

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5777

**Etude de l'altération de  
verres rhyolitiques au  
contact de saumures  
naturelles (Bolivie) –  
Application á l'étude du  
comportement à long  
terme du verre nucléaire  
R7T7**

**A. Abdelouas**

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Juni 1996

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 5777**

**Étude de l'altération de verres rhyolitiques au contact de  
saumures naturelles (Bolivie) -  
Application à l'étude du comportement à long terme du  
verre nucléaire R7T7**

*Abdesselam Abdelouas*

**Institut für Nukleare Entsorgungstechnik**

**Gemeinschaftsarbeit mit dem  
Centre de Géochimie de la Surface (CNRS) an der  
Universität Louis Pasteur, Strasbourg**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

**1996**

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

## KURZFASSUNG

### **Verwitterung rhyolitischer (vulkanischer) Gläser in natürlichen Salzseen in Bolivien - Natürliches Analogon für das Verhalten radioaktiver Abfallgläser in Endlagern in Salz- formationen.**

Experimente zur Korrosion von simulierten radioaktiven Abfallgläsern R7T7 in drei repräsentativen Salzlaugen ( $\text{MgCl}_2$  reich,  $\text{Mg}(\text{Ca})\text{Cl}_2$  reich und  $\text{NaCl}$  reich) haben gezeigt, daß die Löslichkeiten vieler Radionuklide durch die Bildung sekundärer Reaktionsprodukte bestimmt werden. So wurde nachgewiesen, daß die dreiwertigen Seltenen Erden Elemente und damit wahrscheinlich auch die dreiwertigen Aktiniden in neugebildete Powellit- ( $\text{CaMoO}_4$ ), vierwertiges Cer in Cereanit-, Uran in Coffinit- und Sr in Barytkristalle eingebaut werden.

Wenn die experimentellen Bedingungen gleich sind, führt die Korrosion natürlicher rhyolitischer Gläser in Mg-reichen Laugen zu Bildung der gleichen paragenetischen Folge von Korrosionsprodukten (zuerst Hydrotalcit und Chlorit-Serpentin, später das Smectitmineral Saponit) wie die Korrosion der Abfall-Borosilicatgläser, sodaß sich rhyolitische Gläser trotz des höheren Siliziumgehaltes und der Abwesenheit von Bor als natürliches Analogon für das Korrosionsverhalten radioaktiver Abfallgläser und die Stabilität sekundärer Reaktionsprodukte in natürlichen Salzlaugen eignen.

Die Untersuchung der Sedimente des Salzsees von Uyuni (Bolivien) hat gezeigt, daß die Korrosionsrate von rhyolitischem Glas unter natürlichen Verwitterungsbedingungen bei  $10^\circ\text{C}$  12-30 mal langsamer verläuft als in Grundwässern niedriger Ionenstärke. Als Verwitterungsprodukte des Glases wurden in den Sedimenten Smectit, Alunit, Pyrit, Baryt, Celestit und Cereanit nachgewiesen.

Die Tatsache, daß ähnliche Korrosionsprodukte wie im Experiment auch unter natürlichen Verwitterungsbedingungen auftreten, zeigt, daß es sich bei den Korrosionsprodukten Saponit, Baryt, Cereanit etc. um Produkte handelt, die über geologische Zeiträume stabil bleiben, sodaß die in diesen Phasen eingebauten Radionuklide auch auf Dauer eingeschlossen bleiben werden.

## ABSTRACT

### **Alteration of rhyolitic (volcanic) glasses in natural Bolivian salt lakes. - Natural analogue for the behavior of radioactive waste glasses in rock salt repositories.**

Alteration experiments with the R7T7 glass in three salt brines, saturated respectively in  $MgCl_2$ ,  $MgCl_2-CaCl_2$  and  $NaCl$ , showed that the solubilities of most radionuclides are controlled by the secondary phases. Nd, La, and Pr are trapped in powellite, Ce in cerianite, U in coffinite, and Sr is partially immobilized in barite.

There is a good similarity between the secondary phases formed experimentally on volcanic glasses and the R7T7 glass altered in  $MgCl_2-CaCl_2$ -saturated brine (formation of hydrotalcite and chlorite-serpentine at short-term and saponite at long-term). These results support the use of volcanic glasses alteration patterns in Mg-rich solutions (seawater, brines) to understand the long-term behavior of nuclear waste glasses and to evaluate the stability of the secondary phases.

The study of the sediments of Uyuni (Bolivia) showed that the corrosion rate of the rhyolitic glass in brines at  $10^\circ C$  is 12 to 30 time lower than those of rhyolitic glasses altered in high dilute conditions. The neoformed phases in the sediments are : smectite, alunite, pyrite, barite, celestite and cerianite.

The low alteration rate of rhyolitic glasses in brines and the formation of secondary phases such as smectite, barite and cerianite (also formed during the experimental alteration of the R7T7 glass), permit us to expect the low alteration of nuclear waste glasses at long-term in brines and the trapping of certain radionuclides in secondary phases.

KEY-WORDS : Alteration - Alteration layers - Analytical Electron Microscopy - Basaltic glass - Bolivia - Brines - Dissolution rate - Experimental alteration - Hydrotalcite - Obsidian - Radionuclides - Saponite - Secondary phases - R7T7 nuclear waste glass - Uyuni -

## RESUME

L'objet de ce travail était, d'une part, de compléter un programme expérimental réalisé, en Allemagne, sur l'altération du verre nucléaire R7T7 dans des saumures à 190°C par l'analyse des couches d'altération, et d'autre part d'étudier l'altération de verres rhyolitiques au contact de saumures naturelles (Bolivie) afin de tirer des renseignements sur le comportement à long terme des verres nucléaires stockés dans des sels. Des expériences d'altération des verres R7T7 et basaltique et de l'obsidienne dans une saumure riche en  $MgCl_2$ - $CaCl_2$  à 190°C ont été également réalisées afin d'étudier l'influence de la composition du verre sur la nature des produits secondaires.

Les expériences réalisées avec le verre R7T7 dans trois saumures, respectivement riches en  $MgCl_2$ ,  $MgCl_2$ - $CaCl_2$  et  $NaCl$ , montrent que les solubilités de la majorité des analogues des radionucléides sont contrôlées par les phases secondaires. Nd, La et Pr sont piégés dans la powellite, Ce dans la cérianite, U dans la coffinite, et une partie du Sr est piégée dans la barytine. L'ensemble de ces minéraux est stable pour des durées d'altération supérieures à 1 année.

Il existe une bonne similarité entre les phases secondaires formées expérimentalement à la surface du verre basaltique, de l'obsidienne et du verre R7T7, altérés dans une saumure riche en  $MgCl_2$ - $CaCl_2$  (formation d'hydrotalcite et chlorite-serpentine à court terme et de saponite à long terme). L'abondance du Mg dans la saumure permet la formation d'argiles magnésiennes similaires quelque soit la nature du verre initial. Ce qui nous encourage à étudier les verres naturels altérés dans des solutions riches en Mg (eau de mer, saumures) pour essayer d'évaluer la stabilité à long terme des verres nucléaires et des phases secondaires.

L'analyse des sédiments provenant d'un sondage réalisé dans le centre du salar de Uyuni (Bolivie) a montré que le verre rhyolitique ne se dissout que très partiellement au contact des saumures à 10°C, avec une vitesse environ 12 à 30 fois plus faible que celles des verres rhyolitiques altérés par des solutions diluées. Les phases néoformées dans les sédiments sont : une smectite, l'alunite, la pyrite, la barytine, la célestine et la cérianite.

La faible vitesse d'altération des verres rhyolitiques au contact des saumures et la formation de minéraux secondaires tels que la smectite, la barytine et la cérianite (également formées durant l'altération expérimentale du verre R7T7), nous permettent d'avancer l'hypothèse de la faible altérabilité des verres nucléaires à long terme au contact de saumures, ainsi que le piégeage de certains radionucléides dans les phases secondaires de cette altération partielle.

MOTS CLEFS : Altération - Altération expérimentale - Bolivie - Cinétique de dissolution - Couches d'altération - Hydrotalcite - Microscopie Electronique Analytique - Obsidienne - Phases secondaires - Radionucléides - Salar de Uyuni - Saponite - Saumures - Verre basaltique - Verre nucléaire R7T7 -

## AVANT - PROPOS

Ce mémoire est le résultat d'une collaboration entre le Centre de Géochimie de la Surface associé à l'Université Louis Pasteur à Strasbourg et le Forschungszentrum à Karlsruhe en Allemagne.

Jean-Louis CROVISIER m'a chaleureusement accueilli dès mon arrivé à Strasbourg. Après avoir préparé mes stages de maîtrise et de DEA dans son laboratoire, il m'a proposé le sujet de thèse qui constitue la continuité du travail déjà entamé au DEA. C'est à lui que je dois mon intérêt pour l'étude de l'altération des verres aussi bien dans les milieux dilués que concentrés. Au cours des années que j'ai passé dans son laboratoire, il m'a témoigné sa totale confiance et m'a laissé entière liberté pour mener mes travaux à ma guise. Hormis sa compétence incontestable dans l'univers des verres volcaniques, biomédicaux et nucléaires, j'ai été enchanté par son côté humain et sa grande sympathie. Qu'il trouve ici ma sincère reconnaissance et ma profonde gratitude.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Bertrand FRITZ, Directeur du Centre de Géochimie de la Surface du CNRS et Co-Directeur de la thèse, qui, malgré ses nombreuses occupations, a su suivre ce travail avec grand intérêt. C'est grâce à lui que les moments difficiles et incertains ont pu être franchis.

Je remercie très particulièrement Werner LUTZE, Directeur du Centre de Gestion des Déchets Radioactifs et Professeur à l'Université de New Mexico à Albuquerque. C'est grâce à lui que le projet de ma thèse a été initié et en grande partie réalisé par le soutien financier du Forschungszentrum à Karlsruhe. Je le remercie pour avoir accepté de siéger dans le jury.

Je remercie également Jae-Il KIM, Professeur à l'Université de Munich et Directeur de l'Institut für Nukleare Entsorgungstechnik au Forschungszentrum à Karlsruhe de la confiance qu'il m'a témoigné malgré le départ de Werner LUTZE aux U.S.A..

Bernd GRAMBOW, Chercheur au Forschungszentrum à Karlsruhe, a accepté d'être rapporteur externe. Qu'il trouve ma profonde gratitude pour son intérêt et suivi du travail et pour ses conseils et suggestions ayant permis d'améliorer substantiellement la thèse. J'espère que notre collaboration se poursuive notamment dans le domaine de la modélisation thermodynamique.

José HONNOREZ, Professeur à l'Université Louis Pasteur à Strasbourg, a accepté d'être le rapporteur interne. Je lui suis infiniment reconnaissant pour ses remarques avisées.

Je remercie vivement Alain DECARREAU, Professeur à l'Université de Poitiers, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail malgré ses nombreuses occupations.

Etienne VERNAZ, Ingénieur au CEA et Chef du Groupe d'Altérabilité des Matériaux, a accepté d'être examinateur. Je lui en suis très reconnaissant.

Anne-Marie KARPOFF, Chargée de Recherches au CNRS, m'a beaucoup aidé dans les moments les plus difficiles par ses corrections qui ont permis l'amélioration du manuscrit tant de point de vue scientifique que littéraire. Je la remercie vivement pour cela ainsi que pour sa sympathie.

Je tiens à remercier FRANÇOIS RISACHER, Directeur de Recherches à l'ORSTOM, de m'avoir fourni tous les échantillons de Bolivie ainsi que d'avoir mis à ma disposition ses précieux carnets de terrain.

J'ai particulièrement apprécié la collaboration avec Gaby EHRET et Gilles MORVAN avec qui j'ai passé de longues journées à étudier les coupes ultraminces sous le microscope électronique à transmission dans l'obscurité totale. Je remercie vivement Philippe KARCHER avec qui la certitude d'obtenir des belles photos de MEB ne fait aucun doute. Je remercie également Jean-Luc CEZARD, Robert WENDLING et Philippe LARQUE pour les analyses RX, et Jean SAMUEL, Robert ROUAULT et José BALOUKA pour les analyses chimiques. Je n'oublierais pas de remercier Aimé MOSSER pour les analyses ESCA et Jean-Claude DRAN pour les analyses RBS.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Claude HAMMEL pour les dessins des figures, dont la perfection dépasse largement ceux des logiciels informatiques, ainsi que pour sa simplicité et sa gentillesse.

Je remercie les gens avec qui j'avais un contact quotidien ainsi que tous le personnel du CGS et de l'IGS, en particulier Frédéric GERARD, expert en café et en discussion visant à refaire le monde, Alain ARTH spécialiste en langue allemande et Denis LEYFOLD notre grand spécialiste des minéraux.

Un grand merci à mes amis marocains qui m'ont soutenu depuis toujours. Je pense tout particulièrement à Rachida, spécialiste des cornes de gazelle et du couscous, Khadija, spécialiste des « mellouis » (crêpes marocaines) et des paëlla espagnoles, Hassan avec qui l'amitié a un sens, et finalement Azeddine qui m'a présenté à Jean-Louis CROVISIER dès mon arrivé à Strasbourg et avec qui les discussions scientifico-politico-socio-économiques étaient très constructives.

Enfin, arrive le tour de ceux à qui je dois beaucoup plus que de simple remerciements : ma famille au Maroc, tout particulièrement mon père Brahim, ma mère Aïcha et ma famille en France en particulier mon frère Mohamed « expert en cuisine internationale » et sa femme et future maman Leïla, mon cousin Jamal « le plus bel homme sur terre » à qui je dois beaucoup et sa femme Sue, et Younes alias Yéyé, sa femme Rosita et son frère Ali pour leur amitié.

Finalement, je remercie ma femme, Nathalie, qui m'a soutenu pendant toutes mes études à Strasbourg et qui m'a supporté pendant les moments difficiles de la rédaction. Qu'elle sache qu'elle prépare les meilleurs lasagnes et gratins du monde. Qu'elle sache aussi qu'avec de la patience elle sera maman plus d'une fois. Ce mémoire lui est dédié ainsi qu'à toute ma famille.

 *TABLE DES MATIERES* 

**Page**

**INTRODUCTION**

1. Les déchets nucléaires .....	1
2. Le verre : matériau de confinement des produits de fission .....	1
3. Stockage des colis de verre et sécurité .....	2
4. Objectifs de l'étude sur l'altération des verres nucléaires .....	4

Première partie : Généralités et techniques expérimentales

**CHAPITRE I : GENERALITES**

<b>I - RAPPELS SUR LES VERRES</b> .....	7
A - DEFINITION ET STRUCTURE D'UN VERRE .....	7
B - INFLUENCE DES ELEMENTS SUR LA VITRIFICATION .....	8
<b>II - DISSOLUTION AQUEUSE DES VERRES SILICATES</b> .....	8
A - INTERDIFFUSION ET DISSOLUTION DU RESEAU SILICATE .....	8
B - FORMATION DES COUCHES D'ALTERATION .....	10
1. Nature des couches d'altération .....	10
2. Propriétés des couches d'altération .....	11
<b>III - COMPORTEMENT DES ELEMENTS EN TRACES DE TYPE</b> <b>INCOMPATIBLES AU COURS DU PROCESSUS D'ALTERATION</b> .....	11
A - COMPORTEMENT DES ELEMENTS EN TRACES EN MILIEU NATUREL .....	12
B - COMPORTEMENT DES ELEMENTS EN TRACES : ETUDES EXPERIMENTALES .....	12

**CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

<b>I - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET METHODES</b> .....	13
---	----

A - ANALYSE DES SOLUTIONS .....	13
B - ANALYSE DES SOLIDES .....	14
C - MODELISATION GEOCHIMIQUE .....	16
D - LISTE DES ABBREVIATIONS UTILISEES .....	17

Deuxième partie : Etude expérimentale de l'altération à 190°C des verres R7T7 et basaltique et de l'obsidienne dans les saumures

### CHAPITRE III : RESULTATS DE L'ALTERATION EXPERIMENTALE DES VERRES R7T7 ET BASALTIQUE ET DE L'OBSIDIENNE DANS LES SAUMURES

<b>I - EXPERIENCES D'ALTERATION DU VERRE R7T7</b>	
<b>DANS LA SAUMURE 1 (SATUREE EN MgCl<sub>2</sub>) .....</b>	<b>20</b>
A - ANALYSE CHIMIQUE DES SOLUTIONS D'ALTERATION .....	20
B - PRODUITS D'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 1 .....	21
1. Microscopie électronique à balayage .....	21
2. Diffraction des rayons X .....	23
3. Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford .....	24
4. Microscopie électronique à transmission .....	24
C - RETENTION DES ELEMENTS DANS LES PRODUITS D'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 1 .....	26
D - MODELISATION GEOCHIMIQUE DE L'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 1 .....	28
E - DISCUSSION .....	29
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>30</b>
<b>II - EXPERIENCES D'ALTERATION DES VERRES R7T7 ET BASALTIQUE ET DE L'OBSIDIENNE DANS LA SAUMURE 2 (SATUREE EN CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>) .....</b>	<b>31</b>
A - ANALYSE CHIMIQUE DES SOLUTIONS D'ALTERATION .....	31
B - PRODUITS D'ALTERATION DES VERRES R7T7 ET BASALTIQUE ET DE L'OBSIDIENNE DANS LA SAUMURE 2 .....	32
1. Microscopie électronique à balayage .....	32
2. Spectrométrie des photoélectrons .....	34

3. Diffraction des rayons X .....	36
4. Microscopie électronique à transmission .....	37
C - DISCUSSION .....	40
CONCLUSIONS .....	41
<b>III - EXPERIENCES D'ALTERATION DU VERRE R7T7</b>	
<b>DANS LA SAUMURE 3 (SATURÉE EN NaCl) .....</b>	<b>42</b>
A - ANALYSE CHIMIQUE DES SOLUTIONS D'ALTERATION .....	42
B - PRODUITS D'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 3 .....	43
1. Microscopie électronique à balayage .....	43
2. Diffraction des rayons X .....	43
3. Microscopie électronique à transmission .....	44
4. Comparaison des données de STEM avec celles du projet WIPP .....	47
C - RETENTION DES ELEMENTS DANS LES PRODUITS	
D'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 3 .....	48
D - MODELISATION GEOCHIMIQUE DE L'ALTERATION	
DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 3 .....	50
E - DISCUSSION .....	51
1. Mécanisme d'altération du verre R7T7 dans la saumure 3 .....	51
2. Phases secondaires .....	52
CONCLUSIONS .....	54
CONCLUSIONS GÉNÉRALES CONCERNANT LES EXPERIENCES .....	55

Troisième partie : Etude de l'altération de verres rhyolitiques au contact de saumures naturelles en Bolivie (salars du Lipez)

#### CHAPITRE IV : ETUDE DES ÉCHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE (SALARS DU LIPEZ)

I - GÉNÉRALITÉS SUR L'ALTIPLANO BOLIVIEN .....	57
II - PROVENANCE DES ÉCHANTILLONS .....	59
A - RÉSULTATS DE L'ÉTUDE DES ROCHES MÈRES SAINES .....	60
B - RÉSULTATS DE L'ÉTUDE DES SOLS DU LIPEZ (BOLIVIE) .....	62

1. Chimie des argiles de la fraction < 2 µm .....	62
2. Chimie de la fraction argileuse .....	67
3. Discussion .....	71
<b>C - RESULTATS DE L'ETUDE DES PRODUITS SECONDAIRES</b>	
NEOFORMES DANS CACHI LAGUNA ET PASTOS GRANDES .....	72
1. Minéralogie des sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes .....	73
2. Minéralogie de la fraction argileuse des sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes .....	75
3. Chimie de la fraction argileuse des sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes .....	79
4. Calculs thermodynamiques sur les saumures de Cachi Laguna et Pastos Grandes .....	81
5. Discussion .....	84
<b>CONCLUSIONS SUR LES SALARS DI LIPEZ .....</b>	<b>88</b>

Quatrième partie : Etude de l'altération de verres rhyolitiques au contact de saumures naturelles en Bolivie (salar de Uyuni)

## CHAPITRE V : ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

<b>I - GENERALITES SUR LE SALAR DE UYUNI .....</b>	<b>91</b>
A - MORPHOLOGIE ET RESERVES DU SALAR DE UYUNI .....	91
B - ORIGINE DE LA CROUTE DE SEL DU SALAR DE UYUNI .....	92
C - RECONSTITUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU LAC TAUCA .....	94
<b>II - LE SONDAGE PROFOND (UA) .....</b>	<b>97</b>
A - DESCRIPTION GENERALE .....	97
B - PRESENTATION DES ECHANTILLONS ETUDIES .....	101
C - ETUDE GLOBAL DU SEDIMENT TOTAL .....	103
1. Minéralogie et estimation des différentes phases constituant le sédiment .....	103
2. Datation des sédiments de Uyuni .....	105

## D - ETUDE DETAILLEE DE DEUX FRACTIONS

GRANULOMETRIQUES DU SEDIMENT : < 2 $\mu\text{m}$ ET > 2 $\mu\text{m}$ .....	106
1. Echantillon UA 600 .....	107
2. Echantillons UA 1040 et UA 1060 .....	109
3. Echantillon UA 1330 .....	114
4. Echantillon UA 1800 .....	117
5. Echantillon UA 2460 .....	119
6. Echantillon UA 2600 .....	121
7. Echantillon UA 2940 .....	123
8. Echantillon UA 3280 .....	125
9. Echantillon UA 4670 .....	127
10. Echantillon UA 5600 .....	129
11. Echantillon UA 6300 .....	132
12. Echantillon UA 6810 .....	134
13. Echantillon UA 7360 .....	136
<b>Récapitulatif sur l'analyse des sédiments de Uyuni</b> .....	139
E - COMPOSITION CHIMIQUE DE LA FRACTION ARGILEUSE .....	141
F - CALCULS THERMODYNAMIQUES .....	147
H - DISCUSSION .....	151
1. Travaux antérieurs sur les dissolutions expérimentale et naturelle des verres rhyolitiques .....	151
2. Altération des verres rhyolitiques de Uyuni (Bolivie) .....	153
3. Phases secondaires néoformées dans les sédiments de Uyuni .....	156

## CONCLUSIONS GENERALES

### I. CONCLUSIONS CONCERNANT LES ECHANTILLONS ALTERES

EXPERIMENTALEMENT : VERRE R7T7. VERRE BASALTIQUE ET L'OBSIDIENNE .....161

### II. CONCLUSIONS CONCERNANT LES VERRES RHYOLITIQUES DE BOLIVIE .....162

### III. APPORT DE CE TRAVAIL DANS LE CONTEXTE DU STOCKAGE

GEOLOGIQUE DES VERRES NUCLEAIRES .....162

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	165
ANNEXES .....	175
LISTE DES FIGURES .....	185
LISTE DES TABLEAUX .....	189

PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

## INTRODUCTION

### 1. Les déchets nucléaires.

D'après le rapport établi par BATAILLE en 1990 sur la gestion des déchets nucléaires à haute activité, la définition la plus communément admise des déchets nucléaires est la suivante : produits de matériaux divers, sans emploi possible, contenant en quantité plus ou moins importante des éléments radioactifs artificiels qui ont été produits par la réaction nucléaire qui se développe dans le coeur d'un réacteur en fonctionnement. Les déchets produits dans les centrales nucléaires sont formés d'une part, de *produits de fission (P.F.)* fabriqués dans le coeur du réacteur lors de réactions nucléaires, comme le technicium 94, le strontium 90, le césium 137 et 135, etc..., et d'autre part d'*actinides* ou *transuraniens* qui se forment à partir de l'uranium ou d'un autre membre de ce groupe par capture de neutrons (isotopes de l'uranium, du plutonium, l'américium et du neptunium).

### 2. Le verre : matériau de confinement des produits de fission.

L'option retenue en France pour la gestion de ces déchets nucléaires est le retraitement des combustibles usés suivi de la vitrification des produits de fission. Le retraitement consiste en un ensemble complexe d'opérations dont le but final est la récupération de l'uranium et du plutonium formé au cours du fonctionnement du réacteur. Ces opérations sont représentées schématiquement dans la figure 1. Le combustible est dissous dans une solution d'acide nitrique. Ensuite le plutonium et l'uranium sont séparés chimiquement de la solution résiduelle de produits de fission par des réactifs organiques ayant une affinité particulière pour ces éléments. Les noyaux fissiles ainsi récupérés peuvent ensuite être réutilisés pour la fabrication de nouveaux combustibles uranium-plutonium dits mixtes. Le déchet issu de ces étapes est une solution dite de produits de fission. La solution de produits de fission, qui est laissée à « refroidir » pendant quelques années, est ensuite calcinée dans un four et la matière solide résiduelle peut alors être *vitrifiée*.

Les matériaux vitreux présentent pour le conditionnement des produits de fission les avantages suivants :

- réduction de volume et simplification du manutention et du stockage ; en effet la solidification d'une solution de produits de fission dont le volume est compris entre 500 et 700 litres permet d'élaborer environ 100 litres de verre,
- durabilité chimique,
- adaptabilité des compositions de verre aux quantités et compositions variables des solutions de produits de fission,
- possibilité de fabrication en continu.

Cependant, le verre est un matériau susceptible d'apporter quelques inconvénients. La température nécessaire à son élaboration peut amener la perte d'une partie du césium et du ruthénium par volatilisation. Il a une faible conductivité thermique et présente une faible résistance

aux chocs thermiques et mécaniques. Enfin, des verres de certaines compositions ont tendance à la dévitrification lorsqu'ils sont stockés à température élevée.

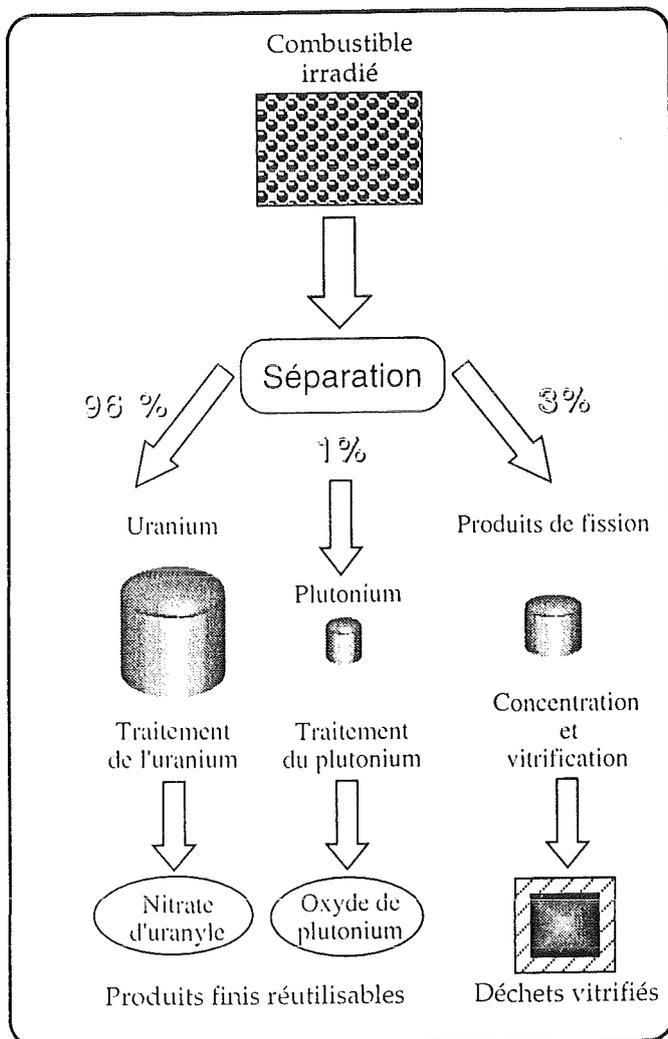


Figure 1. Les différentes étapes du retraitement des combustibles irradiés (d'après PETIT, 1993).

### 3. Stockage des colis de verre et sécurité.

Comme souvent face à un problème nouveau, de nombreuses propositions, parfois surprenantes, ont été faites pour le stockage des déchets radioactifs :

⊙ *l'envoi dans l'espace* : le Département de l'Energie des Etats-Unis a étudié et étudie peut-être encore la possibilité de satelliser les déchets à haute activité autour du soleil. Cette solution exige des lanceurs fiables à 100 % ce qui n'est pas le cas actuellement.

⊙ *l'exportation vers les pays du tiers monde* : certains pays dotés de parcs électronucléaires ont essayé d'exporter des déchets nucléaires vers des pays tiers où quelques dirigeants étaient prêts à accueillir n'importe quel produit toxique moyennant de substantielles commissions. Heureusement, les organisations internationales comme l'Agence Internationale de

l'Energie Atomique (AIEA) ont réagi pour contrôler et même interdire, par avance, toute exportation des déchets nucléaires.

⊙ *l'enfouissement dans les sédiments marins* : certains fonds marins ont servi comme lieu de stockage des déchets à faible activité, particulièrement entre 1946 et 1962. L'immersion des déchets à haute activité a été interdite en 1975 par la convention de Londres sur l'immersion des déchets. Cependant, de nombreux experts français et étrangers considèrent toujours que le stockage des déchets à haute activité dans les sédiments marins peut constituer une alternative possible à l'enfouissement dans les couches géologiques.

⊙ *le stockage dans des calottes glaciaires* : ce projet est de plus en plus contesté étant donnée l'instabilité du globe à l'échelle des temps géologiques (notamment au point de vue climatique).

⊙ *l'enfouissement dans les couches géologiques profondes* : c'est actuellement l'option la plus préconisée par pratiquement tous les experts au monde. Ce choix est justifié par le fait que certaines formations géologiques sont stables depuis des millions d'années, qu'il est estimé qu'elles le resteront encore pendant la durée de la décroissance des éléments radioactifs. Parmi les formations géologiques retenues on distingue :

- l'argile. Les argiles ont des propriétés intéressantes telle que leur faible perméabilité à l'eau, leur plasticité ainsi que leur grand pouvoir auto-cicatrisant favorisant la fermeture spontanée des cavités. En revanche, elles présentent certains inconvénients ; elles contiennent de l'eau susceptible de corroder les matériaux, elles ne sont pas un bon conducteur de la chaleur et elles ont une résistance mécanique faible. La Belgique est l'un des pays retenant ce type de formation.

- le sel. Les formations salines présentent des caractéristiques propices au stockage des déchets nucléaires (Rapport OCDE, 1984) : travaux miniers aisés, faible teneur ou absence de l'eau, perméabilité hydrique négligeable et enfin, haute conductivité thermique. L'Allemagne envisage de stocker ces déchets radioactifs dans un dôme de sel au Gorleben.

- le granite. Cette roche présente une grande solidité structurelle et une grande résistance à l'érosion. Cependant le granite est généralement fracturé, ce qui peut entraîner des importantes circulations d'eau. De plus il est très difficile de savoir sans étude géologique préalable si une formation granitique est très fissurée. La France et la Suède font partie des pays les plus engagés dans cette voie.

- le schiste. Cette roche possède des propriétés très intéressantes : faible perméabilité, peu de fracturations, résistance mécanique importante, plasticité...etc. Toutefois, la présence de plans de schistosité peut favoriser les circulations d'eau. La France est le seul pays qui a envisagé de stocker ses déchets nucléaires dans ce type de formation géologique.

- le basalte. Comme le granite lorsqu'il n'est pas fracturé, le basalte présente une faible conductivité hydraulique. De plus, l'altération de surface du basalte entraîne la formation de minéraux secondaires susceptibles de colmater les vides existants.

Actuellement, les blocs de verre radioactifs sont entreposés dans des puits refroidis par circulation d'air. Ils devront par la suite être enfouis de manière définitive dans les formations géologiques à plusieurs centaines de mètres de profondeur. Cependant, chaque site a des avantages et des inconvénients variables, et la non pénétration de l'eau n'étant jamais complètement assurée, il est prévu d'interposer entre la roche « hôte » et le verre une série de barrières artificielles (Fig. 2). On observerait alors la succession de barrières suivantes :

- le verre, première barrière contre la migration des radioéléments,
- le conteneur, conteneur en acier dans lequel a été coulé le verre,
- le surconteneur, qui n'est pas envisagé dans tous les cas de figure, susceptible d'augmenter la protection contre l'irradiation et la corrosion par l'eau,
- la barrière ouvragée, devant minimiser les échanges physico-chimiques entre le milieu environnant et le verre, ainsi que les effets des contraintes mécaniques,
- la roche hôte, qui constitue l'ultime barrière capable de ralentir l'évacuation des éléments radiotoxiques dans la biosphère.

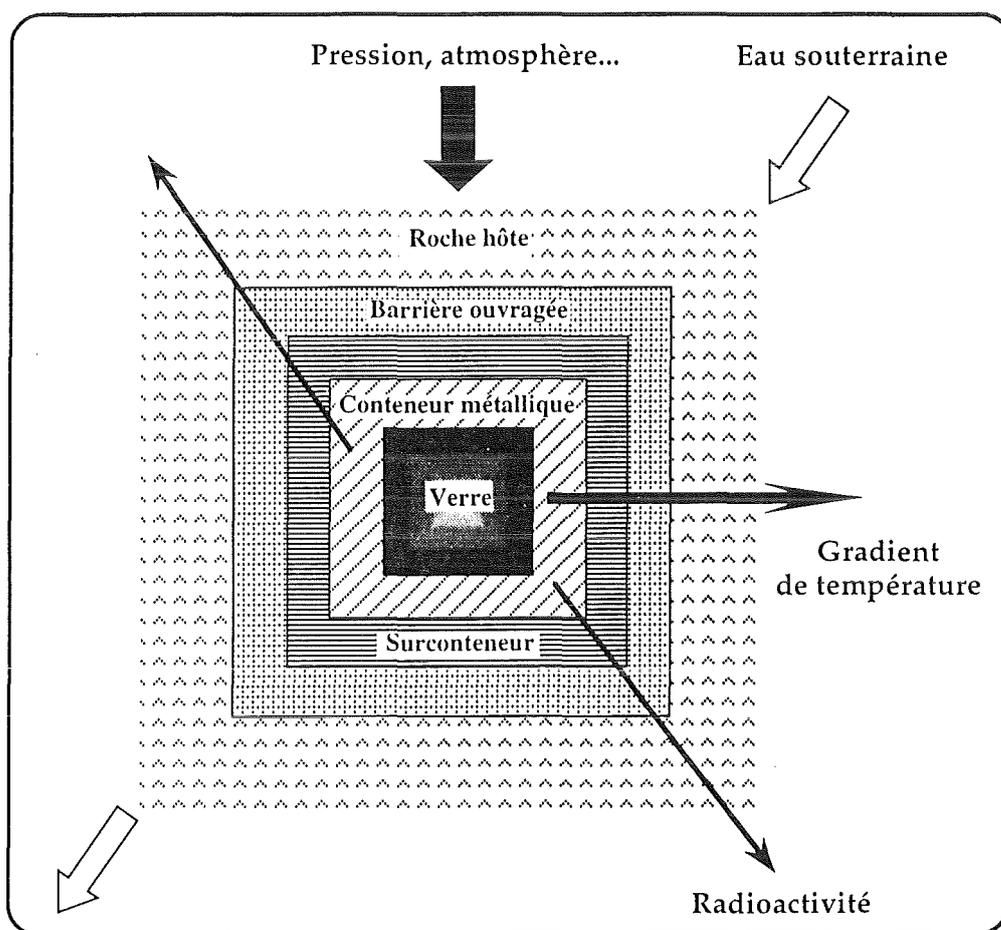


Figure 2. Schéma d'interactions éventuelles en conditions de stockage (d'après GODON, 1988).

#### 4. Objectifs de l'étude sur l'altération des verres nucléaires.

Malgré la présence de toutes ces barrières, le contact de l'eau souterraine avec les verres nucléaires ne peut être exclu à plus ou moins longue échéance. Dans ce cas, plusieurs questions sont posées :

- comment se comportera le verre, à court et long termes, et en particulier quel sera son taux de dissolution favorisant la migration des radioéléments et en quelle quantité,

- comment se comporteront ces radioéléments, et plus particulièrement seront-ils retenus dans des phases minérales secondaires, ou migreront ils hors du site du stockage?

Pour répondre au mieux à ces questions, deux approches d'études sont proposées.

Les expériences au laboratoire.

Elles permettent l'identification des mécanismes rapides de l'altération et l'évaluation quantitative de l'influence des paramètres particuliers contrôlant le système : température, nature des solutions, effet des barrières...etc. Cependant elles ne permettent pas de résoudre le problème du comportement à long terme (10 000 à 100 000 ans) du verre ainsi que des radioéléments vis-à-vis du milieu naturel.

L'étude des cas naturels.

L'analogie de comportement des verres nucléaires avec les verres naturels a été déjà proposée (voir par exemple EWING, 1979 ; LUTZE *et al.*, 1985 ; CROVISIER *et al.*, 1992 ; PETIT, 1992). Le facteur temps peut ainsi être analysé. Pour cela, le comportement du verre et de ses éléments peut être assimilé à ceux existant dans le milieu naturel pour des temps d'ordre géologique. Ainsi, le comportement du verre nucléaire (altération, formation de phases secondaires) est assimilé à celui du verre formé et exposé aux agents altérants dans le milieu naturel. Le comportement des éléments radiotoxiques tel que  $^{90}\text{Sr}$ , est vraisemblablement le même que celui du strontium se trouvant dans le milieu naturel. Cependant, l'approche analogique est plus complexe pour le comportement des transuraniens ne possédant pas d'isotopes stables. D'après CATHELINEAU et VERGNEAUD (1989), les meilleurs analogues de ces radionucléides sont l'uranium, le thorium et les terres rares. En effet, les rayons ioniques des lanthanides sont égaux ou proches de ceux du curium et de l'américium : les rayons ioniques de  $\text{Am}^{3+}$  et  $\text{Cm}^{3+}$  sont de 1,07 et 1,06 Å ; et ceux du  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$  sont respectivement de 1,15, 1,16 et 1,26 Å. De plus, les constantes de solubilité des sels de ces différentes espèces sont très proches. Il est plus difficile de trouver des analogues pour les actinides Pu et Np dont l'état d'oxydation varie en fonction des conditions redox du milieu. Le thorium, stable à l'état d'oxydation IV, est un bon analogue du Pu, ce dernier étant tétravalent dans une large gamme de Eh et pH possible dans un site de stockage. L'étude du comportement du Th dans le milieu naturel peut ainsi permettre la compréhension de celui du Pu dans un site du stockage. Le Th peut également servir d'analogue pour le Np (IV). Quand leur état d'oxydation est supérieur à IV, Pu et Np se rapprochent de l'uranium.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse a pour objectif :

1) L'étude de l'altération expérimentale du verre nucléaire type « R7T7 » dans des saumures. Nous appellerons ici par souci de simplification verre « R7T7 » le verre SON 68 18 17 L1C2A2Z1 qui est le verre français de référence pour la vitrification des solutions de produits de fission issues du retraitement des combustibles des réacteurs à « eau légère ». Le verre R7T7 est sélectionné en France et en Allemagne pour la vitrification des solutions de produits de fission. En Allemagne, les colis de verre seront stockés dans le dôme de sel de Gorleben. En cas d'intrusion au sein du site du stockage, les eaux souterraines se chargeront de sels dissous ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ...etc.) et deviendront des saumures. En cas d'accident majeur survenant dans le lieu du stockage, ces saumures réagiront avec le verre dont la température est d'environ 200°C en bordure. La première partie de la thèse concerne l'étude de l'altération du verre R7T7 à 190°C dans trois types de saumures dont les compositions sont

similaires à celles des saumures trouvées actuellement dans la partie supérieure du dôme de sel. D'autre part, des études de corrosion du verre basaltique et de l'obsidienne ont été menées dans des conditions similaires à celles du verre R7T7 afin d'apprécier l'analogie de comportement entre ces verres volcaniques et le verre R7T7.

2) La deuxième partie de la thèse a consisté à étudier des échantillons de matériel volcanique altéré naturellement dans des saumures en Bolivie. Le mécanisme d'altération des verres rhyolitiques au contact des saumures et la nature des produits secondaires ont été analysés ainsi que le comportement des terres rares, de l'uranium et du thorium au cours du processus d'altération. Le matériel provient d'une part de deux lacs : Cachi Laguna et Pastos Grandes et d'autre part d'un sondage profond d'environ 121 mètres réalisé dans le plus grand salar du monde (Uyuni). Le sondage est constitué de plusieurs niveaux lacustres intercalés avec des croûtes de sel. Ces niveaux contiennent du matériel volcanique, plus particulièrement du verre rhyolitique, qui est au contact de saumures interstitielles de nature chlorurée-sodique. L'analyse de plusieurs niveaux lacustres permet donc de suivre le comportement du verre en fonction de la profondeur.

---

Première partie

GÉNÉRALITÉS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

---

# CHAPITRE I

## GENERALITES

### I - RAPPELS SUR LES VERRES

#### A - DEFINITION ET STRUCTURE D'UN VERRE

Un verre est défini comme un solide non cristallin ayant la faculté d'évoluer de façon continue par élévation de température vers un état de plus en plus fluide (Fig. I-1). Les produits vitreux sont obtenus par refroidissement rapide, et ils possèdent une forte viscosité à l'état liquide. Ils sont caractérisés par un spectre de diffraction des rayons X à anneaux (ou bandes) de diffraction diffus.

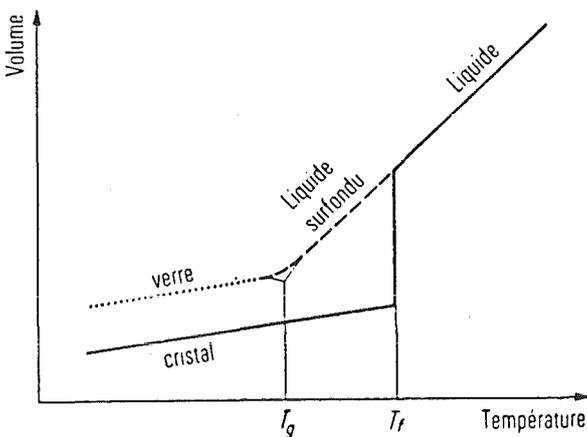


Figure I-1. Variation du volume d'un liquide silicaté vitrifiable en fonction de la température.  $T_f$  : température de fusion ;  $T_g$  : température de transition vitreuse (d'après SCHOLZE, 1980).

La structure d'un verre diffère de celle d'un cristal par l'absence de périodicité tridimensionnelle à grande distance de son réseau. Différentes hypothèses sur la structure du verre et les conditions de sa formation ont été élaborées. Ces théories doivent toujours être considérées comme telles car elles n'ont pas pu être démontrées.

1. Théorie du réseau désordonné. Cette théorie a été formulée par ZACHARIASEN (1932, 1933) et développée par WARREN (1941). ZACHARIASEN en constatant que la différence d'énergie entre un verre et le cristal de même composition était très faible conclua que les systèmes de liaisons ou les motifs structuraux dans le verre et dans le cristal étaient les mêmes. Ainsi par exemple pour les silicates, les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  sont ordonnés régulièrement dans le cristal mais forment un réseau désordonné dans le verre. D'après ZACHARIASEN, quatre conditions sont à respecter pour obtenir un verre :

- la coordinence du cation doit être petite,
- un ion oxygène ne doit pas être lié à plus de deux cations,

- les polyèdres formés par les oxygènes doivent avoir en commun uniquement leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces.

- trois sommets au moins de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres.

Ces conditions sont remplies par des oxydes de types  $R_2O_3$ ,  $RO_2$  et  $R_2O_5$ , et par exemple, par les verres de  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  et  $P_2O_5$ .

2. Théorie des cristallites. Cette théorie a été formulée par LEBEDEV à partir de 1921 et a été développée en 1940. Elle soutient qu'un verre est formé de très petits domaines ordonnés, appelés cristallites, qui sont reliés par des domaines désordonnés.

3. Théorie des paracristaux. ZARZYCKI (1982) propose la notion de paracristal. Il s'agit du passage progressif d'une structure désordonnée à une structure plus ordonnée. Ces domaines paracristallins auraient environ 5 nm de diamètre.

## B - INFLUENCE DES ELEMENTS SUR LA VITRIFICATION

SCHOLZE (1980) distingue trois classes d'éléments selon leur aptitude à former un verre :

1. *Les éléments formateurs du réseau vitreux*. On distingue B, P, As, Sb, et Si et Ge capables de former des verres d'oxydes à eux seuls. Ces éléments sont fortement liés aux oxygènes et constituent le squelette de l'édifice vitreux.

2. *Les éléments modificateurs du réseau vitreux*, tels Na, Li, K, Ca, Mg. L'introduction de ces éléments dans la structure du verre silicaté entraîne l'existence d'ions  $O^{2-}$  n'échangeant plus qu'une liaison avec le silicium, et crée ainsi des ruptures de liaisons dans le réseau.

3. *Les éléments à comportement intermédiaires*, tels Al, Zn, Fe, Zr. Ces éléments sont formateurs ou modificateurs selon leur coordinence qui dépend de leur concentration dans le verre et donc de la composition chimique du verre. Par exemple l'introduction de  $Al_2O_3$  dans un verre de silice pure offre à l'ion  $Al^{3+}$  la possibilité de se coordiner pour former des groupements  $[AlO_6]$  ; ceci entraîne la fragilisation de la structure vitreuse, dans ce cas l'ion  $Al^{3+}$  joue le rôle de modificateur. En revanche, l'introduction de  $Al_2O_3$  dans un verre sodocalcique permet aux ions  $Al^{3+}$  d'adopter la coordinence 4  $[AlO_4]$ , et dans ce cas l'ion  $Al^{3+}$  joue le rôle d'un formateur.

## II - DISSOLUTION AQUEUSE DES VERRES SILICATES

Une des propriétés les plus importantes que doivent présenter les verres industriels et particulièrement les verres nucléaires est la résistance vis-à-vis de la corrosion chimique par des solutions aqueuses. Cette propriété a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux notamment des expériences de dissolution en mode statique (NOGUES, 1984 ; GODON, 1988 ; ATASSI, 1989 ; TROTIGNON, 1990 ; ADVOCAT, 1991 ; DELAGE, 1992 ; GIN, 1994). Ces études ont montré que le phénomène de corrosion fait intervenir plusieurs mécanismes dont les principaux sont l'interdiffusion ou dissolution sélective et la dissolution du réseau silicaté.

### A - INTERDIFFUSION ET DISSOLUTION DU RESEAU SILICATE

Plusieurs études d'altération de verres de composition simples (binaires ou ternaires) ou complexes (verre basaltique, verre nucléaire,...) ont montré qu'aux premiers instants de

l'altération la concentration des alcalins dans la solution altérante augmente proportionnellement à la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ). Le mécanisme est un échange entre les cations modificateurs du réseau du verre ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...etc.) et les protons de la solution lixivante ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) (HOLLAND, 1964 ; ERNSBERGER, 1977, 1978 ; HENCH et CLARK, 1978 ; BARKATT *et al.*, 1981 ; CROVISIER *et al.*, 1983, 1987, 1990 ; THOMASSIN *et al.*, 1983 ; CONRADT et SCHOLZE, 1984 ; BERGER *et al.*, 1987 ; BUNKER, 1987 ; FILLET, 1987 ; DRAN *et al.*, 1989 ; PETIT *et al.*, 1990 ; ADVOCAT, 1991 ; ADVOCAT *et al.*, 1991 ; ANDRIAMBOLOLONA *et al.*, 1992).

Les équations classiques de la réaction d'interdiffusion proposés par plusieurs auteurs sont :



La réaction (1) se produit généralement en milieu acide où les protons  $\text{H}^+$  prédominent et affecte peu les liaisons Si-O. Ce phénomène explique bien l'évolution des rapports de concentration alcalin/silice en solution et l'évolution du pH de la solution lors des premiers stades d'altération (THOMASSIN, 1984 ; CROVISIER, 1989 ; FILLET, 1987 ; ATASSI, 1989). ATASSI (1989) montre que dans le cas de l'altération du verre basaltique dans l'eau distillée, après quelques jours d'altération les rapports Na/Si, Mg/Si et Ca/Si sont plus élevés dans la solution que dans le verre initial et que le pH augmente de 5,5 à 7,2. ERNSBERGER (1986) et BUNKER (1983, 1988) rejettent le principe de l'échange unitaire d'ions (1). Ils proposent ainsi une hypothèse selon laquelle il y a soit diffusion des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , soit diffusion des ions  $\text{H}^+$  avec des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ . Selon ERNSBERGER (1986), en milieu acide, ce sont les réactions (2) et (3) qui prédominent.

Le développement de moyens d'analyse de surface, telles que la spectrométrie de rétrodiffusion d'ions (RBS), la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), a permis de mettre en évidence l'échange alcalin/hydrogène ( $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) pour les verres et les minéraux (PETIT *et al.*, 1987, 1989, 1990 ; DRAN *et al.*, 1988b, 1989).

En milieu neutre et basique, le processus d'interdiffusion se fait selon la réaction (3) qui conduit à une augmentation du pH de la solution. La solution devenant alcaline, la rupture des liaisons fortes Si-O est possible, selon la réaction suivante :



Dans ces conditions, la dissolution est congruente et le reste tant que la saturation de la solution vis-à-vis d'une phase secondaire n'est pas atteinte (CROVISIER, 1989 ; ATASSI, 1989).

## B - FORMATION DES COUCHES D'ALTERATION

### 1. Nature des couches d'altération.

Les couches d'altération formées à la surface des verres altérés dans des solutions aqueuses sont le résultat des phénomènes d'échange ionique entre la solution et le verre, de dissolution du réseau silicaté et de précipitation des phases secondaires amorphes ou cristallisées. La nature de ces couches dépend tout d'abord de la nature du verre et des conditions expérimentales choisies (température, pression, nature de la solution, pH, durée de l'altération, lixiviation statique ou dynamique...).

Le développement de méthodes d'analyse de surface, par exemple la méthode des coupes ultraminces développée au Centre de Géochimie de la Surface (EHRET, 1985 ; EHRET *et al.* 1986), a permis d'analyser les natures chimiques et minéralogiques des profils d'altération formés à la surface des verres.

Les produits d'altération, formés à la surface de verres complexes comme les verres basaltiques et nucléaires, les plus fréquents et abondants sont :

**a) Les couches lixiviées (gels).** Elles sont souvent amorphes et résultent du phénomène d'hydrolyse et de condensation du réseau vitreux. Ces couches, épaisses de plusieurs microns, sont appauvries en cations modificateurs (Na, Ca, Li, Cs...etc.) et enrichies en silice et en éléments lourds (Fe, Ti, Nd, U, Zr...etc.) par rapport au verre initial (ABDELOUAS *et al.*, 1993a ; 1995a).

