<0.01	0.01
X029_X1	2.64	263	50.7	21.8	6.71	0.07	1.14	10.8	0.14	0.01	0.99	0.05	0.12	<0.01	0.03	8.77	<0.5	25	1	22	98	40	1	36	16	6	<10	79	0.02	<0.01
X031_X1	1.82	202	45.5	21.2	12.2	0.11	2.19	9.09	0.02	0.017	1.06	0.08	0.16	<0.01	0.02	8.75	<0.5	<5	0.9	20	99	60	<1	52	5	21	<10	132	<0.01	0.01
X031_X2	2.12	256	50.1	21.9	5.59	0.14	1.15	11.2	0.03	0.008	0.98	0.03	0.26	<0.01	0.02	8.72	<0.5	7	0.7	11	61	30	1	22	8	10	<10	71	<0.01	0.01
X032_X1	1.8	241	46.4	19.35	11.6	0.09	1.7	9.08	0.05	0.007	0.89	0.05	0.16	<0.01	0.01	9.01	<0.5	6	0.7	19	63	40	<1	40	7	15	<10	114	0.04	0.01
X032_X2	1.97	264	60.1	16.5	6.05	0.05	0.66	8.82	0.09	0.005	0.84	0.02	0.11	<0.01	0.02	7.18	<0.5	7	0.7	8	84	30	1	19	22	5	<10	48	0.01	0.01
X033_X1	2.15	266	59.4	16.85	6.19	0.05	0.48	9.18	0.11	0.005	0.82	0.02	0.14	0.01	0.02	7.31	<0.5	6	0.8	6	56	20	<1	15	21	4	<10	34	<0.01	0.01
X033_X2	3.68	450	48.1	16.4	16.55	0.07	0.57	8.66	0.08	0.016	1.04	0.03	0.24	<0.01	0.02	8.64	<0.5	9	0.9	11	53	10	1	46	8	11	<10	50	0.01	<0.01
X035	1.76	246	49	20.5	8.33	0.07	0.51	11.3	0.03	0.007	1.05	0.02	0.29	0.01	0.04	8.26	<0.5	6	1	7	31	10	1	22	26	7	<10	36	0.02	<0.01
Y003_X1	0.87	72	94.4	2.29	0.2	1.36	0.06	0.63	0.88	0.003	0.05	0.04	<0.01	<0.01	0.05	1.56	1.4	<5	<0.5	24	25	10	1	24	8	3	<10	8	0.01	<0.01
Y003_X2	6.16	265	52.7	19.75	1.38	2.13	0.48	10.15	0.68	0.005	1.18	0.07	0.04	<0.01	0.34	10.1	3.1	15	1.3	64	347	10	6	61	15	29	<10	39	0.01	0.01
Y001_X1	6.45	2310	79.6	10.2	1.39	0.16	0.4	3.52	2.69	0.005	1.11	0.02	0.08	0.01	0.08	2.41	0.8	5	1.2	21	91	20	4	26	26	8	<10	100	0.01	<0.01
Agfo-l1	2.02	466	72.7	11.9	3.84	0.1	0.39	6.22	0.09	0.007	0.63	0.01	0.05	<0.01	0.03	5.77	<0.5	<5	0.6	4	6	20	3	17	29	3	<10	18	0.03	<0.01
Agfo-l2	2.58	630	67.4	13.35	4.07	0.14	0.62	6.67	0.11	0.008	0.74	0.01	0.06	<0.01	0.04	6.61	<0.5	<5	0.7	5	7	20	3	18	32	4	<10	23	0.02	<0.01
Agfo1	2.07	320	64.5	15.7	4.22	0.14	0.18	8.49	0.14	0.008	0.73	0.01	0.05	<0.01	0.05	7.05	<0.5	6	0.6	3	7	90	3	17	24	3	<10	14	0.02	<0.01
Agfo2	2.78	258	55.2	19.9	4.69	0.12	0.24	10.7	0.19	0.012	0.9	0.01	0.08	<0.01	0.04	8.31	<0.5	7	0.8	8	12	50	5	32	36	5	<10	28	0.04	<0.01
AGg1	1.53	375	82.3	7.68	2.62	0.28	0.71	3.27	0.02	0.005	0.38	<0.01	0.06	<0.01	0.01	4.21	<0.5	<5	<0.5	6	6	10	2	11	14	3	<10	21	0.01	<0.01
AGg2	1.58	352	81.1	8.84	1.31	0.22	0.8	3.71	0.02	0.004	0.4	<0.01	0.06	<0.01	0.02	4.67	<0.5	<5	<0.5	5	5	20	1	9	10	2	<10	27	0.01	<0.01
AGgo1	2.06	531	76.2	9.76	3.11	0.21	1.3	3.48	0.03	0.007	0.56	<0.01	0.07	<0.01	0.03	5.4	<0.5	<5	0.5	9	5	20	1	11	20	4	<10	36	0.01	<0.01
AGgo2	2.62	370	64.2	14.3	7.02	0.18	1.01	6.77	0.02	0.011	0.78	0.01	0.04	<0.01	0.04	7.45	<0.5	7	0.6	8	7	20	4	15	48	5	<10	30	<0.01	<0.01
A1	3.58	288	52.5	20.7	2.73	0.28	0.44	11.05	0.09	0.011	0.92	0.01	0.1	0.01	0.04	9.17														
A2	3.69	290	53.1	21	3.62	0.62	0.47	10.9	0.15	0.012	0.99	0.01	0.1	<0.01	0.05	9.57	<0.5	8	1.1	12	11	140	3	37	16	8	<10	45	<0.01	<0.01
9422-45	3.97	492	52.8	18.4	8.59	0.18	1.52	6.19	1.63	0.019	1.14	0.13	0.15	0.02	0.04	7.23														
9422-50	2.64	198	47.8	22.2	6.74	0.09	1.2	10.35	0.16	0.019	1.04	0.04	0.16	0	0.3	8.85														
9424-35	1.87	485	83.1	7.72	2.24	0.05	0.42	3.19	0.91	0.006	0.44	0.02	0.05	0.01	0.03	2.98														
9424-39	4.21	306	74.3	7.37	2.84	4.28	1.24	2.58	0.57	0.006	0.51	0.2	0.03	0.01	0.02	6.38														
9424-40	5.4	932	65.8	15.05	4.62	0.15	1.31	4.98	2.42	0.008	1.01	0.05	0.04	0.02	0.08	4.47														
9424-41	1.69	430	83.1	9.7	1.54	0.18	0.37	3.03	2.89	0.003	0.3	0.02	0.01	0.02	0.08	0.73														
9426-20	3.26	756	66.5	14.6	2.31	0.21	0.84	5.13	2.29	0.017	1.12	0.03	0.07	0.01	0.06	5.05														
9426-48	4.83	574	61.8	15.3	3.7	0.64	1.38	5.6	2.3	0.007	0.94	0.04	0.08	0.01	0.05	6.26														
9426-49	4.28	361	58.6	17.8	4.65	0.2	1.42	6.94	2.06	0.01	1.06	0.03	0.09	0.01	0.04	7.27														
9427-51	2.2	316	49.7	21.6	5.76	0.16	0.73	11	0.11	0.012	1.11	0.03	0.23	0.01	0.04	9.03														
9427-52	13.9	400	49.2	21.5	7.18	0.09	1.54	10.35	0.06	0.013	1.18	0.07	0.18	0.01	0.03	8.62														
9427-53	9.83	408	50.2	21.1	4.73	0.25	0.88	10.6	0.06	0.011	1.22	0.05	0.47	0.06	0.08	9.47														