**b) Les oxy-hydroxydes.** Ce sont souvent des oxy-hydroxydes de fer amorphes ou cristallisés (goethite, akaganeite). Ils précipitent durant les premiers stades d'interaction solution/verre et constituent une couche de faible épaisseur d'environ 100 nm (CROVISIER *et al.*, 1987, 1990 ; ATASSI, 1989 ; THOMASSIN *et al.*, 1989).

**c) Les argiles.** Elles constituent avec les zéolites les deux grandes familles produites par altération hydrothermale des verres complexes et particulièrement les verres basaltiques et nucléaires. Leur nature dépend de la composition chimique de la solution qui, elle même, dépend d'une certaine manière de la composition chimique du verre puisque celui-ci, en se dissolvant, libère ses constituants dans la solution. Ainsi l'altération du verre R7T7 dans de l'eau distillée conduit à la formation, entre autre, d'une smectite riche en Fe et en Zn (CAUREL, 1990 ; CROVISIER *et al.*, 1992 ; ABDELOUAS *et al.*, 1993a), tandis que son altération dans les mêmes conditions (température, pression, rapport surface du verre sur volume de solution...etc) mais dans l'eau de mer ou dans une saumure peu ou très riche en Mg conduit à la formation d'une saponite (CROVISIER *et al.*, 1982, 1983 ; THOMASSIN *et al.*, 1985 ; GIN *et al.*, 1992 ; ABDELOUAS *et al.*, 1994a).

**d) Les zéolites.** Ce sont des aluminosilicates hydratés de cations alcalins et alcalino-terreux. La formation des zéolites nécessite des conditions alcalines (pH compris entre 8 et 14). L'ancime par exemple est l'une des phases secondaires les plus abondantes et les plus stables pour une température comprise entre 150 et 250°C (BATES *et al.*, 1982 ; HAAKER *et al.*, 1985 ; BYERS *et al.*, 1985 ; CAUREL, *et al.*, 1988 ; VERNAZ *et al.*, 1988 ; GIN *et al.*, 1992 ; ABDELOUAS *et al.*, 1993a, 1995a). Au delà de 300°C, ce minéral est remplacé par l'albite (CAUREL, 1990). La précipitation des zéolites à la surface des verres nucléaires pourrait participer au piégeage de certains éléments radioactifs comme Cs, Sr, Ba...etc.

## 2. Propriétés des couches d'altération.

Pour expliquer l'évolution dans le temps de la concentration des éléments solubles en milieu statique traduite par une courbe « parabolique » certains auteurs comme HENCH et CLARK (1978), SALES *et al.* (1984) et DELAGE (1992) ont supposé que l'accroissement de l'épaisseur des couches d'altération entraîne une diminution du taux d'extraction des constituants du verre. Toutefois les valeurs des coefficients de diffusion des espèces solubles à travers les couches d'altération n'ont pas été données. GRAMBOW (1983, 1985) et GRAMBOW et STRACHAN (1984) montrent que la diminution de la vitesse d'extraction des éléments du verre est due aux phénomènes de saturation en silice de la solution et non au caractère protecteur des couches d'altération. Cependant, certains auteurs comme ATASSI *et al.* (1994) ont démontré l'effet protecteur de la couche d'altération dans le cas de l'altération d'un verre bioactif altéré dans le plasma artificiel.

Malgré l'effet protecteur négligeable des couches d'altération, il est indispensable, dans le cas des verres nucléaires, de connaître la nature chimique et minéralogique de ces couches afin d'évaluer, d'une part, leur capacité de rétention vis-à-vis des éléments radiotoxiques et d'autre part, afin de prévoir la stabilité de ces produits d'altération au cours des temps géologiques en utilisant les modèles thermodynamique et cinétique.

## III - COMPORTEMENT DES ELEMENTS EN TRACES DE TYPE INCOMPATIBLES AU COURS DU PROCESSUS D'ALTERATION

Ce paragraphe décrit brièvement le comportement des éléments incompatibles au cours du processus d'altération. Une étude bibliographique détaillée concernant ce sujet a été réalisée par CLAPAROLS (1992) et DAUX (1992).

Parmi ces éléments incompatibles, on distingue la série des terres rares qui regroupe les éléments allant du lanthane ( $Z = 57$ ) jusqu'au lutécium ( $Z = 71$ ), l'uranium et le thorium. Les terres rares ont des propriétés chimiques et physiques similaires dues à la nature de leur configuration électronique permettant un état d'oxydation +III particulièrement stable. Malgré leur comportement chimique similaire, ces éléments peuvent être fractionnés, les uns par rapport aux autres, par des processus magmatique ou d'altération. Les coefficients de partage solide/liquide magmatique des terres rares sont faibles (STEINBERG *et al.*, 1979). Ces éléments sont donc enrichis dans les liquides magmatiques et par conséquent dans la phase vitreuse résultant du refroidissement rapide de ces magmas liquides.

Pendant longtemps, les éléments traces incompatibles et particulièrement les terres rares ont été considérés immobiles au cours du processus d'altération. Mais la multiplication des travaux réalisés à la fois sur des roches continentales et océaniques a montré qu'il n'y a pas de relation simple entre le degré de mobilité ou d'immobilité des terres rares et le degré du métamorphisme ou la nature de la roche ayant subi l'altération. Ainsi le gain ou la perte des terres rares observés au cours d'un quelconque processus d'altération est fonction de plusieurs facteurs :

- l'abondance des terres rares dans la roche mère, leur répartition et concentration dans les différentes phases de la roche (minéraux, verre), et la stabilité de ces phases vis-à-vis du fluide,
- la concentration des terres rares dans le fluide et la capacité du fluide à les transporter en dehors du système,
- la capacité des phases secondaires à piéger ces éléments.

L'uranium et le thorium quand à eux appartiennent à la série des actinides et leurs numéros atomiques sont respectivement de 92 et 90. Dans le milieu naturel, l'uranium se trouve souvent à l'état d'oxydation +IV et +VI, rarement +V. Le thorium est stable sous forme tétravalente dans les conditions naturelles oxydantes. Toutefois les formes  $\text{Th}^{3+}$  et  $\text{Th}^{2+}$  existent dans les milieux salins très réducteurs. Comme les terres rares, l'uranium et le thorium ont des coefficients de partage très faibles entre minéraux et magma (VILLEMANT *et al.*, 1981) et, par conséquent, ils se concentrent dans la phase vitreuse des roches magmatiques.

## A - COMPORTEMENT DES ELEMENTS EN TRACES EN MILIEU NATUREL

CLAPAROLS (1992) a étudié le comportement des éléments en traces de type incompatible (particulièrement Th, Zr et terres rares) dans des séries d'altération de roches volcanoclastiques, altérées dans divers milieux (lacustre, marin, météorique) et différentes conditions (basse température à hydrothermal). Elle en a tiré les conclusions suivantes : les éléments de type hygromagmaphiles non terre rare (Th, Zr) sont peu ou pas mobiles pendant le processus d'altération et les rapports entre ces éléments sont souvent conservés. Ces éléments sont donc des traceurs des sources magmatiques. Les terres rares manifestent une grande mobilité par rapport aux autres éléments hygromagmaphiles. Le départ de ces éléments est probablement dû à une mise en solution favorisée par la formation de complexes essentiellement carbonatés ou organiques.

DAUX (1992) et DAUX *et al.* (1994) ont calculé un bilan géochimique de l'altération météorique des hyaloclastites d'Islande et ont établi que ce processus d'altération consiste en des pertes absolues en terres rares et thorium d'autant moins importantes que le système est plus évolué, et en des gains en uranium particulièrement importants dans les échantillons argilisés. Ces auteurs ont également montré que les terres rares sont plus piégées dans les phases secondaires mal cristallisées (palagonites) que dans les phases mieux cristallisées, notamment les argiles intergranulaires qui précipitent dans le milieu microporal de la roche.

## B - COMPORTEMENT DES ELEMENTS EN TRACES : ETUDES EXPERIMENTALES

Les travaux expérimentaux relatifs aux comportements des éléments en trace pendant le processus d'altération sont peu nombreux et ont été souvent réalisés dans des conditions qui diffèrent de celles du milieu naturel. DECARREAU (1977), DECARREAU *et al.* (1979) et MENZIES *et al.* (1979) ont réalisé des expériences d'altération de verres volcaniques et de pyroxènes naturels et ont montré que la mobilité des terres rares est très réduite et se fait sans fractionnement au cours du processus d'altération. CLAPAROLS (1992) montre, à partir d'expériences d'altération d'un verre de type basaltique dopé en terres rares, que les lanthanides ont un comportement différent selon la température. Ainsi pour une température de 50°C, toutes les terres rares quittent le verre sans fractionnement et sont donc présentes dans la solution tant qu'il n'y a pas de phases secondaires susceptibles de les piéger, alors que pour une température de 300°C les lanthanides sont directement piégés dans la couche d'altération sans transfert dans la solution.

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### I - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET METHODES

Les verres utilisés pour les expériences de dissolution sont synthétiques (verres basaltique et R7T7) ou naturel (l'obsidienne). Le verre R7T7 est obtenu par fusion d'oxydes et de carbonates à 1150°C (SOMBRET, 1987). C'est un borosilicate qui contient environ 13 % de produits de fission et d'oxydes d'actinides (Tab. II-1). Le verre basaltique a été synthétisé selon la méthode décrite par CROVISIER *et al.* (1983). Sa composition est donnée dans le tableau II-1. L'obsidienne quand à elle est naturelle et provient de Lipari, en Italie (Tab. II-1).

Des parallélépipèdes rectangles de verre ont été obtenus par sciage et polissage du bloc initial. Ils ont ensuite été nettoyés dans de l'alcool dans un bac à ultrasons. Les échantillons ont été placés dans des flacons en Téflon remplis de saumure et placés dans des autoclaves en acier inoxydable chauffées à 190 ou 200°C. Pour atteindre des rapports surface de verre sur volume de solution (S/V) élevés (1 000 à 20 000 m<sup>-1</sup>), de la poudre de verre d'environ 240 µm de diamètre a été ajoutée au parallélépipède dans le flacon en Téflon.

Les solutions d'attaque utilisées lors des expériences sont des saumures synthétiques obtenues par mise en solution de sels tel que CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, NaCl et KCl dans de l'eau bidistillée. Leurs compositions sont données dans le tableau II-2.

Le matériel d'étude des cas naturels consiste en échantillons provenant de Bolivie qui ont été prélevés et fourni par François RISACHER, géologue à l'O.R.S.T.O.M. Il s'agit de roches volcaniques non altérées, de roches volcaniques altérées par l'eau météorique, de sédiments lacustres provenant de lacs salés ainsi que les saumures interstitielles. Les caractéristiques des échantillons provenant de Bolivie sont donnés dans le chapitre IV.

#### A - ANALYSE DES SOLUTIONS

A la fin des expériences de corrosion, les solutions altérantes ont été filtrées à travers des filtres de 0,45 µm. Les solutions provenant des expériences sur les verres ont été analysées pour des éléments majeurs et en traces par spectrométrie d'absorption atomique au Hahn-Meitner-Institute de Berlin. Les saumures naturelles provenant de Bolivie ont été également filtrées à travers des filtres de 0,45 µm. Les cations ont été analysés par un spectromètre de flamme Perkin-Elmer 430. Les chlorures, sulfates, la silice et le bore ont été dosés par colorimétrie automatique (chaîne automatique Technicon). L'erreur analytique est de 2 %. L'ensemble des analyses chimiques des saumures naturelles a été fourni par François RISACHER.

**Tableau II-1**

*Composition chimique des verres utilisés au cours des expériences d'altération  
(% poids d'oxydes).*

%	Verre	Verre	Obsidienne
	R7T7	basaltique	
SiO <sub>2</sub>	45,48	50,76	74,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,91	13,62	12,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,02	-	-
Na <sub>2</sub> O	9,86	2,48	3,77
K <sub>2</sub> O	-	0,18	4,75
MgO	-	7,35	0,04
CaO	4,04	10,72	0,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,91	4,08	1,60
FeO	-	8,18	-
NiO	0,74	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,28	0,10	0,10
ZrO <sub>2</sub>	2,65	-	-
Li <sub>2</sub> O	1,98	-	-
ZnO	2,50	-	-
SrO	0,33	-	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	-	-
MoO <sub>3</sub>	1,70	-	-
MnO <sub>2</sub>	0,72	0,19	0,07
TiO <sub>2</sub>	-	1,66	0,6
CoO	0,12	-	-
Ag <sub>2</sub> O	0,03	-	-
CdO	0,03	-	-
SnO <sub>2</sub>	0,02	-	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	-	-
TeO <sub>2</sub>	0,23	-	-
Cs <sub>2</sub> O	1,42	-	-
BaO	0,60	-	-
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	-	-
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93	-	-
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	-	-
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,59	-	-
UO <sub>2</sub>	0,52	-	-
ThO <sub>2</sub>	0,33	-	-
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>99,32</b>	<b>98,73</b>

## B - ANALYSE DES SOLIDES

### Microscopie optique.

L'observation des lames minces réalisées dans les roches volcaniques de Bolivie m'a permis d'identifier et d'analyser les différentes phases présentes dans ces roches (minéraux et verre). Le pourcentage en volume de chaque phase présente dans la lame mince a été estimé par la méthode de comptage de points. La composition modale de la roche est établie en assimilant la probabilité de rencontre d'un minéral (nombre de points comptabilisés) à un pourcentage en volume de ce

minéral dans l'échantillon. L'erreur analytique est de l'ordre de 2 à 3 %. Des détails concernant cette méthode sont donnés dans TALBI (1995).

**Tableau II-2**

*Composition chimique des saumures utilisées dans les expériences (molarité).*

	Saumure 1	Saumure 2	Saumure 3
Na	0,378	0,083	6,036
K	0,967	0,022	0,037
Mg	4,471	5,401	0,018
Ca	-	0,316	0,021
Cl	9,933	11,538	6,036
SO <sub>4</sub>	0,177	0,0006	0,058
pH <sub>corr</sub> *	6,6	6,14	6,9
F. I.**	14,9	17,3	6,2

\*pH corrigé de l'effet de la force ionique (liquid junction potential) selon la méthode publiée par GRAMBOW et MÜLLER (1990).

\*\*Force ionique.

#### Microscopie électronique.

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage (Jeol JSM 840) permet d'obtenir des informations sur la morphologie de la surface du verre altéré. Les observations faites sur des coupes ultraminces obtenues selon la méthode décrite par EHRET (1985) sont réalisées sur les microscopes électroniques à transmission (Philips EM 300 et Philips CM 12 associé à un spectromètre à sélection d'énergie). Cette méthode permet d'obtenir des informations sur la nature chimique et minéralogique de couches d'altération épaisses de quelques dizaines de microns. La précision des analyses est d'environ 10 à 12 % pour les éléments majeurs et peut atteindre 30 % pour les éléments en traces. Cette méthode a constitué un atout considérable particulièrement dans l'étude des couches d'altération formées au cours des expériences.

#### Spectrométrie des électrons.

Cette méthode, appelée XPS ou ESCA dans le monde anglo-saxon, utilise l'effet photoélectrique des rayons X sur l'échantillon. L'énergie cinétique des électrons émis par l'échantillon est mesurée et le spectre obtenu présente des pics caractéristiques des atomes cibles. Cette méthode permet l'analyse chimique des couches d'altération jusqu'environ 50 Å de profondeur. Elle a été uniquement utilisée pour les échantillons altérés pendant quelques heures à quelques jours. Les mesures ont été faites à l'IPCMS (Institut de Physico-Chimie des Matériaux de Surface) à Strasbourg par A. MOSSER et M. A. ROMEO sur un appareil CAMECA Nanoscan 50 équipé d'une anticathode en Al et d'un analyseur Mac II dont la résolution est de 1 eV. La précision des analyses est de l'ordre de 1 % atomique.

#### Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford.

Cette technique consiste en un bombardement des échantillons par un faisceau monoénergétique d'ions He<sup>+</sup>. Les ions He<sup>+</sup> rétrodiffusés par les noyaux atomiques de la cible sont

détectés et classés selon leur énergie. L'énergie rétrodiffusée augmente avec la masse du noyau cible et la section efficace est proportionnelle à la racine carré du nombre atomique, ce qui rend cette méthode très sensible pour les éléments intermédiaires à lourds. Cette méthode permet l'analyse chimique des profils d'altération jusqu'à une profondeur d'environ 100 Å. Les échantillons ont été préparés et analysés au CSNSM (Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse) d'Orsay par J. C. DRAN. Les conditions expérimentales sont les suivantes : énergie de  $\text{He}^{2+} = 2,4 \text{ MeV}$ , charge déposée = 10  $\mu\text{C}$  et courant = 40 nA.

#### Microsonde électronique.

L'utilisation de cet appareil permet l'analyse chimique quantitative, sur lame mince, des différentes phases (minéraux et verre) constituant les roches volcaniques de Bolivie. Les analyses ont été réalisées à l'Université de Nancy sur un appareil CAMECA SX 50. Les conditions expérimentales étaient :  $I = 10 \text{ nA}$ ,  $V = 15 \text{ Kv}$ ,  $\varnothing = 1 \mu\text{m}$  et le temps de comptage est 10 secondes pour tous les éléments. L'erreur relative est de 1 % pour les majeurs et de 1 à 5 % pour les éléments dont les teneurs sont inférieures à 5 % et de 10 % pour les traces. Les formules structurales des minéraux ont été déterminées par le calcul usuel (voir DEER *et al.*, 1966). Le calcul de  $\text{Fe}^{3+}$  des amphiboles a été fait suivant les indications de ROBINSON *et al.* (1982).

#### Diffraction des rayons X.

L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips équipé d'un tube à anticathode de cuivre ( $K\alpha=1,54 \text{ \AA}$ ). Le dépouillement des spectres a été effectué à l'aide d'un logiciel informatique (APD 1700 Philips) et vérifié à l'aide du fichier ASTM. L'identification des minéraux argileux est effectuée de la manière suivante : la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  extraite est préparée en « pâte orientée ». Les pâtes ont été soumises à la diffraction des rayons X après séchage à l'air, après traitements à l'éthylène-glycol et à l'hydrazine, et après chauffage à 490°C pendant 4 heures. La variation de l'équidistance basale (001) en fonction de ces traitements est caractéristique de chaque type de minéraux argileux. Certains échantillons ont été également traités au citrate de sodium afin de compléter l'identification des minéraux argileux. Les analyses ont été réalisées au Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg.

#### Analyse chimique.

Les éléments majeurs ont été dosés par spectrométrie d'émission par arc (quantomètre ARL travaillant sur liquide). Le sodium et le potassium ont été dosés par spectrométrie d'émission de flamme (spectromètre Corning-médical). Les terres rares, uranium et thorium ont été analysés par spectrométrie de masse (FISONS VG PQ2+). L'erreur analytique est de 2 à 3 % pour les éléments majeurs et de 5 % pour les éléments traces. L'ensemble des analyses a été réalisé au Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg.

### **C - MODELISATION GEOCHIMIQUE**

Deux modèles géochimiques ont été utilisés au cours de cette étude. Le modèle EQUIL/P2 écrit par F. RISACHER à partir des modèles de MARSCHALL et CHEN (1982) et HARVIE *et al.* (1984) ; ce modèle a été utilisé pour effectuer des tests de saturation pour les saumures naturelles de Bolivie. Le modèle EQ3/6 adapté par B. GRAMBOW et utilisant le formalisme de PITZER (1973) a

été utilisé pour simuler des expériences du verre R7T7 dans les saumures (GRAMBOW et MÜLLER, 1990).

#### **D - LISTE DES ABBREVIATIONS UTILISEES**

- DRX :       diffraction des rayons X.
- ESCA :     spectrométrie des électrons.
- MEB :     microscope électronique à balayage.
- MET :     microscope électronique à transmission.
- RBS :     spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford.
- STEM :    microscope électronique à transmission et à balayage.
- EDS :     microanalyse chimique obtenue par un détecteur à dispersion d'énergie.

---

## Deuxième partie

ETUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ALTÉRATION À 190°C DES VERRES R7T7  
ET BASALTIQUE ET DE L'OBSIDIENNE DANS LES SAUMURES

---

## CHAPITRE III

### RESULTATS : ALTERATION EXPERIMENTALE DES VERRES R7T7 ET BASALTIQUE ET DE L'OBSIDIENNE DANS LES SAUMURES

Ce chapitre est composé de trois grands paragraphes correspondant aux expériences réalisées à 190°C dans trois saumures riches respectivement en  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2-MgCl_2$ , et  $NaCl$ . Les expériences ont été réalisées, pour une partie, au Hahn-Meitner-Institute de Berlin, en Allemagne, par R. MÜLLER, et pour l'autre par moi même à Strasbourg. J'ai également réalisé des expériences d'altération du verre basaltique et de l'obsidienne dans une saumure saturée en  $MgCl_2-CaCl_2$  pour les comparer avec celles réalisées avec le verre R7T7 dans la même saumure, et essayer d'en tirer des conclusions sur l'utilisation des verres volcaniques comme analogues naturels des verres nucléaires.

La première série d'expériences, faite à Berlin, a été réalisée dans des conditions diverses afin d'apprécier le rôle des différents paramètres dans le processus d'altération. Ainsi, les rapports surface du verre sur volume de solution (S/V) variaient de 10 à 21 700  $m^{-1}$  et la température variait de 110 à 200°C. Les échantillons étudiés au cours de ce travail ont été altérés à 190 et 200°C car la température maximale possible atteinte par le bloc de verre pendant le stockage est de 190-200°C (LUTZE et GRAMBOW, 1992).

Les résultats des analyses des solutions altérantes ainsi qu'une partie des résultats de l'étude des phases secondaires ont été déjà publiés par LUTZE *et al.* (1988, 1989). C'est pourquoi le travail actuel a été principalement porté sur l'identification des phases secondaires produites par altération du verre R7T7 dans les saumures à partir de coupes ultraminces réalisées dans l'interface verre/couche d'altération. Des bilans géochimiques ont été également établis afin d'évaluer le rôle de ces phases secondaires dans la rétention des éléments analogues aux éléments radiotoxiques.

La deuxième série d'expériences, faite à Strasbourg, a été effectuée à une température de 190°C et avec un rapport S/V variant de 10 à 20 000  $m^{-1}$ . Ces expériences ont été réalisées pour pouvoir obtenir suffisamment de produits d'altération afin de les identifier par la DRX.

## I - EXPERIENCES D'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 1 (RICHE EN MgCl<sub>2</sub>)

La composition chimique de cette saumure est donnée dans le chapitre précédant (Tab. II-2). C'est une saumure riche en MgCl<sub>2</sub> et initialement ne contenant pas de calcium. Les conditions expérimentales ainsi que les techniques d'analyse de surface sont données dans le tableau III-1.

Tableau III-1

Conditions expérimentales et techniques analytiques utilisées durant l'altération du verre R7T7 dans la saumure 1.

Temps (jours)	Température (°C)	S/V (m <sup>-1</sup> )	Méthodes
0,25	190	10	MEB, STEM
2	190	10	MEB, STEM
3	190	10	MEB, STEM
12	190	10	MEB, STEM
36	190	10	MEB, STEM
113	190	21 700	MEB, STEM, RX
463	190	21 700	MEB, STEM, RX
2 006	200	1,4	MEB, STEM, RX, RBS

## A - ANALYSE CHIMIQUE DES SOLUTIONS D'ALTERATION

Les compositions chimiques des solutions altérantes et les mesures de pH sont données dans le tableau III-2 en fonction de la quantité de verre dissous appelé également « progrès de réaction ». Le progrès de réaction peut être estimé à partir de la concentration en bore dans la solution ; en effet cet élément n'est pas piégé dans les phases secondaires et reste en solution (NOGUES, 1984 ; LUTZE *et al.*, 1989). La quantité de verre dissous exprimée en g par m<sup>3</sup> de solution est obtenue en multipliant le taux de lixiviation cumulé du bore (g/m<sup>2</sup>) par le rapport S/V (m<sup>-1</sup>). Le taux de lixiviation cumulé d'un élément (TL) est obtenu par la relation suivante :

$$TL(i) = (C_i \times f) / [C_i(v) \times S/V]$$

où C<sub>i</sub> est la concentration de l'élément i analysé en solution, f le facteur de conversion « élément/oxydes », C<sub>i</sub>(v) la concentration de l'élément i dans le verre et S/V le rapport « surface du verre/volume de solution ». Le taux de lixiviation cumulé est exprimé en g/m<sup>2</sup>.

L'épaisseur équivalente de verre dissous est le résultat du rapport du taux de lixiviation cumulé par la densité du verre égale à 2,74g.cm<sup>3</sup> :

$$EE(i) = TL(i)/2,75$$

Ce paramètre, calculable pour chaque élément analysé, rend compte de l'épaisseur de verre qu'il aurait fallu dissoudre pour obtenir la quantité présente en solution. Il est préférable d'employer l'épaisseur équivalente EE(i) des éléments très solubles tels que le bore ou le sodium. Elle est exprimée en micron.

Le tableau III-2 montre que les concentrations de tous les éléments augmentent en solution avec l'augmentation du progrès de réaction sauf celles du molybdène qui augmentent pour des faibles progrès de réaction et diminuent quand le progrès de réaction est élevé. Le pH diminue de 6,6 (pH initial) jusqu'à 4,22 après 463 jours d'altération (progrès de réaction élevé). L'augmentation de la concentration de la silice en solution conduit à la précipitation de la saponite qui consommant  $Mg^{2+}$  de la solution et provoque la diminution du pH jusqu'environ une valeur de 4 (GRAMBOW et MÜLLER, 1990). LUTZE *et al.* (1989) ont calculé une vitesse initiale de dissolution du verre d'environ  $6,8 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ . Cette vitesse est obtenue au début de la réaction à concentration de silice en solution nulle. Ils ont également montré que cette vitesse devient très faible quand la concentration de la silice en solution devient constante ( $0,004 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ ).

**Tableau III-2**

*Résultats des analyses de solution pour les expériences d'altération du verre R7T7 dans la saumure 1 (ppm).*

Temps (jours)	0,25	2	3	12	36	113	463	2 006
S/V ( $\text{m}^{-1}$ )	10	10	10	10	10	21 700	21 700	1,4
Si	5,9	23,4	26,5	36,8	48,7	44,6	53,2	21,9
B	1,5	5,3	5,7	7,6	11,1	2 427,3	4 737,1	61,7
Li	n.m.	n.m.	n.m.	1,4	2,7	879,5	1 464,6	14,0
Mn	0,3	0,5	0,6	0,2	0,3	207,9	629,1	2,4
Zn	n.m.	n.m.	n.m.	3,9	5,4	1 270,3	2 196,9	29,8
Sr	n.d.	0,3	0,3	0,5	0,7	45,1	83,2	4,0
Mo	n.d.	1,0	1,2	1,4	2,4	18,1	9,7	15,7
U	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23,8	n.d.
Nd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,9	19,9	11,9
La	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28,9	8,1
pH	n.m.	n.m.	n.m.	6,53	6,55	4,66	4,22	6,29
P.R. ( $\text{g m}^{-3}$ )	35	121	132	174	254	55 748	108 797	1 417

n.m. : non mesuré ; n.d. : non détecté ; P. R. : progrès de réaction

## B - PRODUITS D'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 1

### 1. Microscopie électronique à balayage.

Après examen des échantillons à la loupe binoculaire, l'étude au MEB s'est avérée nécessaire pour identifier les cristaux de surface. Les échantillons altérés pendant quelques jours montrent une couche d'altération de faible épaisseur (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ). Cette couche contient quelques cristaux de morphologie hexagonale (Pl. I-a) qui sont essentiellement formés de Mg, Al et Cl. Il s'agit probablement de cristaux d'hydrocalcite [ $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$ ]. Après 2 006 jours d'altération ( $S/V = 1,4 \text{ m}^{-1}$ ), une épaisse couche de couleur blanche précipite à la surface du verre. Cette couche est elle même formée de plusieurs sous-couches qui sont essentiellement constituées de Si, Al, Mg, Zr, Cr et Cl. Elle contient également des sphérules dont la taille est d'environ  $1 \mu\text{m}$  de diamètre et dont la composition chimique est compatible avec du zircon :  $ZrSiO_4$  (Tab. III-3). Le rapport Si/Zr = 0,35 de ces sphérules est proche de celui du zircon formé

lors des réactions nucléaires d'Oklo au Gabon (0,31) et de celui formé lors de l'accident nucléaire de Tchernobyl en Russie (0,34) (SERE *et al.*, 1994).

**Tableau III-3**

*Microanalyses chimiques (MEB) exprimées en % poids effectuées sur les cristaux précipités à la surface du verre R7T7 altéré dans la saumure 1.*

	Powellite		Barytine		Zircon
	113 jours	463 jours	113 jours	463 jours	2 006 jours
Na <sub>2</sub> O	8,1 ± 1,7	8,7 ± 1,7	1,4 ± 0,6	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,9 ± 0,3	0,9 ± 0,6	-	-	-
MoO <sub>3</sub>	56,1 ± 1,4	56,5 ± 0,7	-	-	-
CaO	1,7 ± 0,4	2,5 ± 0,2	1,2 ± 1,2	3,6 ± 1,0	-
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,0 ± 2,3	23,1 ± 1,5	-	-	4,9 ± 0,9
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5 ± 0,6	5,7 ± 0,9	-	-	-
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6 ± 0,6	2,5 ± 0,3	-	-	-
Cs <sub>2</sub> O	0,1 ± 0,2	0,2 ± 0,3	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 ± 0,1	-	-	-	-
MgO	-	-	0,7 ± 0,6	3,1 ± 1,1	2,3 ± 1,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,2 ± 0,2	0,7 ± 0,2	2,1 ± 0,9
SrO	-	-	6,1 ± 1,8	8,0 ± 0,5	-
SO <sub>3</sub>	-	-	48,9 ± 3,7	46,4 ± 1,4	-
K <sub>2</sub> O	-	-	2,7 ± 0,7	6,8 ± 0,7	-
BaO	-	-	38,9 ± 5,8	31,3 ± 3,0	-
ThO <sub>2</sub>	-	-	-	-	6,7 ± 0,9
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	53,5 ± 2,6
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	30,2 ± 1,5

Les échantillons altérés avec un rapport S/V élevé sont recouverts par des couches d'altération de morphologie différente de celles précipitées à la surface des échantillons altérés avec un faible rapport S/V. Les minéraux observés au MEB sur les surfaces des verres altérés avec un rapport S/V élevé sont :

1) Des cristaux de forme de dipyramide tétragonale très abondants. Leur taille peut atteindre une dizaine de microns (Pl. I-b, c). Les microanalyses chimiques obtenues sur plusieurs cristaux montrent qu'il s'agit d'une powellite riche en lanthanides [(Nd, Pr, La, Ca, Na)MoO<sub>4</sub>]. Leur composition chimique varie peu entre 113 et 463 jours (Tab. III-3). Les cristaux de powellite sont noyés dans la matrice argileuse, ce qui est une indication de leur formation durant les expériences à 190°C, et non pas à la fin des tests, durant le refroidissement, comme cela a été discuté par GRAMBOW *et al.* (1995).

2) Des cristaux sans forme géométrique bien définie (Pl. I-d) mais qui ont parfois une forme orthorhombique (Pl. I-e) et dont la taille peut atteindre environ 10 µm. Les microanalyses chimiques obtenues dans ces cristaux indiquent qu'il s'agit d'un sulfate de baryum (barytine) contenant du Sr, K et des traces de Ca (Tab. III-3).

3) Des cristaux prismatiques riches en lanthanides et très abondants à la surface du verre (Pl. I-f), et de nature minéralogique non définie.

4) des cristaux feuilletés servant de support aux autres cristaux déjà décrits (powellite, barytine,...). Leur morphologie et leur nature chimique correspondent à celles d'une smectite.

## 2. Diffraction des rayons X.

L'abondance des produits d'altération à la surface du verre R7T7 altéré pendant 2 006 jours a permis de décoller mécaniquement ces produits et de les identifier, par diffraction des rayons X, sur des lames orientées. La figure III-1 montre que les principales phases secondaires précipitées après 2 006 jours d'interaction verre/saumure sont de la chlorite, de l'hydrotalcite et de la smectite. L'échantillon altéré pendant 463 jours a été également examiné par DRX sur des poudres non orientées qui montrent la prédominance de la saponite (4,57 ; 2,07 ; 1,71 et 1,53 Å) et de la powellite (3,13 ; 2,82 ; 2,62 ; 1,99 ; 1,95 ; 1,86 et 1,62 Å).

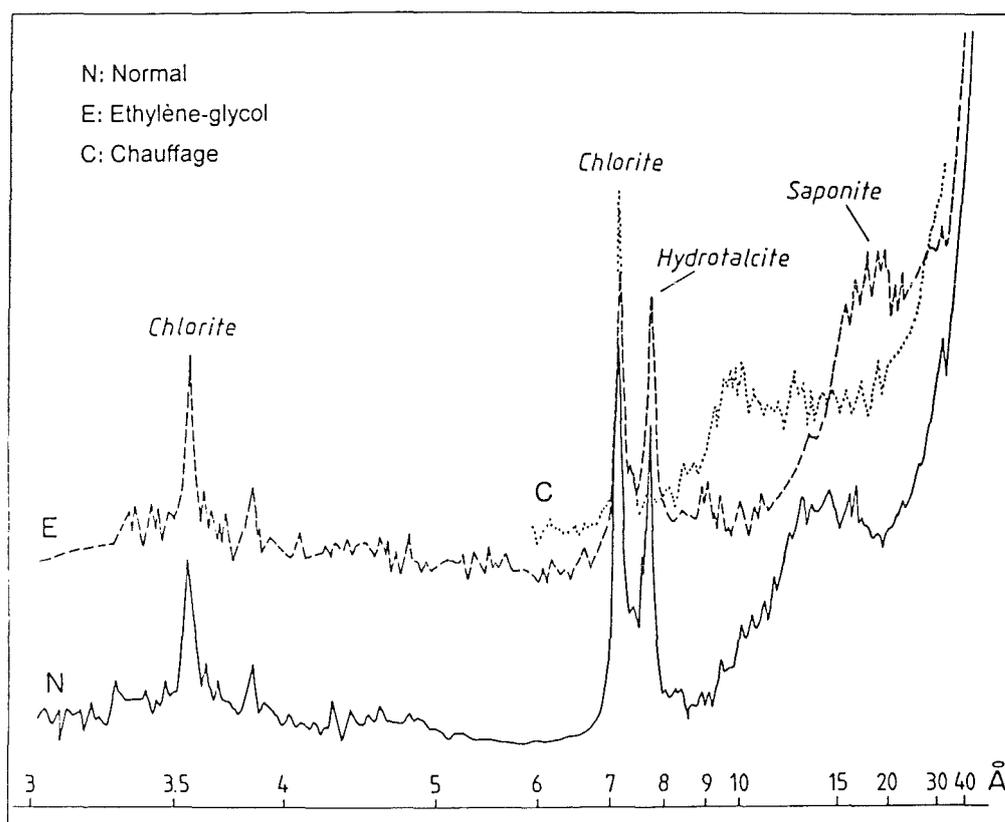
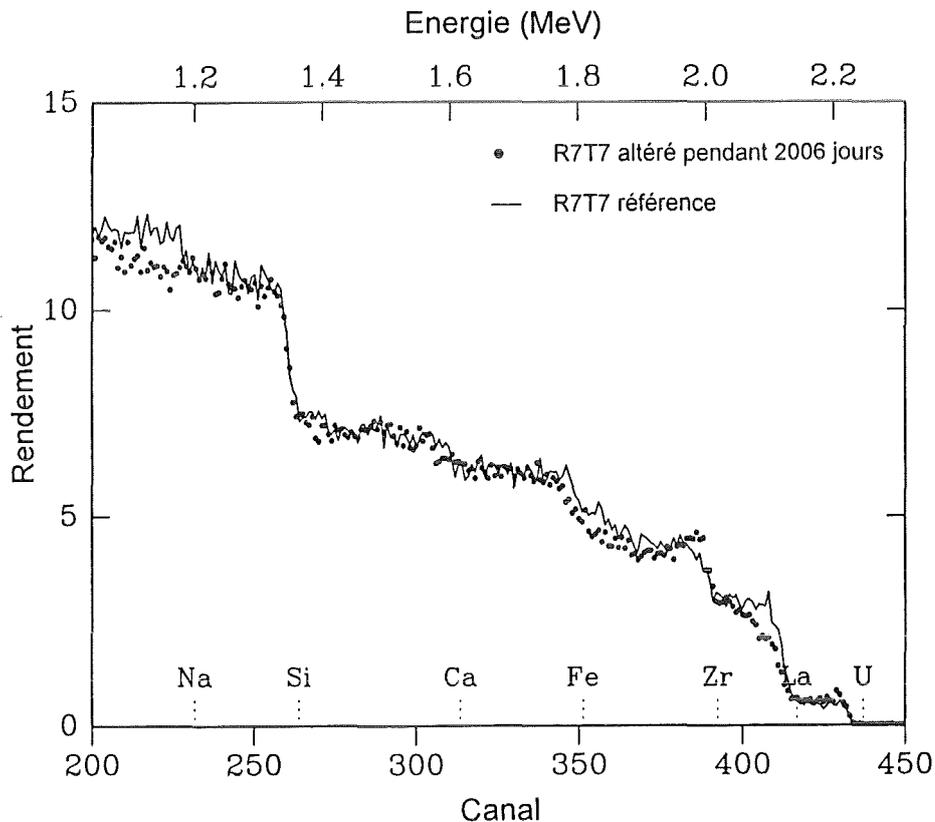


Figure III-1. Diagramme de DRX obtenu sur des cristaux orientés précipités à la surface du verre R7T7 altéré pendant 2 006 jours dans la saumure 1.

### 3. Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford.

La surface du verre R7T7 altéré pendant 2 006 jours sous-jacente à la couche épaisse de produits secondaires a été analysée par spectrométrie de rétrodiffusion. Le spectre obtenu est donné dans la figure III-2 ; on y note la diminution des teneurs en Na, en Fe et en lanthanides et l'enrichissement en Zr et U. La persistance d'un pic de silice similaire à celui du verre initial indique que les éléments comme Zr et U n'ont pas précipité sous forme d'oxydes. Mg n'a pas été détecté à la surface du verre. Ces observations suggèrent un lessivage des éléments alcalins et leur remplacement par les protons de la solution.



**Figure III-2.** Spectre RBS obtenu sur l'interface verre/couche d'altération du verre R7T7 altéré pendant 2 006 jours dans la saumure 1. On observe une déplétion de Na, Fe et des enrichissements en Zr et U.

### 4. Microscopie électronique à transmission.

L'analyse au STEM des échantillons corrodés pendant de courtes périodes (0,25 ; 2 ; 3 ; 12 jours) n'a pas permis la mise en évidence d'éventuelles phases cristallines à la surface du verre à cause du faible développement de la couche d'altération. Cependant, l'échantillon altéré pendant 36 jours contient des particules riches en fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 90\%$ ) ayant un diagramme de diffraction compatible avec celui de la goéthite :  $\alpha\text{FeOOH}$  (2,01 ; 1,57 et 1,15 Å). L'analyse de l'échantillon

2 006 j montre que la chlorite est bien cristallisée, que la smectite est une saponite dont la composition est donnée dans le tableau III-4.

**Tableau III-4**

*Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur les cristaux de saponite formés à la surface du verre R7T7 altéré dans la saumure 1.*

%	113 jours	463 jours	2 006 jours
MgO	20,6 ± 1,8	23,5 ± 1,4	21,4 ± 2,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,2 ± 1,3	7,8 ± 1,9	9,1 ± 2,3
SiO <sub>2</sub>	60,5 ± 3,4	60,4 ± 2,7	58,3 ± 3,5
CaO	0,6 ± 0,4	0,3 ± 0,3	0,9 ± 0,7
Cs <sub>2</sub> O	0,5 ± 0,5	0,2 ± 0,3	0,4 ± 0,4
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9 ± 0,5	0,3 ± 0,4	1,6 ± 0,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9 ± 0,5	3,8 ± 0,6	2,6 ± 1,1
NiO	1,1 ± 0,4	1,1 ± 0,3	0,7 ± 0,3
ZnO	0,3 ± 0,3	0,3 ± 0,2	-
UO <sub>2</sub>	1,7 ± 1,3	0,9 ± 0,7	1,6 ± 1,1
ZrO <sub>2</sub>	1,5 ± 0,8	0,6 ± 0,3	1,9 ± 1,0
MoO <sub>3</sub>	1,2 ± 0,4	0,8 ± 0,4	1,5 ± 0,6
N. A.*	10	10	6

\* nombre d'analyses

**Tableau III-5**

*Equidistances en Å mesurées sur 6 clichés de microdiffraction des électrons obtenus dans la couche d'altération formée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 113 jours. L'ensemble des valeurs est compatible avec la saponite.*

1	2	3	4	5	6
10,87	10,38	9,51	-	-	-
4,53	4,57	4,66	4,48	4,53	4,48
3,13	4,48	4,48	3,51	2,54	2,54
2,59	3,22	3,08	2,56	1,69	1,73
2,48	2,56	2,56	1,55	1,51	1,70
1,52	1,51		1,31	1,30	1,31
1,30					
Moyenne <i>d</i> basale : 10,25 Å					

L'analyse au MET des coupes ultramines réalisées dans les échantillons altérés avec un rapport S/V élevé a montré que la texture et la nature de la couche d'altération n'ont pas varié significativement entre 113 et 463 jours. Ainsi l'échantillon altéré pendant 113 jours présente une couche à texture feutrée et ayant une épaisseur d'environ 5 µm. Les données de la microdiffraction électronique obtenues à partir de plusieurs cristaux sont compatibles avec une smectite déshydratée dont l'équidistance basale moyenne est de 10,25 Å (Tab. III-5).

La composition chimique moyenne de cette smectite est celle d'une saponite (Tab. III-4). L'épaisseur de la couche d'altération atteint 21  $\mu\text{m}$  après 463 jours d'altération (Pl. I-g, h). Les équidistances mesurées à partir de plusieurs clichés de microdiffraction sont compatibles avec une smectite déshydratée et sont données dans le tableau III-6. La composition chimique de la smectite est comparée à celles des échantillons altérés pendant 113 jours et 2 006 jours dans le tableau III-4. Il s'agit également d'une smectite magnésienne de type saponite contenant des traces de Nd, U, Zr et Mo.

**Tableau III-6**

*Equidistances en Å mesurées sur 8 clichés de microdiffraction des électrons obtenus dans la couche d'altération formée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 463 jours. L'ensemble des valeurs est compatible avec la saponite.*

1	2	3	4	5	6	7	8
10,38	9,51	10,38	-	-	-	-	-
4,39	4,42	4,46	4,41	4,39	4,42	4,57	4,76
3,08	3,94	3,05	3,40	1,99	4,29	2,62	3,40
	3,26	2,48	2,48	1,47	1,43	1,51	3,01
	2,42	1,48	1,48	1,28	1,30		2,59
	1,49	1,28					2,41
							1,76
.....							
Moyenne $d$ basale : 10,10 Å							

### C - RETENTION DES ELEMENTS DANS LES PRODUITS D'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 1

**Tableau III-7**

*% de rétention des éléments dans la couche d'altération en fonction du progrès de réaction (verre R7T7, saumure 1).*

Temps (jours)	0,25	2	3	12	36	113	463	2 006
S/V ( $\text{m}^{-1}$ )	10	10	10	10	10	21 700	21 700	1,4
SiO <sub>2</sub>	20	9	5	1	10	99,9	99,8	93
MnO <sub>2</sub>		0	6	75	77	42	62	66
ZnO			24	0	19	54	48	4
SrO		17	21	0	7	88	87	8
MoO <sub>3</sub>		26	17	29	17	99,7	98,7	11
UO <sub>2</sub>						98		
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						99,4	99,3	44
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						98,5		32
P.R. ( $\text{g m}^{-3}$ )	35	121	132	174	254	55 748	108 797	1 417

P. R. : progrès de réaction

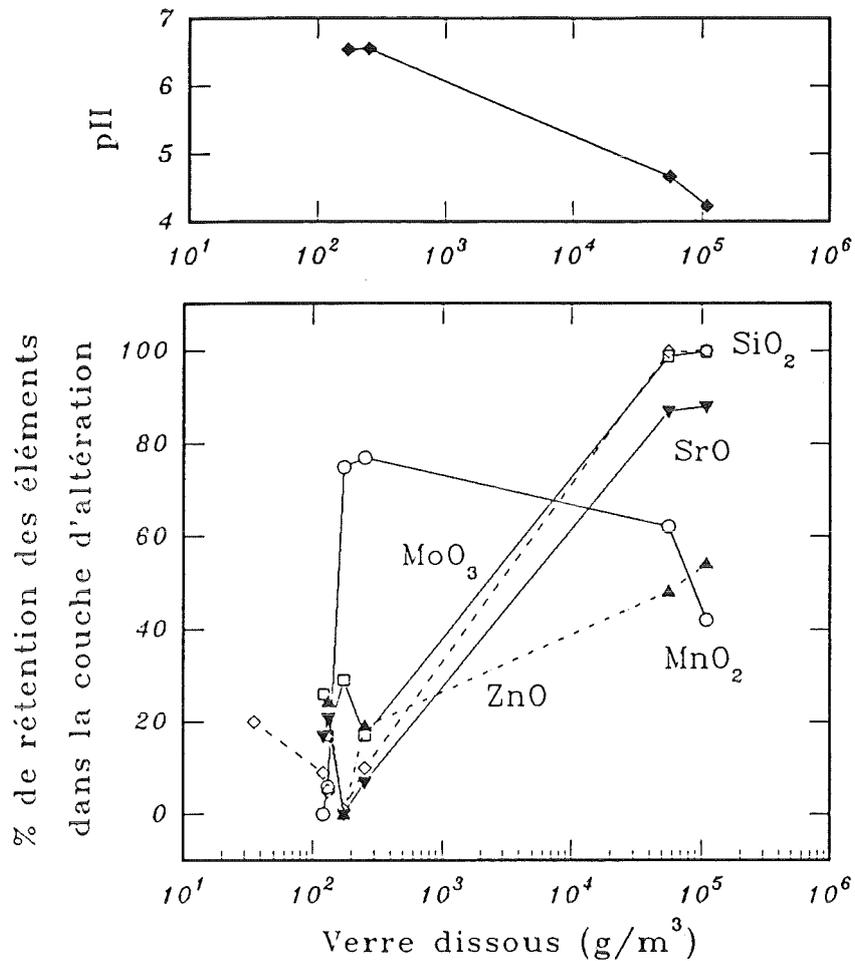


Figure III-3. % de rétention des éléments dans la couche d'altération et pH en fonction du progrès de réaction (verre R7T7, saumure 1).

Durant la dissolution du verre, les éléments chimiques sont mobilisés ou retenus dans les produits d'altération. Le degré de perte en solution ou de rétention dans la couche d'altération d'un quelconque élément peut être calculé à partir de la quantité de verre dissous, de la concentration de cet élément dans le verre initial et de sa teneur dans la solution après la réaction. Les pourcentages de rétention des éléments dans la couche d'altération du verre R7T7 sont donnés dans le tableau III-7 et les résultats sont également représentés dans la figure III-3. Les pourcentages de rétention des éléments dans la couche d'altération augmentent avec le progrès de réaction. Les échantillons avec un faible progrès de réaction (0,25 ; 2 ; 3 ; 12 et 36 jours) montrent les pourcentages de rétention d'éléments les plus faibles en particulier  $\text{SiO}_2$  (1-20 %),  $\text{SrO}$  (0-21 %) et  $\text{MoO}_3$  (17-29 %). L'échantillon le plus évolué (463 jours) a perdu une faible quantité des éléments libérés en solution en particulier  $\text{SiO}_2$  (0,1 %),  $\text{MoO}_3$  (0,3 %),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (0,6 %),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (1,5 %) et  $\text{UO}_2$  (2 %), ce qui est probablement dû à la précipitation des phases secondaires. La capacité de rétention élevée vis-à-vis des terres rares de la couche d'altération formée à la surface de l'échantillon altéré pendant 463 jours n'est pas observable pour l'échantillon altéré pendant 2 006 jours. Ceci est dû au faible rapport S/V ( $1,4 \text{ m}^{-1}$ ) utilisé au

cours de cette expérience qui ne permet pas un enrichissement rapide de la solution en éléments tel que Mo, Nd et Pr, et par conséquent ne permet pas la précipitation de minéraux tels que la powellite qui piège ces éléments à partir de la solution.

## D - MODELISATION GEOCHIMIQUE DE L'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 1

La description des activités des éléments dans la saumure a été réalisée à l'aide d'un modèle géochimique conçu par B. GRAMBOW. Il s'agit du modèle EQ3/6 utilisant le modèle semi-empirique de PITZER (WOLERY, 1983a et b). Récemment, une banque de données concernant la dépendance des propriétés des électrolytes en fonction de la température dans le système Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub> a été établie (PABALAN et PITZER, 1987 ; MOLLER, 1988 ; GREENBERG et MOLLER, 1989), cependant les paramètres d'interaction de plusieurs radionucléides demeurent inconnus ce qui empêche leur intégration dans le modèle. Les coefficients d'interaction de la silice dans des électrolytes mixtes ont été déterminés à partir des données publiées par MARSHALL (1980), MARSHALL et CHEN (1982) et CHEN et MARSHALL (1982). Les calculs ont été effectués pour le système Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub> et pour la silice en utilisant un ensemble complet de paramètres. L'aluminium a été pris en compte dans les calculs, mais le manque de plusieurs données thermodynamiques concernant cet élément dans les solutions concentrées a obligé B. GRAMBOW à faire quelques approximations telles que la non considération de l'hydrolyse et ses coefficients d'activité dans les calculs. Les détails concernant la description du modèle ainsi que les simulations sont donnés dans GRAMBOW et MÜLLER (1990).

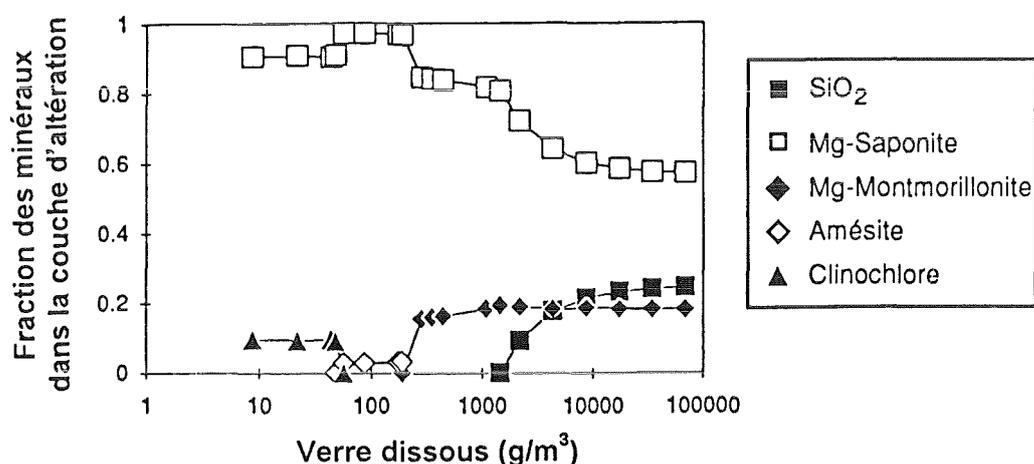
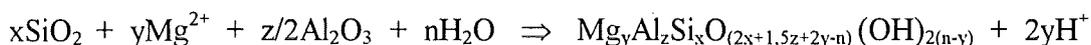


Figure III-4. Dissolution simulée du verre R7T7 dans la saumure 1 à 190°C par le code géochimique EQ3/6 : ordre de précipitation et compositions des phases néoformées (GRAMBOW et MÜLLER, 1990).

Les simulations de dissolution du verre R7T7 dans la saumure 1 à 190°C ont montré que la saponite est le minéral le plus abondant des produits d'altération, ce qui est en bon accord avec les données expérimentales (Fig. III-4). Les calculs prévoient la diminution du pH jusqu'à une valeur de 4. Ils montrent également que l'acidification de la solution d'altération est due à la

formation de minéraux argileux telle que la saponite qui consomme les ions  $Mg^{2+}$  à partir de la solution selon l'équation suivante :



Quand le progrès de réaction est suffisamment élevé, la saponite, la montmorillonite et  $SiO_2$  précipitent en proportion constante et la valeur du pH demeure pratiquement constante (entre 3,5 et 4). Ainsi les résultats des simulations sont en bon accord avec les données expérimentales ; cependant la formation de montmorillonite n'a pas été observée lors des expériences d'altération du verre R7T7 dans la saumure. La précipitation précoce d'une chlorite durant les premières stades d'interaction verre/saumure, lors des expériences, et son remplacement par la saponite stable à long terme ont été reproduits par le modèle EQ3/6.

## E - DISCUSSION

Les données ci-dessus soulignent l'importance de l'influence de la variation du rapport S/V dans la structure et la composition chimique des couches d'altération. Elles permettent ainsi de donner quelques aperçus sur les mécanismes complexes intervenant lors de l'interaction verre/saumure.

Plusieurs auteurs parmi lesquels HOLLAND (1966) ont montré que la corrosion des verres implique deux mécanismes distincts : (1) la dissolution sélective du verre qui implique un échange entre les éléments alcalins contenus dans le verre ( $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ...etc.) et  $H^+$  ou  $H_3O^+$  à partir de la solution et conduit à la formation de couches lessivées ; (2) la dissolution du réseau silicaté ou alumino-silicaté. Des travaux récents (BUNKER *et al.*, 1983 ; BERGER *et al.*, 1987 ; DRAN *et al.*, 1989 ; PETIT *et al.*, 1990 ; ANDRIAMBOLOLONA *et al.*, 1992 et WICKS *et al.*, 1993) établissent que le degré de dissolution sélective du verre est gouverné par la diffusion de l'eau. Le second processus conduit à la formation de produits d'altération secondaires, et le taux de réaction sera finalement ralenti lorsque la solution s'approche de la saturation vis-à-vis de la silice.

Dans le cas de nos expériences, la présence d'une couche lessivée est suggérée par les données de la RBS obtenues sur l'échantillon altéré avec un faible S/V ( $1,4 m^{-1}$ ) établissant une diminution de la teneur en Na dans cette couche. L'échange ionique ne permet pas une mobilisation significative de  $SiO_2$  ; en effet la concentration en  $SiO_2$  reste inchangée entre le verre sain et la couche lessivée. L'absence du Mg de la couche lessivée suggère que la formation de silicates de Mg (chlorite et saponite) dans la partie externe de la couche d'altération nécessite la solubilisation de  $SiO_2$  et implique probablement une dissolution de la partie externe de la couche lessivée. Le verre lessivé est également enrichi en Zr et U par rapport au verre initial. La rétention du Zr à la surface du verre altéré a été également observée par CAUREL *et al.* (1990), ANDRIAMBOLOLONA *et al.* (1992), CROVISIER *et al.* (1992b) et ABDELOUAS *et al.* (1993a) lors de l'altération du verre R7T7 dans un milieu aqueux (eau distillée et saumure). Les étapes initiales du processus d'altération sont également caractérisées, dans certains cas, par la précipitation de particules d'hydroxydes de fer. Les échantillons altérés avec un rapport S/V élevé contiennent, en plus de la saponite déjà formée lors des altérations à faible S/V, la powellite, la cérianite et la barytine. L'absence de l'hydrotalcite et la chlorite dans ces échantillons soulignerait le caractère transitoire de ces phases. Le rapport S/V élevé conduit à un enrichissement rapide de la solution

en terres rares et par conséquent la précipitation de la powellite et de la cérianite. Ainsi les rapports S/V élevés en tant que paramètre accélérateur des réactions permettent l'évaluation du comportement à long terme des verres nucléaires. L'effet « accélérateur » d'un rapport S/V élevé sur la précipitation des phases secondaires a été également indiqué par plusieurs auteurs qui ont étudié l'altération de verres silicatés et nucléaires (ETHRIDGE *et al.*, 1979 ; BUCKWALTER *et al.*, 1982 ; LEMMENS et VAN ISEGHEM, 1992 ; MAZER *et al.*, 1992).

Les résultats de cette étude sont qualitativement similaires à ceux obtenus par CROVISIER *et al.* (1983, 1985), THOMASSIN (1984) et THOMASSIN *et al.* (1985, 1989) lors de l'étude de l'altération du verre basaltique dans l'eau de mer. THOMASSIN *et al.* (1989) a montré que les stades précoces (de quelques heures à quelques jours) du processus d'altération sont caractérisés par la formation de couches lessivées, suivie de la précipitation d'hydroxydes de fer dans la partie interne du profil d'altération, puis de la formation d'hydrotalcite. Ils ont également établi que l'hydrotalcite se transforme en une serpentine, puis en une smectite lors de la prolongation de la durée d'altération.

## CONCLUSIONS

Les résultats de l'altération du verre nucléaire R7T7 par la saumure 1 établissent la nécessité d'étudier la nature chimique, mais également minéralogique des couches d'altération pour évaluer l'influence du paramètre S/V sur la précipitation des phases secondaires, et de ce fait d'interpréter l'évolution de la composition chimique de la solution au cours du temps. Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

1) L'altération du verre R7T7 dans la saumure 1 fait intervenir deux phénomènes : (a) l'interdiffusion conduisant à la formation d'un verre désalcalinisé et riche en éléments lourds dont U et Zr... ; (b) la précipitation de phases secondaires résultant de la saturation de la solution vis-à-vis de ces phases.

2) Les échantillons de verre altérés avec des rapports S/V différents conduisent à la formation de produits d'altération de nature différente correspondant à différentes étapes du processus d'altération. Les couches d'altération formées pendant les expériences réalisées avec un faible S/V ( $1,4$  et  $10 \text{ m}^{-1}$ ) sont peu développées après 36 jours d'interaction verre/saumure, et consistent en quelques cristaux d'hydrotalcite et quelques particules d'hydroxydes de fer. Après 2 006 jours d'altération avec un rapport S/V de  $1,4 \text{ m}^{-1}$ , une association minéralogique « hydrotalcite-chlorite-saponite » constitue une couche d'environ  $400 \mu\text{m}$  et dans laquelle sont noyées des sphérules de zircon d'environ  $1 \mu\text{m}$  de diamètre. Ces résultats sont différents de ceux des expériences réalisées avec un rapport S/V élevé ( $21\,700 \text{ m}^{-1}$ ). En effet, l'hydrotalcite et la chlorite n'ont pas été observées parmi les phases secondaires. La saponite, powellite, cérianite et la barytine ont été observées à la surface du verre après seulement 113 jours d'altération.

3) Les bilans géochimiques calculés pour tous les échantillons montrent l'importance des phases secondaires dans la rétention des éléments analogues aux éléments radiotoxiques. Pour un

faible progrès de réaction, la solution est sous-saturée vis-à-vis des minéraux comme la powellite ; par conséquent, les terres rares (particulièrement Nd dont le comportement est similaire à celui de Am) restent, en grande partie, dans la solution (56 % de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> libéré par la dissolution du verre reste en solution). Cependant, pour un progrès de réaction élevé, la précipitation de minéraux comme la powellite réduit significativement la perte des terres rares : seulement 0,6 % du Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrait du verre initial est présent dans la solution.

4) La simulation thermodynamique de la dissolution du verre R7T7 dans la saumure 1 par le modèle EQ3/6 a permis d'interpréter les données expérimentales (GRAMBOW et MÜLLER, 1990). C'est pourquoi le développement des modèles thermodynamiques pour essayer de prévoir le comportement à long terme des verres nucléaires dans les sites de stockage est très précieux.

## II - EXPERIENCES D'ALTERATION DES VERRES R7T7 ET BASALTIQUE ET DE L'OBSIDIENNE DANS LA SAUMURE 2 (RICHE EN CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>)

La composition chimique de cette saumure est donnée dans le tableau II-2. A la différence de la saumure 1, la saumure 2 contient du calcium. Les conditions expérimentales ainsi que les techniques analytiques sont données dans le tableau III-8. Dans cette saumure ont été réalisées des expériences d'altération sur le verre basaltique et l'obsidienne, en plus du verre R7T7, afin de comparer leurs produits d'altération.

**Tableau III-8**

*Conditions expérimentales et techniques analytiques utilisées pour les échantillons des verres R7T7 et basaltique et de l'obsidienne altérés dans la saumure 2.*

V. R7T7	S/V	V. basaltique	S/V	Obsidienne	S/V	Méthodes
6 heures*	10	2 heures	50	1 heure	50	ESCA, MEB, STEM
1 jour	50	7 heures	10	2 heure	10	ESCA, MEB, STEM
2 jours	50	1 jour	50	1 jour	50	ESCA, MEB, STEM
3 jours*	10	24 jours**	20 000	1,4 jours	10	MEB, STEM
36 jours*	10	120 jours**	20 000	2 jours**	10	MEB, STEM
92 jours*	10	-	-	120 jours**	20 000	MEB, STEM
463 jours* **	21 700	-	-	-	-	MEB, STEM

\*Expériences réalisées à Berlin.

\*\*Ces échantillons ont été également étudiés par DRX.

### A - ANALYSE CHIMIQUE DES SOLUTIONS D'ALTERATION

Les analyses chimiques des solutions ont été uniquement faites dans le cas du verre R7T7 altéré à Berlin par LUTZE *et al.* (1988, 1989). Les expériences réalisées à Strasbourg ont été effectuées uniquement pour l'étude des phases secondaires et non pas pour la détermination des cinétiques de dissolution des verres volcaniques et R7T7 dans la saumure 2, par conséquent il n'a

pas été nécessaire d'analyser les solutions d'altération. Les données expérimentales sont représentées dans le tableau III-9.

En général, l'évolution de la composition chimique de la saumure 2 est qualitativement similaire à celle de la saumure 1. En effet le pH diminue d'une valeur initiale de 6,14 jusqu'à environ 4 pour l'échantillon le plus évolué (463 jours). Cette diminution de pH est due à la précipitation de la saponite (GRAMBOW et MÜLLER, 1990). Cependant, la quantité de verre dissoute, pour des échantillons altérés pendant de courtes durées dans les mêmes conditions (même S/V et T), est plus faible dans la solution 2 que dans la solution 1, autrement dit, le verre se dissout plus lentement dans la saumure 2 que dans la saumure 1. La vitesse initiale de dissolution du verre, plus faible, est d'environ 2,7 g/m<sup>2</sup>/jour (LUTZE *et al.*, 1989). Comme dans le cas de la solution 1, cette vitesse devient quasiment nulle lorsque la concentration de la silice en solution demeure constante (0,06 g/m<sup>2</sup>/jour).

**Tableau III-9**

*Résultats des analyses de solution pour les expériences effectuées avec le verre R7T7 dans la saumure 2 (ppm).*

Temps (jours)	0,25	3	11	36	92	463
S/V (m <sup>-1</sup> )	10	10	10	10	10	21 700
Si	4,6	13,6	18,8	28,5	26,9	36,1
B	1,3	4,3	7,9	7,8	7,6	6 272,6
Li	0,3	1,0	1,9	2,0	2,6	1 932,9
Mn	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	851,9
Zn	n.d.	n.d.	4,4	3,9	4,9	3 242,1
Sr	n.d.	n.d.	n.m.	0,3	0,7	493,9
Mo	0,3	1,0	2,0	2,4	n.d.	7,9
U	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	107,3
Nd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	221,7
La	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	383,5
pH	n.m.	n.m.	6,82	6,55	6,87	3,86
P.R. (g/m <sup>3</sup> )	30	99	182	179	176	144 088

n.m. : non mesuré ; n.d. : non détecté ; P. R. : progrès de réaction

## B - PRODUITS D'ALTERATION DES VERRES R7T7 ET BASALTIQUE ET DE L'OBSIDIENNE DANS LA SAUMURE 2

### 1. Microscopie électronique à balayage.

L'examen des échantillons du verre R7T7 altérés à court terme a montré l'apparition de cristaux de morphologie hexagonale ayant une taille d'environ 1 µm (Pl. II-a). La taille de ces cristaux, mesurée à partir des clichés de MEB, augmente avec l'augmentation du temps d'altération (Tab. III-10). Après 1 à 92 jours d'altération, les cristaux sont recouverts par un

dépôt dont la composition est celle de la saponite (Pl. II-b). L'échantillon altéré avec un rapport S/V élevé est recouvert par une couche d'altération formée essentiellement de :

1) cristaux de forme de dipyramide tétragonale très abondants, souvent concentrés dans des cavités, ayant un diamètre allant de 20 à 50  $\mu\text{m}$  (Pl. II-c, d). Les données de la microanalyse chimique montrent qu'il s'agit de la powellite. Ce minéral contient peu de Na et une quantité importante de lanthanides (Tab. III-11).

2) cristaux de sulfate de Ba contenant du Sr, peu de Mg et K et des traces de Al et Ca. Ce minéral est rare à la surface de l'échantillon altéré ce qui a empêché d'obtenir une composition moyenne représentative.

3) sphérules de petite taille souvent accumulées dans des cavités (Pl. II-d). Elles contiennent essentiellement du Mo, Si, Mg, Ca, Na et une teneur très importante en Ce, de 23 à 67 % (Tab. III-11). Toutefois il fut difficile d'obtenir des analyses d'oxydes de cérium pur, parce que ces sphérules sont à la surface de la powellite, elle même noyée dans une matrice argileuse ou sont parfois directement posées sur la matrice argileuse (Tab. III-11). De ce fait, la sonde qui a un diamètre de 1  $\mu\text{m}$  analyse un mélange d'oxydes de cérium (cérianite) ayant une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , de powellite et d'argiles (Si, Al, Mg). ROTHER *et al.* (1992) ont étudié des échantillons similaires et ont montré qu'il s'agit de cristaux de type cérianite ( $\text{CeO}_2$ ).

4) des cristaux feuilletés servant de support aux cristaux déjà décrits. Leur morphologie et leur composition chimique indiquent qu'il s'agit probablement d'une smectite de type saponite.

L'étude de l'altération du verre basaltique dans la saumure 2 a fourni des résultats similaires à ceux obtenus à partir de l'altération du verre R7T7. Ainsi, après seulement 7 heures d'altération, la surface du verre basaltique est totalement recouverte par des cristaux d'hydrotalcite (Pl. II-e). Ces cristaux ont une morphologie hexagonale plus nette que celle des cristaux formés à la surface du verre nucléaire R7T7. Avec l'augmentation de la durée d'altération, les cristaux d'hydrotalcite sont rarement observables à la surface de l'échantillon et sont associés à une smectite magnésienne (Pl. II-f).

Comme pour les verres R7T7 et basaltique, l'altération de l'obsidienne dans la saumure 2 pendant 1 jour conduit à la formation de cristaux d'hydrotalcite (Pl. II-g). Après 120 jours d'interaction verre/saumure, la surface du verre est totalement recouverte par la saponite (Pl. II-h).

**Tableau III-10**

*Evolution de la taille des cristaux d'hydrotalcite déterminée à partir des clichés du MEB en fonction du temps d'altération du verre R7T7.*

Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	190		
S/V ( $\text{m}^{-1}$ )	10		
Temps (jours)	0,25	3	36
Taille ( $\mu\text{m}$ )	1-2	3	5-6

**Tableau III-11**

*Microanalyses chimiques (MEB) exprimées en % poids effectuées sur les cristaux précipités à la surface du verre R7T7 altéré pendant 463 jours dans la saumure 2.*

%	Powellite	Cérianite
Na <sub>2</sub> O	4,9 ± 1,0	2,2 ± 1,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,2 ± 1,0	0,9 ± 0,6
MoO <sub>3</sub>	60,0 ± 0,8	23,8 ± 13,2
CaO	9,7 ± 0,2	5,0 ± 1,4
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,4 ± 1,0	-
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,1 ± 0,2	-
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4 ± 0,3	-
Cs <sub>2</sub> O	0,2 ± 0,3	1,3 ± 0,5
CeO <sub>2</sub>	-	46,4 ± 13,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 ± 0,2	-
MgO	-	6,9 ± 3,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,6 ± 0,9
SiO <sub>2</sub>	-	12,0 ± 5,4

## 2. Spectrométrie des photoélectrons.

La figure III-5 montre deux spectres d'ESCA obtenus sur le verre R7T7 avant et après réaction dans la saumure 2. Le verre initial (Fig. III-5a) fournit des pics forts de silice (Si 2s et Si 2p), d'oxygène (O 1s) et de sodium (Na 1s). Il montre également un pic fort de carbone (C 1s,  $E_L = 284,6$  eV) correspondant au carbone de contamination atmosphérique. Après un jour d'altération, Na et Zn sont lessivés. La surface du verre altéré est fortement enrichie en Mg, Cl, Al et Zr (Fig. III-5b) du fait de la précipitation de l'hydrotalcite. L'ion carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $E_L = 288,5$  eV), ion principal des hydrotalcites décrites dans le milieu naturel, et l'ion phosphate sont absents. La silice a été également détectée à la surface du verre altéré.

La surface de l'échantillon du verre basaltique, ayant été altéré pendant 7 heures, montre également un changement drastique. L'échantillon de référence présente des pics O 1s et C 1s élevés (Fig. III-6a) alors que l'échantillon altéré montre un enrichissement élevé en Mg, Cl et Al (Fig. III-6b). Les teneurs en silice et en calcium ont fortement diminué dans la couche externe.

Comme pour les verres R7T7 et basaltique, l'obsidienne altérée pendant 1 jour montre un enrichissement important en Mg, Cl et dans une moindre proportion en Al par rapport au verre de référence (Fig. III-7a, b). La surface du verre altéré montre également un appauvrissement prononcé en Na.

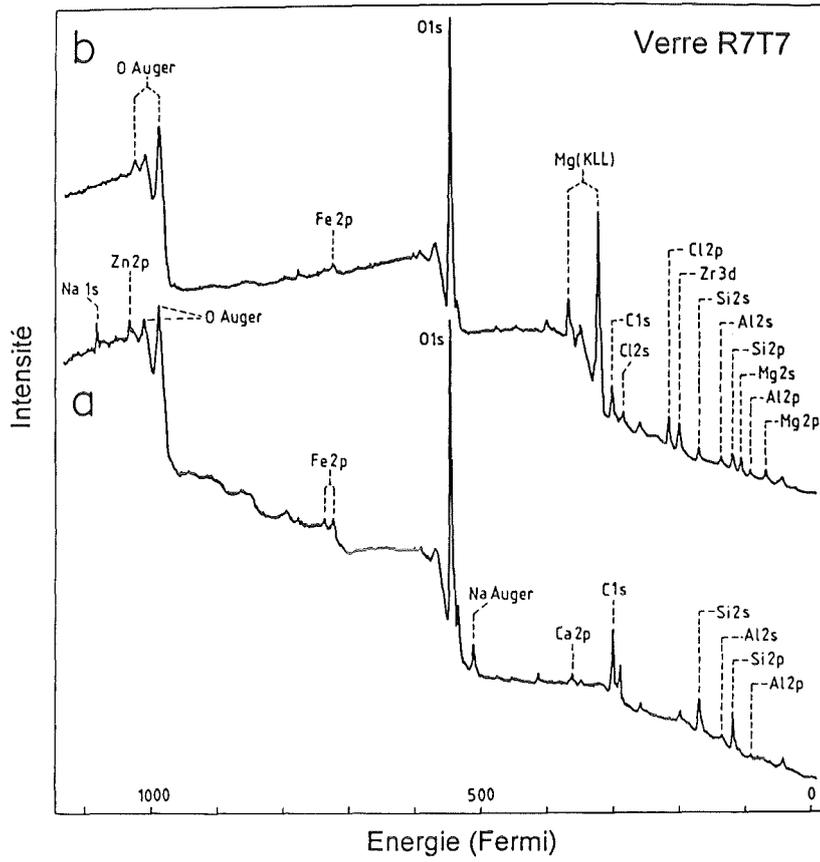


Figure III-5. Spectres ESCA du verre R7T7 avant (a) et après (b) altération pendant 1 jour dans la saumure 2.

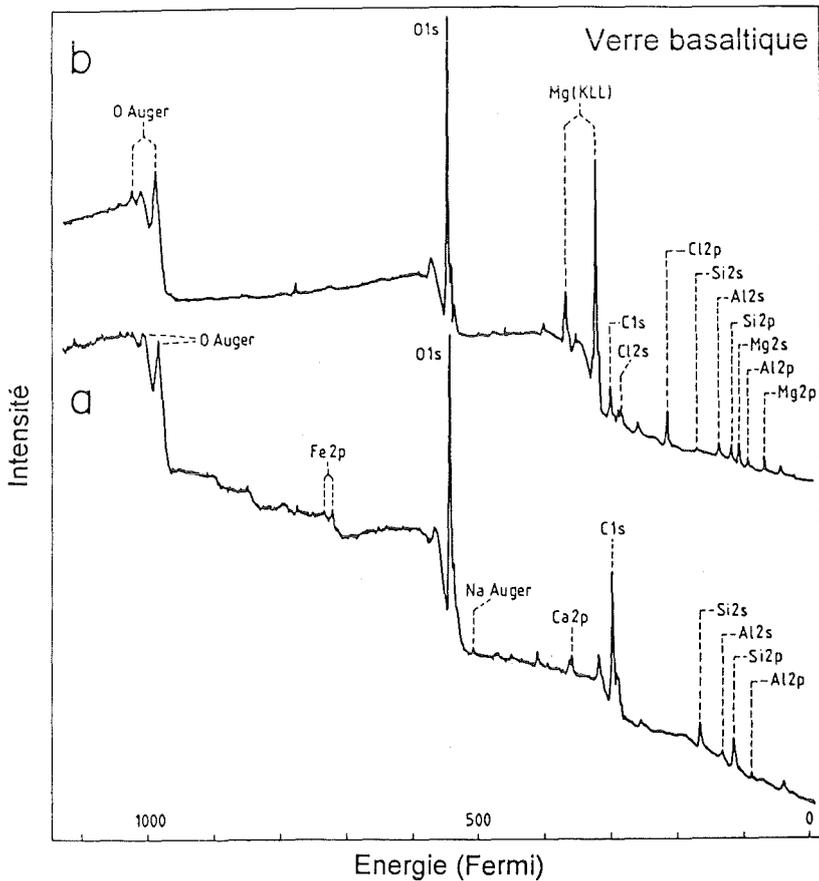


Figure III-6. Spectres ESCA du verre basaltique avant (a) et après (b) altération pendant 7 heures dans la saumure 2.

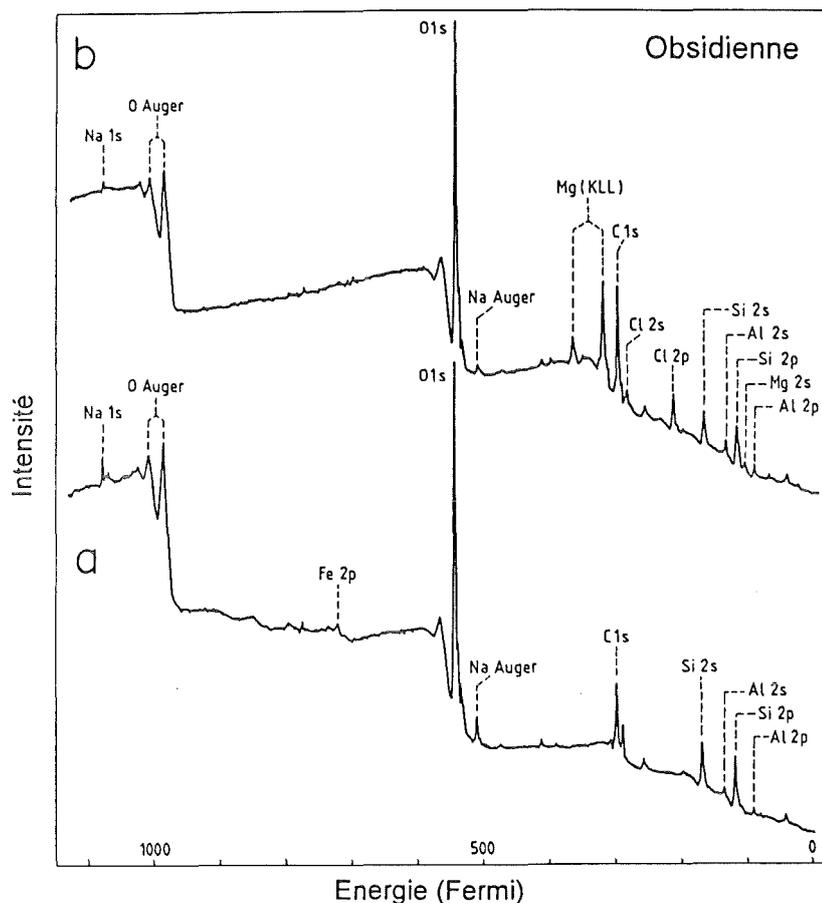


Figure III-7. Spectres ESCA de l'obsidienne avant (a) et après (b) altération pendant 1 jour dans la saumure 2.

### 3. Diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X a été réalisée soit directement sur le bloc du verre altéré soit sur des poudres obtenues par grattage de la surface du verre ayant réagi avec la saumure ; ceci a été facilement réalisé pour les R7T7 et basaltique. En revanche, il fut plus difficile d'obtenir de la matière à partir de l'obsidienne. En effet ce verre, plus riche en silice, est plus résistant vis-à-vis de la corrosion aqueuse que les verres basaltique et R7T7 (ADVOCAT, 1991).

La diffraction des rayons X a révélé la présence d'hydrotalcite à la surface du verre R7T7 altéré pendant 1 jour. Les équidistances mesurées pour l'hydrotalcite sont similaires à celle obtenues par GASTUCHE *et al.* (1967) pour une hydrotalcite riche en Al (Tab. III-12). Après 463 jours d'altération, la saponite (14,91 ; 4,52 ; 3,22 et 1,53 Å) et la powellite (3,13 ; 1,99 ; 1,43 et 1,18 Å) ont été identifiées.

Les équidistances mesurées à partir de l'hydrotalcite précipitée à la surface du verre basaltique après 7 heures d'altération sont similaires à celles mesurées à partir de l'hydrotalcite formée à la surface du verre R7T7 (Tab. III-12). La saponite (14,75 ; 4,43 ; 3,02 et 1,52 Å) a été identifiée après 24 jours d'interaction verre/saumure.

La présence d'hydrotalcite à la surface de l'obsidienne ayant réagi durant 1 jour a été confirmée par DRX. Les équidistances mesurées sont analogues à celles obtenues à partir des hydrotalcites formées à partir des verres R7T7 et basaltique (Tab. III-12). Après 120 jours

d'altération, l'apparition de la saponite (14,52 ; 4,54 ; 3,84 ; 3,59 ; 2,25 et 1,53 Å) a été confirmée.

**Tableau III-12**

*Comparaison entre les données de la diffraction des rayons X (Å) obtenues sur les hydrotalcites formées à la surface des verres R7T7 (1), basaltique (2), l'obsidienne (3) et l'hydrotalcite synthétisée par GASTUCHE et al. (1967) (4).*

1	2	3	4
7,68	7,62	7,60	7,63
-	-	4,55	4,57
3,83	3,80	3,82	3,81
2,57	-	2,56	2,60
-	-	-	2,532
2,28	2,28	2,28	2,36-2,20
-	-	-	2,01-1,91
1,93	1,93	1,94	1,897
-	-	1,52	1,523
-	-	1,49	1,493

#### 4. Microscopie électronique à transmission.

**Tableau III-13**

*Equidistances en Å mesurées sur les clichés de microdiffraction des électrons obtenus dans les couches d'altération formées à la surface du verre R7T7 altéré entre 1 et 92 jours (saumure 2).*

Hydrotalcite				Antigorite	
7,73	7,61	7,73	-	7,34	7,34
3,86	3,86	3,86	2,64	3,63	2,59
2,05	2,63	2,52	1,56	2,45	1,53
1,59	1,35	1,54	1,35		
Moyenne d basale : 7,69 Å					

Les observations au STEM ont confirmé la présence de cristaux de morphologie plate (Pl. III-a) pour les échantillons du verre R7T7 altérés pendant 1 à 36 jours. Les équidistances basales moyennes de 7,7 Å mesurées à partir des clichés de microdiffraction électronique sont compatibles avec ce minéral (Pl. III-b ; Tab. III-13). Les microanalyses chimiques obtenues sur plusieurs particules de la partie interne du profil d'altération confirment aussi la composition d'hydrotalcite (Mg, Al) et permettent d'établir que  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  occupent les positions interfoliaires (Tab. III-14). Certains cristaux d'hydrotalcite contiennent du Cr, Zr, Fe et Nd. Le rapport  $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$  d'environ 0,49 reflète la faible valeur de l'équidistance basale  $d(001)$ . Après 92 jours d'altération, l'hydrotalcite est associée à l'antigorite (Tab. III-13, 14). Après 463 jours d'altération, le produit secondaire prédominant est la saponite (Pl. III-c, d) dont la

composition chimique n'a pas significativement changé entre 92 et 463 jours. Les données de la microdiffraction électronique obtenues à partir de plusieurs cristaux de saponite sont présentées dans le tableau III-15. Le tableau montre que l'équidistance basale varie entre 9,5 et 10,9 Å, ce qui est dû à la déshydratation des cristaux de saponite sous le faisceau électronique.

**Tableau III-14**

*Microanalyses chimiques (en %, STEM) des produits d'altération des verres R7T7 (1-4) et basaltique (5, 6) et de l'obsidienne (7, 8) dans la saumure 2.*

	1	2	3	4	5	6	7	8
	Ht (R7T7)	Ht (R7T7)	Antigorite (R7T7)	Saponite (R7T7)	Ht (V.B)	Saponite (V.B)	Ht (Ob)	Saponite (Ob)
MgO	34,9 ± 5,2	25,4	42,5 ± 4,2	22,5 ± 0,9	41,6 ± 1,5	25,9 ± 1,9	38,1 ± 1,5	26,1 ± 2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,8 ± 4,8	32,4	3,7 ± 1,7	5,4 ± 0,9	31,8 ± 1,3	14,0 ± 1,2	29,3 ± 1,5	9,9 ± 2,0
SiO <sub>2</sub>	-	3,4	46,7 ± 6,6	61,7 ± 3,1	4,5 ± 1,5	53,3 ± 1,9	3,4 ± 0,7	60,3 ± 2,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,4 ± 4,0	14,1	-	-	0,1 ± 0,1	-	-	-
SO <sub>3</sub>	2,8 ± 2,6	2,3	2,4 ± 2,6	-	0,6 ± 0,7	-	-	-
Cl	6,8 ± 2,0	2,3	4,7 ± 2,6	-	17,4 ± 2,7	-	25,3 ± 2,2	-
CaO	1,3 ± 0,6	3,8	-	0,8 ± 0,4	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,6	0,6 ± 0,4	0,9 ± 0,5
K <sub>2</sub> O	1,1 ± 1,5	-	-	-	-	-	-	0,4 ± 0,3
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,4	-	0,5 ± 0,5	-	-	-	-
CrO	-	7,6	-	-	-	-	1,9 ± 0,7	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9 ± 1,7	3,2	-	4,3 ± 0,4	1,6 ± 0,5	5,1 ± 1,0	1,3 ± 1,1	2,3 ± 0,6
ZnO	-	-	-	0,6 ± 0,3	-	-	-	-
UO <sub>2</sub>	-	-	-	1,5 ± 1,5	-	-	-	-
MoO <sub>3</sub>	-	-	-	1,5 ± 0,8	-	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	-	3,1	-	1,2 ± 1,2	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	1,8 ± 0,4	0,7 ± 0,4	-	-

Ht : hydrotalcite ; V.B : verre basaltique ; Ob : obsidienne.

L'altération du verre basaltique dans la saumure 2 conduit à la formation d'hydrotalcite (Tab. III-14). On note une homogénéité remarquable de la composition des particules d'hydrotalcite. Les données de la microdiffraction électronique sont caractéristiques, avec une équidistance basale d'environ 7,6 Å, et correspondent à un rapport Al/Al+Mg élevé d'environ 0,37. Comme dans le cas du verre R7T7, l'hydrotalcite ne persiste que pendant les courtes périodes d'altération et elle est postérieurement recouverte par un gel riche en silice. Le produit d'altération le plus tardif est la saponite dont la composition est donnée dans le tableau III-14.

Les hydrotalcites formées sur le verre d'obsidienne ont une composition chimique qui rappelle celle de l'hydrotalcite précipitée lors de l'altération du verre basaltique et qui consiste essentiellement en Mg, Al et Cl (Tab. III-14). La valeur moyenne du rapport Al/Al+Mg de l'hydrotalcite est d'environ 0,38. On a également pu mettre en évidence, au contact immédiat de l'obsidienne sain, la présence de phases riches en aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> environ 80 %) dont les clichés de microdiffraction électronique sont compatibles avec ceux des oxy-hydroxydes d'aluminium : la gibbsite (3,08 ; 2,22 ; 1,65 ; 1,29 et 1,11 Å) ou la boehmite (3,16 ; 2,33 ; 1,95 ; 1,39 et 1,19 Å). L'échantillon ayant réagi durant 120 jours contient de la saponite (Tab. III-14).

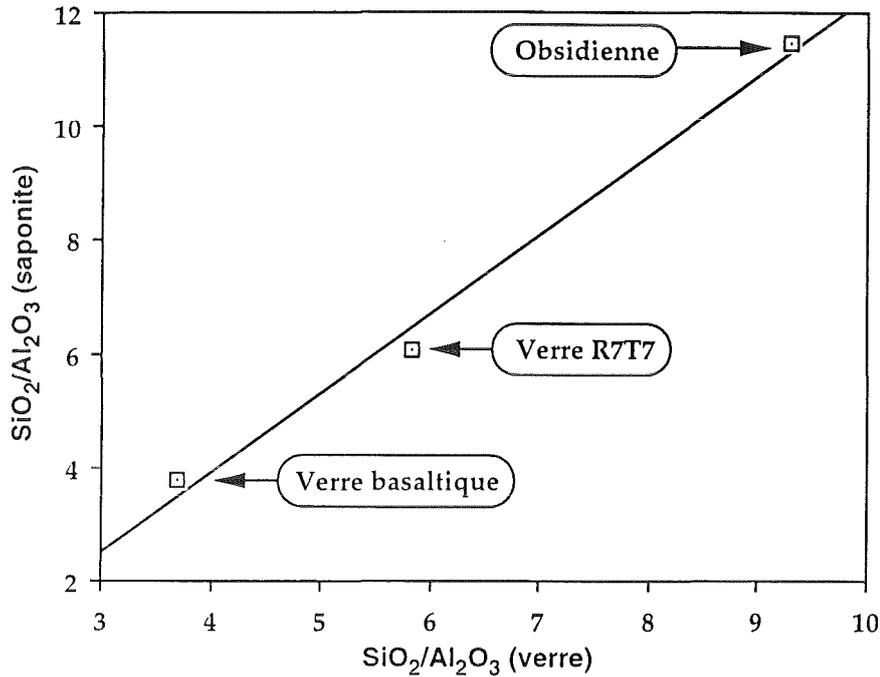


Figure III-8. Corrélation entre le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  du verre et celui de la saponite résultant de l'altération.

Tableau III-15

Equidistances en Å mesurées sur 9 clichés de microdiffraction des électrons obtenus dans la couche d'altération formée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 463 jours. Les valeurs reportées sont compatibles avec celles de la saponite (saumure 2).

1	2	3	4	5	6	7	8
10,87	10,38	10,38	9,93	9,52	-	-	-
8,78	4,53	4,48	4,57	4,53	4,40	4,44	2,63
4,66	4,48	3,13	3,13	4,43	2,50	2,56	2,76
3,08	3,13	2,61	2,75	4,32	1,48	1,50	1,94
2,45	2,80	1,51	2,51	2,50	1,28	1,70	
1,50	2,53	1,31	1,75	1,47		1,30	
1,28	1,52			1,26			
	1,28						
Moyenne $d$ basale : 10,22 Å							

Les compositions chimiques des saponites précipitées à la surface des différents verres sont légèrement différentes les unes des autres (Tab. III-14). Les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dépendent étroitement de ceux des verres à partir desquels ont été formées ces argiles. La figure III-8 illustre la bonne corrélation (coefficient de corrélation égal à 0,99) entre la nature des saponites et celle des verres de départ. Autrement dit, la saponite a précipité à partir d'une solution ayant un

rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  pratiquement égal à celui du verre de départ. De ce fait, Si et Al semble être extrait du verre de façon congruente.

## C - DISCUSSION

Les verres R7T7 et basaltique et l'obsidienne montrent des similarités de comportement vis-à-vis de la corrosion dans la saumure 2. Pour des courtes périodes d'altération (quelques heures à 1 jour), tous les verres sont recouverts par des cristaux d'hydrotalcite dans lesquels les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  sont essentiellement remplacés par  $\text{HPO}_4^{2-}$  (extrait du verre) et  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  (à partir de la solution) pour le verre R7T7, et par  $\text{Cl}^-$  pour le verre basaltique et l'obsidienne. ANDRIAMBOLOLONA *et al.* (1992) ont étudié des échantillons de verre R7T7 altérés *in situ*, pendant des périodes de 6 mois, 1 et 2 années (projet WIPP), dans un laboratoire souterrain se trouvant dans la formation salifère du Salado du New Mexico. Ils ont observé un enrichissement de la surface du verre en Mg, Fe et Cl et ont conclu que le principal produit d'altération était un silicate de magnésium associé à un produit riche en Zr. GODON *et al.* (1987) ont également souligné le rôle important du Mg dans la formation des couches d'altération du verre R7T7 par l'eau de mer.

### - L'hydrotalcite, produit précoce de l'altération.

La synthèse d'hydrotalcite riche en Cl dans un système complexe a été réalisée par MIYATA (1975). Cet auteur a indiqué que les différentes familles d'hydrotalcites peuvent être exprimées par la formule générale suivante  $[\text{M}_x^{2+}\text{M}_y^{3+}(\text{OH})_{2(x+y)}]^{y+} \cdot [\text{A}_{z1}^-\text{A}_{z2}^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{-(z1+z2)}$  où  $\text{M}^{2+}$  et  $\text{M}^{3+}$  correspondent aux cations di- et trivalents,  $\text{A}^-$  et  $\text{A}^{2-}$  correspondent aux anions mono- et divalents, respectivement, et  $y = z_1 + 2z_2$ . Il a également montré que l'hydrotalcite riche en Cl a une structure similaire à celle l'hydrotalcite riche en  $\text{CO}_3^{2-}$ , et une équidistance basale  $d$  plus grande ( $d = 7,86 \text{ \AA}$ ).  $\text{Cl}^-$  est facilement substitué par  $\text{CO}_3^{2-}$ . MIYATA (1983) a étudié les propriétés d'échange anionique de plusieurs types d'hydrotalcite dans un système complexe :  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Il a suggéré que l'hydrotalcite peut facilement extraire l'ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  des eaux usées. PAUSCH *et al.* (1986) ont synthétisé des hydrotalcites dans différentes conditions et ont montré que le résultat de la synthèse dépend de la température, pression, du rapport  $x = \text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$  et de la teneur en  $\text{CO}_2$  du matériel de départ. Ils ont également montré que la valeur du rapport  $x$  du produit synthétisé peut atteindre 0,44 quand la valeur  $x$  du matériel de départ varie de 0,25 et 0,44, la pression de vapeur d'eau d'environ 100 Mpa et la température entre 100 et 350°C. Dans nos expériences, particulièrement dans le cas du verre R7T7, la teneur élevée en Al de l'hydrotalcite est probablement due à la pression de vapeur d'eau générée dans les autoclaves chauffées à 190°C (PAUSCH *et al.*, 1986). La faible équidistance basale de l'hydrotalcite synthétisée au cours de nos expériences peut être expliquée par la substitution élevée du  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  qui crée un excès de charge, ce qui entraîne une augmentation de la force d'attraction électrostatique entre les feuillets. En plus, MIYATA (1980) a indiqué que la teneur en eau interfoliaire diminue avec l'augmentation de la teneur en Al dans les cristaux et, par conséquent, l'équidistance basale diminue.

Certains cristaux d'hydrotalcite précipités à la surface du verre R7T7 contiennent Cr, Zr, Ca, Fe et Nd. L'habilité de l'hydrotalcite de retenir Zr et Nd est indicative de la capacité des produits d'altération à immobiliser les éléments radiotoxiques lors d'un accident survenant dans le

lieu du stockage. La saponite qui est le minéral le plus persistant pour une longue durée d'altération (> 1 an) contient également de faibles teneurs en Zr, U, Nd et Mo.

**- Evolution au cours du temps des produits d'altération.**

Pour tous les verres, l'enrichissement de la solution en silice au cours du temps favorise la transformation de l'hydrotalcite en un silicate riche en Al et Mg et la précipitation de la saponite. Après une durée allant de 1 jour à quelques mois d'interaction verre/saumure, les cristaux sont recouverts par un dépôt riche en silice dont la composition chimique et la structure évoluent vers celles de la saponite. Des résultats similaires ont été obtenus par THOMASSIN et TOURAY (1982) et CROVISIER *et al.* (1982, 1983, 1985) pour le verre basaltique altéré dans l'eau de mer. CROVISIER *et al.* (1982) ont observé la cristallisation de l'hydrotalcite après 20 jours d'interaction verre basaltique/eau de mer à 50°C. Ils ont également montré qu'après 480 jours d'altération, les cristaux d'hydrotalcite étaient recouverts par un gel silico-alumino-magnésien dont la composition évolue vers celle de la saponite. THOMASSIN (1984) a étudié la transformation de l'hydrotalcite en smectite durant l'altération du verre basaltique et de l'obsidienne par l'eau de mer. Cet auteur a distingué deux stades au cours de la transformation hydrotalcite-smectite. Durant le premier stade, l'hydrotalcite se transforme en une serpentine alumineuse. Le second stade est accompagné par une diminution de la cristallinité des particules et la transformation de la serpentine alumineuse en une smectite magnésienne.

Dans le milieu naturel, les produits d'altération des verres basaltiques par l'eau de mer (palagonites) sont généralement décrits comme un mélange de phyllosilicates (HONNOREZ, 1972 ; CROVISIER *et al.*, 1987 ; DUDOIGNON *et al.*, 1989 ; GUY *et al.*, 1992) souvent associé à des zéolites et à de la calcite. La présence de l'hydrotalcite dans la palagonite a été décrite pour la première fois en détail par RAMANAIDOU et NOACK (1987) dans du matériel provenant de l'axe du rift de la Mer Rouge. Ils ont supposé que ce minéral est le précurseur des phyllosilicates trouvés dans les palagonites. SCHMITZ *et al.* (1982) ont également décrit l'hydrotalcite dans des sédiments marins provenant du rift des Galapagos. Ces données constituent un lien direct entre les observations faites sur les verres basaltiques corrodés dans le milieu naturel et les verres nucléaires altérés au laboratoire.

CROVISIER *et al.* (1985, 1987) ont estimé la constante d'équilibre de l'hydrotalcite et ont montré, en utilisant le modèle thermodynamique DISSOL (FRITZ, 1975, 1981), que l'hydrotalcite n'est pas stable pour une longue période d'altération dans l'eau de mer ; elle est remplacée par la saponite qui est stable pour une longue durée d'altération. Le remplacement de ce minéral par la saponite durant l'altération du verre basaltique a été confirmé par le modèle géochimique DISSOL comme le résultat d'une diminution du magnésium et une augmentation de la silice en solution.

## CONCLUSIONS

Les résultats des expériences d'altération des verres R7T7 et basaltique et de l'obsidienne par la saumure réalisées à 190°C ont conduit aux conclusions suivantes :

1) Dans le cas de l'altération du verre R7T7, certains éléments analogues aux éléments radiotoxiques sont essentiellement piégés dans des phases secondaires. Les lanthanides, peu solubles dans des conditions acides provoquées par la précipitation de la saponite, sont immobilisés dans la powellite, le cérium dans la cérianite et une partie du strontium dans la barytine.

2) Les mêmes étapes successives de formation des phases secondaires ont été identifiées durant l'altération des verres R7T7 et basaltique et de l'obsidienne : le produit d'altération précoce est l'hydrotalcite contenant  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et/ou  $\text{Cl}^-$  et le produit d'altération le plus évolué est la saponite qui persiste après un an d'altération. Dans ce type de saumure, la richesse en Mg de la solution permet la formation de phases secondaires riches en Mg quelque soit la nature du verre initial.

3) Les séquences minéralogiques précipitées à la surface des verres R7T7 et basaltique et de l'obsidienne dans la saumure 2 sont similaires à celles des verres basaltiques synthétique et naturel altérés, respectivement, sous des conditions expérimentales et naturelles dans l'eau de mer.

Les verres naturels, particulièrement le verre basaltique, altérés dans des solutions riches en Mg (eau de mer, saumure), peuvent donc être utilisés afin de comprendre le comportement à long terme (10 000 à 100 000 ans) du verre nucléaire R7T7 et évaluer la stabilité des phases secondaires.

### III - EXPERIENCES D'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 3 (SATURÉE EN NaCl)

Contrairement aux autres saumures, la saumure 3 est une solution riche en NaCl (Tab. II-2). Elle contient peu de Mg mais est très riche en Ca. Les conditions expérimentales ainsi que les méthodes d'analyses de surface sont résumées dans le tableau III-16.

Tableau III-16

*Conditions expérimentales et techniques analytiques utilisées durant l'altération du verre R7T7 dans la saumure 3.*

Temps (jours)	Température (C°)	SA/V ( $\text{m}^{-1}$ )	Méthodes
35	190	10	MEB, STEM
35	190	2 100	MEB, STEM, DRX
120	190	210	MEB, STEM, DRX
427	190	2 100	MEB, STEM, DRX

#### A- ANALYSE CHIMIQUE DES SOLUTIONS D'ALTERATION

Les analyses chimiques et le pH des solutions sont données dans le tableau III-17. Les teneurs en terres rares sont en dessous des limites de détection. Le pH initial diminue à partir de la valeur initiale de 6,9 jusqu'à 4,83 après 120 jours d'altération et augmente jusqu'à 8,04 après

427 jours. La diminution du pH est probablement due à la production de saponite qui consomme  $Mg^{2+}$  à partir de la solution. Après l'épuisement du magnésium de la solution, l'échange ionique et l'hydrolyse du verre conduit à une augmentation du pH jusqu'à des valeurs supérieures à 7 (voir par exemple CROVISIER *et al.*, 1990 ; LARSEN *et al.*, 1991). LUTZE *et al.* (1989) ont montré que la vitesse initiale de dissolution du verre dans la saumure 3 est rapide (entre 10 et 20  $g/m^2/jour$ ) puis diminue quand la concentration de la silice en solution demeure constante (0,007  $g/m^2/jour$ ).

**Tableau III-17**

*Résultats des analyses de solution pour les expériences effectuées dans la saumure 3 (ppm).*

Temps (jours)	35	35	120	427
S/V ( $m^{-1}$ )	10	2 100	210	2 100
Si	47,58	82,21	109,27	84,04
B	20,91	222,72	91,74	245,77
Li	3,95	106,81	26,42	208,93
Mn	0,81	10,94	8,27	n.d.
Zn	8,38	84,82	36,92	47,84
Sr	0,75	11,23	4,71	10,56
Mo	4,80	12,32	8,77	4,63
U	<5	<5	<5	<5
Pr	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Nd	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
Zr	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
La	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
pH	5,96	5,9	4,83	8,04
P.R. ( $g m^{-3}$ )	480	5 120	2 016	5 650

## B - PRODUITS D'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 3

### 1. Microscopie électronique à balayage.

Les observations au MEB ainsi que les microanalyses chimiques ont montré que tous les échantillons sont recouverts par une smectite aluminomagnésienne. L'échantillon ayant réagi pendant 427 jours contient en plus de la powellite (Pl. III-e), analcime, barytine (Pl. III-f), anhydrite, et du quartz et des sphérules brillantes riches en Te, Nd et Ce similaires à la cérianite identifiée par ROTHER *et al.* (1992) comme produit d'altération du verre R7T7 dans une saumure saturée en  $MgCl_2$ . Les microanalyses chimiques montrent que la powellite est riche en  $MoO_3$  (56 %),  $Nd_2O_3$  (15 %),  $Pr_2O_3$  (4 %) et  $La_2O_3$  (2 %).

### 2. Diffraction des rayons X.

La présence de verre en poudre dans le cas des échantillons altérés avec des rapports S/V de 210 et 2 100  $m^{-1}$  a permis leur analyse par DRX. Les phases secondaires identifiées sont la

coffinite (3,49 ; 2,33 ; 2,20 ; 1,75 et 1,65 Å), la saponite (4,55 ; 2,61 ; 1,72 et 1,53 Å) et la powellite (2,85 et 1,68 Å).

### 3. Microscopie électronique à transmission.

Tous les échantillons ont été étudiés par STEM afin d'analyser les structures ainsi que les compositions chimiques des couches d'altération. Cependant l'analyse de la couche d'altération trop peu développée de l'échantillon altéré pendant 35 jours avec  $S/V = 10 \text{ m}^{-1}$  n'a pas pu être effectuée.

- Verre R7T7 altéré pendant 35 jours avec  $S/V = 2 \text{ 100 m}^{-1}$ .

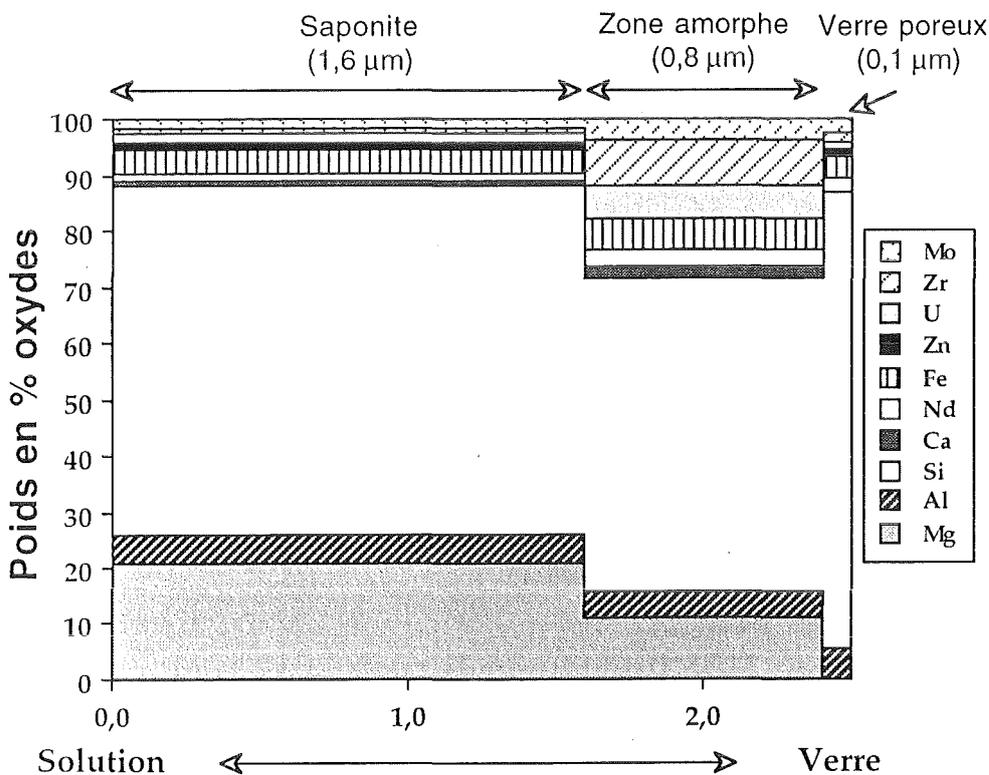


Figure III-9. Microanalyses chimiques de la pellicule d'altération développée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 35 jours dans la saumure 3. Les épaisseurs des zones constituant la pellicule d'altération ont été mesurées à partir des micrographies obtenues au MET.

La vue générale de la coupe ultramicrotomique réalisée dans l'interface verre/couche d'altération de l'échantillon altéré pendant 35 jours est représentée dans la planche III-g. Sur le micrographe on distingue une couche d'altération épaisse d'environ 2,5 µm et le verre sain (fragments sombres). Il est possible de distinguer trois zones constituant le profil d'altération :

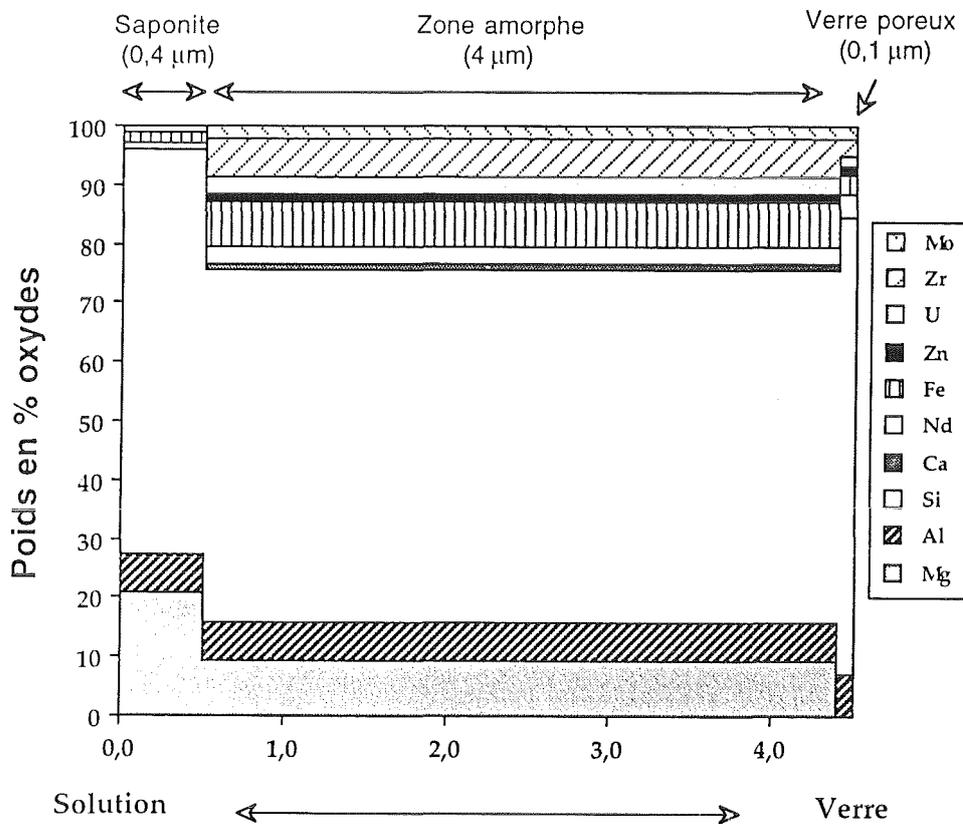
- Une zone cristalline externe, épaisse d'environ 1,6 µm. La microdiffraction électronique met en évidence la structure en feuillet des cristaux (Pl. III-h). Les équidistances moyennes d mesurées sont compatibles avec la structure d'une smectite (Tab. III-18). L'équidistance basale d

est d'environ 10,2 Å, et compatible avec celle d'une smectite déshydratée sous le faisceau électronique. La composition chimique des cristaux est donnée dans le tableau III-19. Ils sont formés essentiellement de Si, Mg et Al. L'ensemble de ces données définissent la saponite.

- Une couche amorphe d'environ 0,8 µm d'épaisseur, ce qui est en bon accord avec l'épaisseur équivalente EE(B) égale à 0,86 µm. Cette couche est enrichie en Mg à partir de la solution et Zr, Fe, Nd, U et Mo à partir du verre (Tab. III-19). Cette couche contient des particules fibreuses de faible extension spatiale riches en Mg et ayant des diagrammes de diffraction diffus. Ces particules sont probablement les précurseurs de la saponite.

- Un verre poreux existant entre le verre sain et la zone amorphe et ayant perdu le Na et Ca du verre initial. La distribution des éléments le long du profil d'altération est présentée dans la figure III-9.

- Verre R7T7 altéré pendant 120 jours avec S/V = 210 m<sup>-1</sup>.



**Figure III-10.** Microanalyses chimiques de la pellicule d'altération développée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 120 jours dans la saumure 3. Les épaisseurs des zones constituant la pellicule d'altération ont été mesurées à partir des micrographies obtenues au MET.

L'épaisseur de la couche d'altération augmente de 2,5 µm après 35 jours à 4,5 µm après 120 jours d'exposition dans la saumure 3. Cette couche a une texture comparable à celle formée après seulement 35 jours ; elle est constituée de produits amorphes et cristallisés. Cependant, la zone amorphe est plus épaisse (3,5 µm) qu'après 35 jours (1 µm). La partie externe du profil d'altération consiste en des cristaux dont les diagrammes de diffraction sont similaires à ceux des

cristaux formés à la surface de l'échantillon précédent (Tab. III-18), et leur composition chimique est compatible avec celle de la saponite (Tab. III-19). La partie interne du profil consiste en une zone amorphe riche en Mg et Zr (Tab. III-19). Les compositions chimiques des différentes zones du profil d'altération sont regroupées dans le tableau III-19. La figure III-10 montre l'évolution de la concentration des éléments dans le profil d'altération.

- Verre R7T7 altéré pendant 427 jours avec  $S/V = 2.100 \text{ m}^{-1}$ .

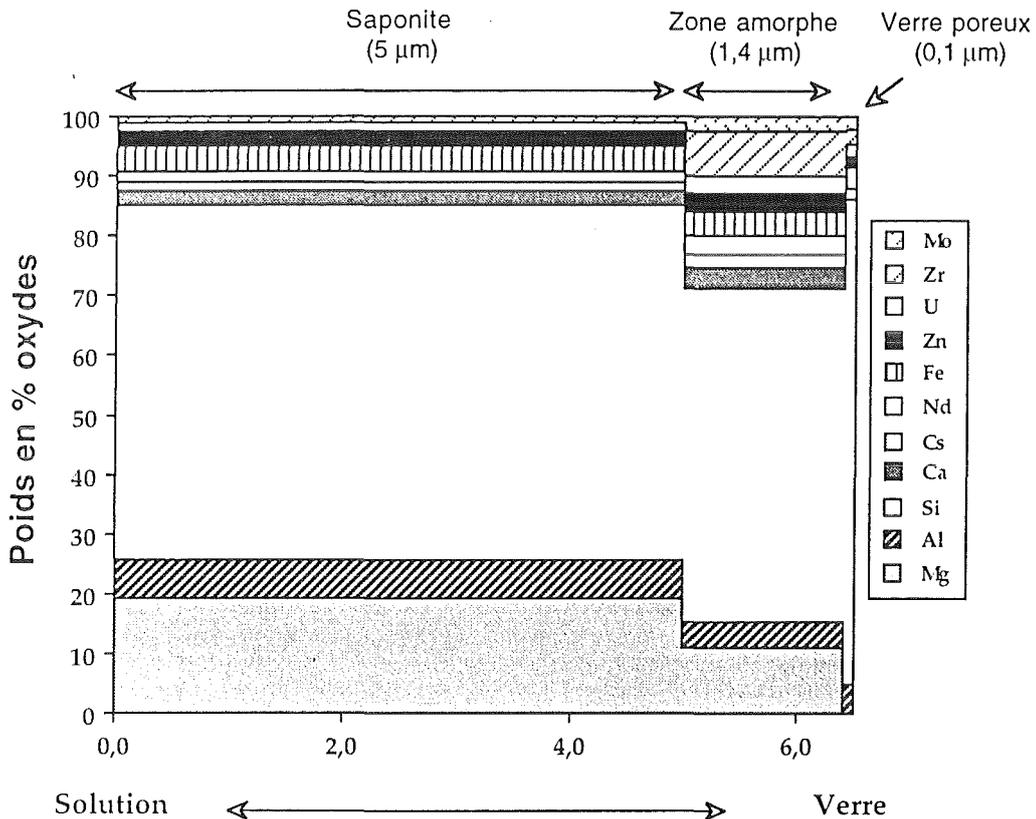


Figure III-11. Microanalyses chimiques de la pellicule d'altération développée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 427 jours dans la saumure 3. Les épaisseurs des zones constituant la pellicule d'altération ont été mesurées à partir des micrographies obtenues au MET.

L'épaisseur de la couche d'altération atteint  $6,5 \mu\text{m}$  après 427 jours d'interaction verre/saumure. Sa morphologie est similaire à celle des couches formées après 35 et 120 jours. Cette couche consiste également en des cristaux externes et une zone amorphe interne. Les cristaux externes ont une structure en feuillets (Tab. III-18). Leurs compositions chimiques sont compatibles avec la saponite (Tab. III-19). Les compositions chimiques des différentes zones du profil d'altération sont données dans le tableau III-19 et l'évolution de la concentration des éléments est schématisée dans la figure III-11.

Les compositions chimiques et les structures des couches d'altération développées sur les 3 échantillons sont similaires. Cependant, la composition chimique de la couche d'altération (zone amorphe et saponite) de l'échantillon altéré pendant 120 jours est légèrement différente, probablement à cause du rapport  $S/V = 210 \text{ m}^{-1}$  qui est 10 fois plus faible que celui des expériences réalisées pendant 35 et 427 jours. Toutefois on peut noter que l'effet du rapport  $S/V$

sur la composition chimique de la couche d'altération est ici modéré par rapport à celui observé dans le cas de l'altération d'un verre nucléaire borosilicaté (SRL-131) dans l'eau distillée (MAZER *et al.*, 1992). Ces auteurs ont montré que l'altération du verre SRL-131 dans l'eau distillée en utilisant différents rapports S/V conduit à la formation de couches d'altération de natures chimiques différentes.

Finalement, on note que les zones amorphes bien développées dans les échantillons décrits ci-dessus n'ont pas été observées dans le cas de l'altération du verre R7T7 dans les saumures 1 et 2. Ceci est probablement dû à l'abondance du Mg dans ces solutions qui favorise la formation rapide de la saponite par dissolution et/ou par transformation du verre résiduel fournissant Si, Al, Fe et d'autres composants mineurs nécessaires.

#### 4. Comparaison des données de STEM avec celles du projet WIPP.

Le projet WIPP (Waste Isolation Pilot Plant) a été réalisé pour tester le comportement *in situ*, entre autres, du verre nucléaire R7T7 vis-à-vis de la corrosion aqueuse, dans un laboratoire souterrain construit dans la formation salifère du Salado à New Mexico. JERCINOVIC *et al.* (1990) et ANDRIAMBOLOLONA *et al.* (1992) ont étudié des échantillons exposés pendant 0,5 ; 1 et 2 ans à 90°C. Ces auteurs ont montré, en analysant des coupes ultraminces par la microscopie électronique analytique, que l'échantillon corrodé pendant 6 mois dans une saumure riche en Na, Mg, K, Cl et SO<sub>4</sub> était recouvert par une couche d'altération, épaisse de 10 µm, et qui est également formée de plusieurs sous-couches. Zr est absent mais Mg est présent sous forme de granules intercalés entre les sous-couches. Après 1 an d'altération, la composition chimique et la texture du profil d'altération changent avec l'apparition de sous-couches riches en Zr. Finalement, l'échantillon ayant réagi pendant 2 ans dans la saumure est recouvert par une couche d'altération composée de deux zones. Une zone externe composée de phyllosilicates cristallisés formés essentiellement de Si et Mg. La zone la plus interne est constituée de plusieurs sous-couches riches en Zr et Mg. Ainsi les résultats obtenus à partir des tests *in situ*, particulièrement à partir de l'échantillon corrodé pendant 2 ans, sont qualitativement similaires à ceux obtenus au cours de nos expériences ; la couche d'altération comporte : une zone cristallisée externe formée essentiellement de Si, Mg et Al, et une zone amorphe interne riche en Zr et Mg.

**Tableau III-18**

*Equidistances en Å mesurées sur les clichés de microdiffraction des électrons obtenus dans les couches d'altération formées à la surface des échantillons de verre R7T7 altérés pendant 35, 120 et 427 jours.*

R7T7 35 jours			R7T7 120 jours			R7T7 427 jours		
10,28	-	-	10,20	-	-	10,80	-	-
4,57	4,64	4,60	4,53	4,64	4,64	4,66	4,63	4,63
3,22	3,17	2,63	3,13	2,66	2,60	3,12	2,66	3,30
2,56	2,66	1,54	2,72	1,57	1,57	2,46	1,55	2,41
1,54	1,75		1,75			1,51		1,55
	1,55					1,29		
	1,34							

**Tableau III-19**

*Compositions chimiques (en %, STEM) des produits d'altération du verre R7T7 altéré dans la saumure 3.*

	R7T7 35 jours			R7T7 120 jours			R7T7 427 jours		
	Saponite	Z.A	V.P	Saponite	Z.A	V.P	Saponite	Z.A	V.P
Na <sub>2</sub> O	0,3 ± 0,5	0,8 ± 0,6	-	-	0,5 ± 1,1	-	0,5 ± 0,7	0,7 ± 0,8	-
MgO	20,8 ± 1,5	11,0 ± 1,2	-	21,0 ± 2,5	9,4 ± 3,3	-	19,1 ± 1,8	11,1 ± 2,9	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0 ± 1,2	4,8 ± 1,2	5,4	6,4 ± 1,3	6,4 ± 1,5	7,3	6,4 ± 0,7	4,2 ± 1,8	5,1
SiO <sub>2</sub>	61,9 ± 2,4	54,3 ± 5,6	81,4	65,9 ± 2,9	58,6 ± 3,9	75,1	58,4 ± 2,3	55,0 ± 3,8	81,0
CaO	1,0 ± 0,7	1,9 ± 0,6	-	-	1,3 ± 0,7	-	2,5 ± 0,7	3,9 ± 1,2	-
Cs <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	1,3	1,3 ± 0,4	1,8 ± 1,1	-
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3 ± 1,1	2,8 ± 2,2	2,6	1,0 ± 0,5	2,8 ± 2,0	4,0	1,7 ± 0,7	3,5 ± 1,7	1,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3 ± 0,8	5,9 ± 1,9	3,7	1,9 ± 0,4	7,5 ± 1,5	3,1	4,3 ± 0,8	3,9 ± 2,1	3,5
ZnO	1,1 ± 0,1	-	1,2	-	1,5 ± 0,8	1,5	2,5 ± 0,6	3,1 ± 1,2	1,9
UO <sub>2</sub>	1,8 ± 0,6	5,8 ± 1,9	1,3	1,1 ± 0,5	2,8 ± 1,6	1,9	1,5 ± 1,1	2,8 ± 1,5	1,8
ZrO <sub>2</sub>	1,0 ± 0,4	8,0 ± 1,7	2,0	-	6,7 ± 1,6	2,7	-	7,5 ± 3,7	2,7
MoO <sub>3</sub>	1,5 ± 0,4	3,9 ± 2,0	2,4	-	2,0 ± 1,1	2,2	1,0 ± 0,5	2,5 ± 1,2	2,1

Z.A : zone amorphe ; V.P : verre poreux

### C - RETENTION DES ELEMENTS DANS LES PRODUITS D'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 3

**Tableau III-20**

*% de rétention des éléments dans la couche d'altération en fonction du progrès de réaction (verre R7T7, saumure 3).*

Temps (jours)	120	35	427
S/V (m <sup>-1</sup> )	210	2 100	2 100
SiO <sub>2</sub>	95	96	97
MnO <sub>2</sub>	58	78	0
ZnO	58	61	80
SrO	59	63	68
MoO <sub>3</sub>	86	90	96,6
UO <sub>2</sub> *	74	90	91
ZrO <sub>2</sub> *	99,99	99,99	99,99
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	95	99,01	99,11
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	99,86	99,96	99,99
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	99,99	99,99	99,99
P.R. (g m <sup>3</sup> )	2 016	5 120	5 650

P. R. : progrès de réaction ; \*Ces éléments n'ont pas été détectés en solution ; leurs concentrations maximales en solution ont été supposées égales à leurs limites analytiques de détection.

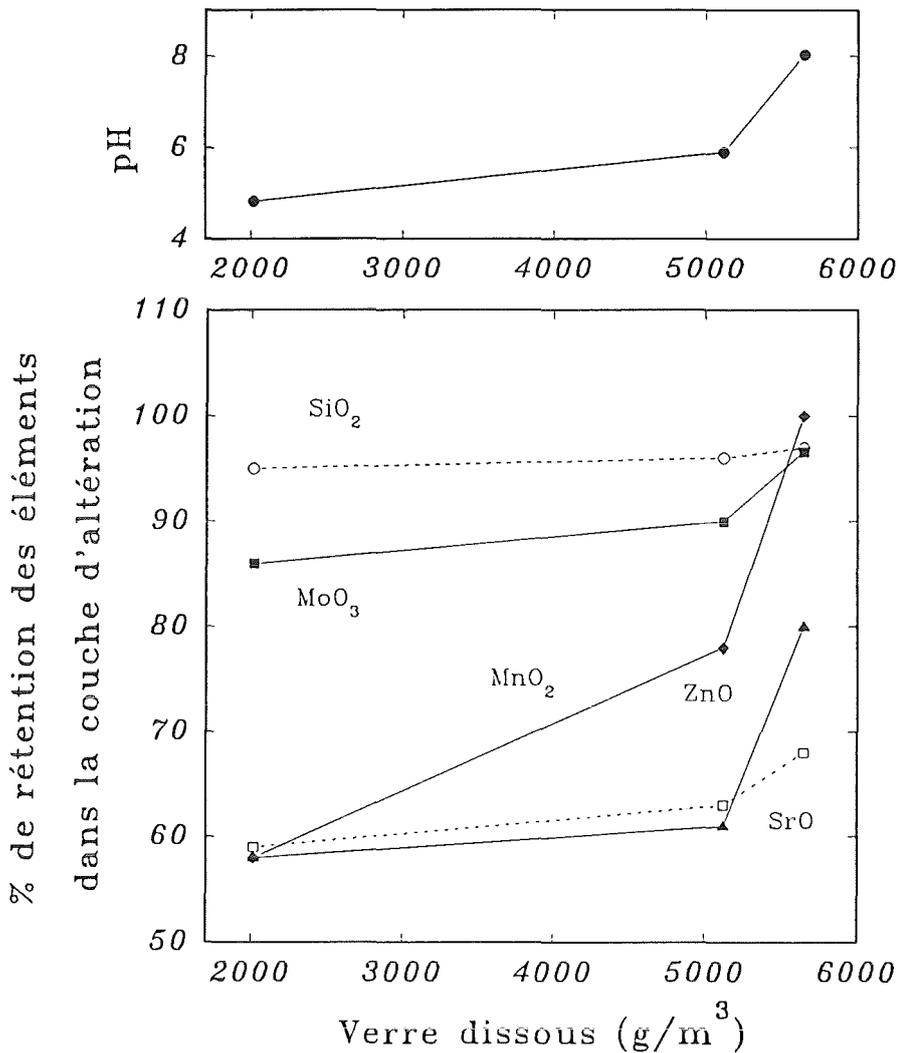


Figure III-12. % de rétention des éléments dans la couche d'altération et pH en fonction du progrès de réaction (verre R7T7, saumure 3).

Les résultats du calcul des pourcentages de rétention des éléments dans la couche d'altération sont donnés dans le tableau III-20. Pour les éléments non détectés en solution, leurs limites de détection (Zr: 5 ; Mo: 5 ; Ce: 100 ; Pr: 400 et U: 5000 ppb) ont été utilisées pour les calculs afin d'évaluer leurs pertes maximales en solution (rétention minimale par les phases secondaires). Les résultats ont été également représentés dans la figure III-12 en fonction du progrès de réaction et du pH. La figure montre une augmentation des pourcentages de rétention des éléments dans la couche d'altération avec la progression de la réaction. L'échantillon le moins évolué montre les pourcentages de rétention d'éléments les plus faibles : MnO<sub>2</sub> (58 %), ZnO (58 %), SrO (59 %) et MoO<sub>3</sub> (86 %). Pour l'échantillon le plus évolué, la formation de phases secondaires comme la powellite et la barytine réduit, respectivement, la perte en MoO<sub>3</sub> (96,6 %) et SrO (68 %) en solution. La solution altérante alcaline de l'échantillon le plus évolué permet la

précipitation du Mn et Zn, probablement sous forme d'hydroxydes ou de carbonates. Le pourcentage de rétention élevé de la silice compris entre 95 et 97 % dans la couche d'altération n'a pas changé significativement avec l'augmentation du progrès de réaction. Finalement, le degré de rétention minimal (perte maximale) de l'uranium et des terres rares (Nd, La, Pr) sont, respectivement, de 74 et 97 % pour l'échantillon le moins évolué, et 91 et 99 % pour l'échantillon le plus évolué à cause de la précipitation de minéraux tels que la coffinite et la powellite (voir Tab. III-20).

#### D - MODELISATION GEOCHIMIQUE DE L'ALTERATION DU VERRE R7T7 DANS LA SAUMURE 3

L'interaction verre R7T7/saumure 3 à 190°C a été simulée par le modèle EQ3/6 de la même façon que dans le cas des saumures 1 et 2 (GRAMBOW et MÜLLER, 1990). La figure III-13 représente la séquence minéralogique ainsi que les fractions des phases secondaires précipitées au cours de la simulation de dissolution. Les résultats obtenus sont différents de ceux obtenus lors de la simulation de dissolution dans la saumure 1. La saponite est le minéral prédominant durant les premiers stades de dissolution du verre (Fig. III-13). La montmorillonite précipite comme un produit intermédiaire. La consommation du Mg par la saponite conduit à une acidification de la solution, ce qui est en bon accord avec les données expérimentales. Après la consommation totale du Mg de la solution, la dissolution du verre, se poursuivant, la montmorillonite est redissoute induisant une augmentation du pH, ce qui favorise la précipitation de l'analcime. Des cristaux d'analcime ont été abondamment observés au MEB à la surface de l'échantillon le plus évolué (427 jours).

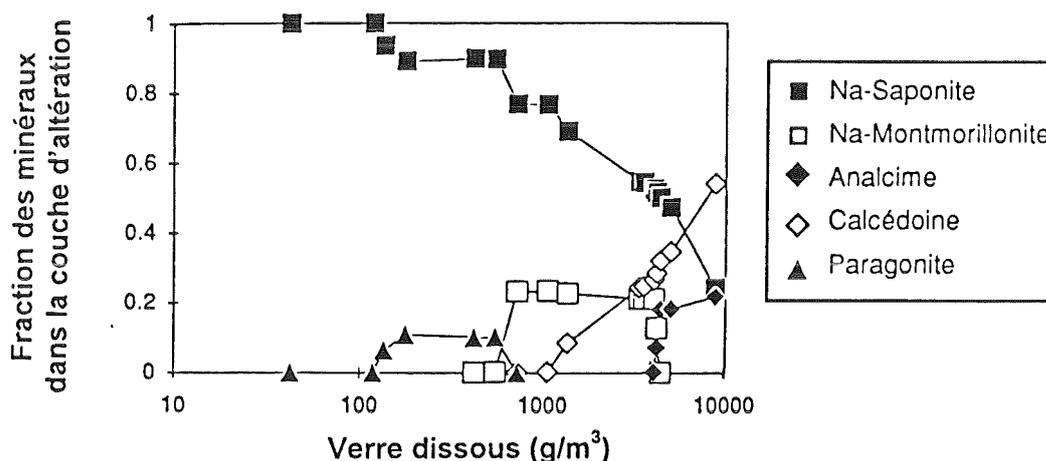


Figure III-13. Dissolution simulée du verre R7T7 dans la saumure 3 à 190°C par le code géochimique EQ3 6 : ordre de précipitation et compositions des phases néoformées (GRAMBOW et MÜLLER, 1990).

E - DISCUSSION

1. Mécanisme d'altération du verre R7T7 dans la saumure 3.

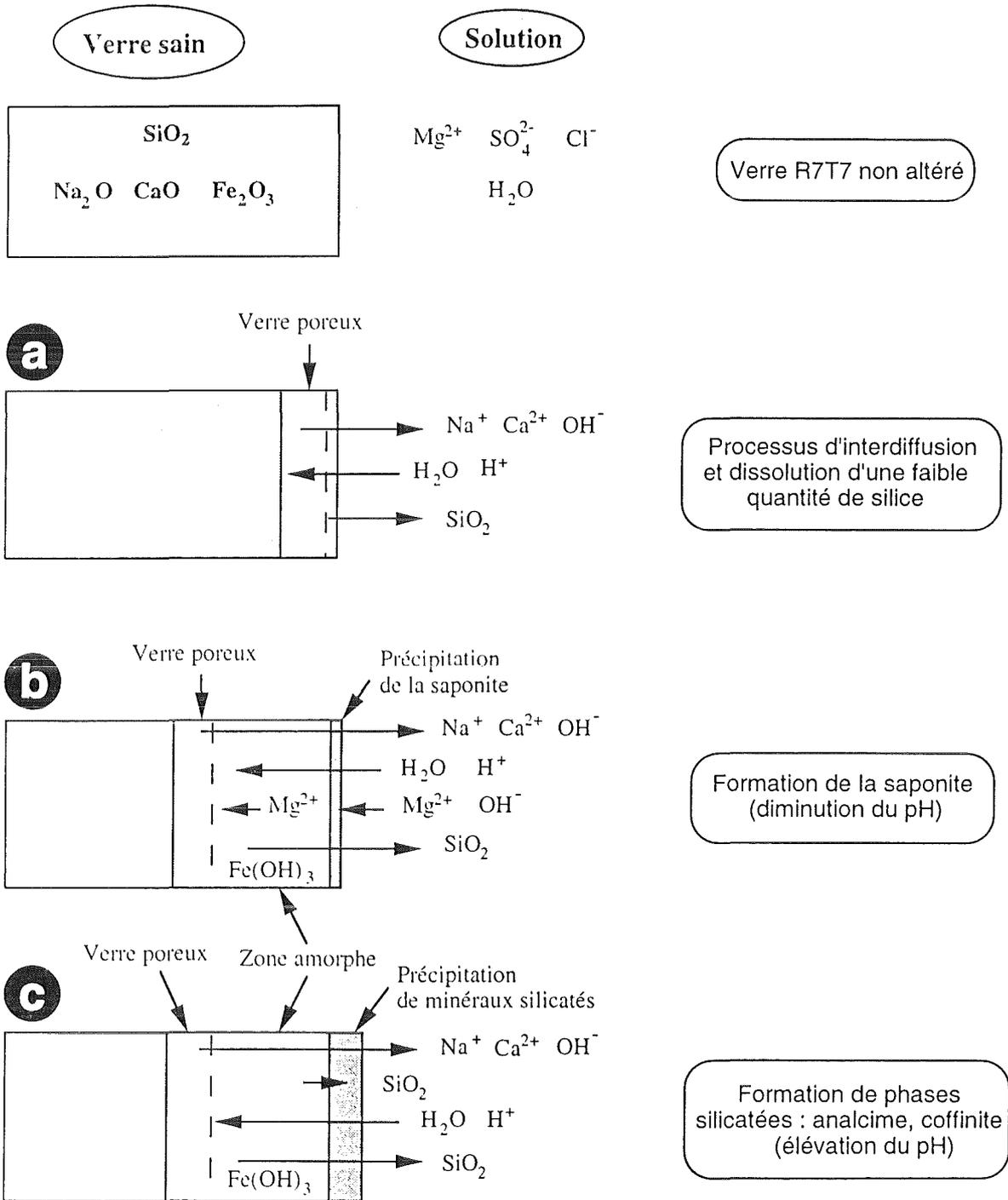


Figure III-14. Les différentes étapes de l'altération du verre R7T7 dans la saumure 3 à 190°C.

En se basant sur la composition chimique des différentes zones observées au STEM, la formation de la couche d'altération par réaction du verre R7T7 dans la saumure 3 peut être décrite en trois stades.

a) Formation du verre poreux (Fig. III-14a). Cette étape implique le phénomène d'interdiffusion entre  $H^+$  ou  $H_3O^+$  (saumure) et les modificateurs du réseau comme par exemple  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  (verre). Les observations par le STEM des couches d'altération montrent que la zone affectée par le processus d'interdiffusion est faible (environ  $0,1 \mu m$ ) ; et l'augmentation du pH de la solution durant ce stade précoce d'interaction verre/saumure n'est pas significative.

b) Développement d'une zone amorphe et formation de la saponite (Fig. III-14b). L'extraction sélective des éléments modificateurs du réseau est accompagnée par la dissolution d'une faible quantité de silice. En même temps,  $Mg^{2+}$  de la solution vient se fixer sur le verre résiduel et réagit avec Si et Al pour former des petites particules fibreuses, observées au STEM, qui sont probablement les précurseurs de la saponite. Ces résultats sont en bon accord avec les conclusions de BERGER *et al.* (1987) et GUY *et al.* (1992) pour leurs travaux sur le verre basaltique altéré dans l'eau de mer. Zr et Fe précipitent sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydrosilicates. PETIT *et al.* (1990) ont étudié l'altération de verres (volcaniques et nucléaires) et de minéraux silicatés dans des conditions diverses et ont expliqué l'accumulation des éléments lourds à la surface des échantillons par : (i) la précipitation d'hydroxydes durant les premiers stades d'altération souvent caractérisés par une faible concentration de silice en solution (typiquement  $< 10$  ppm) et (ii) la formation d'hydrosilicate. Ces auteurs ont supposé que la formation des hydrosilicates résulte probablement d'une restructuration du réseau silicaté résiduel selon la réaction suivante (PEDERSON *et al.*, 1986 ; BUNKER *et al.*, 1988) :



L'affinité des éléments lourds, tels les éléments de transition, U, Th et les lanthanides pour les gels hydrosilicatés et hydroaluminosilicatés a été établie par plusieurs auteurs (DUGGER *et al.*, 1964 ; DRAN *et al.*, 1988a).

Il apparaît que la formation de la saponite en couche épaisse prédomine par rapport au processus d'interdiffusion. Ainsi, le pH de la solution, diminuant de 6,9 à 4 est essentiellement contrôlé par la précipitation de la saponite plutôt que par l'extraction des éléments modificateurs de réseau.

c) Formation de phases silicatées (Fig. III-14c). Lorsque tout le Mg est consommé, l'extraction des alcalins entraîne une augmentation du pH jusqu'à environ 8, processus accélérant la dissolution du verre (voir par exemple CROVISIER *et al.*, 1990 ; ADVOCAT *et al.*, 1991). L'augmentation de la concentration de la silice en solution permet la précipitation de phases secondaires riches en silice comme l'analcime, la coffinite. Quelques cristaux de quartz ont été observés au MEB.

## 2. Phases secondaires.

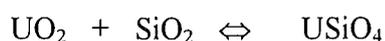
Saponite : La formation de smectites magnésiennes a été fréquemment observée durant l'altération de verres volcaniques et borosilicatés dans des solutions riches en magnésium (eau de mer, saumures) (HONNOREZ, 1967, 1972 ; CROVISIER *et al.*, 1982 ; THOMASSIN *et al.*,

1983 ; ABDELOUAS *et al.*, 1993b et 1994a, b). Le magnésium de la solution réagit avec l'aluminium et la silice du verre pour former la saponite.

*Powellite* : La formation de powellite riche en lanthanides a été décrite en détail par ROTHER *et al.* (1992) et a été observée par ABDELOUAS (1992) et ABDELOUAS *et al.* (1994a). GRAMBOW *et al.* (1991) ont montré que, sous des conditions alcalines, la powellite précipite en association avec l'hydroxyde de Nd : Nd(OH)<sub>3</sub>. L'analogie cristallochimique entre les actinides trivalents (Am<sup>3+</sup>, rayon ionique = 1,07 Å) et les terres rares (Nd<sup>3+</sup>, rayon ionique = 1,15 Å) permet d'avancer l'hypothèse de l'incorporation de ces actinides dans les molybdates, telle la powellite. La formation de powellite dans un environnement évaporitique hypersalin naturel a été signalée par SULOVSKY (1995). Cet auteur l'a observée en phase secondaire résultant de l'altération de verre acide de nature rhyolitique par des saumures circulant dans les dômes salins se trouvant dans le Sud-Est de Zagros en Iran. L'auteur a également identifié un nouveau minéral : molybdate d'uranium et de potassium résultant de l'altération de la roche volcanique.

*Analcime* : La précipitation de l'analcime à la surface du verre R7T7 ayant réagi avec la saumure pendant 427 jours est le résultat des conditions alcalines et de la teneur élevée en silice de la solution altérante. Plusieurs auteurs ont identifié l'analcime comme une des phases secondaires les plus stables lors d'altérations hydrothermales de verres borosilicatés et naturels, pour des températures comprises entre 150 et 250°C (BATES *et al.*, 1982 ; HAAKER *et al.*, 1985 ; BYERS *et al.*, 1985 ; CAUREL *et al.*, 1988 ; VERNAZ *et al.*, 1988 ; GIN *et al.*, 1992 ; ABDELOUAS *et al.*, 1993a).

*Coffinite* : La formation de la coffinite dans des solutions riches en silice a été décrite par KRAEMER et KHARAKA (1986). Ces auteurs ont montré que les eaux thermales et géopressurisées des aquifères gréseuses du Golf du Mexique (U.S.A) sont en équilibre avec l'uraninite et la coffinite. Les températures de ces eaux sont comprises entre 109 et 166°C et leurs concentrations en silice variaient de 57 et 170 ppm. Dans nos expériences, la concentration de SiO<sub>2</sub> en solution de l'échantillon contenant la coffinite est d'environ 180 ppm. LANGMUIR (1978) a montré que la coffinite est également stable dans l'eau à 25°C quand la concentration de SiO<sub>2</sub> est supérieure à 60 ppm. Cet auteur a suggéré, en utilisant des calculs thermodynamiques, que l'augmentation de la température dans les sédiments due à la subsidence du bassin entraîne l'enrichissement des solutions interstitielles en SiO<sub>2</sub> et, par conséquent, la transformation de l'uraninite en coffinite. Pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 6, les solubilités de l'uraninite et de la coffinite sont faible (< 10<sup>-4</sup> ppb). La réaction d'équilibre entre la coffinite et l'uraninite est :



*Cérianite* : Ce minéral a été observé pour la première fois dans la nature par GRAHAM (1955) dans une carbonatite traversant une syénite néphélinique de l'Ontario au Canada. Les cristaux de cérianite contiennent 5 % de ThO<sub>2</sub>. La présence de la cérianite, minéral d'altération dans les conditions oxydantes de surface, a été signalée par FRONDEL et MARVIN (1959) et FLETCHER (1982). FRONDEL et MARVIN (1959) ont observé la cérianite dans une phonolite et une syénite néphélinique altérées (Brésil) et ont interprété l'existence de ce minéral comme étant le résultat de l'altération de minéraux tels que l'allanite (Ca, Fe<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>(TR, Al, Fe<sup>3+</sup>)<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>OH, la bastnaesite (CeCO<sub>3</sub>F) et la thorogummite (Ca, Th, Mn)<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>(O, F)<sub>12</sub>.5,7H<sub>2</sub>O. FLETCHER (1982) a identifié la cérianite en phase secondaire résultant de l'altération d'un complexe volcanique formé

de roches ankéritiques et de dykes contenant de la bastnaesite et des tuffs riches en feldspaths (Cerro Manomo, Bolivie). Ainsi ces travaux montrent que la cérianite est l'une des phases riches en terres rares les plus stables en conditions oxydantes, ce qui est très important dans le cas réel de stockage des déchets nucléaires.

Sulfates de baryum-strontium : La formation de la barytine riche en Sr et de l'anhydrite reflète les teneurs élevées en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  de la solution et celles en  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  qui sont extraits du verre. Les sulfates de baryum et de strontium forment une solution solide complète (BROWER et RENAULT, 1971 ; DENIS et MICHARD, 1983 ; GLYNN *et al.*, 1990). L'absence de la barite-célestite dans tous les échantillons hormis le plus évolué est due tant à leur solubilité élevée dans les solutions chaudes et salines (NaCl) qu'au temps nécessaire pour extraire suffisamment du  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  du verre pour atteindre cette solubilité (THUGUTT, 1936 ; PALMQVIST, 1939 ; SEIDL, 1958 ; MÜLLER, 1960 ; STRÜBEL, 1966 ; DAVIS et COLLINS, 1971 ; MONNIN et GALINIER, 1988).

## CONCLUSIONS

1) L'altération du verre R7T7 dans une saumure saturée en NaCl conduit à la formation de couches d'altération constituées de trois zones :

- Une couche cristalline externe principalement formée de saponite contenant une faible quantité de Nd, Zr, Mo et U. La composition chimique de la saponite ne varie pas significativement entre 35 et 427 jours de réaction.

- Une zone amorphe interne fortement enrichie en  $\text{ZrO}_2$  (6,7-8 %) et faiblement enrichie en  $\text{UO}_2$  (2,8-5,8 %),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (2,8-3,5 %) et  $\text{MoO}_3$  (2-3,9 %). Cette couche contient des particules fibreuses riches en Mg qui sont vraisemblablement les précurseurs de la saponite.

- Un verre poreux ayant perdu la totalité du Na et Ca du verre initial.

2) Les éléments analogues aux éléments radioactifs (Am, Pu) sont essentiellement immobilisés dans les phases cristallines : la powellite permet l'immobilisation de l'essentiel des lanthanides (Nd, La, Pr) ; le cérium précipite sous forme de sphères brillantes de cérianite ; l'uranium précipite sous forme de coffinite.

3) Les pourcentages de perte des éléments en solution diminuent avec l'augmentation du progrès de réaction, et la précipitation des phases secondaires. Les pertes maximales en lanthanides et U ont été estimées, respectivement, à 1 et 9 % pour un progrès de réaction élevé.

4) Il y a plusieurs similitudes entre les produits d'altération formés à la surface des verres basaltiques naturels ou synthétiques et ceux observés au cours de notre étude sur le verre R7T7 (formation de couches amorphes appauvries en cations tel que Na et Ca et enrichies en éléments comme Fe, et la précipitation de la saponite et l'analcime). Ces ressemblances indiquent que les verres basaltiques peuvent être considérés comme des analogues naturels aux verres nucléaires. Ils sont l'unique chemin pour accéder à l'évolution à long terme des produits amorphes.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES CONCERNANT LES EXPÉRIENCES

Ce paragraphe est un rappel succinct des conclusions obtenues durant les expériences réalisées dans les trois types de saumures. On abordera également une discussion concernant la complexité du système dans le cas d'un site de stockage des déchets nucléaires.

Toutes les expériences, qui ont été réalisées en milieu statique, ont montré le rôle déterminant du Mg dans l'altération du verre R7T7 dans les solutions salines. Ainsi, l'abondance du Mg dans les saumures 1 et 2 conduit à la formation abondante de saponite, maintenant un pH d'environ 4. Par conséquent, les terres rares sont incorporées dans la powellite insoluble dans ces conditions acides. Cependant la powellite formée dans la saumure 1 contient plus de Na et moins de Ca que celle précipitée dans la saumure 2 en raison de l'absence du Ca dans la saumure 1. En ce qui concerne la saumure 3, après la consommation totale du Mg par la saponite, l'échange ionique entraîne une augmentation du pH jusqu'environ 8 provoquant un enrichissement de la solution en silice. Dans ces conditions, les terres rares précipitent probablement sous forme d'hydroxydes en association avec la powellite. Les conditions alcalines permettent également la formation de l'analcime. L'ensemble des phases secondaires formées lors de l'altération du verre R7T7 dans les trois types de saumures est donné dans le tableau III-21.

**Tableau III-21**

*Phases secondaires formées par altération du verre R7T7 à 190°C dans les saumures 1, 2 et 3.*

Saumure 1 (MgCl <sub>2</sub> )	Saumure 2 (CaCl <sub>2</sub> -MgCl <sub>2</sub> )	Saumure 3 (NaCl)
Goethite	Hydrotalcite	Saponite
Hydrotalcite	Chlorite-Serpentine	Powellite
Chlorite-Serpentine	Saponite	Anhydrite
Saponite	Kaolinite	Coffinite
Barytine	Barytine	Analcime
Powellite	Powellite	Cérianite
Cérianite	Cérianite	Quartz
Zircon	Sphérules (P, Si)	Barytine
Prismes (Nd, Pr, La)		

Globalement, les résultats de cette partie de la thèse couplés aux travaux sur la cinétique de dissolution du verre R7T7 dans les saumures réalisés par LUTZE *et al.* (1988 ; 1989) permettent de comprendre les mécanismes de cette altération et de la formation des couches d'altération. Cependant dans le cas du stockage des déchets radioactifs, impliquant le très long terme (10 000 à 100 000 ans), les conclusions données ci-dessus doivent être considérées avec prudence. Les expériences réalisées en laboratoire constituant un milieu simple comparé au milieu géologique très complexe. Cette complexité est d'autant plus grande que les barrières artificielles dans le lieu du stockage ne font qu'augmenter le nombre de paramètres (pH, potentiel d'oxydoréduction, chimie de la solution) agissant sur les processus d'altération du verre ou de migration des éléments radiotoxiques vers la biosphère. Afin d'illustrer la complexité du système

dans le cas d'un site de stockage des déchets radioactifs je discuterais les effets liés à la barrière ouvragée ainsi qu'aux conteneurs métalliques.

La barrière ouvragée, prise en compte dans la plupart des programmes nationaux de stockage des déchets nucléaires, contient du ciment important pour sa stabilité physique. Ce ciment consiste en un mélange de phases amorphes et cristallisées, essentiellement des silicates de calcium hydratés ayant une surface spécifique élevée. L'espace microporal du ciment est saturé en solutions riches en NaOH et KOH et dont le pH, très alcalin, est compris entre 13 et 14 (GLASSER et ATKINS, 1994). Ainsi, dans l'hypothèse d'un accident survenant sur le lieu du stockage, l'environnement alcalin élevé du ciment permettrait la précipitation des éléments radioactifs libérés au cours de la dissolution du verre tel que l'américium sous forme d'hydroxydes peu solubles et donc peu mobiles. Le maintien d'un pH élevé dans la barrière cimentée dépend de la nature chimique des eaux souterraines ainsi que du taux de renouvellement de ces eaux.

L'effet de la corrosion des conteneurs métalliques entourant le verre sur l'altération de celui-ci ainsi que sur la migration des radionucléides est plus complexe. Cet effet est à la fois bénéfique et néfaste. La corrosion d'un conteneur en acier, par exemple, consiste en une oxydation du fer et la formation de produits secondaires, telle la magnétite ayant une surface spécifique élevée. Les espèces en solution peuvent être ainsi adsorbées sur les phases secondaires et leurs concentrations en solution diminuer, et par conséquent, la probabilité pour qu'elles s'évacuent dans la biosphère s'amoindrit. La formation de phases secondaires telle que la magnétite consomme l'oxygène en solution. Ainsi les éléments extraits du verre avec une valence élevée sont réduits. Un exemple typique est celui du technétium, soluble sous forme heptavalente ( $TcO_4^-$ ) et très peu soluble, et donc très peu mobile, sous forme réduite ( $TcO_2$ ). En revanche, la libération du fer au cours de l'altération des conteneurs métalliques affecte le taux de corrosion du verre. En effet, le fer réagit avec la silice libérée par dissolution du verre pour former des colloïdes, provoquant une diminution de l'activité de Si en solution (PEDERSON *et al.*, 1983). La diminution de la concentration de silice en solution conduit à une augmentation du taux de corrosion du verre, ce qui entraîne une augmentation de la quantité d'éléments radiotoxiques libérés en solution.

En résumé, il apparaît que la modélisation d'un système complexe tel qu'un site réel de stockage de déchets nucléaires à partir d'études expérimentales et d'échantillons naturels est indispensable afin de prévoir le comportement à long terme de toutes les composantes du système et par conséquent, la durabilité du verre ainsi que la migration éventuelle des éléments radioactifs vers la biosphère.

---

Troisième partie

ETUDE DE L'ALTÉRATION DE VERRES RHYOLITIQUES AU CONTACT DE  
SAUMURES NATURELLES EN BOLIVIE (SALARS DU LIPEZ)

---

## CHAPITRE IV

### ETUDE DES ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : SALARS DU LIPEZ

Ce chapitre présente les résultats de l'étude de l'altération de roches volcaniques acides (verres et minéraux) du Lipez en Bolivie dans des saumures. Ces roches ont été transportées depuis les bassins versants vers les lacs après avoir été altérées par les eaux météoriques. Par conséquent, l'étude des produits d'altération météorique s'est avérée nécessaire afin de les différencier de ceux néoformés dans les salars.

#### I - GENERALITES SUR L'ALTIPLANO BOLIVIEN

L'Altiplano bolivien est un large bassin fermé (200 000 km<sup>2</sup>) délimité par la cordillère orientale et la cordillère occidentale des Andes (Fig. IV-1). La cordillère orientale est formée principalement de sédiments paléozoïques (grès, pélites, quartzites, schistes) traversés par des plutons de granodiorites. Les formations paléozoïques sont recouvertes par des séries volcano-sédimentaires crétacées, tertiaires et quaternaires, pouvant atteindre 15 000 m d'épaisseur (grès, conglomérats, argilites, shales, marnes, calcaires, évaporites). La cordillère occidentale est constituée essentiellement de formations volcaniques (coulées de laves, ignimbrites) mises en place au cours du Cénozoïque. Ces formations reposent en général sur les formations tertiaires et délimitent, dans la région du Lipez, de nombreux petits bassins fermés d'altitude supérieure à 4 000 m. Ces bassins sont en partie occupés par des lacs salés de compositions chimiques très variées. L'Altiplano central est occupé en partie par des lacs (lac Titicaca, lac Popoo) et par des salars (salar de Uyuni, salar de Coipasa). Le salar de Uyuni constitue une épaisse croûte de sels de 10 000 km<sup>2</sup>; celui de Coipasa occupe une surface de 2 500 km<sup>2</sup>.

Le climat qui règne sur l'Altiplano bolivien est froid et aride avec alternance de deux saisons : un hiver aride et froid qui s'étend de mars à novembre et un été plus humide et pluvieux de décembre à février. Les précipitations et la température diminuent du Nord au Sud. Ainsi les précipitations annuelles varient de 700 mm/an au nord à 100 mm/an au sud. La température moyenne varie de 15°C au Nord, à 7°C au Sud. En hiver, dans le Lipez, la température peut descendre jusqu'à -30°C durant la nuit. L'évaporation, comprise entre 1 000 et 1 500 mm/an, ne varie pas significativement entre le Nord et le Sud.

RISACHER (1992) et RISACHER et FRITZ (1991) ont montré que les solutés transportés par les eaux de source et des rivières proviennent essentiellement de (1) l'altération météorique ou hydrothermale des roches volcaniques des bassins versants qui produit essentiellement des eaux carbonatées-sodiques (Na-HCO<sub>3</sub>) et libère du bore et du lithium dont la concentration dans les saumures peut dépasser 4 g/l, ce qui constitue un véritable gisement pour ces éléments, et (2) de la dissolution d'anciennes roches évaporitiques qui produit des eaux chlorurées-sodiques (Na-Cl) de salinité élevée. Les eaux qui s'écoulent vers le bassin se chargent donc de solutés dont les principales espèces sont : Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

RISACHER et FRITZ (1991) signalent que la plupart des lacs salés sont du type Na-Cl et Na-Cl-(SO<sub>4</sub>) et que les lacs alcalins carbonatés-sodiques sont rares.

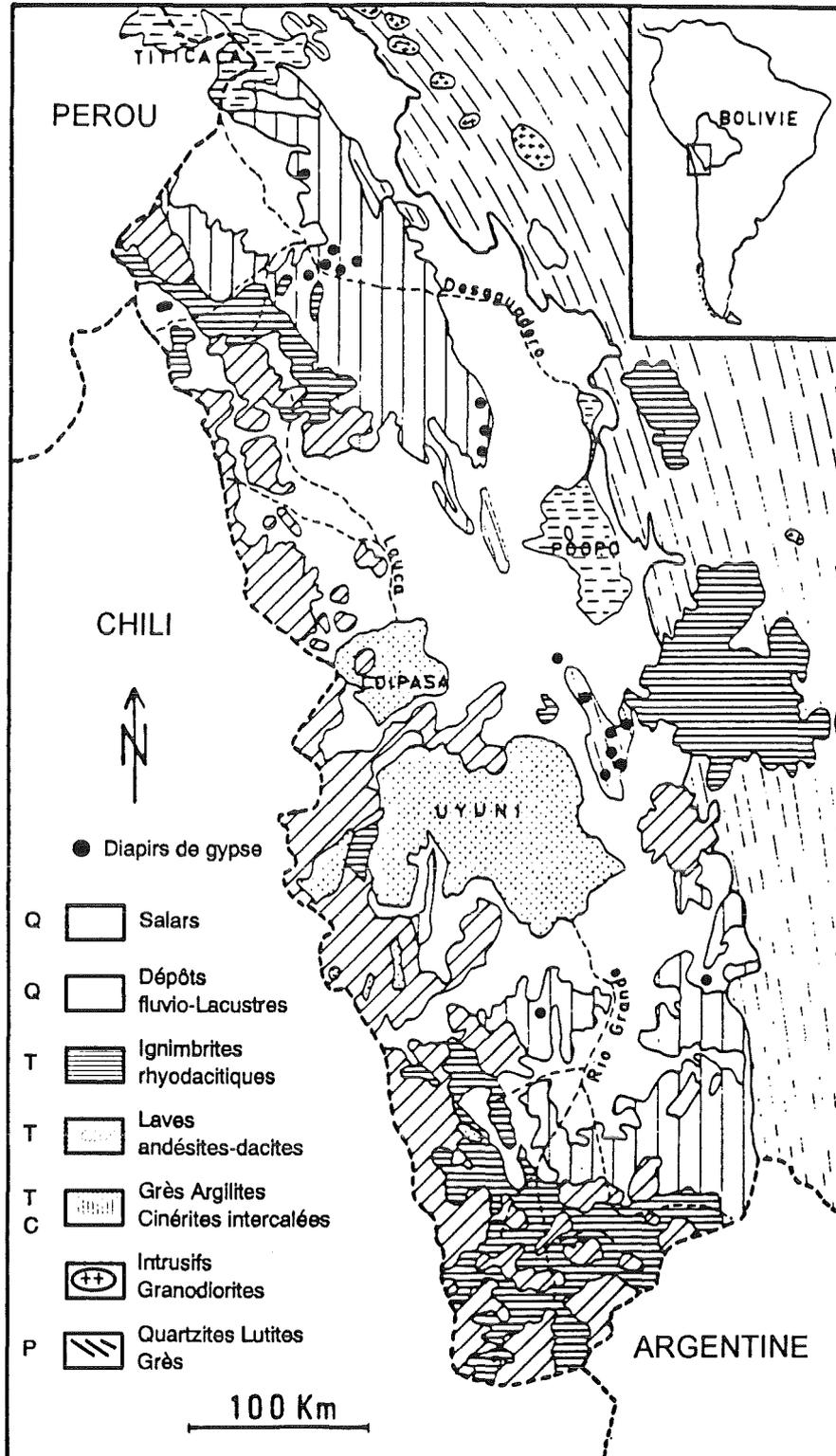


Figure IV-1. Carte géologique de l'Altiplano bolivien. P = Paléozoïque ; C = Crétacé ; T = Tertiaire ; Q = Quaternaire (d'après RISACHER, 1992).

## II - PROVENANCE DES ECHANTILLONS

Tous les échantillons boliviens étudiés au cours de ce travail ont été fournis par François RISACHER (ORSTOM), excepté les échantillons de roches mères saines qui ont été fournis par Michel FORNARI (ORSTOM). L'ensemble des échantillons provient du sud de la Bolivie (Lipez). Il s'agit de :

- 6 échantillons de roches volcaniques saines,
- 6 échantillons de sols provenant de l'altération des roches volcaniques par les eaux météoriques,
- 5 échantillons (sédiments et solutions interstitielles) provenant d'un lac carbonaté-sodique nommé Cachi Laguna (CAL),
- 6 échantillons (sédiments et solutions interstitielles) provenant d'un lac chloruré-sodique nommé Pastos Grandes (PAG). Des détails concernant la localisation de CAL et PAG sont donnés dans la figure IV-2. L'âge des sédiments de CAL et PAG est inférieure à 1 000 ans.

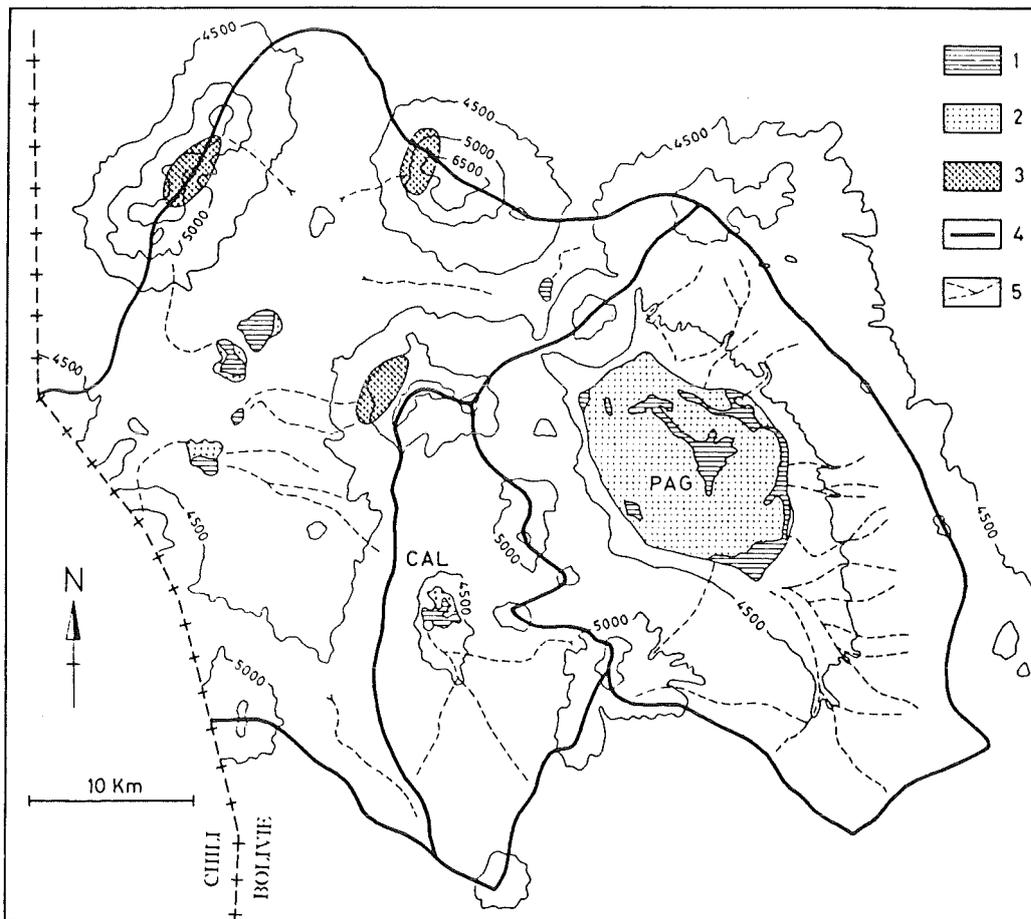


Figure IV-2. Localisation des salars Cachi Laguna et Pastos Grandes. CAL = Cachi Laguna :  $\text{Na-CO}_3\text{-Cl}$  ; PAG = Pastos Grandes :  $\text{Na-(Ca)-Cl-(SO}_4\text{)}$ . 1 = Zones en eau ; 2 = zones sèches inondables en saison des pluies ; 3 = zones d'accumulation de soufre ; 4 = limite de bassin ; 5 = rivières (d'après RISACHER, 1978).

## A - RESULTATS DE L'ETUDE DES ROCHES MERES SAINES

Les différentes phases constituant les échantillons des roches mères ainsi que leurs proportions ont été déterminées par microscopie optique et ont été analysées par microsonde électronique. Les échantillons de roches totales ont été également analysés pour les éléments majeurs, traces et terres rares par ICP-AES et ICP-MS.

Les roches mères consistent en des cristaux de plagioclase, de pyroxène, biotite, quartz, hornblende et des opaques dans une matrice constituée de microcristaux et de verre (48-66 % volume). Le feldspath potassique et l'apatite ont également été identifiés dans certains échantillons. Les opaques sont constitués essentiellement de titano-magnétite localisée autour des cristaux d'hornblende, pyroxène et parfois des cristaux de biotite. Le plagioclase est le minéral le plus abondant (20-30 % volume) sous forme de phénocristaux. Les phénocristaux de plagioclase sont souvent zonés et la composition varie de celle de l'andésine à celle de la labradorite ( $An_{33}$ - $An_{64}$ ). La composition du pyroxène se situe entre celle du clinopyroxène (augite) et celle de l'orthopyroxène (hypersthène) (5-11 % volume). La biotite (5 % volume), quartz (4 % volume) et la hornblende (3 % volume) constituent les espèces minérales les moins abondantes. La présence de ces minéraux a été confirmée par l'analyse aux rayons X. Les compositions chimiques moyennes des différentes phases majeures constituant les roches mères sont données dans le tableau IV-1. L'ensemble des analyses chimiques est donné dans l'annexe 1. Toutes les particules de verre analysées ont une composition rhyolitique. Elles sont hydratées et contiennent environ 3 % d'eau, et sont appauvries en Na par rapport à l'obsidienne comme par exemple l'obsidienne de Lipari (HARMAND et ZIMMERMANN, 1976). De ce fait ces verres peuvent être considérés comme étant des rétinites qui diffèrent des obsidiennes par leur teneur élevée en eau atteignant 8 %. La composition chimique du verre est similaire à celles obtenues sur des inclusions de verre dans des rhyolites (TAKENOUCI et IMAI, 1975 ; CLOCCHIATTI, 1975 ; VARELA, 1994). Certaines particules de verre présentent des structures de dévitrification et de dissolution.

**Tableau IV-1**

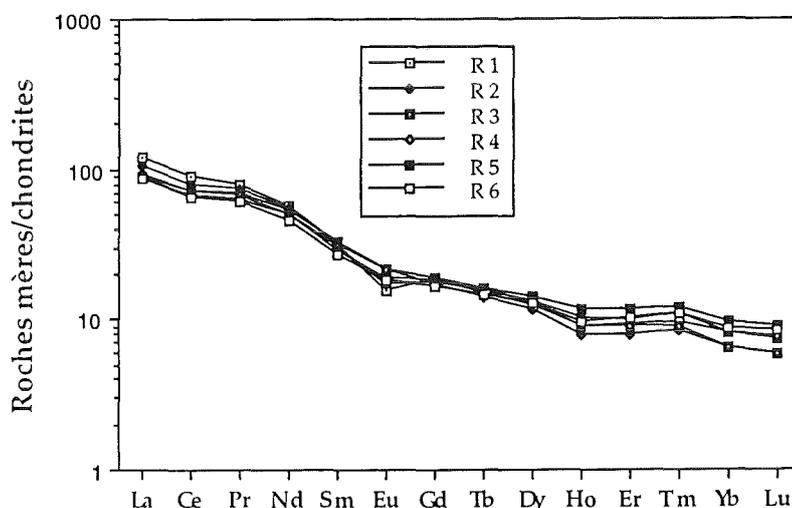
*Analyses chimiques des minéraux et du verre des roches mères du Lipez (Sud de Bolivie) obtenues à la microsonde électronique.*

%	Plagioclases	Pyroxènes	Hornblende	Biotite	Verre
SiO <sub>2</sub>	58,21 ± 3,33	52,86 ± 1,40	46,25 ± 2,06	37,58 ± 0,58	75,78 ± 2,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,00 ± 2,54	2,02 ± 0,72	8,20 ± 2,57	13,89 ± 1,17	11,84 ± 1,15
MgO	0,12 ± 0,21	19,42 ± 5,18	14,24 ± 0,69	13,73 ± 1,28	0,18 ± 0,34
CaO	8,96 ± 2,24	12,80 ± 9,43	11,49 ± 0,39	-	0,68 ± 0,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66 ± 0,27	11,97 ± 4,74	13,23 ± 1,80	14,99 ± 2,27	1,05 ± 0,66
TiO <sub>2</sub>	0,05 ± 0,05	0,38 ± 0,21	1,84 ± 0,57	4,84 ± 0,43	0,65 ± 0,90
Na <sub>2</sub> O	5,41 ± 0,89	0,21 ± 0,17	1,57 ± 0,30	0,62 ± 0,15	1,70 ± 0,64
K <sub>2</sub> O	0,80 ± 0,38	0,02 ± 0,01	0,68 ± 0,15	8,69 ± 0,57	4,00 ± 0,78
MnO	0,03 ± 0,05	0,35 ± 0,23	0,30 ± 0,12	0,17 ± 0,13	0,04 ± 0,06
NiO	-	-	-	-	0,15 ± 0,33
CrO	-	-	-	-	0,02 ± 0,03
Cl	-	-	0,11 ± 0,07	0,18 ± 0,02	0,10 ± 0,05
<b>Total</b>	<b>99,25</b>	<b>100,03</b>	<b>97,91</b>	<b>94,69</b>	<b>96,18</b>

La composition chimique moyenne de 6 roches mères est donnée dans le tableau IV-2. Les roches mères de Bolivie sont très siliceuses : la teneur en SiO<sub>2</sub> varie entre 61,4 et 67,4 %. Il s'agit de dacites à rhyodacites, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par FERNANDEZ *et al.* (1973) sur des roches similaires prélevées dans la région du Lipez. La somme des terres rares ( $\Sigma TR = 163$  ppm) indique que ces roches appartiennent au domaine correspondant à des roches andésitiques continentales ( $67 \leq \Sigma TR \leq 341$  ppm) (CULLERS et GRAF, 1984). Les concentrations des terres rares normalisées par rapport à celle des chondrites sont données dans la figure IV-3. Ces roches mères sont enrichies en terres rares légères par rapport à la chondrite. Toutefois le spectre de la figure IV-3 est similaire à celui délimité par CULLERS et GRAF (1984) pour les roches andésitiques continentales.

**Tableau IV-2**  
*Analyse chimique moyenne de 6 roches mères (Lipez, Bolivie).*

Majeurs en %		Traces en ppm			
SiO <sub>2</sub>	63,1 ± 2,2	Sr	421,5 ± 86,0	La	32,9 ± 4,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,2 ± 0,7	Ba	786,3 ± 100,6	Ce	67,8 ± 8,3
MgO	2,5 ± 0,7	V	116,7 ± 116,7	Pr	8,3 ± 2,6
CaO	4,0 ± 0,8	Ni	40,1 ± 10,3	Nd	33,0 ± 2,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2 ± 0,9	Co	20,1 ± 4,4	Sm	5,9 ± 0,4
TiO <sub>2</sub>	0,8 ± 0,1	Cr	68,1 ± 44,7	Eu	1,4 ± 0,2
Na <sub>2</sub> O	3,6 ± 0,3	Zn	58,3 ± 21,6	Gd	4,6 ± 0,2
K <sub>2</sub> O	3,5 ± 0,6	Cu	24,1 ± 5,6	Tb	0,7 ± 0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3 ± 0,03	Sc	11,5 ± 2,7	Dy	3,8 ± 0,3
Perte à 1000°C	0,4 ± 0,3	Y	19,5 ± 2,6	Ho	0,7 ± 0,1
Total	99,6	Zr	197,5 ± 25,9	Er	1,9 ± 0,3
		Mn	546,0 ± 97,0	Tm	0,3 ± 0,04
		U	6,3 ± 3,1	Yb	1,7 ± 0,3
		Th	15,4 ± 8,0	Lu	0,2 ± 0,04



**Figure IV-3.** *Spectres des terres rares normalisées par rapport aux chondrites des échantillons de roches mères (Lipez, Bolivie).*

Les sols contiennent des fragments de roches qui ont été analysés afin de les comparer avec les faciès sains. Ces fragments ont une composition similaire aux roches saines, hormis pour la teneur en fer plus forte d'environ 20 %. Cette augmentation de la teneur en Fe est accompagnée d'une augmentation des teneurs en certains éléments de transition qui peut atteindre 50 % dans le cas du Ni. Cet enrichissement peut être lié à la présence d'oxy-hydroxydes superficiels.

## B - RESULTATS DE L'ETUDE DES SOLS DU LIPEZ (BOLIVIE)

L'étude de sols développés sur la roche mère par DRX montre la prédominance des minéraux primaires associés à une fraction souvent infime de minéraux argileux, particulièrement, la kaolinite et l'illite. Une estimation relative de l'abondance des minéraux primaires dans les sols à partir des diagrammes de RX est donnée dans le tableau IV-3. Le plagioclase et le quartz sont les minéraux les plus abondants ayant le mieux résisté à l'altération par les eaux de pluie. Les argiles identifiées dans les sols du Lipez seront appelées par la suite « argiles détritiques » parcequ'on ne dispose pas d'informations nous permettons de préciser l'origine de ces argiles : altération météorique ou hydrothermale.

Les diagrammes de DRX obtenus sur les fractions argileuses montrent que les phases secondaires les plus abondantes sont l'illite, la kaolinite et un interstratifié illite/smectite (Fig. IV-4). Ces minéraux sont occasionnellement associés à de la chlorite, probablement formée par altération deutérique. Cependant, certains échantillons sont essentiellement constitués de smectite de type montmorillonite-beidellite (Fig. IV-5). Le pourcentage des feuillets gonflants varie de 30 à 60 %. Les oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium n'ont pas été détectés.

Tableau IV-3

*Estimation de l'abondance relative des minéraux primaires dans les sols de la région du Lipez (Bolivie).*

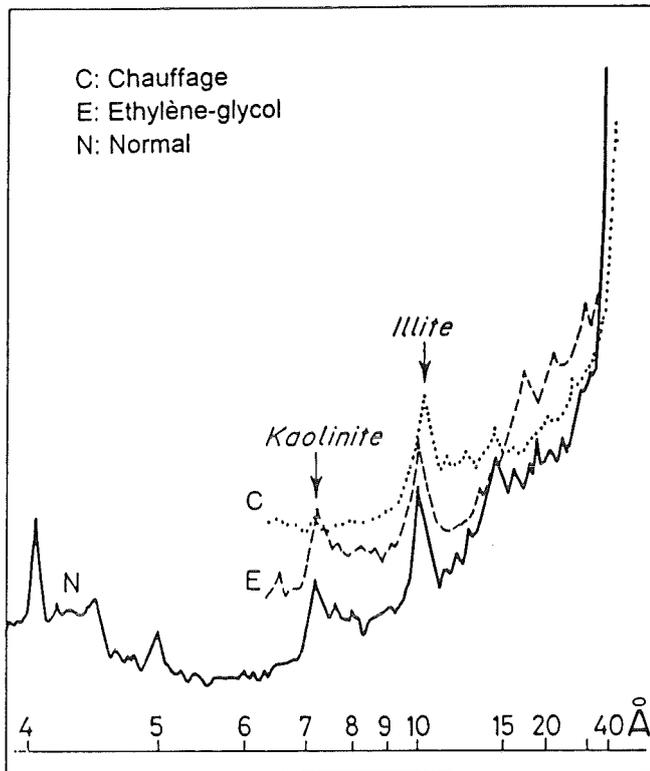
	Plagioclase	Quartz	Sanidine	Biotite	Pyroxène	Hornblende	Magnétite
BV 2	+++	+	-	++	+	-	-
BV 4	+++	++	+	+	-	+	+
BV 8	+++	++	+	+	-	+	-
BV 10	+++	++	-	++	+	++	-
BV 19	+++	++	-	-	+	-	-
BV 20	+++	+++	-	++	-	-	-

+++ très abondant ; ++ abondant ; + présent ; - absent

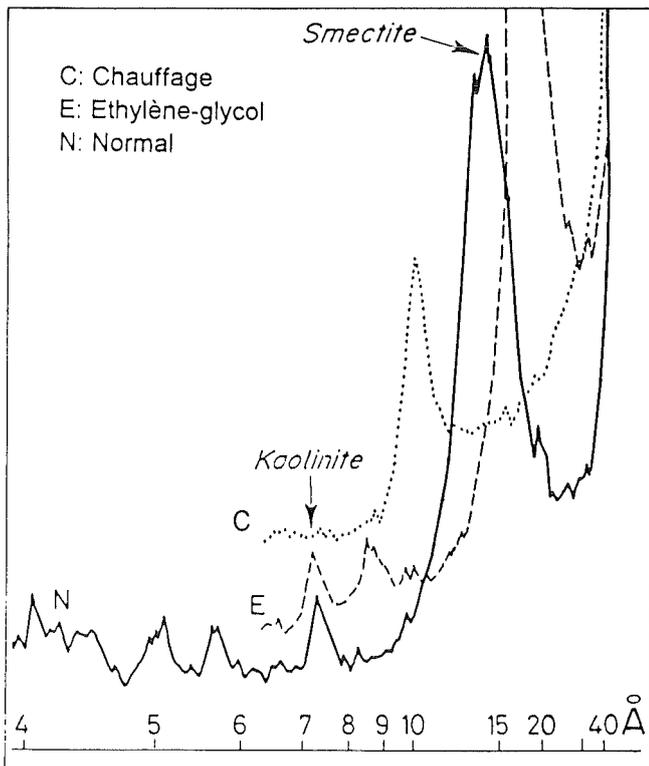
### 1. Chimie des argiles de la fraction < 2 µm.

La microscopie électronique analytique a permis l'étude chimique et structurale des particules argileuses. Les données de la microdiffraction électronique caractéristiques des argiles ainsi que certaines microanalyses chimiques obtenues sur plusieurs particules sont données respectivement dans les annexes 3 et 4. Plusieurs types d'argiles ont été distingués :

1) Kaolinite : la kaolinite se présente sous forme de particules au contour mal défini (Pl. IV-a, b). Les diagrammes de microdiffraction électronique montrent que certaines particules sont du type 1MD, tandis que d'autres sont de type 1T (annexe 3.1). La microanalyse chimique établit que ces particules sont souvent très siliceuses en comparaison des données de la littérature.



**Figure IV-4.** Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une lame orientée de la fraction argileuse des sols du Lipez (Bolivie) montrant la présence de l'illite, la kaolinite et dans une moindre quantité un interstratifié illite/smectite.



**Figure IV-5.** Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une lame orientée de la fraction argileuse des sols du Lipez (Bolivie) formée essentiellement de montmorillonite.

2) Illites : les particules d'illite ont une morphologie de type mica rigide, mais au contour souvent dégradé. Les figures de moiré sont tout de même fréquentes. Les clichés de microdiffraction électronique sont de type mica : pseudo-hexagonal (Pl. IV-c, d, annexe 3.2). Vingt-six microanalyses chimiques obtenues sur des particules d'illite sont données dans l'annexe 4.1. La répartition des charges est variable sans toutefois dépasser les limites des illites (Fig. IV-6). La charge tétraédrique est élevée (entre 0,5 et 0,9 Eq). La charge octaédrique est légèrement excédentaire pour la majorité de la population. La charge du feuillet est élevée et comprise entre 0,5 et 0,85 Eq. Cette répartition de charge, bien que très variable à l'intérieur d'une même population, reste caractéristique des illites selon les données de KÖSTER (1982) (domaine délimité en pointillé ; Fig. IV-6).

La composition octaédrique, également très variable, est inhomogène (Fig. IV-7, 8). La majorité des particules est chargée dans le tétraèdre et essentiellement alumineuse. La composition chimique de certaines particules est proche de celle de la muscovite. Ceci est en accord avec certaines données de microdiffraction électronique de la muscovite.

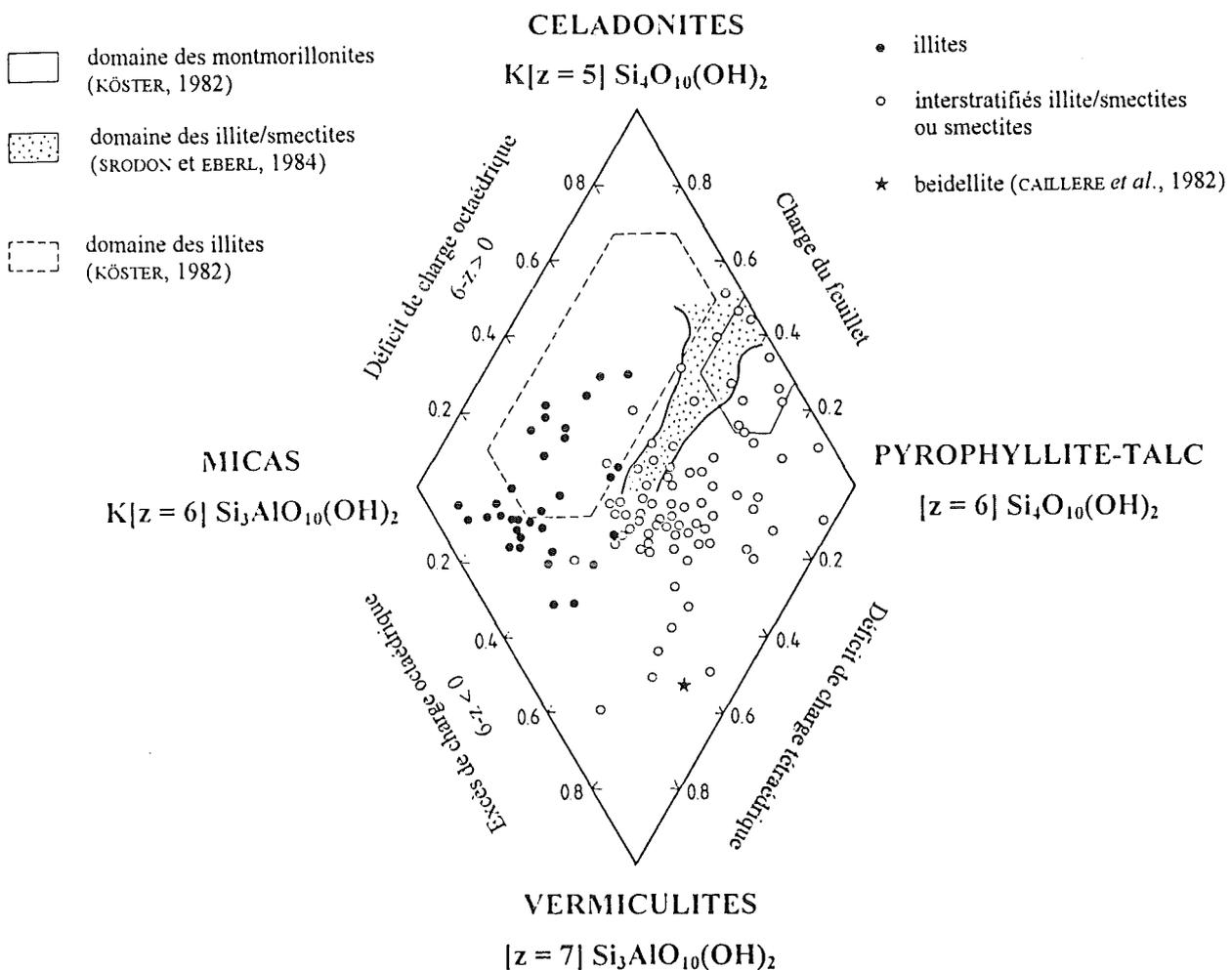


Figure IV-6. Répartition des charges dans les particules argileuses des sols du Lipez (Bolivie).  $z$  = total des charges octaédriques (d'après YODER et EUGSTER, 1955).

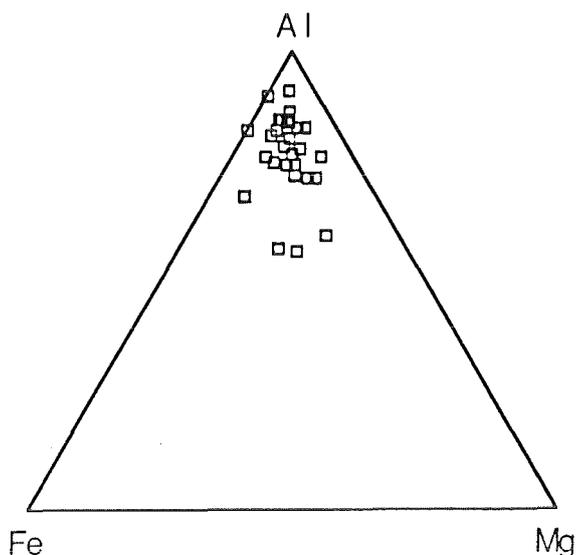


Figure IV-7. Répartition des cations Al, Fe et Mg dans les octaèdres des illites identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).

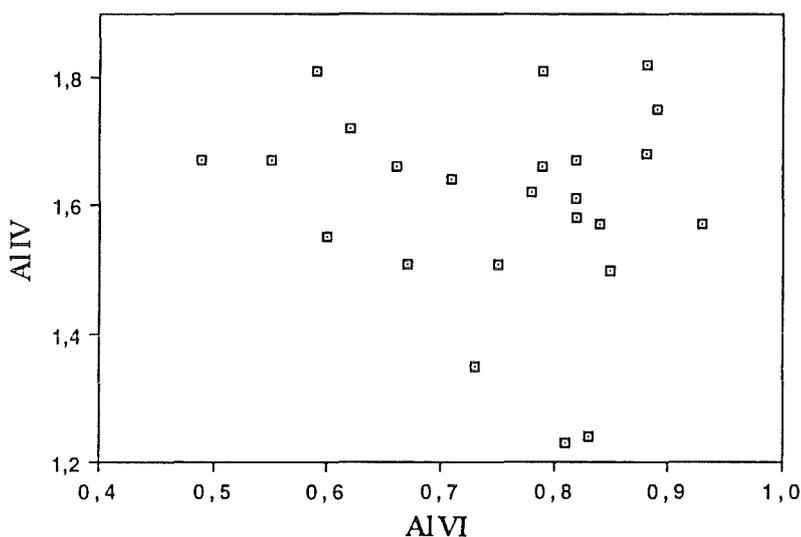
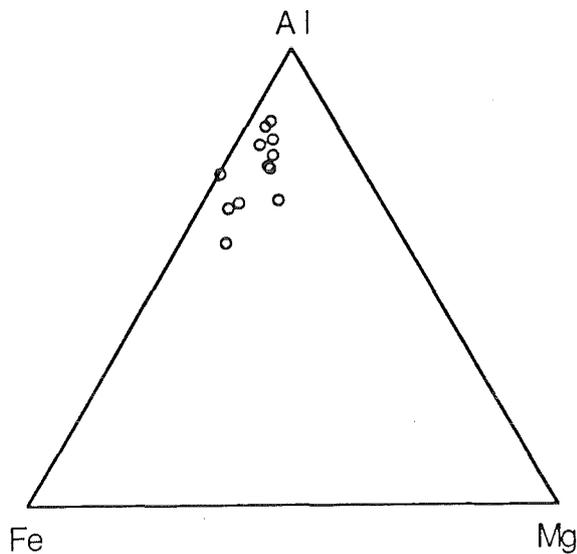


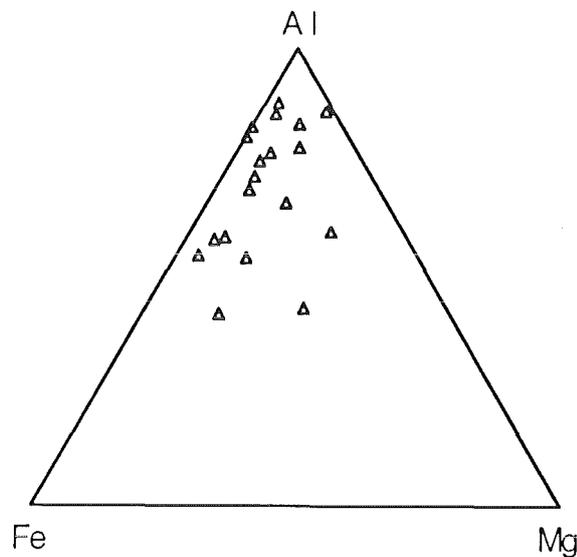
Figure IV-8. Répartition de l'aluminium tétraédrique et octaédrique dans les particules d'illite identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).

3) Smectites : les particules de smectites ont des bordures floues. Les diagrammes de microdiffraction électronique sont caractéristiques d'un minéral de type smectite ayant une structure turbostratique (Pl. IV-e, f, annexe 3.3). La figure IV-6 montre l'existence de deux groupes de smectites : (i) un groupe ayant une charge tétraédrique faible (entre 0,02 et 0,20 Eq) et dont la distribution des charges octaédrique et du feuillet se place dans le domaine des montmorillonites défini par KÖSTER (1982), et (ii) un deuxième groupe ayant une forte charge tétraédrique et une charge de feuillet généralement faible à moyenne. La composition chimique de ce dernier groupe est compatible avec celle d'une beidellite. La répartition des cations Al, Fe et Mg dans les octaèdres des smectites, représentée par la figure IV-9, montre bien la nature ferro-

alumineuse de ces argiles. L'ensemble des microanalyses chimiques réalisées sur des particules de smectites est donné dans l'annexe 4.2.



**Figure IV-9.** Répartition des cations Al, Fe et Mg dans les octaèdres des smectites identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).



**Figure IV-10.** Répartition des cations Al, Fe et Mg dans les octaèdres des illite/smectites identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).

La figure IV-6 montre également la présence d'un autre type d'argile dont la distribution de charge est intermédiaire entre celle des montmorillonites et celle des illites. La distribution de charges se trouve dans le domaine des illite/smectites défini par SRODON et EBERL (1984). Ces particules ont une morphologie comparable à celle des smectites décrites ci-dessus. La majorité des particules a une charge tétraédrique moyenne à élevée (entre 0,4 et 0,6 Eq). Elle a également une charge octaédrique excédentaire. Les teneurs en K, liées à la contribution des feuillets illitiques, confirment la nature interstratifiée de ces particules (annexe 4.3). La répartition des cations Al, Fe et Mg dans les octaèdres des illite/smectites, représentée par la figure IV-10, est similaire à celle des smectites mais avec une augmentation des teneurs en Mg dans l'octaèdre. Les

formules structurales moyennes des argiles étudiées sont comparées avec des données de littérature (Tab. IV-4).

L'étude en microscopie électronique analytique et à balayage a également établi que les fragments de verre dont la taille est d'environ quelques microns sont très appauvris en Na, K, et Ca et enrichis en Fe par rapport au verre initial. Certains fragments de verre ont les bordures altérées en une smectite dioctaédrique dont la composition chimique correspond à celle d'une montmorillonite (Tab. IV-5 ; Pl. IV-g, h).

**Tableau IV-4**

*Formules structurales des argiles identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie) calculées pour 22 charges négatives.*

	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg	Ti	Ca	Na	K	O	OH	CHT	CHO	CHF	NBO
Illite	3,24	0,76	1,59	0,24	0,20	0,03	0,03	0,07	0,59	10	2	0,76	-0,04	0,72	2,07
Illite/smectite	3,48	0,52	1,41	0,45	0,18	0,03	0,08	0,07	0,24	10	2	0,52	-0,05	0,47	2,07
Beidellite	3,42	0,58	1,71	0,86	0,40	0,01	0,06	0,01	0,09	10	2	0,58	-0,36	0,22	2,13
Montmorillonite	3,86	0,14	1,47	0,29	0,23	0,01	0,07	0,08	0,12	10	2	0,14	0,21	0,34	2,00
Illite <sup>a</sup>	3,20	0,80	1,78	0,04	0,17	0,03	0,00	0,14	0,53	10	2	0,80	-0,12	0,68	2,02
Illite/smectite <sup>b</sup>	3,51	0,49	1,66	0,11	0,29	0,02	0,08	0,01	0,31	10	2	0,49	0,00	0,49	2,08
Beidellite <sup>c</sup>	3,33	0,67	1,78	0,23	0,25	0,00	0,07	0,00	0,00	10	2	0,67	-0,53	0,14	2,06
Smectite dioct. <sup>d</sup>	3,85	0,15	1,52	0,18	0,34	0,01	0,08	0,10	0,03	10	2	0,15	0,14	0,29	2,06

**a** : NAGELSCMIDT et HICKS (1943) ; **b** : RATEYEV *et al.* (1969) ;

**c** : CAILLERE *et al.* (1982) ; **d** : WEAVER et POLLARD (1975).

CHT : charge tétraédrique ; CHO : charge octaédrique ; CHF : charge du feuillet ;

NBO : nombre de cations octaédriques.

**Tableau IV-5**

*Composition chimique en % poids obtenue au STEM d'un fragment de verre rhyolitique de Bolivie dont la bordure s'est transformée en une smectite de type montmorillonite.*

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Verre rhyolitique	0,3	15,1	78,2	1,0	2,1	3,3
Bordure altérée (montmorillonite)	3,5	21,9	64,7	1,3	1,1	7,5

## 2. Chimie de la fraction argileuse.

Les analyses chimiques des éléments majeurs, traces et terres rares des fractions argileuses des sols du Lipez (Bolivie) sont données dans les annexes 5.1, 4 et 7.

Afin d'évaluer les changements de concentration des éléments des produits d'altération par rapport à la roche mère et d'établir un classement relatif de la mobilité des éléments, on peut calculer des flux normalisés par rapport à un élément insoluble considéré comme immobile. Si un élément (I) est immobile, l'augmentation ou la diminution de la teneur d'un élément donné (X)

dans l'échantillon (e), comparé à sa concentration dans la roche mère (m) est donné en pour cent par la formule suivante :

$$\% \text{ changement} = [((X^e/I^e)/(X^m/I^m))-1] \times 100$$

Parmi les éléments peu ou pas mobiles dans les conditions de l'altération météorique, on distingue le fer et l'aluminium dont la solubilité dans les solutions aqueuses est très faible (SHEPPARD *et al.*, 1988 ; CROVISIER *et al.*, 1992a). Pour les calculs, Fe et Al sont supposés être retenus dans les phases secondaires (la fraction < 2 µm) durant l'altération de la roche mère. Les pourcentages donnés dans le texte ci-dessous ne sont en aucun cas absolus mais indicatifs de l'ordre de mobilité des éléments. Les détails des calculs des changements de concentration des éléments majeurs, traces et terres rares dans les produits d'altération par rapport à la roche mère sont donnés dans l'annexe 5, et les résultats sont également représentés dans les figures IV-11, 12 et 13. Les résultats des calculs obtenus en utilisant soit Al soit Fe comme éléments immobiles sont similaires, et la différence n'excède pas 4 % pour les éléments majeurs tels que Na et Ca, et 8 % pour les éléments traces et les terres rares.

Eléments majeurs (Fig. IV-11). Par rapport à la roche mère, les argiles formées ont concédé des pertes en alcalins Na<sub>2</sub>O (87 %) et K<sub>2</sub>O (63 %) et en alcalino-terreux CaO (85 %) et MgO (50 %). Les échantillons montrent également des pertes moyennes en SiO<sub>2</sub> (46 %) et en TiO<sub>2</sub> (32 %) et une faible perte en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10 %).

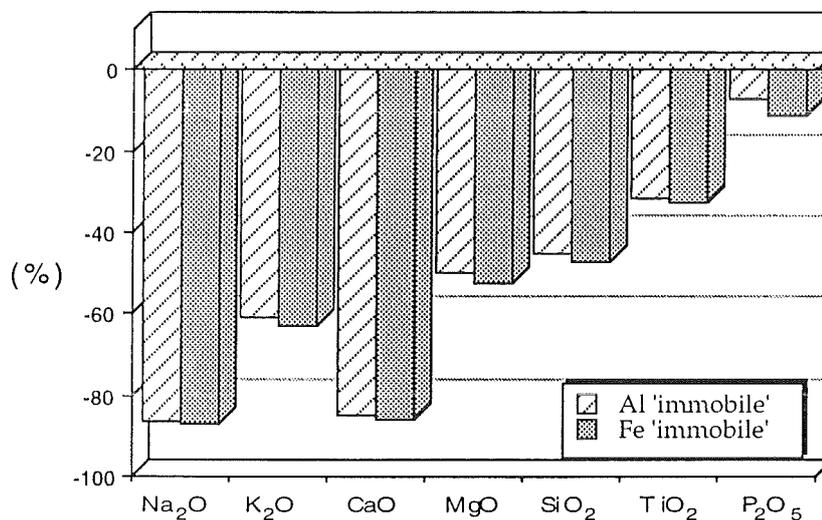


Figure IV-11. Pourcentage de changement de concentration des éléments majeurs dans la fraction argileuse moyenne des sols du Lipez (Bolivie) en considérant Al ou Fe comme éléments immobiles.

Eléments traces (Fig. IV-12). Les argiles sont fortement enrichies en Zn (90 à 100 %), Cu (110 à 120 %) et Mn (70 à 80 %). Cependant les échantillons ont concédé des pertes élevées en Sr, Ba, V, Ni, Co, et Cr (entre 40 et 60 %). Les changements de concentration de l'uranium et du thorium dans les fractions argileuses par rapport à la roche mère sont faibles ; les pertes maximales en ces éléments n'ont pas excédé 5 %.

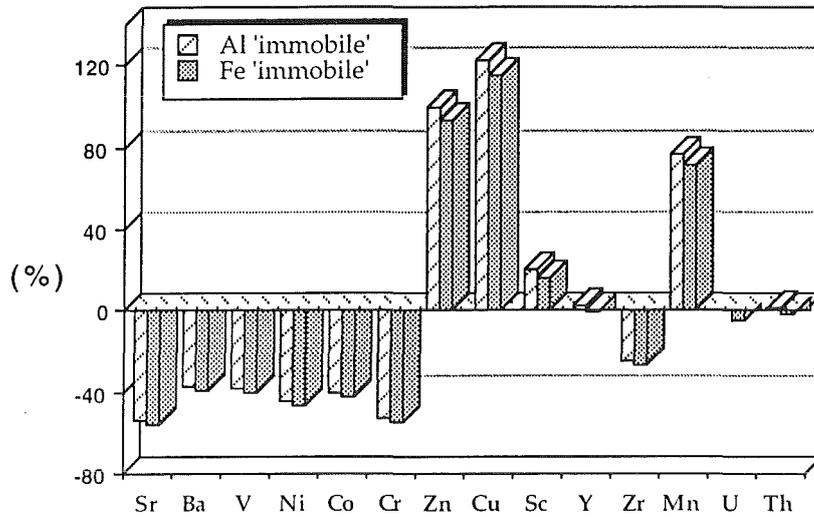


Figure IV-12. Pourcentage de changement de concentration des éléments traces dans la fraction argileuse moyenne des sols du Lipez (Bolivie) en considérant Al ou Fe comme éléments immobiles.

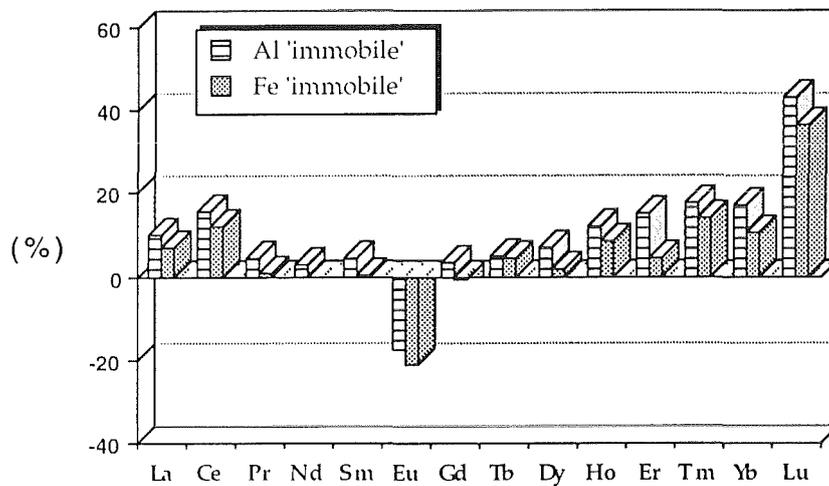


Figure IV-13. Pourcentage de changement de concentration des terres rares dans la fraction argileuse moyenne des sols du Lipez (Bolivie) en considérant Al ou Fe comme éléments immobiles.

Terres rares (Fig. IV-13, 14, 15). La figure 13 montre un enrichissement général en terres rares faible à élevé, excepté l'euporium, par rapport à la roche parentale (0,5 à 40 %). Les concentrations des terres rares (Al immobile) des fractions argileuses normalisées par rapport à celle de la roche mère sont données dans la figure IV-14. La normalisation de la concentration des terres rares dans la fraction argileuse moyenne par rapport à la roche mère en considérant Al et Fe comme espèces immobiles est donnée dans la figure IV-15. Le lutetium est l'élément le plus

conservé dans la fraction argileuse (40 %). Ceci est probablement dû à son faible rayon ionique qui faciliterait son incorporation dans les phases secondaires telles que les argiles (COURTOIS, 1974). L'enrichissement élevé en Ce comparé aux autres terres rares légères est fréquemment observé durant le processus d'altération et attribué à l'oxydation de cet élément dans les conditions de surface conduisant à la formation de  $CeO_2$  peu mobile. L'appauvrissement apparent des argiles en Eu est probablement dû à la faible concentration de cet élément dans la roche mère, ce qui induirait une incertitude élevée.

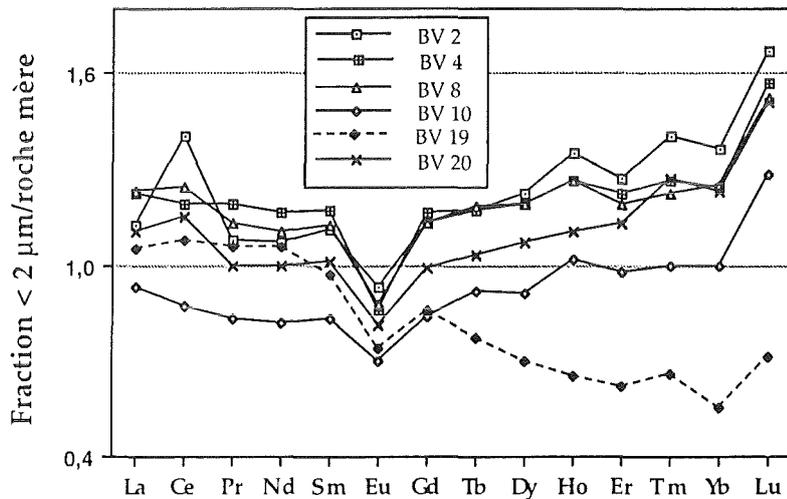


Figure IV-14. Concentration des terres rares (Al immobile) dans les fractions argileuses des sols du Lipez (Bolivie) normalisée par rapport à celle de la roche mère.

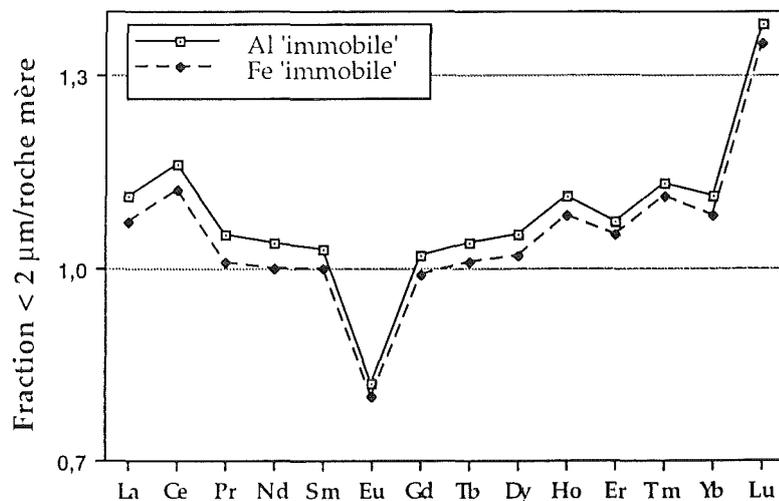


Figure IV-15. Concentration des terres rares (Al ou Fe immobiles) dans la fraction argileuse moyenne des sols du Lipez (Bolivie) normalisée par rapport à celle de la roche mère.

### 3. Discussion.

Les altérations météorique et hydrothermale des roches volcaniques de Lipez en Bolivie conduisent à la formation d'illite, d'un interstratifié illite/smectite, de kaolinite et d'une smectite dioctaédrique (montmorillonite-beidellite). La kaolinite et l'illite sont les phases secondaires les plus abondantes.

Ces deux types d'altération entraînent une perte en  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{SiO}_2$  et une perte faible à modérée en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Fe et Al sont essentiellement incorporés dans la kaolinite et l'illite. Ces résultats sont confirmés par la composition des eaux résultant de la dissolution des roches qui contiennent essentiellement Na, K, Ca, Mg et Si (RISACHER, 1992). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par plusieurs auteurs sur l'altération naturelle ou expérimentale de roches cristallines et de verres (MOSSER et GENSE, 1979 ; MAGONTHIER *et al.*, 1992 ; CROVISIER *et al.*, 1987, 1992 ; DAUX *et al.*, 1994). Par exemple, l'altération météorique d'un verre basaltique dont la composition chimique et la structure sont très différentes de celles de la roche volcanique du Lipez a des effets similaires, et consiste en une perte en  $\text{Na}_2\text{O}$  (80 à 95 %) et une perte variable en Ca, Mg et Sr (DAUX *et al.*, 1994). Ces auteurs ont ajouté que les pertes en  $\text{SiO}_2$  sont très variables (nulles à 70 %). MAGONTHIER *et al.* (1992) ont étudié l'altération naturelle et expérimentale d'un verre rhyolitique et ont observé une immobilisation de Fe et Al et une perte des alcalins, alcalino-terreux et  $\text{SiO}_2$  (50 % de perte).

Les fractions  $< 2 \mu\text{m}$  des faciès altérés boliviens sont généralement pauvres en Sr, Ba, V, Ni, Co, Cr et Zr, fortement enrichies en Zn, Cu et Mn, et faiblement enrichies en Sc. Les changements de concentrations de U et Th dans les fractions argileuses sont insignifiants. La diminution du Sr et Ba dans les fractions argileuses a été systématiquement observée par MOSSER (1980) qui a étudié le comportement des éléments traces durant l'altération de plusieurs types de roches acides, entre autres les granites et les pegmatites, sous des climats tropicaux et équatoriaux. Cet auteur a attribué l'enrichissement des fractions argileuses en V, Ni, Co et Cr à la formation d'hydroxydes de fer comme la goethite. Ainsi la diminution des concentrations de ces éléments dans les fractions argileuses par rapport à la roche mère de Bolivie peut être expliqué par l'absence des oxy-hydroxydes de fer parmi les produits d'altération. Cu et Zn sont probablement incorporés dans l'illite qui est l'un des produits d'altération les plus abondants (MOSSER et GENSE, 1979 ; MOSSER, 1980). La conservation de Sc, Y, U et Th dans les phases secondaires a été systématiquement observée par CLAPAROLS (1992) et DAUX *et al.* (1994).

Les terres rares sont généralement conservées dans les fractions argileuses sans fractionnement notable. Cependant, les teneurs en terres rares ainsi que leur distribution dépendent de la minéralogie de ces fractions. Ainsi les échantillons contenant de la kaolinite, l'illite et/ou l'interstratifié illite/smectite montrent un enrichissement en terres rares et un faible fractionnement en faveur des terres rares lourdes. L'échantillon le plus riche en smectite a une distribution en terres rares particulière, et montre un fractionnement en faveur des terres rares légères (Fig. IV-14). Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus par AAGAARD (1974), STEINBERG et COURTOIS (1974) et BRUQUE *et al.* (1980). AAGAARD (1974) a montré expérimentalement que la capacité de rétention de la kaolinite et de l'illite vis-à-vis des terres rares augmente avec l'augmentation du numéro atomique de celles-ci (du La au Lu), autrement dit, ces argiles sont plus enrichies en terres rares lourdes qu'en terres rares légères.

STEINBERG et COURTOIS (1976) et BRUQUE *et al.* (1980) ont montré que les terres rares légères sont mieux retenues par les montmorillonites que les terres rares lourdes.

Le faible fractionnement des terres rares au cours de l'altération essentiellement mécanique de roche volcanique acide sous des conditions arides semblables à celles qui règnent actuellement dans le Sud-Est bolivien a été également observé par BALASHOV *et al.* (1964) et RONOVI *et al.* (1967). Les phases secondaires se forment par une transformation *in situ* du verre interstitiel et des minéraux primaires, et de ce fait les teneurs en terres rares des fractions argileuses restent proches de celles de la roche parentale. De même, DAUX *et al.* (1994) dans leur étude de l'altération météorique de verres basaltiques d'Islande montrent que les terres rares des argiles n'ont pas été systématiquement fractionnées lors de l'altération météorique.

### C - RESULTATS DE L'ETUDE DES PRODUITS SECONDAIRES NEOFORMES DANS CACHI LAGUNA ET PASTOS GRANDES

Tableau IV-6

*Analyses chimiques des solutions de Cachi Laguna et Pastos Grandes (densité en g/cm<sup>3</sup> ; alcalinité en meq/l ; Sels Totaux Dissous : STD en g/l ; autres éléments en mg/l).*

	Cachi Laguna					Pastos Grandes					
	C1	C2	C3	C4	C5	P1	P2	P3	P4	P5	P6
T (C°)	21	21	21,5	21	25	10	12	10	10	4	7
Densité	1	1,001	1,014	1,029	1,238	1	1,002	1,002	1,010	1,020	1,171
pH	9,65	10,50	10,50	10,38	10,05	9,62	9,30	7,62	8,35	8,52	7,50
Alcalinité	3,20	8,33	137	355	2500	0,523	1,61	6,78	3,85	4,25	13,1
Cl	9,94	94,1	2080	4540	57200	63,0	1380	1300	8300	16700	158000
SO <sub>4</sub>	22,3	103	1980	3710	35800	14,0	102	84,0	305	465	3180
B	1,10	6,07	93,9	143	2500	0,70	6,0	8,50	32,0	60,0	520
SiO <sub>2</sub>	76,5	146	215	345	432	34,0	62,0	55,0	69,0	68,0	67,0
Na	66,2	246	4490	10600	92000	41,9	750	828	4500	9270	92000
K	17,4	80,9	1470	2850	35600	4,40	80,0	68,0	580	1020	7400
Li	0,56	1,92	29,3	54,1	848	0,35	8,60	8,8	57,5	117	860
Ca	5,77	3,21	2,20	2,50	6,0	6,10	57,5	45,0	200	360	2500
Mg	2,11	4,67	0,29	0,15	2,90	3,20	22,0	27,0	132	264	2080
STD	0,29	0,85	15,2	35,7	335	0,21	2,48	2,76	14,3	28,5	267

Cachi Laguna. Ce salar de type Na-Cl-CO<sub>3</sub>-(SO<sub>4</sub>) se situe à 4 495 m d'altitude. RISACHER (1992) a décrit la morphologie de ce salar comme étant de type *nappe affleurante*. En effet il s'agit d'un bassin dont le fond est constitué de sables ou de graviers. La nappe se trouve au niveau de la surface topographique, induisant un système très complexe de petites mares et d'îlots. Le fond du bassin n'a pas été colmaté par des sédiments lacustres imperméables. Les sels se forment soit par baisse des températures, soit par évaporation directe de la saumure.

Les sédiments ainsi que les solutions correspondantes ont été échantillonnés depuis la bordure du salar contenant les solutions les plus diluées (0,3 g/l), jusqu'au centre du salar contenant les saumures les plus concentrées (335 g/l). Les analyses chimiques des saumures sont données dans le tableau IV-6.

*Pastos Grandes.* Le chimisme de ce salar, se trouvant à 4 440 m d'altitude, est de type chloruré-sodique (Na-Cl). Sa morphologie est de type *playa* (RISACHER, 1992). Le centre du bassin est occupé par une épaisse couche de sédiments lacustres renfermant une nappe captive de saumure située entre quelques décimètres et quelques mètres de profondeur. En surface une petite mare salée alimentée par des sources recouvre une portion variable du salar. Les sels précipitent lors de la remontée capillaire des eaux de la nappe dans les sédiments lacustres où elles s'évaporent. Le gypse, la mirabilite et l'ulexite cristallisent souvent de cette façon.

Comme dans le cas du lac Cachi Laguna, les sédiments étudiés ont été échantillonnés depuis la bordure (eaux de source diluées ; 0,2 g/l ) jusqu'au centre du lac (saumure concentrée ; 267 g/l). Le tableau IV-6 représente les analyses chimiques des saumures.

### 1. Minéralogie des sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes.

**Tableau IV-7**

*Estimation de l'abondance relative des phases minérales et amorphes (verre volcanique et frustules de diatomées) dans les sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes à partir des données de la DRX et le MEB.*

	Cachi Laguna					Pastos Grandes					
	C1	C2	C3	C4	C5	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Plagioclase	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+++	+	+	++
Quartz	-	++	+	+	++	+++	++	+++	-	+	-
Feldspath	+	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-
Biotite	++	+	+	+	+	++	+	++	-	+	-
Pyroxène	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-
Hornblende	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-
Verre	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-
Frustules	++	++	+	+	+	++	+++	+	+++	+++	+++
Silhydrite	+	++	++	++		-	-	-	-	-	-
Magadiite	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Calcite	-	++	+++	++	+++	-	+++	+	+++	+++	+++
Gypse	-	-	-	-	-	-	+++	-	+	+++	+++
Halite	-	-	-	+++	++	-	+++	-	-	+++	+++
Mirabilite	-	+	++	+	+	-	+	+	-	-	-
Natron	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-

+++ très abondant ; ++ abondant ; + présent ; - absent

Après séchage, les sédiments ont été examinés au MEB et analysés par DRX. Les résultats sont donnés dans le tableau IV-7. Il s'agit de matériaux d'origine volcanique, souvent des plagioclases, feldspaths, quartz et la biotite, de minéraux évaporitiques comme la calcite, gypse, halite, mirabilite et natron, des phases secondaires tels que la magadiite et la silhydrite et des frustules de diatomées. Les sédiments provenant de Cachi Laguna sont essentiellement constitués de matériel volcanique tel que le verre rhyolitique (Pl. V-a), alors que certains sédiments provenant de Pastos Grandes consistent principalement en des minéraux évaporitiques, particulièrement la calcite, le gypse (Pl. V-b) et la halite et des frustules de diatomées (Pl. V-c).

Le natron a été observé uniquement à Cachi Laguna (Pl. V-d), en correspondance avec la nature carbonaté-sodique des saumures. Les minéraux ainsi que les fragments de verre volcaniques ne montrent pas de figures d'altération (observations au MEB). Quelques microanalyses chimiques obtenues sur différentes particules volcaniques observées dans les deux salars sont données dans les tableaux IV-8 et 9.

Certaines phases accessoires, associées aux phases précédentes sont observées : une phase riche en cérium (environ 90 % de CeO<sub>2</sub>) de taille d'environ 1 µm dans les échantillons C4 et C5, et de la titano-magnétite ainsi que du zircon dans l'échantillon C1.

Les microanalyses chimiques obtenues sur plusieurs particules minérales et vitreuses des sédiments de Cachi Laguna et de Pastos Grandes sont similaires à leurs équivalents de la roche mère saine. Ces analyses montrent ainsi l'état de fraîcheur remarquable de ces phases malgré leur contact avec des solutions très alcalines et donc a priori très agressives vis-à-vis du verre, particulièrement celles de Cachi Laguna dont le pH dépasse 10. L'état de fraîcheur du matériel volcanique est illustré par la série des micrographies de la planche V (Pl. V-e, f, g, h). Les analyses données dans les tableaux IV-8 et 9 montrent un excès en Na lié à la méthode de la microanalyse chimique.

**Tableau IV-8**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre des sédiments de Cachi Laguna obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

%	Verre	Plagioclase	Pyroxène	Hornblende	Biotite	Sanidine
Na <sub>2</sub> O	3,2 ± 0,6	5,9 ± 0,8	1,3 ± 0,8	2,6 ± 0,5	1,3 ± 0,7	2,9 ± 0,3
MgO	0,3 ± 0,3	0,1 ± 0,3	23,1 ± 6,0	13,9 ± 0,4	14,4 ± 2,0	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,3 ± 1,2	26,9 ± 0,8	1,9 ± 1,3	7,8 ± 1,2	14,6 ± 0,4	20,3 ± 0,3
SiO <sub>2</sub>	76,0 ± 2,1	56,2 ± 1,0	51,9 ± 2,9	47,3 ± 1,2	39,6 ± 1,0	63,5 ± 0,9
K <sub>2</sub> O	4,5 ± 1,5	0,6 ± 0,2	0,2 ± 0,2	0,9 ± 0,2	8,4 ± 0,6	12,3 ± 0,7
CaO	0,7 ± 0,4	9,8 ± 0,6	1,8 ± 1,8	11,5 ± 0,1	0,1 ± 0,2	0,7 ± 0,3
TiO <sub>2</sub>	0,2 ± 0,2	-	0,4 ± 0,4	1,3 ± 0,1	4,0 ± 0,4	0,1 ± 0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7 ± 0,6	0,5 ± 0,5	19,4 ± 10,	14,8 ± 0,2	17,6 ± 0,9	0,1 ± 0,2

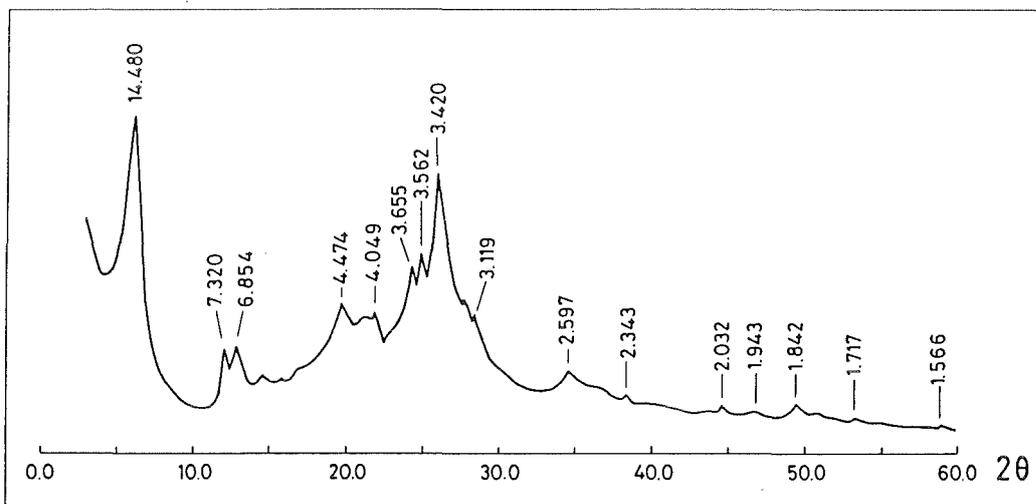
**Tableau IV-9**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et de verre des sédiments de Pastos Grandes obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

%	Verre	Plagioclase	Pyroxène	Hornblende	Biotite	Sanidine
Na <sub>2</sub> O	1,9 ± 0,9	6,4 ± 1,1	0,8 ± 0,5	2,5 ± 0,5	1,2 ± 0,5	3,4 ± 0,3
MgO	0,7 ± 0,8	-	23,8 ± 2,1	13,3 ± 0,9	14,0 ± 1,5	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,0 ± 1,2	27,0 ± 1,0	1,9 ± 1,5	8,9 ± 0,8	14,7 ± 0,3	20,1 ± 0,1
SiO <sub>2</sub>	75,8 ± 2,3	56,2 ± 1,2	52,9 ± 0,5	46,3 ± 1,3	38,8 ± 1,0	64,4 ± 0,3
K <sub>2</sub> O	5,4 ± 1,6	0,6 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1	8,7 ± 0,6	11,2 ± 0,3
CaO	0,8 ± 0,4	9,0 ± 1,2	2,1 ± 1,0	11,6 ± 0,5	0,2 ± 0,2	0,3 ± 0,2
TiO <sub>2</sub>	0,2 ± 0,3	0,1 ± 0,2	0,4 ± 0,1	1,7 ± 0,6	4,3 ± 0,3	0,5 ± 0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2 ± 0,9	0,6 ± 0,3	18,1 ± 4,0	14,8 ± 1,0	18,2 ± 2,5	0,1 ± 0,1

## 2. Minéralogie de la fraction argileuse des sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes.

*Cachi Laguna.* Des agrégats de particules de silice (Pl. VI-a), parfois de silice et d'un peu de sodium (Pl. VI-b), prédominent dans les fractions argileuses extraites des sédiments. La diffraction de RX établit la présence de la silhydrite  $3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Fig. IV-16) dans les sédiments au contact des solutions diluées (C1-C4) et de la magadiite  $[\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  dans l'échantillon au contact de la saumure la plus concentrée (C5). Les équidistances basales de la silhydrite sont similaires à celles obtenues à partir de la silhydrite étudiée par GUDE et SHEPPARD (1972) (Tab. IV-10). La silhydrite est donc décrite pour la *deuxième fois* dans le milieu naturel (ABDELOUAS *et al.*, 1995b) après GUDE et SHEPPARD (1972).

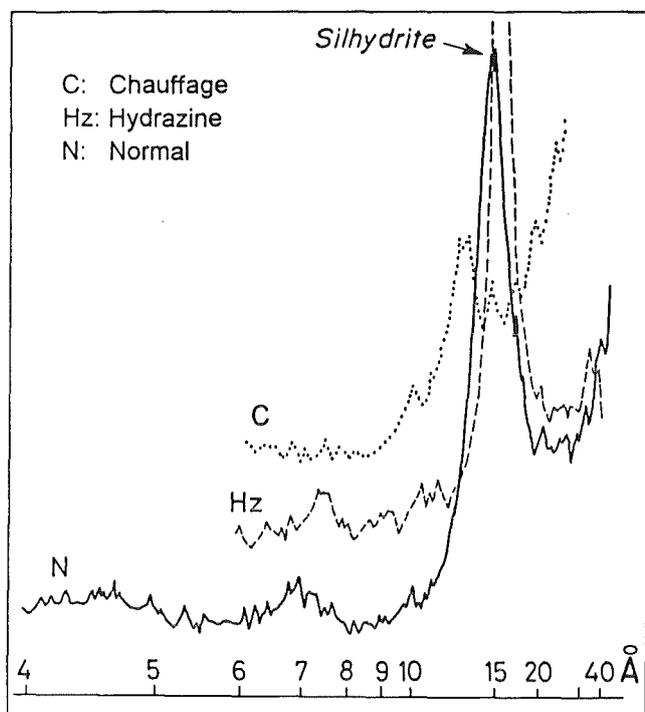


**Figure IV-16.** Diagramme de diffraction des rayons X de la fraction argileuse de l'échantillon C2 (Cachi Laguna). La majorité des valeurs reportées est compatible avec celles de la silhydrite décrite par GUDE et SHEPPARD (1972).

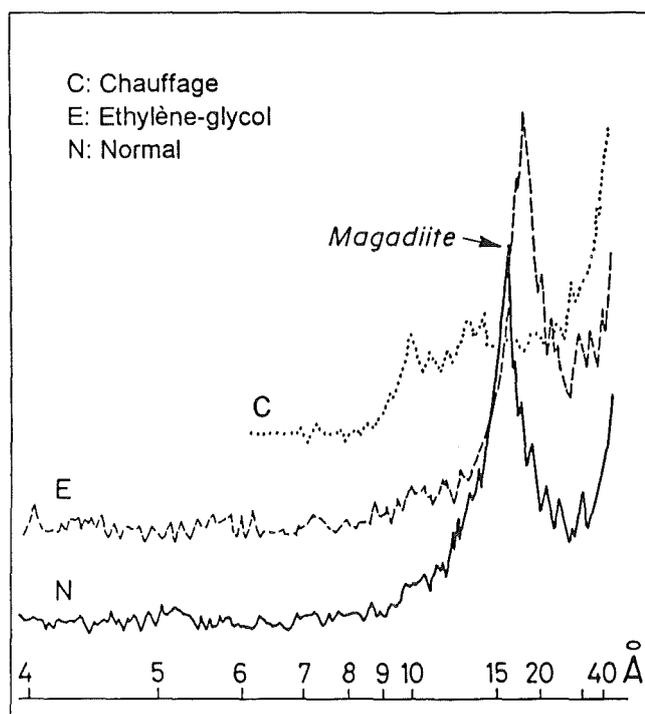
Afin de déterminer avec précision la structure de ces minéraux, les fractions argileuses ont été traitées chimiquement et par chauffage (Tab. IV-11). Les structures de la silhydrite ( $d_{001}$  compris entre 14,3 et 14,6 Å) et de la magadiite ( $d_{001} = 15,6$  Å) sont similaires à celle des smectites (Fig. IV-17, 18). Le traitement de la silhydrite au citrate de sodium produit un minéral ( $d_{001}$  compris entre 15,8 et 16 Å) similaire à la magadiite de l'échantillon C5 (Fig. IV-19).

Le traitement à l'éthylène-glycol de l'échantillon C5 a permis le déplacement de l'équidistance de 15,6 à 17,8 Å (Fig. IV-17). Le traitement à l'hydrazine a provoqué une augmentation modérée de l'équidistance de 15,6 à 16,5 Å. Après chauffage, l'équidistance basale est réduite partiellement avec l'apparition de deux pics mineurs : l'un vers 13 Å et l'autre vers 10 Å. Les résultats des traitements sont comparables à ceux obtenus à partir de la magadiite présente au lac Tchad à l'Est de l'Afrique (MAGLIONE, 1976) et dont la nature chimique est similaire à celle de Cachi Laguna. Le tableau IV-11 montre également que l'augmentation de l'équidistance basale de la silhydrite après les traitements par l'éthylène-glycol ou par l'hydrazine est plus modérée que celle de la magadiite. Cela semble dû à la présence de faibles quantités de

matériel organique entre les feuillets de la silhydrite, ce qui empêche une expansion importante des feuillets par l'intercalation des molécules organiques dans l'espace interfoliaire (LAGALY *et al.*, 1975 ; BENEKE et LAGALY, 1977).



**Figure IV-17.** Diagramme de diffraction des rayons X de cristaux orientés de silhydrite montrant son équidistance basale ( $d_{001} = 14,5 \text{ \AA}$ ) et les résultats du traitement à l'hydrazine (Hz) et du chauffage à  $490^\circ\text{C}$  (C).



**Figure IV-18.** Diagramme de diffraction des rayons X de cristaux orientés de magadiite montrant son équidistance basale ( $d_{001} = 15,6 \text{ \AA}$ ) et les résultats du traitement à l'éthylène-glycol (E) et du chauffage à  $490^\circ\text{C}$  (C).

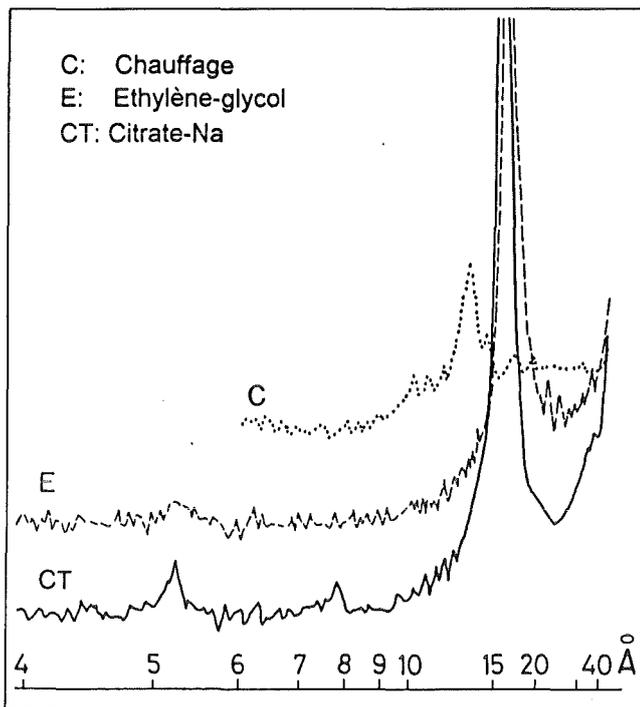


Figure IV-19. Diagramme de diffraction des rayons X de cristaux orientés de silhydrite après traitement au citrate de sodium (CT) et le traitement subséquent à l'éthylène-glycol (E) et au chauffage (C). L'équidistance basale ( $d_{001} = 15,8 \text{ \AA}$ ) est compatible avec la magadiite.

Tableau IV-10

Données de la diffraction des rayons X de la silhydrite identifiée dans Cachi Laguna comparées avec celles de la silhydrite identifiée par GUDE et SHEPPARD (1972).

Ce travail		GUDE et SHEPPARD (1972)	
d(obs) (Å)	I	d(obs) (Å)	I
14,48	100	14,52	100
-	-	9,40	10
7,32	38	7,34	22
-	-	7,07	21
-	-	5,31	16
3,65	37	3,63	27
3,56	40	3,539	25
3,42	81	3,42	82
-	-	3,143	35
1,84	8	1,834	9
-	-	1,827	13
-	-	1,789	6
-	-	1,758	5
1,72	<5	1,704	5
1,68	<5	1,672	5

L'analyse des fractions argileuses sous le MET a été réalisée sur des suspensions et sur des coupes ultraminces. Les micrographies de la planche VI c et d représentent des coupes d'agrégats de cristaux de silhydrite. La morphologie des cristaux de silhydrite rappelle celle des smectites. L'analyse en haute résolution n'a pas été possible. La diffraction des électrons n'a pas permis d'obtenir des informations d'ordre structurel ; les diagrammes de diffraction obtenus sont diffus, ce qui pourrait dû à la fragilité de la silhydrite qui se détruit ou devient amorphe sous le faisceau

électronique. Cependant, les microanalyses chimiques obtenues sur plusieurs particules confirment sa nature chimique (Tab. IV-12). La silhydrite est essentiellement constituée de silice et des traces d'éléments tels Al, Mg et Fe. La présence de fragments de frustules de diatomées très corrodés est établie (Pl. VI-e). Des argiles néoformées principalement à partir de ces frustules ont été souvent observées (Pl. VI-f ; Tab. IV-13). Ce sont des smectites trioctaédriques magnésiennes de type stévensite. L'excès de silice est dû à la proximité des frustules. Des particules peu fréquentes de mica détritique frais ont été observées dans certains échantillons (Pl. VI-g, h).

**Tableau IV-11**

*Variation des équidistances basales de la silhydrite et la magadiite après les traitements aux solvants et par chauffage.*

	Equidistance basale ( $d_{001}$ , Å)				
	Silhydrite				Magadiite
	C1	C2	C3	C4	C5
Sans traitement	14,6	14,5	14,3	14,5	15,6
Ethylene-glycol	14,9	14,5	14,3	14,5	17,8
Hydrazine	15,1	15,0	15,0	15,0	16,5
chauffage*	12,6	12,5	12,5	12,5	10** and 13
Citrate de sodium	16,0	15,8	16,0	15,9	-

\* : 490°C pendant 4 heures, les résultats du chauffage après traitement au citrate de sodium sont identiques ; \*\* : pic de faible intensité

**Tableau IV-12**

*Microanalyses chimiques (en %, STEM) effectuées sur des particules de silhydrite néoformées dans Cachi Laguna.*

%	1	2	3	4	5	6	Moyenne
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	0,3	0,4	0,4	0,2 ± 0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	1,1	0,4	0,7	0,4 ± 0,4
MgO	-	0,3	0,7	0,2	0,5	0,5	0,4 ± 0,2
SiO <sub>2</sub>	98,9	97,8	98,2	97,5	97,5	95,2	97,5 ± 1,2
K <sub>2</sub> O	0,3	0,9	0,8	-	0,3	1,1	0,5 ± 0,4
CaO	0,4	0,8	-	0,4	0,7	1,2	0,6 ± 0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,2	0,3	0,5	0,2	0,9	0,4 ± 0,2

*Pastos Grandes.* Les frustules de diatomées abondent dans les fractions argileuses extraites des sédiments ; elles sont le plus souvent fraîches (Pl. VII-a).

La présence d'argiles, dans la majorité des échantillons, en quantité bien moindre que dans les échantillons de Cachi Laguna est établie par DRX (poudres désorientées et pâtes orientées). La majorité des diagrammes de poudres désorientées montre un bombement vers 25°, caractéristique des matériaux vitreux ou amorphes (frustules de diatomées). Certains échantillons contiennent des argiles provenant de l'altération météorique (illite/mica et smectites).

Toutes les fractions fines, quoique peu abondantes, contiennent des frustules de diatomées visibles au MET (Pl. VII-b), parfois corrodées (Pl. VII-c, d). Les microanalyses chimiques obtenues sur des particules d'argiles néoformées (Tab. IV-14) définissent une smectite

trioctaédrique magnésienne (stévensite-saponite). Les observations au MET ont également confirmé la présence, dans certains échantillons de smectites dont les compositions chimiques sont similaires à celles des smectites d'origine météorique (Pl. VII-e, f), et de particules de type illite/mica (Pl. VII-g, h). La composition chimique des argiles de type illite/mica, d'origine météorique, n'est pas modifiée par l'interaction avec les saumures, contrairement à celle des smectites. Ces modifications se traduisent par une augmentation des teneurs en Mg et en silice (Tab. IV-15).

**Tableau IV-13**

*Microanalyses chimiques (en %, STEM) effectuées sur des particules de smectites néoformées dans Cachi Laguna.*

%	1	2	3	4	5	6	7
Na <sub>2</sub> O	0,8	0,2	0,8	-	1,6	0,7	0,5
MgO	25,3	24,2	24,4	23,4	26,5	25,2	24,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	3,6	2,2	4,4	-	3,4	3,0
SiO <sub>2</sub>	64,4	66,4	66,8	65,3	68,2	65,1	66,4
K <sub>2</sub> O	1,5	1,6	1,3	1,7	1,3	1,0	1,3
CaO	1,8	1,9	1,9	1,5	1,5	1,2	2,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	2,2	2,7	3,7	1,0	3,4	2,0

**Tableau IV-14**

*Microanalyses chimiques (en %, STEM) effectuées sur des particules de smectites néoformées dans Pastos Grandes.*

%	1	2	3	4	5	6	7
Na <sub>2</sub> O	-	1,4	0,6	-	-	1,0	-
MgO	23,3	24,6	25,2	22,5	24,9	23,6	23,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,6	3,9	4,2	4,5	4,3	2,6	3,2
SiO <sub>2</sub>	61,8	62,2	65,0	65,0	65,2	67,6	68,1
K <sub>2</sub> O	2,0	1,5	1,4	1,7	1,2	1,6	1,9
CaO	0,9	0,4	1,0	1,3	1,8	1,3	1,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	6,0	2,6	5,0	2,6	2,3	2,4

### 3. Chimie de la fraction argileuse des sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes.

Les analyses chimiques des fractions argileuses extraites des deux salars sont données dans l'annexe 6. Ces analyses sont en accord avec les données minéralogiques, particulièrement pour les fractions argileuses de Cachi Laguna. En effet, la présence de la magadiite dans la fraction argileuse C5 est confirmée par la teneur élevée en Na (3,36 %). Les teneurs en Na des échantillons contenant la silhydrite (C1-C4) sont très faibles, de l'ordre de 0,07 %.

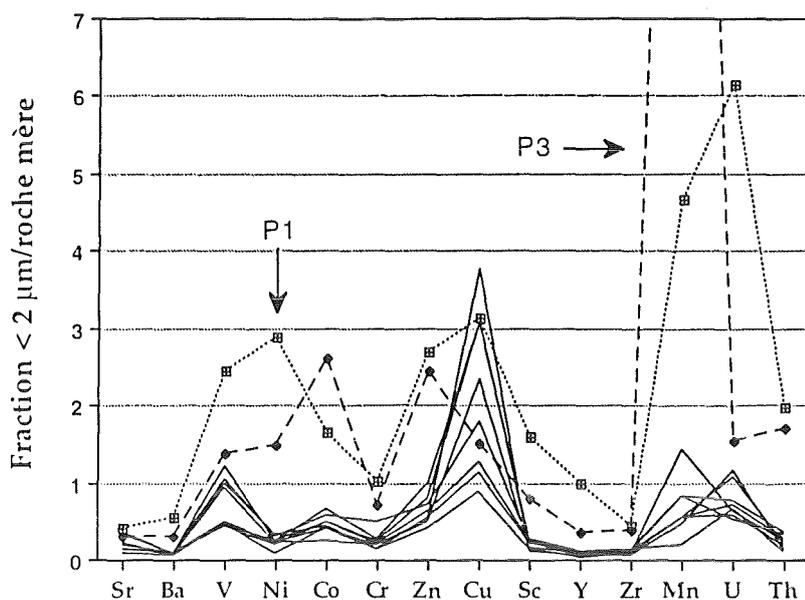


Figure IV-20. Distribution des éléments en traces dans les fractions argileuses des sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes.

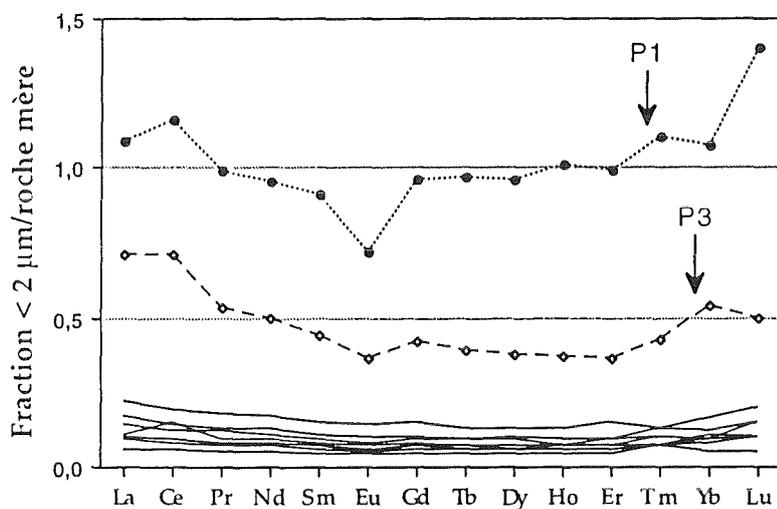


Figure IV-21. Distribution des terres rares dans les fractions argileuses des sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes.

Les concentrations en éléments traces et en terres rares des fractions argileuses normalisées par rapport à la roche mère sont reportées respectivement dans les figures IV-20 et IV-21. Le spectre des éléments en traces varie peu d'un échantillon à l'autre, hormis dans le cas des échantillons P1 et P3. La majorité des échantillons est appauvrie en éléments en traces, sauf en Cu dont les teneurs sont supérieures ou égales à celle de la roche mère. Les échantillons P1 et P3 ont une distribution en éléments en traces différente ; les teneurs, sauf celles du Sr et Ba, sont supérieures à celle de la roche mère. Ceci est dû à la présence d'argiles détritiques

(Fe-Al-smectite, illite). La teneur en Sr de l'échantillon C5, 5 à 10 fois supérieure à celles des autres échantillons de Cachi Laguna (C1-C4), pourrait être expliquée par la présence de calcite.

La distribution des terres rares (Fig. IV-21) confirme les disparités entre les 2 types d'échantillons. La majorité des échantillons est appauvrie en terres rares alors que la composition des échantillons P1 et P3 ressemble à celle des argiles météoriques aux teneurs en terres rares légèrement inférieures ou supérieures à celles de la roche mère. La distribution des terres rares dans les fractions argileuses ne dépend ni de la nature des phases secondaires néoformées ni du chimisme ou de la salinité des solutions. Par conséquent le déficit en terres rares des fractions argileuses, malgré la richesse de certaines d'entre elles en phases néoformées susceptibles de piéger ces éléments, peut être attribué aux faibles teneurs en terres rares des solutions de Cachi Laguna et Pastos Grandes.

**Tableau IV-15**

*Microanalyses chimiques (en %, STEM) effectuées sur des particules de smectites résultant de l'altération météorique des roches volcaniques du Lipez et transformées dans Pastos Grandes.*

%	1	2	3	4	5	6	7
MgO	4,5	8,1	6,3	5,5	6,7	4,9	5,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,7	14,4	13,0	23,5	10,6	9,4	9,3
SiO <sub>2</sub>	67,2	69,8	63,1	63,1	63,3	63,9	61,8
K <sub>2</sub> O	1,3	1,0	1,2	0,9	1,9	2,4	3,2
CaO	1,5	0,7	0,9	0,7	1,1	1,1	0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8	6,1	15,5	6,7	16,4	18,3	19,2

#### 4. Calculs thermodynamiques sur les saumures de Cachi Laguna et Pastos Grandes.

Les équations de dissociation et les produits de solubilité des sels et des silicates utilisés dans les tests de saturation sont données dans le tableau IV-16.

**Tableau IV-16**

*Equations de dissociation des principaux sels et silicates utilisés pour les tests de saturation et leurs produits de solubilité à 25°C.*

Minéral	Equation de dissociation	log K
Calcite	$\text{CaCO}_3 \Leftrightarrow \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{2-}$	-8,406 (1)
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,581 (1)
Halite	$\text{NaCl} \Leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	1,57 (1)
Silice amorphe	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	-2,714 (2)
Sépiolite	$\text{Si}_6\text{Mg}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 4\text{Mg}^{++} + 6 \text{H}_4\text{SiO}_4$	31,00 (2)
Sépiolite « amorphe »	$\text{Si}_6\text{Mg}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 4\text{Mg}^{++} + 6 \text{H}_4\text{SiO}_4$	39,16 * (3)
Magadiïte	$\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 9 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Na}^+ + 7 \text{H}_4\text{SiO}_4$	-14,3 (4)
Kenyaïte	$\text{NaSi}_{11}\text{O}_{20,5}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 16,5 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Na}^+ + 11 \text{H}_4\text{SiO}_4$	-25,0 (4)

(1) HARVIE *et al.* (1984) (2) HELGESON *et al.* (1978) (3) WOLLAST *et al.* (1968)

(4) AL DROUBI (1976) ; \*: produit de solubilité à 10°C

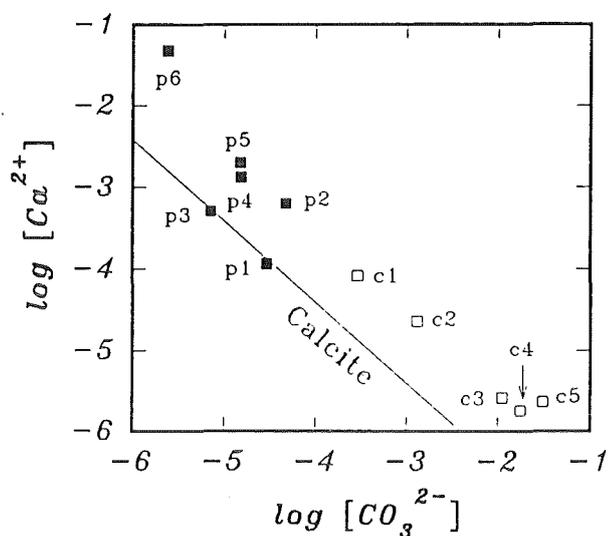


Figure IV-22. Test de saturation des solutions de Cachi laguna (carrés vides) et Pastos Grandes (carrés pleins) pour la calcite à 25°C.

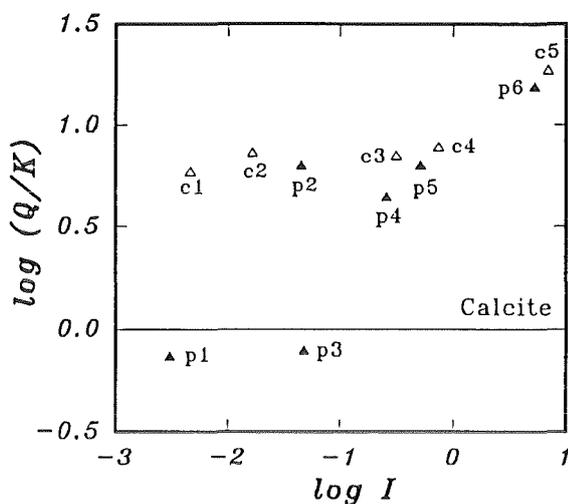


Figure IV-23. Indice de saturation des solutions de Cachi Laguna (triangles vides) et Pastos Grandes (triangles pleins) pour la calcite à 25°C en fonction de la force ionique I.

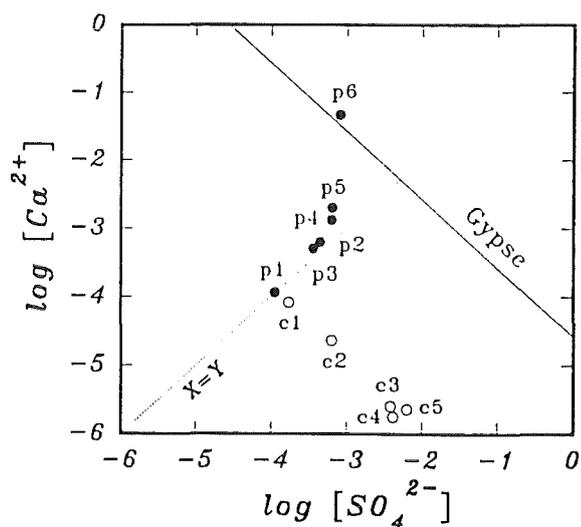


Figure IV-24. Test de saturation des solutions de Cachi laguna (cercles vides) et Pastos Grandes (cercles pleins) pour le gypse à 25°C.

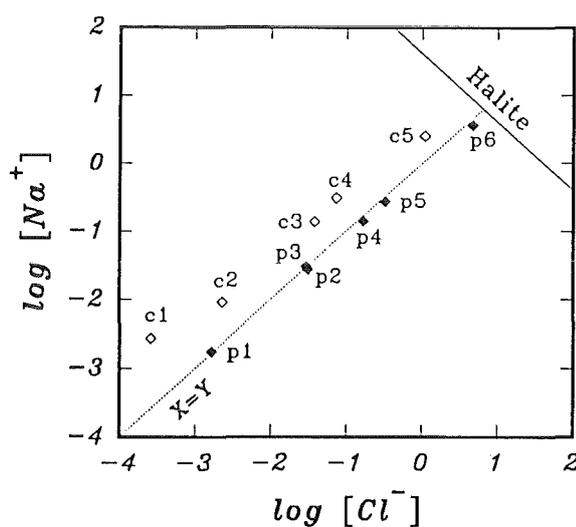


Figure IV-25. Test de saturation des solutions de Cachi laguna (losanges vides) et Pastos Grandes (losanges pleins) pour la halite à 25°C.

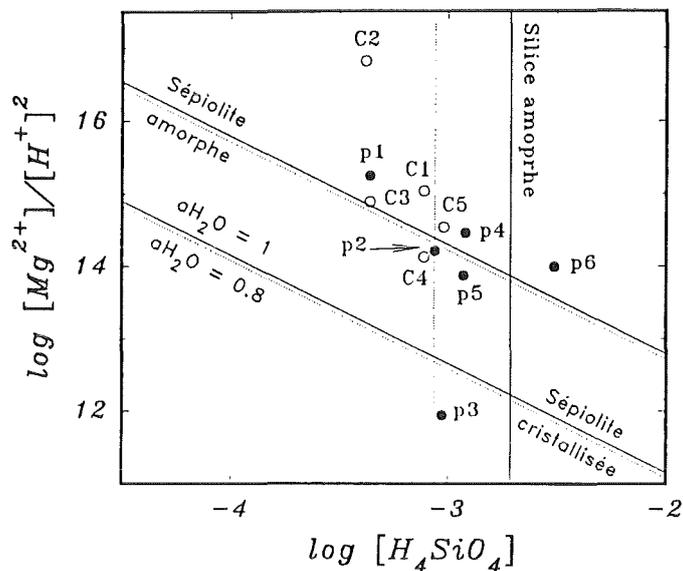


Figure IV-26. Test de saturation des solutions de Cachi laguna (cercles vides) et Pastos Grandes (cercles pleins) pour les sépiolites amorphe et cristallisée et la silice amorphe à 10°C.

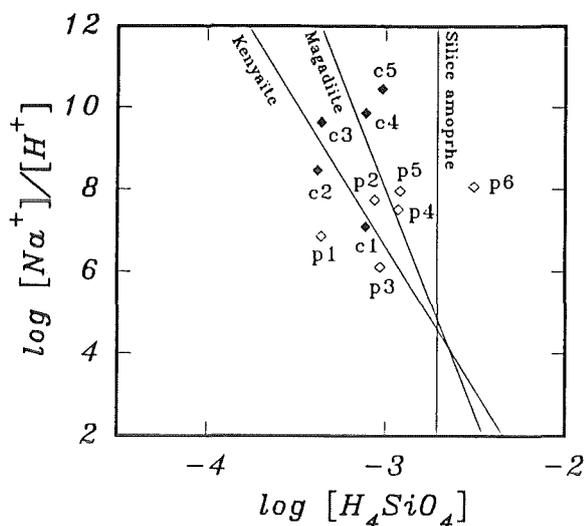


Figure IV-27. Test de saturation des solutions de Cachi laguna (losanges vides) et Pastos Grandes (losanges pleins) pour la magadiite, la kenyaïte et la silice amorphe à 25°C.

Les tests de saturation ont été effectués avec le programme EQUILP2 pour l'ensemble des solutions. Les calculs ont été faits pour une température de 25 ou 10°C.

Si on considère les solutions à concentration croissante, les lacs salés sont très rapidement à saturation par rapport à la calcite (Fig. IV-22, 23). Toutefois, les solutions de Cachi Laguna sont sursaturées par rapport à la calcite, depuis les eaux de source les plus diluées jusqu'au centre du lac contenant les saumures le plus concentrées.

La majorité des solutions est sous-saturée par rapport au gypse (Fig. IV-24). Les solutions de Pastos Grandes évoluent régulièrement selon la droite  $x = y$  jusqu'à atteindre la sursaturation par rapport au gypse dans le centre du lac. Les solutions de Cachi Laguna sont en revanche loin de la saturation par rapport au gypse de par une faible activité du calcium qui est consommé par la calcite qui précipite très probablement.

Pour les deux salars, la solution évolue régulièrement jusqu'à atteindre la saturation par rapport à la halite (Fig. IV-25).

La majorité des solutions des deux salars marque une nette sursaturation par rapport à la sépiolite à 10°C (Fig. IV-26). La droite de saturation par rapport à une sépiolite « amorphe » dont la constante d'équilibre a été estimée par WOLLAST *et al.* (1968) est aussi reportée. La diminution de la sursaturation par rapport à la sépiolite est reliée à la diminution des teneurs de magnésium en solution. Cette tendance est beaucoup plus nette dans le cas des solutions de Cachi Laguna. Deux échantillons, P2 et P3, de Pastos Grandes ont des caractères particuliers : de composition similaire en silice et en magnésium (voir Tab. IV-6), mais différents par le fait que l'un (P3) est

nettement sous-saturé par rapport à la sépiolite et l'autre (P2) près de la saturation. Cette différence s'explique par le pH élevé (9,30) de l'échantillon P2 favorisant la formation des argiles magnésiennes, comme cela a été expliqué par SIFFERT (1962). Ces résultats sont confirmés par les observations au STEM : l'échantillon P2 est plus riche en argiles néoformées que l'échantillon P3. Dans les lacs salés du Lipez en Bolivie, l'argilisation des frustules a été observée uniquement dans les cas où les solutions sont sursaturées par rapport à la sépiolite « amorphe » (ZINS-PAWLAS, 1988). Cela ne semble pas être le cas pour Pastos Grandes ; en effet dans l'échantillon P2 légèrement sous-saturé par rapport à la sépiolite amorphe, l'argilisation des frustules de diatomées est importante. De fait, la majorité des échantillons est sous-saturée par rapport à la silice amorphe (Fig. IV-26). Cette sous-saturation due aux valeurs de pH élevées entraînant une augmentation de la solubilité de la silice est beaucoup plus importante pour les échantillons de Cachi Laguna. La saturation par rapport à la silice amorphe est atteinte dans les saumures les plus concentrées, avec une activité d'eau de 0,8 ; ceci est réalisé dans les échantillons C5 et P6.

Dans le diagramme d'équilibre magadiïte-kenyaïte-silice amorphe (Fig. IV-27), la sous-saturation de la majorité des échantillons par rapport à la silice amorphe est mise en évidence. Lorsque la salinité augmente, le rapport  $\log [Na^+]/[H^+]$  augmente, particulièrement pour les solutions de Cachi Laguna, jusqu'à atteindre la saturation par rapport à la magadiïte (C4 et C5). Ce minéral est présent dans l'échantillon C5 (RX, STEM) ; il n'a pas été identifié dans l'échantillon C4. Ceci peut être lié soit à la cinétique de précipitation de la magadiïte, soit à la présence de la silhydrite consommant la silice de la solution et créant ainsi un état de sous-saturation par rapport à la magadiïte. De même, malgré la sursaturation de certains échantillons par rapport à la magadiïte, ce minéral n'a pas été observé dans le salar de Pastos Grandes.

## 5. Discussion.

Les fractions argileuses extraites des sédiments collectés à Cachi Laguna et Pastos Grandes contiennent des silicates néoformés : silhydrite, magadiïte et stévensite-saponite, ainsi que des argiles d'origine météorique, plus particulièrement à Pastos Grandes. Des smectites magnésiennes sont néoformées dans les solutions les plus diluées des deux salars.

La précipitation de la silhydrite dans les eaux les plus diluées apparaît être le résultat du caractère alcalin des solutions riches en silice et pauvres en Na, plutôt que celui du lessivage par des eaux de surface de la magadiïte préexistante (GUDE et SHEPPARD, 1972). Ces auteurs ont décrit pour la première fois la silhydrite dans un dépôt de magadiïte du Trinity County, en Californie (USA), se trouvant dans la zone de contact entre une roche ultramafique serpentinisée et cisailée contenant une masse irrégulière de schiste à talc-trémolite, et une dacite. La magadiïte a précipité à partir de saumures très alcalines (pH = 10,3 à 10,9) et froides (10°C) circulant au contact de la dacite et de la zone à talc-trémolite. GUDE et SHEPPARD (1972) expliquent la formation de la silhydrite par le lessivage du Na de la magadiïte par des eaux de surface. Ils ont montré que le traitement de la silhydrite par  $Na_2CO_3$  produit un minéral similaire à la magadiïte et que le lessivage de la magadiïte par HCl produit un minéral similaire à la silhydrite. Si l'ensemble des traitements réalisés avec la silhydrite au cours de notre étude a donné des résultats similaires, la silhydrite de Cachi Laguna apparaît s'être formée directement à partir de la solution et non par lessivage de la magadiïte. Une des explications possibles pourrait être la présence de conditions très alcalines des solutions de Cachi Laguna. En effet, la présence de Si sous une forme ou une

autre dépend d'une façon importante des teneurs de cet élément en solution et du pH (Fig. IV-28). Trois domaines importants en fonction de la concentration et du pH : (a) le domaine d'insolubilité où la silice amorphe précipite, (b) le domaine des multimères où les polyanions de silice sont stables et (c) le domaine où des monomères de Si [ $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  et  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ ] sont thermodynamiquement les plus stables. Les concentrations de la silice des échantillons de Cachi Laguna reportées sur ce diagramme, en fonction du pH, déterminent que les solutions se situent dans le domaine des multimères (Fig. IV-28). Ainsi, la présence de ce type de multimères en solution conduit à une augmentation de la solubilité de la silice amorphe ou cristallisée et par conséquent provoque une importante dissolution des silicates, verre volcanique ou frustules de diatomées, au contact de la solution (MARKHASEV et SEDLETSKII, 1964 ; STUMM et MORGAN, 1970). La précipitation de la silhydrite, forme de silice cristallisée et hydratée, est probablement favorisée par la présence de multimères dont la polymérisation ordonnée aboutirait à une structure cristalline. Cette hypothèse est fondée sur les conclusions des travaux de WODTKE et LIEBAU (1965) sur la cristallographie fine de l'acide disilicique :  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  (ou  $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), dont la structure consiste en une séquence d'empilement de feuillets  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$  identique à celle des phyllosilicates. La précipitation de la silhydrite à la place de la silice amorphe peut également être liée aux températures basses qui règnent dans la région du Lipez.

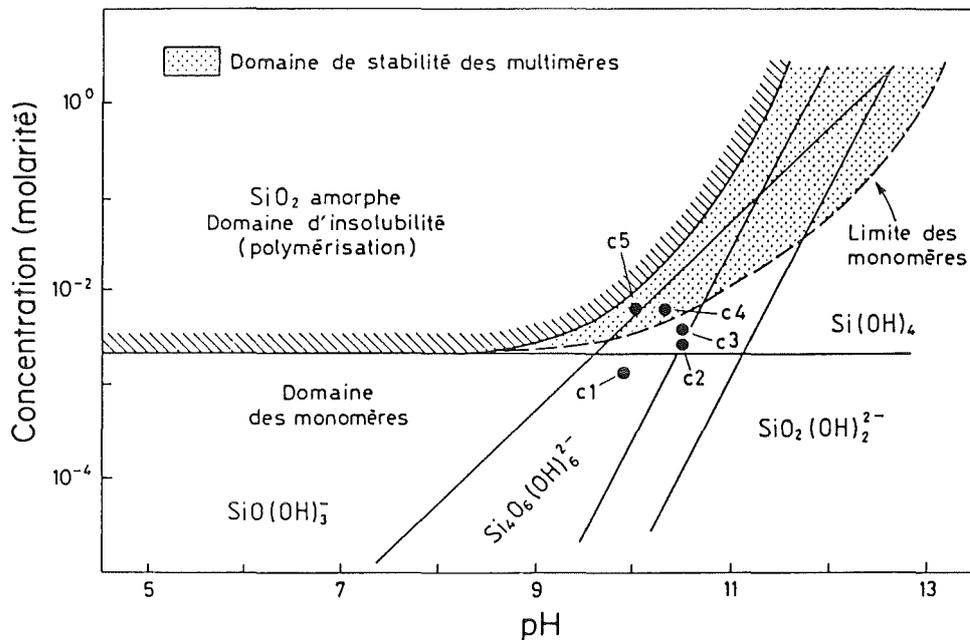
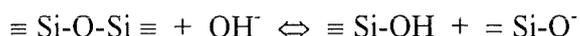


Figure IV-28. Diagramme de distribution des espèces silicatées en fonction du pH et de la concentration de  $\text{SiO}_2$  (d'après STUMM et MORGAN, 1970).

A Cachi Laguna, les faibles concentrations en Na des eaux de source (C1-C4) favoriseraient également la formation de la silhydrite à la place de la magadiite. En relation avec l'augmentation des concentrations de Na, au centre du lac (C5), la magadiite est le minéral le plus favorisé thermodynamiquement ainsi que l'établissent EUGSTER (1967), BRICKER (1969) et MAGLIONE (1970).

Les deux salars contiennent une smectite magnésienne, souvent la stévensite, développée essentiellement à partir des frustules de diatomées. La néoformation des smectites est sans doute favorisée par des quantités suffisantes de magnésium ainsi que par les pH élevés des solutions favorisant la dissociation de l'acide silicique  $H_4SiO_4$  en  $H_3SiO_4^-$  et  $H_2SiO_4^{2-}$ . Dans ce cas, les groupes silanol sont immédiatement disponibles pour la synthèse de la smectite (SIFERT, 1962). Les bordures des frustules de diatomées des salars se transforment en une multitude de feuillets de smectite magnésienne ; la densité des groupes silanols supérieure à 4 par  $nm^2$  présents à la surface de la silice biogène favoriserait ce processus (LABEYRIE, 1979 ; YARIV et GROSS, 1979). La présence de silice dissoute en solution stimule et contribue à la croissance cristalline des feuillets smectitiques. La croissance cristalline provoque une diminution dans les eaux du nombre de  $H_3SiO_4^-$  ou d'autres molécules silicatées. Ce processus plus particulièrement bien marqué à Pastos Grandes crée des déficits locaux en silice. La sous-saturation par rapport à la silice amorphe induite, favorise l'ouverture des liaisons  $\equiv Si-O-Si \equiv$ . Ce phénomène ne semble pas être très intense dans le salar Pastos Grandes où les frustules sont peu altérées. Dans le cas de Cachi Laguna, la dissolution des frustules de diatomées est plutôt contrôlée par la formation de silhydrite ou de magadiite, phases secondaires abondantes, ainsi que par les pH élevés qui facilitent la rupture des liaisons  $\equiv Si-O-Si \equiv$ , selon l'équation :



La contribution en silice des frustules de diatomées augmente avec la durée d'altération, par l'augmentation de la surface spécifique des frustules. En effet, HURD et BIRDWHISTELL (1983) ont réalisé des expériences de dissolution de tests de radiolaires dans une solution riche en NaCl (0,7 M) et  $NaHCO_3$  (0,7 M) et dont le pH a été maintenu à  $8,2 \pm 0,1$ . Au cours de la dissolution, la surface spécifique des tests augmente d'une valeur originale de 200 et  $500 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$  jusqu'à environ  $600 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Cette augmentation de la surface spécifique de la silice biogène est relative à une augmentation de porosité (HURD *et al.*, 1979).

Les pH élevés des solutions de Cachi Laguna favoriseraient également la formation de smectites magnésiennes comme cela a été montré par SIFERT (1962), BADAUT (1981) et BADAUT et RISACHER (1983).

Les matériaux détritiques, minéraux et verres volcaniques, paraissent peu ou pas altérés, et conservent la composition des roches mères. L'altération modérée des matériaux volcaniques dans les saumures de Cachi Laguna et Pastos Grandes est illustrée par : (i) les faibles teneurs en Al des smectites néoformées reflétant la faible concentration en solution d'Al issu des roches mères, et (ii) les faibles teneurs en éléments en traces et terres rares des fractions argileuses riches en minéraux néoformés, en particulier, dans le lac Cachi Laguna. Dans ce cas, malgré les

capacités d'échange élevées de la silhydrite et de la magadiite, mesurées par GUDE et SHEPPARD (1972), qui sont respectivement de 38,2 et 59,7 meq/100g de minéral sec, les teneurs en éléments en traces et en terres rares des fractions fines sont bien inférieures à celles de la roche mère.

## CONCLUSIONS SUR LES SALARS DU LIPEZ

Les sédiments provenant des deux salars Cachi Laguna (carbonaté-sodique ;  $\text{pH} > 10$ ) et Pastos Grandes (lac de type NaCl,  $7 < \text{pH} < 10$ ) contiennent des phases détritiques et des phases néoformées. Les phases détritiques consistent en des minéraux volcaniques (essentiellement plagioclases, biotite, hornblende et pyroxènes), des verres rhyolitiques, des argiles détritiques (illite, kaolinite, illite/smectites, smectites : montmorillonite-beidellite). Les phases néoformées sont, par ordre d'abondance décroissant, la silhydrite, la magadiite et une smectite magnésienne dont la composition est proche de celle de la stévensite. La silhydrite et la magadiite ne sont présentes que dans Cachi Laguna. La présence d'oxydes de cérium (cérianite) dans les échantillons qui étaient au contact des solutions les plus concentrées à Cachi Laguna (C4 et C5) témoigne de l'immobilisation de cet élément, de même que lors des expériences d'altération du verre R7T7 (Chap. III).

Dans les deux salars la néoformation de smectites magnésiennes sur les bordures des frustules est mise en évidence. Les calculs thermodynamiques permettent d'envisager la possibilité de précipitation d'une argile magnésienne de type « sépiolite » dans les deux salars. Les frustules de diatomées sont sévèrement altérées dans Cachi Laguna, à l'opposé du salar Pastos Grandes. Ces observations sont en bon accord avec les calculs thermodynamiques : les solutions de Cachi Laguna sont nettement plus sous-saturées par rapport à la silice amorphe que celles de Pastos Grandes. La sous-saturation par rapport à la silice amorphe est renforcée par les valeurs de pH élevées. L'augmentation de la solubilité de la silice semble être reliée à la formation de multimères solubles qui, en polymérisant, contribuent à la formation de la silhydrite.

Les minéraux et les verres volcaniques apparaissent peu altérés et contribuent donc peu à la formation des phases secondaires, peu alumineuses et pauvres en terres rares. La réactivité élevée des frustules de diatomées dans les solutions (porosité élevée, surface réactive élevée), qui en se dissolvant, semblent « protéger » les minéraux et verres volcaniques de l'altération par les saumures. Cependant, la composition chimique des argiles détritiques, particulièrement les smectites, transportées dans les salars est modifiée par les saumures. Cette modification consiste en un enrichissement en Si et Mg des argiles. Toutefois, leurs teneurs en éléments en traces et terres rares restent inchangées.

Ainsi, les pH élevés ( $> 10$ ) des saumures de Cachi Laguna pour lesquels la solubilité de la silice est élevée, favorisent la dissolution des matériaux siliceux, principalement des frustules de diatomées. L'état de sous-saturation par rapport à la silice amorphe est maintenu ou aggravé par la précipitation de silhydrite et magadiite. En revanche dans Pastos Grandes, où le pH est compris entre 7 et 9, la saturation par rapport à la silice amorphe est parfois atteinte pour les solutions les plus diluées, et contribue à la préservation des silicates par rapport à l'altération.

### **Extrapolation des résultats au stockage des déchets nucléaires.**

Dans le cas du stockage des déchets nucléaires dans les sels, l'effet accélérateur d'un haut pH des solutions sur la dissolution du verre doit être analysé et quantifié. Les expériences décrites dans le chapitre III démontrent que l'alcalinisation des saumures au cours de l'interaction verre

R7T7-saumures pourrait se produire dans le cas de la saumure 3 saturée en NaCl, où le pH s'élève à 8 lors des longues durées d'altération.

La présence de frustules de diatomées dans les salars du Lipez semble protéger de l'altération le verre et les minéraux d'origine volcanique. Par conséquent, la présence de silice amorphe à proximité du verre dans le site du stockage constituerait une barrière protectrice efficace.

---

Quatrième partie

ETUDE DE L'ALTÉRATION DE VERRES RHYOLITIQUES AU CONTACT DE  
SAUMURES NATURELLES EN BOLIVIE (SALAR DE UYUNI)

---

## CHAPITRE V

### ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

#### I - GENERALITES SUR LE SALAR DE UYUNI

Ce paragraphe contient quelques données générales sur le salar de Uyuni, qui ont été présentées en détail par RISACHER (1992). J'ai été passionné par l'histoire de ce salar, le plus grand du monde, écrite de façon agréable par F. RISACHER. Il me semble en effet nécessaire de présenter l'histoire du salar de Uyuni du point de vue paléochimique.

La dépression centrale de l'Altiplano bolivien est recouverte par deux croûtes de sel dont la plus immense est le salar de Uyuni, de 10 000 km<sup>2</sup> de surface à 3 653 m d'altitude (Fig. IV-1). Ce salar ne présente pas d'affleurement au sens géologique du terme. Il est rigoureusement plat, sans aucune entaille ou ravinement qui permettrait de l'étudier en profondeur. Pour cela 40 puits ont été réalisés dans ce salar, dont le plus profond est le puits central (UA) qui atteint 121 mètres de profondeur (Fig. V-1). J'ai étudié le sondage profond qui a traversé 12 croûtes de sel séparées par les sédiments lacustres.

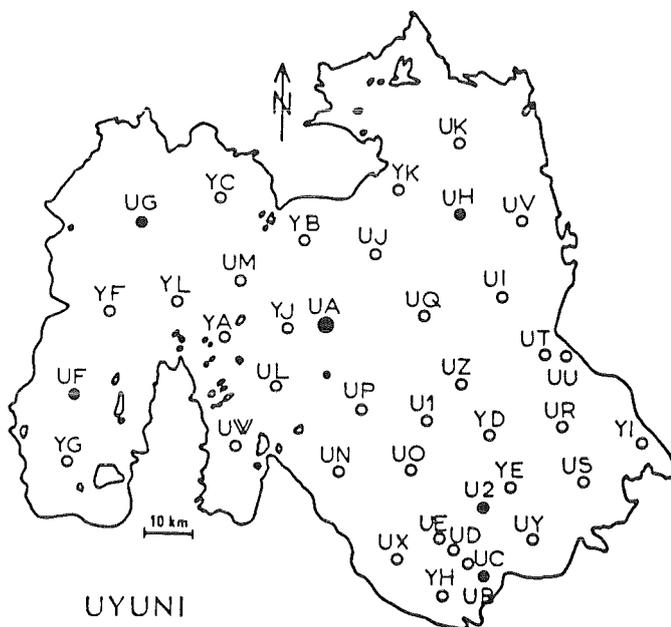


Figure V-1. Localisation des sondages réalisés dans le salar de Uyuni. Le puits UA est le sondage profond (121 m) (d'après RISACHER, 1992).

#### A - MORPHOLOGIE ET RESERVES DU SALAR DE UYUNI

La carte des courbes d'iso-épaisseur de la croûte du salar de Uyuni (Fig. V-2) montre que l'épaisseur maximum est de 11 mètres à l'est du salar. La croûte repose sur des sédiments lacustres constitués de gypse, de calcite, de phases détritiques d'origine volcanique et de

coprolites d'Artemia. Le sel est constitué à 95 % de halite (NaCl) et de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Une saumure intracrustale chlorurée sodique remplit une porosité d'environ 35 %. En saison sèche (mars-décembre) la saumure se trouve à 10-20 cm sous la surface, sauf au sud-est du salar, à l'embouchure du Rio Grande, où elle est sub-affleurante, et forme de nombreuses petites mares hypersalines chlorurées magnésiennes. En saison de pluie (janvier-février), le niveau de la nappe remonte et le salar est entièrement inondé (Fig. V-3).

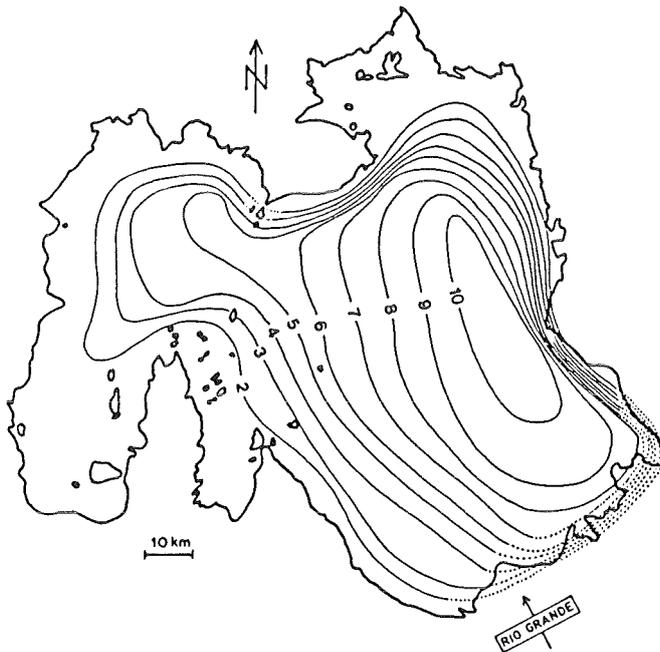
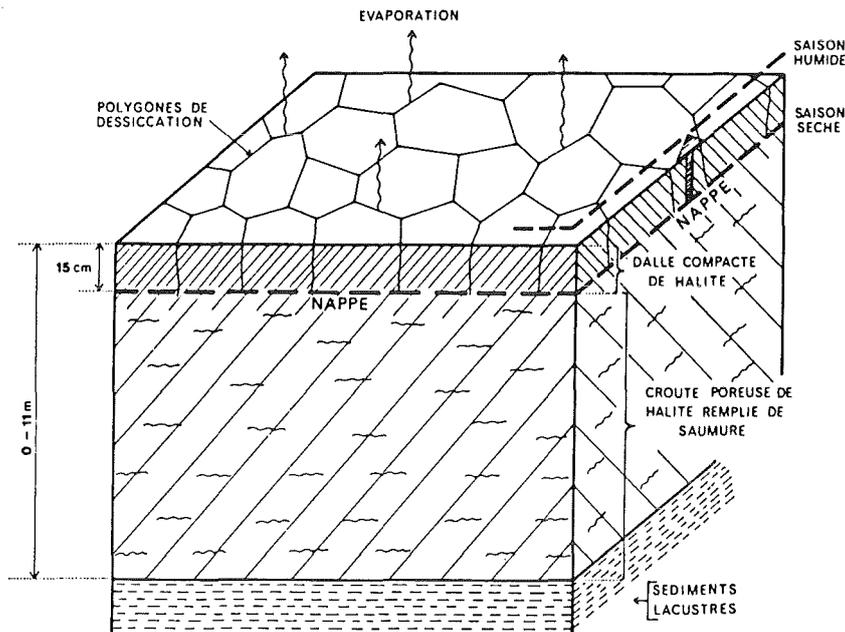


Figure V-2. Courbes d'iso-épaisseur de la croûte de sel du salar de Uyuni (d'après RISACHER, 1992).

Les saumures intracrustales contiennent des éléments dissous d'intérêt économique tels que le lithium (Li), le potassium (K), le magnésium (Mg) et le bore (B). Les concentrations maximales en Li (4,7 g/l), K (30 g/l), Mg (78 g/l) et B (4,3 g/l) sont parmi les plus élevées du monde. RISACHER (1992) a estimé les masses de tous les composants aussi bien en phase solide (les sels) qu'en phase liquide (les constituants dissous dans les saumures) (Tab. V-1). Ainsi par exemple, les réserves en lithium dans les saumures ont été estimées à 9 millions de tonnes.

## B - ORIGINE DE LA CROUTE DE SEL DU SALAR DE UYUNI

L'Altiplano a été recouvert par plusieurs lacs au cours du Quaternaire. Il faut distinguer l'Altiplano nord, c'est-à-dire le bassin du Titicaca, et l'Altiplano central où se trouvent le lac Poopo et les salars de Coipasa et d'Uyuni. Cinq épisodes lacustres ont été décrits dans l'Altiplano nord (LAVENU *et al.*, 1984). Ce sont, du plus ancien au plus récent, les lacs Mataro, Cabana, Ballivian, Minchin et Tauca. Par contre dans l'Altiplano central trois phases lacustres seulement ont été observées. Ce sont, du plus ancien au plus récent, les lacs Escara, Minchin et Tauca. Seules les deux dernières phases lacustres de l'Altiplano central ont pu être datées (SERVANT et FONTES, 1978) : les paléolacs Minchin (27 000 - 22 000 ans BP) et Tauca (13 000 - 10 000 ans BP). La figure V-4 montre l'extension du paléolac Tauca.



**Figure V-3.** Bloc-diagramme dans la croûte de sel du salar de Uyuni. En saison sèche la nappe s'évapore à travers les centimètres superficiels de la croûte en précipitant de la halite secondaire. Celle-ci cimente la partie superficielle de la croûte en une dalle compacte (d'après RISACHER, 1992).

**Tableau V-1**

Masses des constituants du salar de Uyuni et ordre de grandeur des apports par le Rio Grande depuis 10 000 ans.

	SAUMURES		SELS		Ensemble du salar (5)	Apports par le Rio Grande (6)
	Ensemble des saumures (1)	Gisement du Rio Grande (2)	Halite + Gypse (3)	Traces dans la halite (4)		
Li	9	0,5		0,9	10	1
K	194	5		91	285	10
Mg	211	10		45	256	16
B	8	0,4		1,7	10	4
Ca	8	0,04	550	77	635	60
SO <sub>4</sub>	278	7	1 300	430	2 000	100
Na	1 600	12	24 800		26 400	200
Cl	3 100	48	38 200		41 300	300

Masses en millions de tonnes. Les masses totales pour l'ensemble du salar sont obtenues en faisant la somme des colonnes 1, 3 et 4. Les quantités contenues dans le gisement du Rio Grande sont incluses dans la colonne 1.

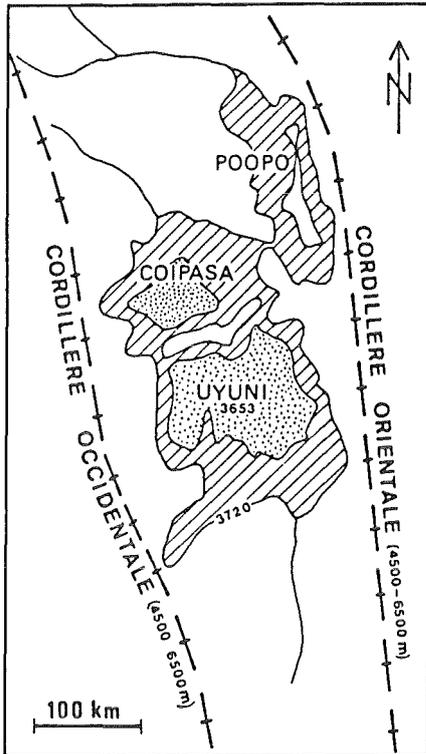


Figure V-4. Extension du paléolac Tauca, 13 000-10 000 ans BP (d'après SERVANT et FONTES, 1978).

La présence des diatomées dans les sédiments lacustres témoigne de la nature salée des lacs Minchin et Tauca (SERVANT-VILARDY, 1978). Cela a été confirmé par la présence de coprolites d'Artemia, petit crustacé branchiopode, caractéristique des eaux salées (RISACHER et FRITZ, 1995). Les croûtes de sel des salars de Uyuni semblent donc bien provenir de l'assèchement, il y a 10 000 ans, du dernier lac salé qui a occupé l'Altiplano central : le lac Tauca.

### C - RECONSTITUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU LAC TAUCA

Afin de reconstituer la composition chimique du lac Tauca, RISACHER (1992) a procédé de deux façons différentes : (i) en dissolvant les masses de tous les constituants des salars dans un volume d'eau en rapport équivalent à celui de l'ancien lac, et (ii) en simulant l'évaporation des eaux diluées apportées dans le bassin.

#### a) Composition chimique du lac Tauca obtenue par dissolution de la croûte.

Etant donné que les quantités totales de tous les constituants stockés dans les salars de Uyuni et Coipasa sont approximativement connues, ainsi que l'ancien niveau du paléolac (SERVANT et FONTES, 1978), la reconstitution de la composition chimique du lac Tauca a été possible par la dissolution des masses de tous les constituants des deux salars dans le volume d'eau de l'ancien lac. Cependant cette approche présente quelques difficultés.

Un des problèmes concerne les pertes de sel pendant l'assèchement du lac. En effet, pendant l'assèchement du lac, une quantité non négligeable allant de 10 à 50 % des constituants dissous est perdue (SWENSON et COLBY, 1955 ; BONYTHON, 1955 ; LANGBEIN, 1961 ; ALDERMAN, 1985). Cette perte est due à l'action du vent qui entraîne les sels déposés sur les bordures du lac, à l'infiltration des eaux piégées dans des petites mares qui se séparent du lac principal et à la

diffusion des constituants dans les eaux interstitielles des sédiments du lac (LANGBEIN, 1961 ; JONES et VAN DENBURGH, 1966 ; ALDERMAN, 1985 ; SPENCER *et al.*, 1985). Les pertes sont les plus élevées lorsque le lac est très étendu et de faible épaisseur. Par contre lorsque le lac est profond, comme l'était le paléolac Tauca (70 mètres environ), les sels précipitent dans la masse d'eau du lac et restent donc protégés du vent. Pour cela, RISACHER (1992) a estimé une valeur raisonnable de perte de 20 %.

Un autre problème provient de la subdivision du paléolac Tauca en trois lacs séparés par des détroits : les lacs Uyuni, Coipasa et Poopo (Fig. V-4). Le seuil entre les bassins des lacs Poopo et Coipasa est situé à environ 3700 m d'altitude, à peine en dessous du niveau du lac qui oscillait entre 3700 et 3720 m. Le paléolac Poopo a donc été séparé très tôt du paléolac Coipasa lorsque le niveau d'eau a commencé à baisser. Donc le lac Poopo n'a pas été pris en compte lors des reconstitutions paléochimiques. En revanche, le seuil entre les bassins de Coipasa et d'Uyuni est à 3657 m, soit un mètre seulement au dessus de l'actuelle croûte de sel de Coipasa (3656 m). Les deux paléolacs Coipasa et Uyuni ont donc communiqué jusqu'aux phases ultimes de l'assèchement.

**Tableau V-2**  
*Reconstitution de la paléochimie du lac Tauca.*

	Saumures obtenues par évaporation à partir des eaux du			Saumure obtenue par dissolution	Composition possible du lac Tauca	Source salée du diapir de Tarcamaya
	Rio Grande	Rio Lauca	Lac Titicaca			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Li	0,18	0,073	0,042	0,009	0,01	0,0025
K	1,33	2,96	1,83	0,24	0,29	0,0508
Mg	2,02	2,23	3,86	0,22	0,27	0,282
B	0,51	0,40	0,16	0,008	0,01	0,0079
Ca	1,04	0,23	0,366	0,53	1,7	2,19
SO <sub>4</sub>	5,83	20,7	22,0	1,8	4,4	3,98
Na	25,1	23,3	21,4	23,2	28,4	26,2
Cl	44,0	30,1	30,4	36,7	44,9	43,7
TDS	80	80	80	62,7	80	76,4

Masses en grammes par litre. Le Rio Grande alimente le salar de Uyuni et le Rio Lauca alimente le salar de Coipasa. Les colonnes 1, 2, 3 indiquent les compositions chimiques des saumures obtenues en simulant l'évaporation des principales eaux diluées. La colonne 4 indique la composition obtenue en simulant la dissolution des constituants des salars de Uyuni et Coipasa dans le volume d'eau du lac. Les concentrations de la colonne 5 sont celles de la colonne 4 augmentées d'environ 20 % correspondant à la perte estimée par RISACHER (1992), sauf pour Ca et SO<sub>4</sub> dont les concentrations ont été augmentées jusqu'à obtenir la saturation en gypse.

Une autre difficulté est causée par la présence du gypse dans les sédiments lacustres finement lités sous la croûte de sel. Les eaux du lac Tauca étaient surstaurées par rapport au gypse. De plus, le gypse étant beaucoup moins soluble que la halite, sa précipitation massive a dû se réaliser dès que le lac a commencé à s'assécher. Par conséquent, sous la croûte de sel qui est formée principalement de halite, on devait trouver un niveau de gypse qui n'a pas été pris en compte dans l'évaluation des masses des constituants. Dès lors, les concentrations de Ca et SO<sub>4</sub> obtenues en dissolvant les croûtes des salars seront donc vraisemblablement très faibles. Pour résoudre ce problème, RISACHER (1992) a augmenté progressivement et en masses égales (en moles/litre) les concentrations de Ca et SO<sub>4</sub> jusqu'à arriver à la saturation en gypse puisque ce minéral a été observé dans les sédiments. La différence entre les nouvelles et les anciennes concentrations a permis d'estimer la masse du gypse précipitée au début de l'assèchement du lac : elle est d'environ 4 milliard de tonnes. Cette masse correspond à une couche de gypse d'environ 15 cm d'épaisseur sous la croûte de sel. Cependant cette couche de gypse n'a jamais pu être carottée pour des raisons techniques.

Finalement, en tenant compte des différentes difficultés décrites ci-dessus, la composition chimique finale il y a environ 10 000 ans du paléolac Tauca obtenue par dissolution de la somme des masses des constituants des deux salars dans le volume total des deux paléolacs est donnée dans le tableau V-2. La salinité totale est estimée de  $80 \pm 20$  g/l.

#### *b) Composition chimique du lac Tauca obtenue par évaporation des apports.*

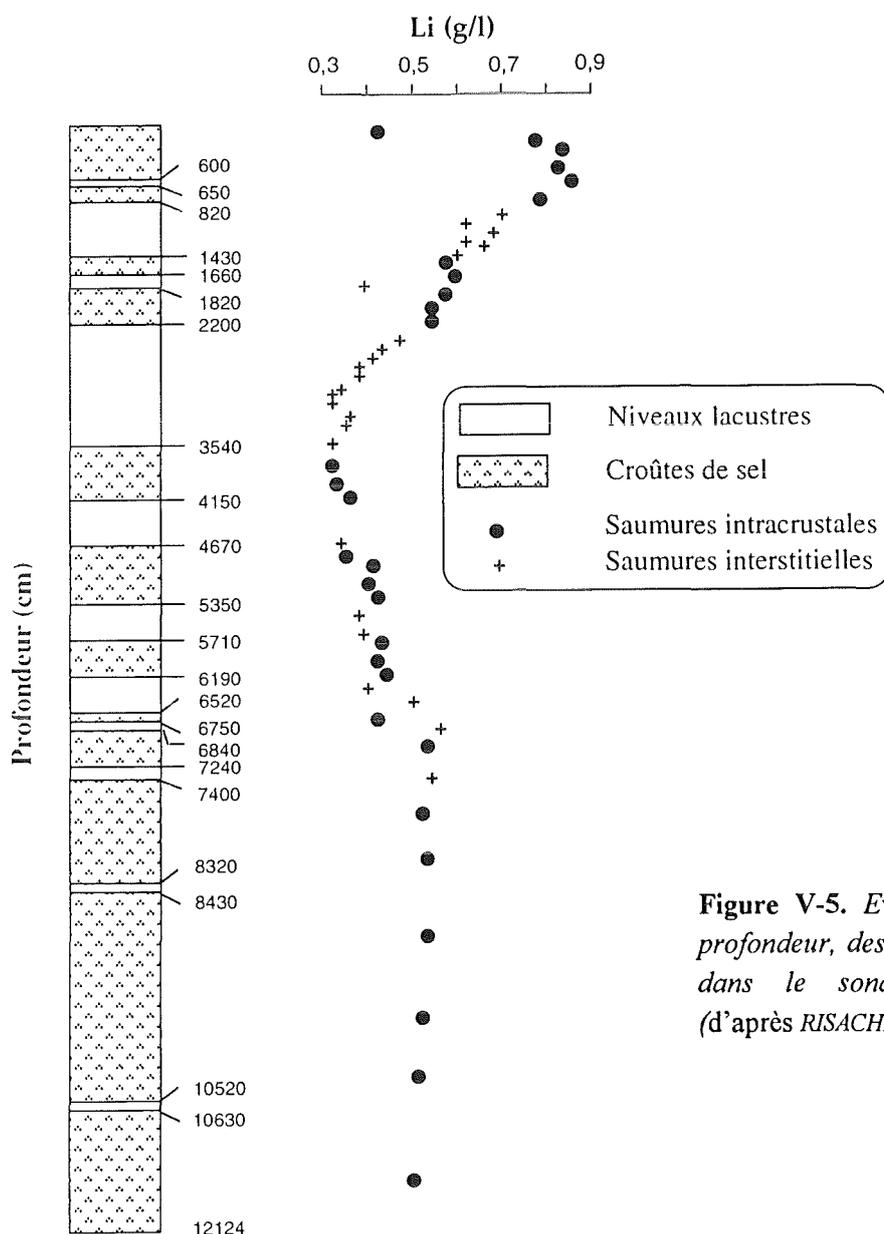
Dans les bassins continentaux fermés, l'évaporation des eaux diluées produit des saumures. La composition des principales eaux diluées de l'Altiplano provient de l'altération des roches du bassin et n'était probablement pas très différente il y a 10 000 ans de ce qu'elle est aujourd'hui. En effet, la géologie de l'Altiplano ne s'est pas modifiée fondamentalement pendant l'Holocène.

L'évaporation des eaux diluées de l'Altiplano a été simulée par un programme informatique (RISACHER et FRITZ, 1984) qui permet de calculer les compositions chimiques des eaux qui s'évaporent progressivement et de déterminer la séquence des minéraux qui précipitent. Les simulations de l'évaporation des eaux diluées ont été arrêtées lorsque la salinité de la solution atteignait 80 g/l, valeur correspondant à la salinité du paléolac calculée par dissolution des masses de tous les constituants des salars Coipasa et Uyuni. Les compositions chimiques des saumures obtenues par simulation de l'évaporation des eaux diluées du Rio Grande, Rio Lauca et du lac Titicaca sont données dans le tableau V-2. Les compositions obtenues par évaporation sont différentes de celles obtenues par dissolution des salars de Uyuni et Coipasa dans le volume d'eau du lac Tauca. Par exemple, les teneurs en Li, K, Mg et B sont 5 à 50 fois plus faibles dans l'eau obtenue par dissolution des salars que dans celles obtenues par évaporation. Cette différence peut être expliquée soit par une perte de ces éléments par infiltration de la saumure intracrustale dans les sédiments sous-jacents après l'assèchement du lac, soit par un excès de chlorure de sodium dans les eaux du paléolac. Afin de trouver des arguments géologiques pour l'une ou l'autre de ces hypothèses, un sondage profond de 121 mètres a été réalisé dans une zone centrale du salar de Uyuni.

## II - LE SONDAGE PROFOND (UA)

### A - DESCRIPTION GENERALE

Le sondage central réalisé à Uyuni a traversé 12 croûtes de sel séparées par des sédiments fins. L'épaisseur des croûtes de sel augmente avec la profondeur, tandis que celle des niveaux sédimentaires augmente vers la surface. Ces niveaux fins sont essentiellement constitués de gypse, de calcite et de matériel détritique d'origine volcanique. L'origine lacustre de ces niveaux est confirmée par la présence de coprolites d'Artemia. Les croûtes de sel sont semblables à la croûte superficielle. Elles sont caractérisées par une porosité et une perméabilité élevées et renferment une saumure intracrustale. Les sédiments lacustres sont également poreux (50 % en moyenne) mais très imperméables et gorgés de saumures interstitielles.



**Figure V-5.** Evolution, en fonction de la profondeur, des teneurs en Li des saumures dans le sondage profond de Uyuni (d'après RISACHER, 1992).

Les concentrations en Li des saumures intracrustales ainsi que des saumures interstitielles des sédiments lacustres diminuent avec la profondeur (Fig. V-5). Le potassium, le magnésium et le bore ont des évolutions similaires. Ces profils semblent refléter une incorporation de ces éléments dans les phases secondaires néoformées au sein du sédiment lacustre (BADAUT et RISACHER, 1983). Cependant, les bilans montrent que les quantités de Li, K, Mg, B qui ont pu être ainsi consommées par les faibles quantités d'argiles des sédiments sont parfaitement négligeables en regard des masses apparemment perdues.

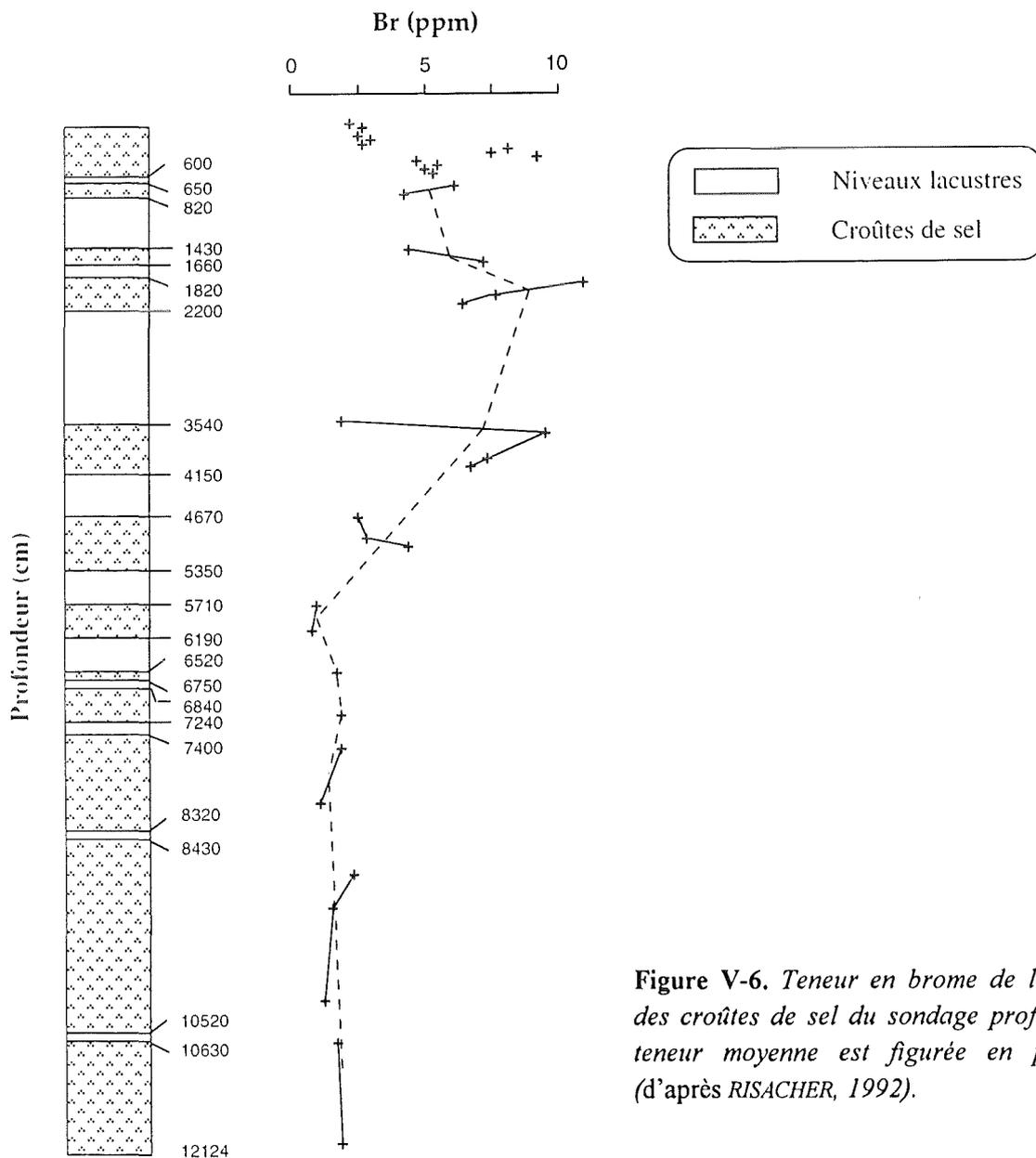


Figure V-6. Teneur en brome de la halite des croûtes de sel du sondage profond. La teneur moyenne est figurée en pointillé (d'après RISACHER, 1992).

**Géochimie du brome dans le salar de Uyuni.** L'analyse du comportement géochimique du Br a permis d'expliquer l'évolution, avec la profondeur, des concentrations des éléments décrits ci-dessus. En effet, lorsqu'un minéral chloruré précipite à partir d'une solution contenant du

brome, ce dernier se substitue partiellement au chlore dans le réseau cristallin. La teneur en brome du minéral dépend donc de la concentration du brome dans la solution. Par conséquent, on peut établir l'origine des croûtes de sel. Pour ce faire, RISACHER (1992) et RISACHER et FRITZ (en prép.) ont étudié les teneurs et la distribution du Br dans plusieurs échantillons de halite dans le salar de Uyuni. Les teneurs en brome de la halite du salar de Uyuni sont comprises entre 1,6 et 23,4 ppm, avec une moyenne de 6,6 ppm. En considérant un coefficient de partage entre Br et Cl pendant la précipitation de la halite de 0,14 (VALYASHKO, 1956 ; BRAITSCH, 1971), l'évaporation (estimée par simulation) des eaux diluées actuelles de l'Altiplano entraînerait la précipitation d'une halite avec une teneur moyenne en brome comprise entre 50 et 100 ppm. De ce fait, la halite du salar de Uyuni ne provient pas de l'assèchement des eaux diluées de l'Altiplano. Il semble donc bien que la halite dissoute dans le paléolac Tauca provient de la dissolution d'une ancienne croûte de sel. Cette hypothèse a été confirmée par l'étude des teneurs en brome de la halite dans le sondage profond UA (Fig. V-6). Les teneurs en brome sont comprises entre 1,3 et 10,4 ppm. Cela confirme le fait que les croûtes de sel du puits central de Uyuni ne peuvent pas provenir elles non plus de la simple évaporation des eaux diluées de l'Altiplano.

L'hypothèse d'une perte des constituants dissous dans les saumures superficielles par infiltration à travers les sédiments lacustres en fonction de la profondeur ne peut donc pas être retenue parce que ces éléments n'étant pas stockés en profondeur. Par conséquent, la diminution des teneurs des éléments dissous dans la saumure en fonction de la profondeur, peut être expliquée par un effet de dilution dû à l'ajout du chlorure de sodium dans la saumure. En effet, quand un lac se met en place, la croûte de sel antérieure est redissoute partiellement puis reprécipitée lors de l'assèchement du lac.

RISACHER (1992) a expliqué l'origine des masses importantes de sel de l'Altiplano par le lessivage d'un diapir de gypse appelé le diapir de Tarcamaya. L'étude de ce diapir d'âge tertiaire a montré l'émergence de sources de saumures dont certaines sont saturées en halite (300 g/l). Une de ces sources a une composition similaire à celle du paléolac Tauca obtenue par dissolution des salars de Coipasa et de Uyuni (Tab. V-2). Les deux salars sont très pauvres en Li, K, Mg, B. Aujourd'hui les diapirs de l'Altiplano ne contiennent pas de halite à l'exception du diapir de Tarkamaya où subsiste un peu de halite qui n'a pas pu être échantillonnée directement.

Afin d'étayer cette hypothèse, RISACHER (1992) a utilisé l'analyse du comportement du brome couplée avec d'autres observations. Les épaisses croûtes de sel les plus profondes sont associées à des niveaux de sédiments fins de très faible épaisseur (Fig. V-5). Si ces croûtes avaient été déposées à partir d'un lac salé, celui-ci aurait dû avoir un grand volume. Or LANGBEIN (1961) a montré que plus un lac est grand plus sa durée d'existence est longue. Par conséquent, les sédiments déposés par un tel lac devraient être plus épais que ne le sont les minces niveaux observés à la base du profil qui, en outre, ne sont pas d'origine lacustre. D'autres conclusions ont été déduites des mesures des teneurs en phases détritiques dans les épaisses croûtes de sels ; ces teneurs (de 3 à 11 %) sont très élevées par rapport à celle de la croûte superficielle qui est de l'ordre de 1 %. De plus, la présence de magnétite dans la fraction détritique est très surprenante car les conditions de dépôt de la halite et la magnétite sont très différentes. La halite précipite dans des milieux calmes alors que la magnétite ne peut être mobilisée que dans des environnements de haute énergie. Cette coexistence peut s'expliquer par la présence d'un lac de type playa qui est alimenté par des apports violents de solutions chargées de matériaux détritiques

et de sels dissous provenant du lessivage des diapirs d'âge tertiaire et crétacé de l'Altiplano. RISACHER (1992) a estimé, en utilisant la géochimie du brome, la salinité des solutions à l'origine des croûtes de sel les plus profondes à environ 16 g/l. Il a également calculé une vitesse de formation des croûtes de sel de 6 mm/an. Des vitesses similaires ont été signalées par plusieurs auteurs (BROCHERT et MUIR, 1964 ; EUGSTER, 1970 ; DEAN et ANDERSON, 1978 ; SMITH, 1979 ; BUSSON, 1980).

L'étude des croûtes intermédiaires et supérieures a montré le caractère lacustres des niveaux de sédiments (la présence des coprolites d'*Artemia*). L'augmentation des teneurs en brome dans les croûtes est certainement liée aux apports des eaux diluées de l'Altiplano ayant un rapport Br/Cl élevé ainsi qu'à l'épuisement de la halite des diapirs (Fig. V-6). Cette augmentation est limitée par une redissolution de la halite à faible teneur de Br du lac précédent. La diminution des teneurs en brome des trois dernières croûtes est probablement due à une réduction des apports en eaux diluées ; ceci est confirmé par l'amincissement des trois derniers niveaux lacustres. La figure V-7 résume l'origine du sel dans les croûtes de l'Altiplano central.

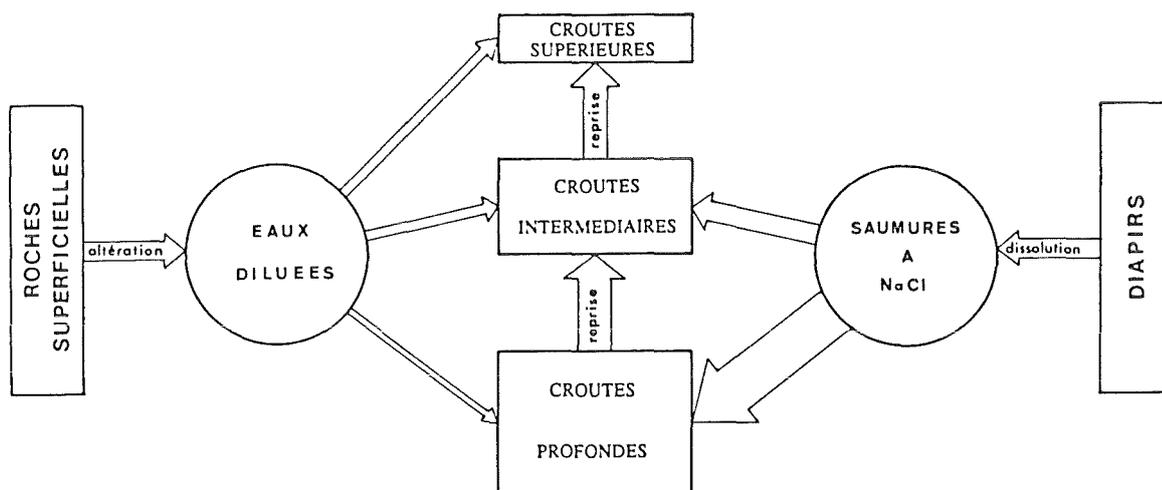


Figure V-7. L'origine du sel dans les croûtes de la dépression centrale de l'Altiplano (d'après RISACHER, 1992).

L'histoire lacustre de l'Altiplano central, établie par des travaux de RISACHER (1992) permet d'appréhender la complexité de ce type de milieu et son évolution. En résumé, les croûtes de sel profondes ont été déposées par des eaux très salées, résultant du lessivage de la halite des diapirs de l'Altiplano, dans un lac de type playa. Par la suite, des lacs salés permanents ont pris place dans l'Altiplano central. L'augmentation de l'épaisseur des niveaux lacustres témoigne de l'amplification des apports en eaux diluées ; ce qui est confirmé par l'augmentation des teneurs en brome de la halite des croûtes de sel associées. Ensuite, après la diminution des apports en eaux diluées et l'assèchement du paléolac Tauca, il y a 10 000 ans, le salar de Uyuni s'est déposé. Actuellement, le principal tributaire du salar de Uyuni est le Rio Grande dont l'embouchure est le

siège de précipitation de l'ulexite ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) ; ce site est un important gisement de borates.

## B - PRESENTATION DES ECHANTILLONS ETUDIES

Au cours de mon travail, je me suis intéressé à l'étude des niveaux sédimentaires. Il s'agissait d'étudier l'altération du matériel volcanique, en particulier du verre, dans les saumures interstitielles ainsi que d'identifier les phases secondaires néoformées. Les 14 échantillons du forage UA, pesant environ 50 g chacun, ont été prélevés depuis le premier niveau lacustre situé à 6 mètres de profondeur jusqu'au niveau situé à 74 mètres de profondeur. Il s'agit de tronçons de carottes de boues lacustres séchées et indurées par la précipitation de sels. Ces boues, de couleur gris vert pâle variable, sont homogènes, de granulométrie très fine (souvent  $< 50 \mu\text{m}$ ) et sans stratification ni aucune structure particulière. Lors du broyage des échantillons, des petits cristaux de halite sont visibles à l'oeil nu. Les niveaux lacustres les plus profonds n'ont pas pu être étudiés en raison de leur faible épaisseur d'une part, et de leur nature évaporitique d'autre part.

Les analyses chimiques des saumures interstitielles qui étaient au contact de ces échantillons sont données dans le tableau V-3. Il s'agit de saumures de type chlorurée-sodique, de faciès neutre. Les numéros des échantillons correspondent à leur profondeur en centimètres.

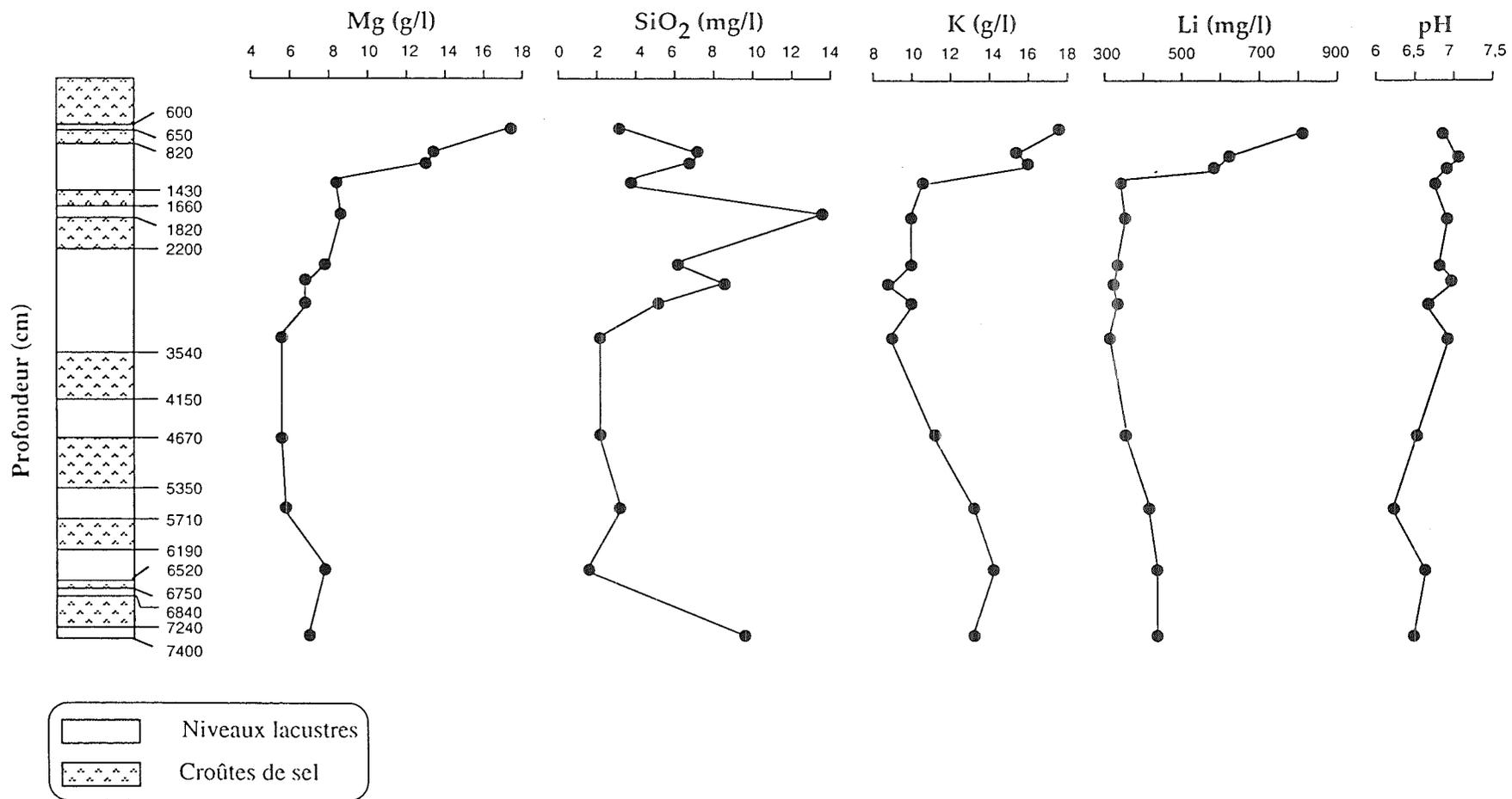
**Tableau V-3**

*Analyses chimiques des saumures interstitielles extraites des sédiments étudiés (Uyuni). En g/l ; alc. en meq/l.*

	T°C	dens.	pH	alc.	Cl	SO <sub>4</sub>	B	SiO <sub>2</sub>	Na	K	Li	Ca	Mg
UA 600	12	1,228	6,87	18,0	192	24,4	0,669	0,0031	91,4	17,6	0,823	0,315	17,3
UA 1040	5	1,214	7,01	13,8	169,5	34,3	0,606	0,009	89,4	15,0	0,643	0,305	13,3
UA 1330	10	1,230	6,91	11,4	183	31,1	0,605	0,0066	96,6	16,0	0,668	0,297	12,9
UA 1800	9	1,230	6,77	8,75	183	27,3	0,671	0,0036	106	10,7	0,389	0,317	8,31
UA 2460	10	1,218	6,93	10,2	184	21,2	0,660	0,0135	102	10,0	0,396	0,365	8,63
UA 2600	10	1,212	6,89	8,35	176	20,4	0,558	0,006	97,2	10,0	0,375	0,469	7,90
UA 2940	10	1,199	6,95	6,36	172	15,65	0,489	0,0084	96,9	8,76	0,327	0,537	6,59
UA 3280	9	1,207	6,65	4,50	183	15,4	0,446	0,0051	104	10,0	0,344	0,509	6,61
UA 4670	9	1,192	6,80	4,87	180	10,2	0,364	0,002	101	8,99	0,312	0,750	5,64
UA 5600	11	1,197	6,51	3,00	182	8,24	0,311	0,0021	100	10,9	0,380	0,802	5,69
UA 6300	9	1,172	6,22	1,85	165,5	5,49	0,202	0,0031	86,25	12,9	0,414	1,070	5,88
UA 6810	11	1,192	6,62	3,50	187	5,28	0,273	0,0014	94,9	14,2	0,557	1,400	7,73
UA 7360	10	1,199	6,65	2,50	199	5,95	0,227	0,00084	115	13,25	0,544	1,110	7,095

dens. : densité ; alc. : alcalinité.

L'évolution, en fonction de la profondeur, des teneurs en Mg, K, Li et SiO<sub>2</sub> dans les saumures interstitielles des sédiments lacustres est donnée dans la figure V-8. Comme cela a été déjà remarqué par RISACHER (1992), les concentrations de ces éléments diminuent avec la profondeur. Le pH, proche de la neutralité, ne varie pas avec la profondeur.



**Figure V-8.** Evolution des teneurs en Mg, K, Li et SiO<sub>2</sub> ainsi que le pH des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni en fonction de la profondeur.

## C - ETUDE GLOBALE DU SEDIMENT TOTAL

### 1. Minéralogie et estimation des teneurs des différentes phases constituant le sédiment.

L'étude des sédiments de Uyuni par diffraction des rayons X confirme la dominance du matériel évaporitique particulièrement de la halite et du gypse, et la présence discrète du matériel volcanique comme le plagioclase et le quartz (Fig. V-9, échantillon UA 2600). Le tableau V-4 résume l'ensemble des phases détectées par DRX dans les sédiments de Uyuni. Les argiles sont peu abondantes dans les sédiments.

**Tableau V-4**

*Composition minéralogique des sédiments de Uyuni à partir des données des rayons X. Le sédiment est composé de phases détritiques, de sels ayant précipité après saturation de la saumure interstitielle et de sels ayant précipité par évaporation de la saumure interstitielle durant le séchage à l'étuve.*

	Gypse	Bassanite	Halite	Plagio.	Quartz	Calcite	Aragonite	Illite/Mica	Kaolinite	Smectite
UA 600	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-
UA 1040	+	-	+	+	-	-	+	+	+	+
UA 1060	+	-	+	-	-	-	-	+	+	+
UA 1330	+	+	+	+	+	-	++	+	+	+
UA 1800	+	-	++	+	+	-	-	+	-	-
UA 2460	++	-	++	-	-	+	-	+	+	+
UA 2600	++	-	++	+	+	-	-	+	+	+
UA 2940	+	-	++	+	+	+	-	+	+	+
UA 3280	+	-	++	+	+	+	-	+	+	+
UA 4670	++	-	+	-	+	+	-	+	+	+
UA 5600	+	-	++	+	-	-	-	+	+	+
UA 6300	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+
UA 6810	++	++	++	+	-	++	-	+	-	+
UA 7360	++	-	+	+	-	+	-	+	+	+

+++ très abondant ; ++ abondant ; + présent ; - absent

Une estimation de la proportion des phases détritiques et évaporitiques solides dans les sédiments du puits central de Uyuni (UA) à été réalisée par RISACHER (com. pers.) est donnée dans le tableau V-5. La méthode d'estimation des différentes phases solides composant les sédiments de Uyuni consiste à laver une masse m (g) de sédiment sec dans un volume v (ml) d'eau distillée. L'estimation du volume de saumure interstitielle est faite à partir des concentrations en Li. La masse de la phase solide, autrement dit du sédiment sensu-stricto, a été obtenue par simple différence entre la masse initiale m et la masse des sels dissous. La porosité est estimée à partir du rapport volume du liquide au volume total (liquide + solide). La quantité totale de halite (cristalline et dissoute) a été obtenue par dosage du Cl après le lavage du sédiment. La quantité de halite dans la phase solide a été obtenue par différence entre la quantité totale de halite et celle qui se trouvait dans la saumure interstitielle. Cependant, la détermination des pourcentages du gypse et de la calcite est plus délicate puisque le calcium dosé dans les eaux de lavage provient de la saumure interstitielle et de la dissolution de la calcite et du gypse de la phase solide. Une

concentration maximale en Ca provenant de la dissolution de la calcite a été estimée en tenant compte de la solubilité de la calcite dans la solution de lavage. Ensuite, la quantité de gypse a été estimée par le calcul de la différence entre la quantité totale du calcium et celles provenant de la dissolution du gypse et de la calcite.

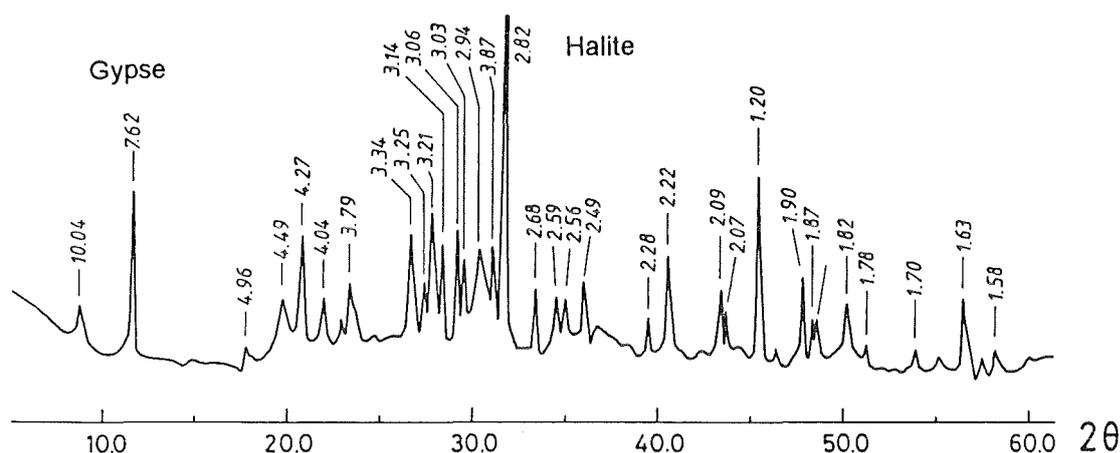


Figure V-9. Diagramme de diffraction des rayons X du sédiment total de l'échantillon UA 2600. Pics indexés en Å. On note la dominance des minéraux évaporitiques : la halite et le gypse.

Tableau V-5

Estimation de la porosité (%) et de l'abondance des principaux minéraux dans les sédiments (phases solides) de Uyuni calculée par la méthode de RISACHER (com. pers.). Les pourcentages obtenus ne concernent que la fraction solide ; les sels formés par évaporation de la saumure interstitielle n'ont pas été pris en compte.

	Porosité	Calcite	« Détritiques »	Halite	Gypse	Total
UA 610	32,71	5,89	4,82	3,57	68,64	82,92
UA 1050*	73,57	19,25	51,12	0	9,81	80,18
UA 1350*	64,18	21,18	42,85	0	15,4	79,42
UA 1800	65,76	20,98	36,84	15,11	3,29	76,22
UA 2470*	33,99	5,09	6,42	0,30	70,92	82,73
UA 2600	70,20	26,3	36,04	0	3,26	65,60
UA 2950*	63,76	20,08	45,07	4,42	9,52	79,09
UA 3290*	51,19	2,28	7,53	8,7	43,02	61,53
UA 4670	32,89	6,17	6,49	11,62	64,94	89,22
UA 5600	50,24	11,42	39,31	0,14	37,36	88,23
UA 6300	68,85	12,24	58,28	0	17,12	87,64
UA 6800*	42,61	0,53	8,53	1,33	80,94	91,33

\* : ces échantillons ont été pris respectivement à la place des échantillons UA 1040, UA 1330, UA 2460, UA 2940, UA 3280 et UA 6810.

Les sédiments de Uyuni sont très poreux (33 à 74 %) (Tab. V-5). Les valeurs de porosité les plus faibles ont été enregistrées dans les échantillons qui se trouvent plus près des croûtes de

sel ; ceci est le cas des échantillons prélevés dans les niveaux lacustres les moins épais. L'évolution de la porosité et des teneurs en composants détritiques en fonction de la profondeur est donnée dans la figure V-10. On constate que les profils de la porosité et des teneurs en composants détritiques sont similaires ; les fortes porosités correspondent à des teneurs en composants détritiques élevées. La dominance du matériel volcanique, minéraux et fragments de verre de quelques microns à plusieurs dizaines de microns de diamètre, parmi les phases détritiques ne favorise pas le tassement des particules détritiques, et par conséquent l'espace poral demeure élevé. Enfin, malgré une grande marge d'erreur possible dans les calculs, il est montré que la porosité élevée des boues lacustres, considérée comme étant saturée de saumures, traduit une importante surface de contact des différents composants détritiques (minéraux, verres, diatomées...) avec les saumures. Ainsi, les quantités d'éléments libérés au cours de l'altération de ces matériaux seraient non négligeables.

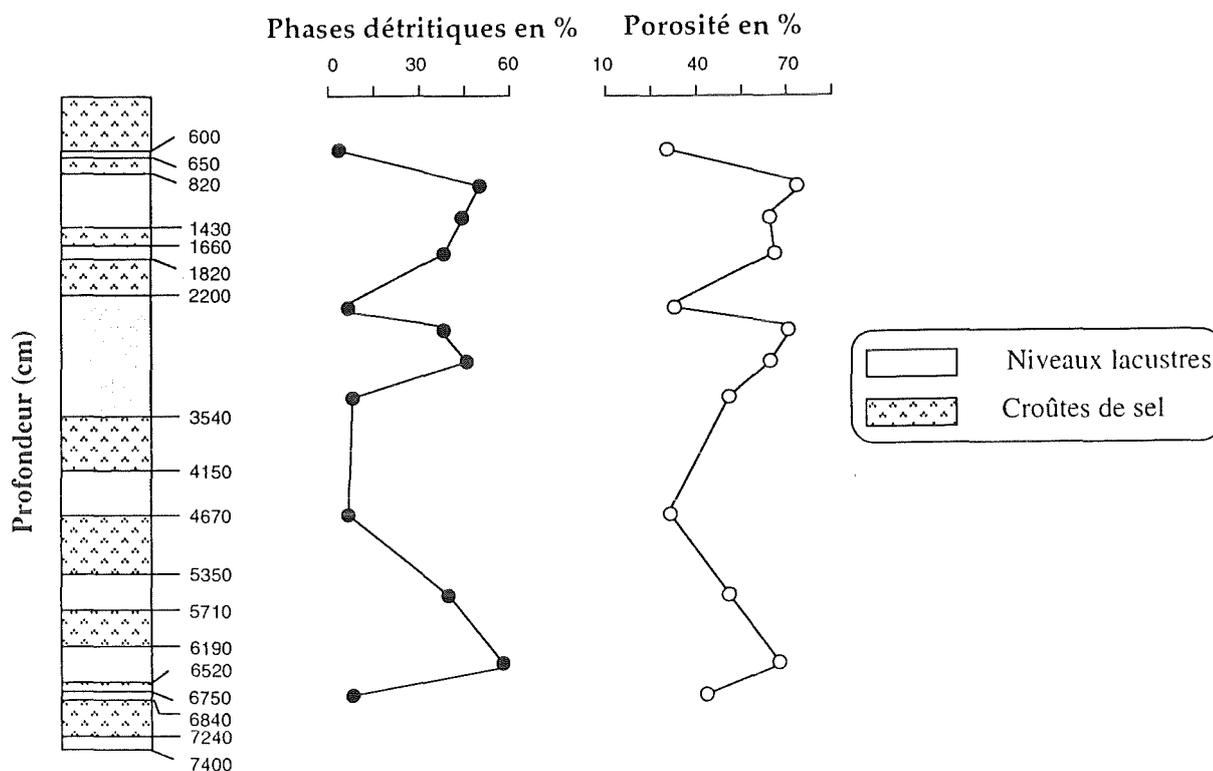


Figure V-10. Evolution avec la profondeur de la porosité et des pourcentages en constituants détritiques dans la phase solide des sédiments lacustres de Uyuni.

## 2. Datation des sédiments de Uyuni.

Les datations par mesures isotopiques  $^{14}\text{C}$  sur la matière organique ou les carbonates de calcium m'ont été communiquées par François RISACHER (Tab. V-6). Certains sédiments lacustres de Uyuni ont été datés au laboratoire de géochronologie de l'ORSTOM à Bondy par Michel SERVANT (2, 3, 5) alors que d'autres ont été réalisées par Jean-Charles FONTES (1, 4, 6) à l'Université d'Orsay.

**Tableau V-6**

*Datation  $^{14}\text{C}$  de quelques sédiments lacustres de Uyuni (RISACHER, non publié).*

	Echantillon	Âge en année	Matériel utilisé
1	UA 630	10 940 ( $\pm$ 150)	Matière organique
2	UA 600/650	12 340 (+1 240, -1 080)	Carbonates
3	UA 1400/1420	13 370 (+2 930, -2 160)	Matière organique
4	UA 1800	28 840 ( $\pm$ 580)	Matière organique
5	UA 2230/2260	29 500 (+3 520, -2 450)	Carbonates
6	UA 2700	30 940 ( $\pm$ 680)	Matière organique

Ces datations sont globalement cohérentes entre elles et avec les données géologiques. Le premier niveau sédimentaire est manifestement d'âge Tauca, phase lacustre datée par SERVANT et FONTES (1978) entre 10 000 et 13 000 ans BP. Le niveau épais entre 2 200 et 3 540 cm semble bien être d'âge Minchin (antérieur à 27 000 ans BP). Le niveau intermédiaire entre ces deux derniers niveaux semble plutôt être d'âge Tauca. L'âge de la base du puits UA (121 mètres) a été estimé à environ 200 000 ans (RISACHER, com. pers.).

#### **D - ETUDE DETAILLEE DE DEUX FRACTIONS GRANULOMETRIQUES DU SEDIMENT : < 2 $\mu\text{m}$ ET > 2 $\mu\text{m}$ .**

La détermination et caractérisation des phases secondaires, issues des processus d'altération des produits détritiques primaires et principalement des verres volcaniques, ont été réalisées sur deux fractions granulométriques du sédiment. La fraction fine (< 2  $\mu\text{m}$ ) est en effet considérée comme étant composée de minéraux argileux secondaires. La fraction > 2  $\mu\text{m}$  essentiellement constituée de verres et minéraux détritiques a été analysée afin d'y détecter d'éventuelles phases secondaires. Les méthodes analytiques utilisées pour ces fractions sont la diffraction des RX et la microscopie électronique. La fraction > 2  $\mu\text{m}$  a été récupérée après séparation de la fraction argileuse (< 2  $\mu\text{m}$ ) et séchée à l'étuve. La partie du matériel ayant sédimenté en premier et contenant les plus grosses particules a été observée au MEB. Afin de préserver l'aspect initial du matériel volcanique, les échantillons n'ont pas été broyés, mais ont été désagrégés par ultrasons dans de l'eau distillée, pendant 5 minutes ; ensuite quelques gouttes de chaque échantillon ont été déposées sur un porte-objet en carbone. Après séchage des gouttes à l'air libre ou à l'étuve permettant une bonne adhérence des particules au porte-objet, les échantillons ont été métallisés au carbone afin d'assurer une meilleure conduction des particules. La taille des particules des fractions > 2  $\mu\text{m}$  ne dépasse généralement pas 100  $\mu\text{m}$ .

Les résultats de la microscopie électronique et de la diffraction des rayons X seront présentés pour chaque échantillon excepté les échantillons UA 1040 et 1060, depuis le haut du profil (UA 600) jusqu'à l'échantillon le plus profond (UA 7360). Par la suite un récapitulatif succinct des résultats de l'ensemble des échantillons sera donné.

## 1. Echantillon UA 600.

### a) Fraction > 2 µm.

L'observation au MEB de la fraction > 2 µm a montré l'abondance de matériel détritique, en particulier, les minéraux volcaniques. Les différentes phases sont :

- des fragments de verre de nature rhyolitique de quelques dizaines de microns de taille, soit non altérés (Pl. VIII-a), soit présentant des figures de dissolution (Pl. VIII-b). Aucune phase secondaire n'a été observée à la surface du verre,

- des minéraux détritiques plus abondants que les fragments de verre et dont la taille atteint plusieurs dizaines de microns. Les minéraux les plus abondants sont des plagioclases (Pl. VIII-c), des quartz et des feldspaths alcalins. Les phases mineures sont le pyroxène, la hornblende (Pl. VIII-d), la muscovite, la pyrophyllite, la biotite (Pl. VIII-e), la titano-magnétite et parfois le soufre natif. Les observations en électrons rétrodiffusés ont mis en évidence des particules riches en oxyde de cérium (jusqu'à 90 %) et dont la taille ne dépasse pas 1 µm. Il s'agit vraisemblablement de la cérianite, CeO<sub>2</sub>, minéral déjà observé dans les sédiments de Cachi Laguna qui étaient au contact des saumures les plus concentrées.

**Tableau V-7**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 600, obtenues par microanalyses chimiques au MEB, et du verre sain, obtenues par la microsonde électronique et recalculées sans eau.*

Minéraux					
%	Plagioclase	Pyroxène	Hornblende	Biotite	Feldspath-K
Na <sub>2</sub> O	6,5	1,2	3,4	1,4	3,7
MgO	-	16,6	14,2	8,2	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,1	1,6	11,4	18,2	20,1
SiO <sub>2</sub>	56,2	52,6	44,2	38,9	64,7
K <sub>2</sub> O	0,6	-	0,8	7,6	10,6
CaO	9,1	18,9	10,9	0,1	0,3
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,7	2,6	5,9	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	8,4	12,5	19,7	0,2

Verre (MEB)	
%	10 analyses
Na <sub>2</sub> O	2,4 ± 0,7
MgO	0,4 ± 0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,8 ± 0,5
SiO <sub>2</sub>	76,7 ± 1,1
K <sub>2</sub> O	3,9 ± 0,7
CaO	0,8 ± 0,3
TiO <sub>2</sub>	0,2 ± 0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8 ± 0,3

Verre (microsonde)	
%	16 analyses
Na <sub>2</sub> O	1,77 ± 0,64
MgO	0,19 ± 0,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,33 ± 1,15
SiO <sub>2</sub>	78,92 ± 2,46
K <sub>2</sub> O	4,17 ± 0,78
CaO	0,71 ± 0,57
TiO <sub>2</sub>	0,68 ± 0,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10 ± 0,66

Les micrographies obtenues par le MEB et les microanalyses chimiques montrent que les phases détritiques sont généralement non altérées (Tab. V-7). La composition chimique du verre rhyolitique (Si, Al, K et Na) est similaire à celle du verre rhyolitique sain de la roche mère analysé par la microsonde électronique.

La présence des phases observées au MEB, particulièrement le plagioclase, le quartz et la muscovite est confirmée par DRX. Des pics à 7,2 et 15,1 Å correspondant à la kaolinite et une smectite sont également présents dans le spectre.

Afin d'analyser le verre d'une façon détaillée, l'échantillon a été broyé, inclus dans de la résine puis coupé à l'ultramicrotome. Les coupes ont été ensuite observées sous le microscope électronique à transmission (Pl. VIII-f). Les microanalyses chimiques obtenues sur quelques fragments vitreux sont données dans le tableau V-8 ; ces analyses sont variables et différentes de celles du verre sain en particulier par leur faible teneur en K<sub>2</sub>O ne dépassant pas 1,3 %. Par ailleurs, la majorité des particules a un rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> très proche de celui du verre sain, tandis que ce rapport est soit beaucoup plus faible pour certaines particules (analyses 8 et 9), soit plus élevé pour d'autres (analyse 10).

**Tableau V-8**

*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 600 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na <sub>2</sub> O	0,3	4,0	1,2	0,4	-	0,4	2,4	-	-	1,4
MgO	1,3	-	0,7	0,7	0,5	1,5	0,9	1,0	0,1	0,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,7	13,7	14,6	14,7	13,6	13,5	12,7	18,4	21,7	8,0
SiO <sub>2</sub>	79,0	80,9	79,9	80,4	83,7	81,0	82,7	79,0	78,0	89,3
K <sub>2</sub> O	0,7	1,3	0,4	0,5	-	0,5	0,9	1,3	-	-
CaO	2,3	0,2	0,3	2,7	1,5	2,0	0,3	0,3	0,2	0,4
TiO <sub>2</sub>	0,9	-	-	0,6	0,5	0,9	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	-	3,0	-	-	0,1	0,2	-	-	-

**b) Fraction < 2 µm.**

La fraction fine argileuse a été analysée par DRX et par la microscopie électronique à transmission (suspensions déposées sur des grilles et/ou coupes ultramines). La microanalyse chimique et la microdiffraction électronique ont permis de caractériser finement les principaux minéraux argileux.

Les diagrammes de RX (Fig. V-11) obtenus sur une lame orientée avant et après traitements à l'éthylène-glycol, à l'hydrazine et après chauffage précisent que la fraction argileuse est pauvre en phases cristallines et formée essentiellement de minéraux de type illite/mica ayant une équidistance basale de 10 Å. Le traitement à l'hydrazine précise la présence de la kaolinite et le chauffage celle de la chlorite (14,5 Å). Par analogie avec les résultats de l'étude de l'altération météorique des roches volcaniques de Bolivie présentés dans le chapitre précédent, on peut admettre que ces minéraux sont des produits détritiques.

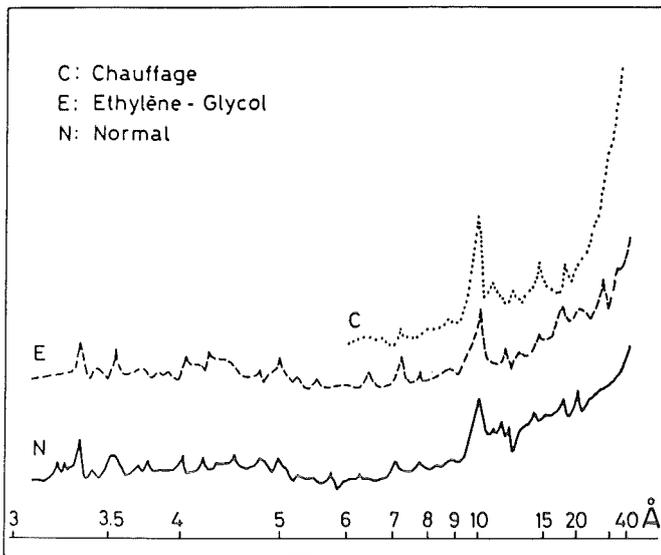


Figure V-11. Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une lame orientée de la fraction argileuse montrant la dominance de l'illite (UA 600).

La présence de l'illite a été également confirmée par l'étude au microscope électronique à transmission (Pl. VIII-g, h) ; les microanalyses chimiques sont données dans le tableau V-9. De rares particules de type « smectite » ont été également décelées grâce à leurs diagrammes de microdiffraction turbostratiques (Tab. V-9). Les faibles teneurs en argiles gonflantes a empêché leur identification précise.

Tableau V-9

Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules d'illite et de smectite (UA 600).

Illite								Smectite						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	-	-	2,1	1,6	0,9	0,5	0,4	1,6	1,7	-	1,1	-	0,9	0,8
MgO	1,2	5,1	2,0	4,1	5,6	1,6	2,3	8,2	14,8	4,3	6,9	5,4	7,9	4,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,5	23,3	35,8	27,2	22,4	29,4	25,5	15,5	7,5	14,4	21,2	18,6	15,4	5,2
SiO <sub>2</sub>	56,6	57,1	50,1	51,0	58,1	57,9	57,0	58,7	67,0	65,2	57,8	65,6	62,9	4,3
K <sub>2</sub> O	5,9	4,3	7,4	8,3	4,5	4,8	8,4	5,5	1,1	2,9	5,0	1,4	3,2	2,0
CaO	-	1,4	0,7	0,9	1,5	0,5	1,1	2,2	3,1	0,7	1,6	0,7	1,7	1,0
TiO <sub>2</sub>	0,4	1,4	0,8	1,6	1,2	0,8	1,2	1,0	0,7	1,2	0,7	-	0,7	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4	7,5	1,2	5,3	5,7	4,7	4,1	7,2	4,2	11,3	5,5	8,2	7,3	2,7

## 2. Echantillons UA 1040 et UA 1060.

### a) Fraction > 2 $\mu$ m.

Comme les sédiments du niveau précédent, les sédiments UA 1040 et 1060 sont riches en matériel détritique. Cependant, les phases volcaniques observées dans l'échantillon UA 1040

sont moins abondantes et de plus petite taille que celles observées dans l'échantillon UA 1060. Les phases observées sont :

- des fragments de verre volcanique de plusieurs dizaines de microns de taille (Pl. IX-a, b), et prépondérants dans l'échantillon UA 1060,
- des minéraux volcaniques tels que le plagioclase (Pl. IX-c), le quartz (Pl. IX-d), la biotite, la hornblende, le pyroxène et dans une moindre mesure les oxydes de fer et/ou de titane,
- des cristaux de pyrite et d'alunite  $[(K, Na)Al_3(OH)_6(SO_4)_2]$  ayant une taille d'environ 10  $\mu m$  (Pl. IX-e, f), et des particules de cérianite de petite taille ( $< 1 \mu m$ ) mises en évidence par les observations en électrons rétrodiffusés,
- des fragments de frustules de diatomées peu altérées qui confirment l'origine lacustre des sédiments.

Les analyses des minéraux (Tab. V-10) sont compatibles avec celles réalisées sur les mêmes minéraux dans la roche mère volcanique. La composition chimique du verre frais varie peu d'une particule à l'autre ; les teneurs en  $SiO_2$  varient de 74 à 78 % et celles en  $Al_2O_3$  de 13 à 15 %. Les deux dernières analyses 1 et 2 ont été obtenues sur des particules altérées, et l'augmentation des teneurs en  $Al_2O_3$  (21 et 22 %),  $Fe_2O_3$  (4 et 9 %) et  $MgO$  (2 et 5 %) s'explique par le début de néoformation de feuilletts argileux à partir du verre.

**Tableau V-10**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 1040 et 1060 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

%	Plagioclase	Biotite	Hornblende	Pyroxène	Verre	Verre 1	Verre 2
$Na_2O$	$8,7 \pm 1,8$	$1,0 \pm 0,3$	1,5	1,1	$2,0 \pm 0,8$	1,2	1,9
$MgO$	$0,2 \pm 0,4$	$14,0 \pm 1,8$	12,3	12,6	$0,4 \pm 0,1$	2,2	4,9
$Al_2O_3$	$25,5 \pm 2,1$	$16,4 \pm 0,6$	8,4	3,2	$14,4 \pm 0,7$	22,3	21,1
$SiO_2$	$57,6 \pm 3,0$	$38,6 \pm 1,9$	45,3	48,2	$75,7 \pm 1,3$	66,8	57,3
$K_2O$	$0,7 \pm 0,3$	$7,7 \pm 0,5$	0,8	0,1	$4,9 \pm 1,0$	2,4	4,0
$CaO$	$6,6 \pm 2,3$	$0,2 \pm 0,2$	13,7	20,1	$0,8 \pm 0,4$	0,8	0,8
$TiO_2$	-	$4,7 \pm 1,0$	1,3	1,0	$0,5 \pm 0,3$	0,3	0,4
$Fe_2O_3$	$0,7 \pm 0,5$	$17,5 \pm 3,0$	16,7	13,7	$1,3 \pm 0,8$	4,0	9,6

L'analyse DRX des échantillons UA 1040 et 1060 confirme la présence de quartz, plagioclase, pyrite, muscovite, et vraisemblablement d'une smectite (Fig. V-12). L'absence de réflexions caractéristiques de l'alunite et de la cérianite du spectre est due à leur faible quantité.

En coupe ultramince, le verre de l'échantillon UA 1060 ne présente pas de marques d'altération similaires aux couches de lixiviation souvent observées durant les expériences d'altération hydrothermale (Pl. IX-g). En revanche, un début de cristallisation de quelques feuilletts argileux sur le verre est révélé par micrographie. Les microanalyses chimiques du verre montrent que celui-ci est altéré (Tab. V-11). Les teneurs en K sont très basses (0,1 à 1,2 % poids) en comparaison de celles obtenues au MEB (2 à 6 % poids). Ces différences de teneur en K peuvent être expliquées par le fait que le volume analysé sous le faisceau du MEB ( $1 \mu m^3$ ) est beaucoup plus important que celui analysé sous le faisceau du STEM ( $1,5 \cdot 10^{-5} \mu m^3$ ) ; par conséquent les analyses au MEB peuvent prendre en compte des parties saines du verre, en

particulier les bordures de la zone analysée. Au STEM, ces erreurs sont limitées par le faible volume analysé. Ainsi, l'appauvrissement en K du verre est vraisemblablement dû soit à un lessivage local du K remplacé par les protons de la saumure, soit à une simple diffusion vers la solution (voir par exemple BUNKER *et al.*, 1983). On peut également imputer le départ du potassium à la diffusion solide sous le faisceau électronique à cause de la faible épaisseur du verre analysé. En revanche, les teneurs élevées en Na des saumures empêcheraient une diffusion significative de cet élément du verre initial vers la solution.

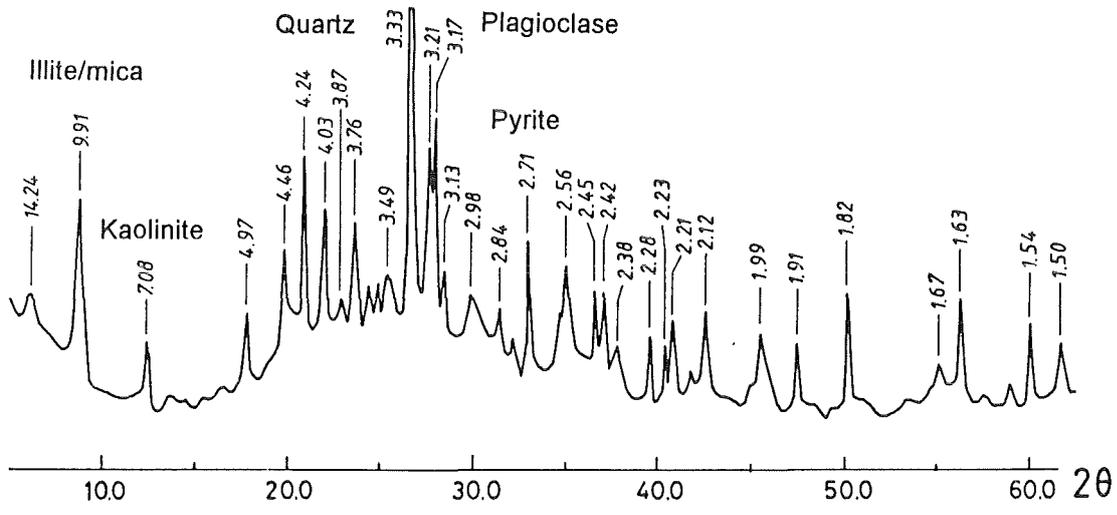


Figure V-12. Diagramme de diffraction des rayons X de la fraction > 2 μm montrant l'abondance de matériel détritique : quartz, plagioclase, illite/mica, et kaolinite (UA 1040).

Tableau V-11

Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 1060 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Na <sub>2</sub> O	1,7	1,4	1,4	3,3	1,3	5,6	1,0	1,3	1,0	0,5	1,3	0,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,6	10,4	12,1	16,5	16,3	16,2	18,4	14,2	14,6	16,7	13,7	15,0
SiO <sub>2</sub>	84,5	87,6	85,2	78,3	82,0	77,3	79,1	84,3	83,5	80,2	82,6	81,3
K <sub>2</sub> O	0,1	0,4	0,2	1,0	0,2	0,5	0,1	0,1	0,1	1,2	1,1	0,2
CaO	0,1	0,1	0,8	0,3	-	0,2	0,5	-	0,2	0,7	0,3	0,9
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,1	0,2	-	-	0,2	-	0,1	-	0,2	0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,1	0,1	0,5	0,1	0,2	0,7	0,1	0,5	0,7	0,8	1,1

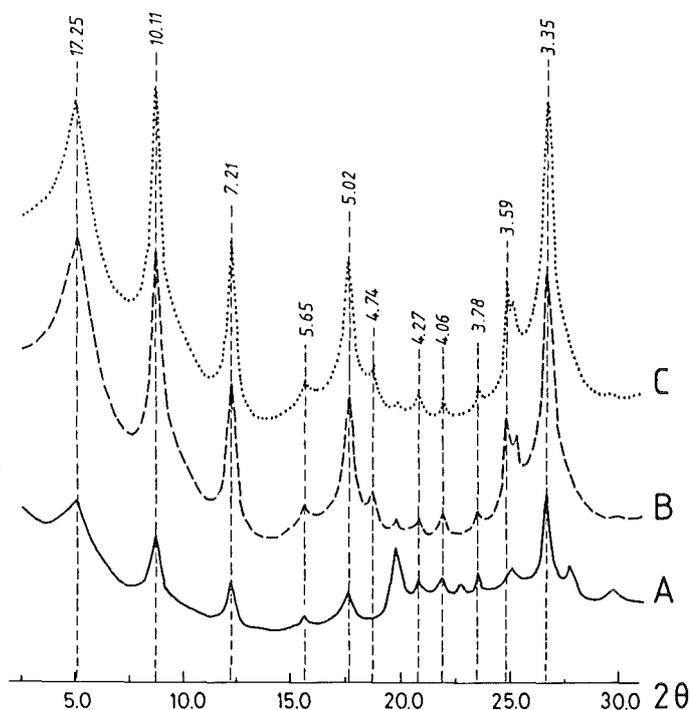
b) Fraction < 2 μm.

Afin d'identifier d'une façon très précise les argiles gonflantes de la fraction argileuse, plusieurs traitements chimiques ont été effectués.

- Citrate de sodium + CaCl<sub>2</sub>. Le traitement au citrate de sodium a été appliqué afin d'évacuer d'éventuels hydroxydes d'aluminium ou de fer en position interfoliaire (TAMURA, 1957). Ce traitement provoque la saturation en sodium des argiles et un échange CaCl<sub>2</sub> est fait pour faciliter la détermination des smectites. La procédure est détaillée dans la note technique de l'Institut de Géologie de Strasbourg (LARQUE et WEBER, 1978).

- Citrate de sodium + KCl. Selon ROBERT et BARCHAD (1972), les smectites de hautes charges sont issues de la transformation des minéraux phylliteux alors que les smectites de basses charges sont par contre des argiles néoformées à partir des ions en solution. JONAS et THOMAS (1960) ont montré que les smectites réagissent différemment à un traitement par KCl suivi d'un glycolage selon leur nature. En effet, les smectites de basses charges (montmorillonite) gonflent normalement après glycolage ( $d$  basale = 17 Å) alors que celles de hautes charges se saturent en potassium et par conséquent se comportent comme des illites en ne gonflant pas après glycolage ( $d$  basale = 10 Å). Le traitement au KCl a été suivi d'un chauffage à 110°C afin d'extraire les molécules d'eau, s'il y en a, de l'espace interfoliaire.

En plus, pour mieux caractériser ces argiles, une simulation théorique des interstratifiés smectite-illite a été réalisée à l'aide du modèle NEWMOD (REYNOLDS, 1985). Le logiciel NEWMOD permet de simuler des spectres de RX de différents minéraux pris en proportion choisie. Au cours de ces simulations, les caractéristiques chimiques des smectites et des illites sont déduites des analyses chimiques réalisées au STEM.



**Figure V-13.** Diagrammes de diffraction des rayons X (fraction < 2 μm, UA 1060).  
A- Sans traitement,  
B- Argiles traitées 'Citrate + CaCl<sub>2</sub>',  
C- Argiles traitées 'Citrate + KCl + chauffage à 110°C'.

Les résultats du traitement au CaCl<sub>2</sub> et KCl, et de la simulation sont donnés dans les figures V-13 et 14. La figure V-13 représente le diagramme de l'échantillon brut glycolé, le diagramme de l'échantillon traité au citrate de sodium et au CaCl<sub>2</sub> puis glycolé et un troisième diagramme

obtenu après traitement au citrate de sodium, au KCl puis à l'éthylène-glycol. Les résultats sont les suivants :

1) Les diagrammes avant et après traitement au citrate de sodium sont similaires ; par conséquent, les argiles gonflantes ne contiennent pas d'hydroxydes d'aluminium et/ou de fer dans leurs espaces interfoliaires.

2) L'argile gonflante est de type smectite de basse charge, puisque cette argile a gonflé après glycolage ( $d$  basale = 17,25 Å).

Par conséquent, on peut considérer que cette smectite s'est néoformée à partir des ions de la solution et non pas par transformation de minéraux de type mica ou illite. En outre, le diagramme confirme la présence de l'illite et de la kaolinite.

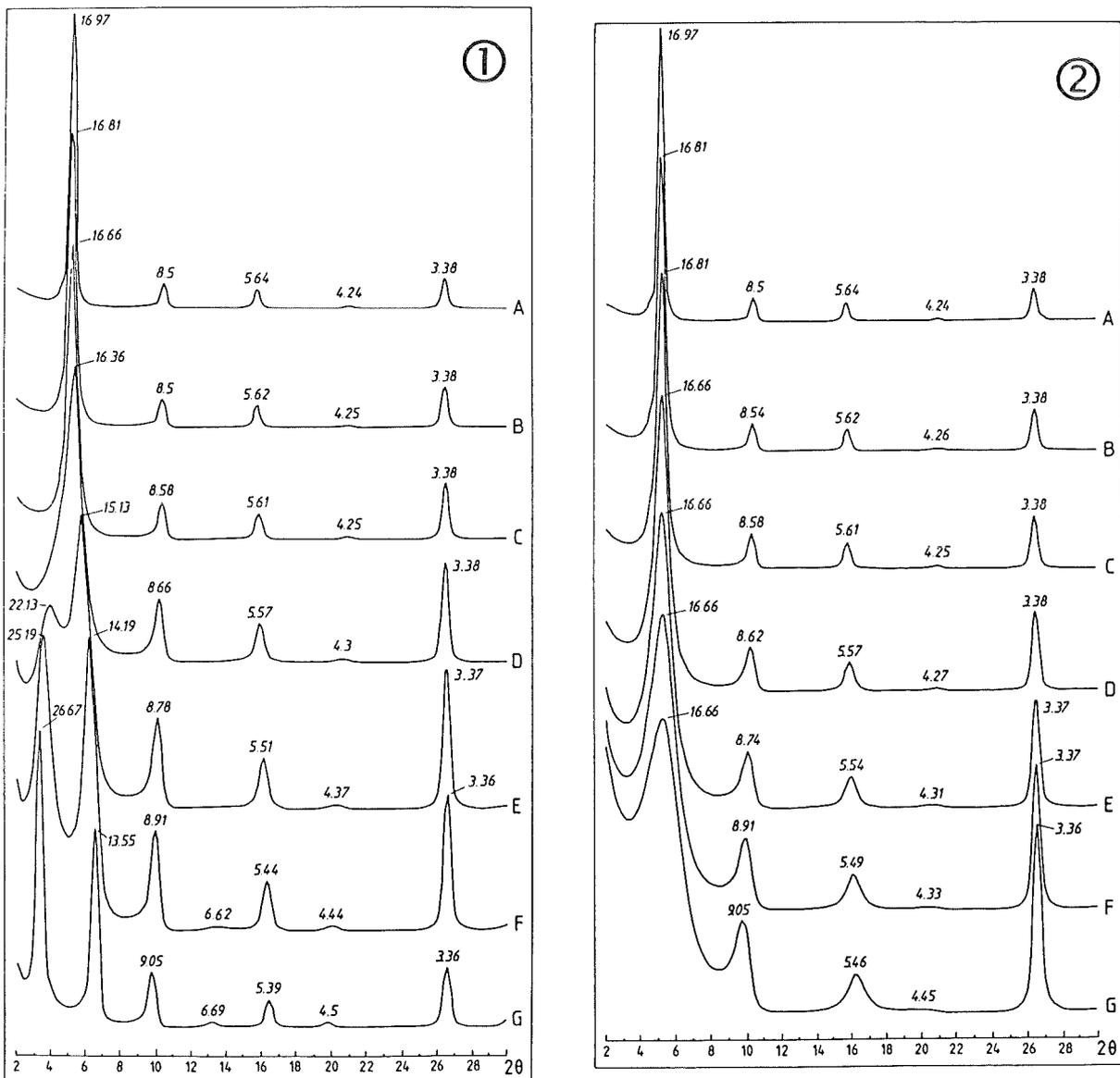


Figure V-14. Diffractogrammes RX simulés des interstratifiés smectite-illite :

1 et 2- Interstratifiés smectite-illite respectivement réguliers et irréguliers, avec :

(A = 100 % sm, B = 95 % sm, C = 90 % sm, D = 80 % sm, E = 70 % sm, F = 60 % sm, et G = 50 % sm).

Les modélisations des diffractogrammes (Fig. V-14) montrent qu'il s'agit d'une argile smectitique dioctaédrique ; le pourcentage maximal de feuillets d'illite que peut contenir la smectite sans que les équidistances ne soient pas significativement modifiées ne dépasse pas 10 %. Quand le pourcentage d'illite dépasse 10 %, on observe une variation drastique des équidistances : l'équidistance basale passe de 16,97 Å (smectite pure) à 16,66 Å pour une argile à 20 % d'illite et l'équidistance correspondant à la réflexion 003 passe de 5,64 à 5,57 Å. Ainsi, puisque les argiles gonflantes déterminées ne contiennent pas plus de 10 % de feuillets d'illite, elles seront appelées par la suite « smectites ».

L'observation au MET de cette même fraction fine a révélé la présence de particules de type illite, et de particules ayant une structure turbostratique rappelant celle des smectites (Pl. IX-h). Il s'agit d'une smectite ferro-alumineuse (dioctaédrique) et dont l'espace interfoliaire est occupé essentiellement par le potassium et le calcium (Tab. V-12). Les analyses de ces smectites ressemblent tout de même à celles des smectites de l'échantillon UA 600. Aucun fragment de verre n'a été observé dans la fraction argileuse.

**Tableau V-12**

*Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 1040 et 1060).*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	0,3	0,4	-	-	0,1	0,1
MgO	5,1	2,2	6,4	3,0	4,7	6,1	4,5	3,5	7,5	4,0	4,7	1,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,2	18,0	10,6	17,8	14,4	18,1	11,7	14,1	9,9	13,5	14,1	3,0
SiO <sub>2</sub>	63,2	63,5	63,7	68,0	63,1	62,9	67,6	64,6	67,3	63,5	64,7	2,1
K <sub>2</sub> O	5,7	6,4	4,7	2,6	7,8	4,2	5,0	5,6	5,1	7,4	5,5	1,5
CaO	2,7	1,8	2,2	0,9	1,0	1,5	2,5	1,9	2,6	3,9	2,1	0,9
TiO <sub>2</sub>	-	1,6	-	-	0,8	0,5	-	-	-	-	0,3	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,1	6,6	12,4	7,7	8,2	6,7	8,5	10,0	7,6	7,7	8,6	1,8

### 3. Echantillon UA 1330.

#### a) Fraction > 2 µm.

L'analyse au MEB montre l'abondance de matériel détritique et dans une moindre proportion de minéraux authigènes. Les phases observées sont :

- des fragments de verre ayant une taille de quelques dizaines de microns, soit d'aspect sain (Pl. X-a), soit altérés (Pl. X-b) et en moindre quantité que dans l'échantillon UA 1060,

- des minéraux détritiques d'origine volcanique, principalement du quartz, plagioclase, biotite et feldspath potassique (Pl. X-c), associés à des phases mineures dont le soufre natif, le pyroxène, la hornblende et le zircon,

- des minéraux authigènes tels que les smectites, la barytine contenant 7 % de SrO (Pl. X-d ; Fig. V-15) et l'alunite. La morphologie, en rhomboèdre des cristaux de barytine, témoigne de leur formation dans des solutions dont les concentrations en baryum sont faibles (SHIKAZONO, 1994).

Les smectites sont souvent sous forme d'agrégats développés sur des particules détritiques (Pl. X-e),

- des fragments de frustules de diatomées non altérées (Pl. X-f).

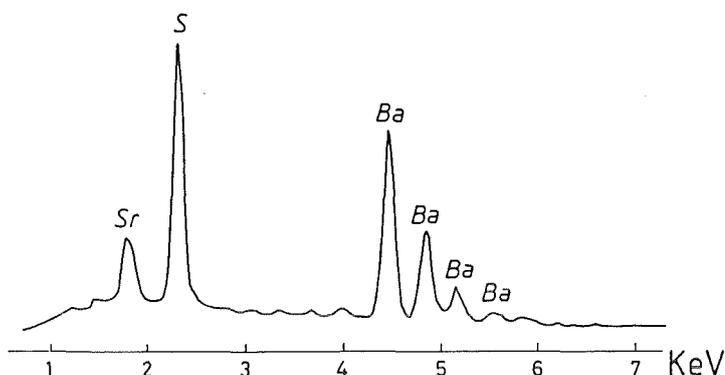


Figure V-15. Spectre EDS de la barytine présente dans l'échantillon UA 1330. La teneur en Sr est d'environ 7 % en poids d'oxydes.

Les compositions chimiques des principaux minéraux et du verre sont données dans le tableau V-13. La composition de l'alunite est similaire à celle donnée par PARKER (1962). Les analyses du verre ne varient pas significativement d'un fragment à l'autre, sauf les analyses 1 et 2 obtenues à partir d'une particule vitreuse altérée (Pl. X-b).

Tableau V-13

Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 1330 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.

%	Plagioclase	Biotite	Hornblende	Pyroxène	Alunite	Verre	Verre 1	Verre 2
Na <sub>2</sub> O	7,7 ± 1,1	1,0 ± 0,8	2,7 ± 0,9	0,7	1,5	2,5 ± 0,6	3,8	3,6
MgO	-	11,7 ± 1,3	13,9 ± 2,0	29,0	-	0,3 ± 0,3	2,0	2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,7 ± 1,0	18,7 ± 1,7	10,7 ± 2,0	0,4	43,0	14,2 ± 0,4	16,8	18,9
SiO <sub>2</sub>	58,5 ± 0,9	36,6 ± 0,5	46,0 ± 2,2	55,6	0,9	76,0 ± 1,6	65,5	64,0
K <sub>2</sub> O	0,7 ± 0,3	8,2 ± 1,0	0,7 ± 0,3	-	6,9	4,7 ± 0,7	2,8	3,2
CaO	6,7 ± 0,6	-	11,0 ± 0,2	1,1	0,1	0,6 ± 0,2	3,1	2,6
TiO <sub>2</sub>	0,1 ± 0,2	4,3 ± 0,8	2,0 ± 0,9	0,4	-	0,4 ± 0,2	0,4	0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7 ± 0,7	19,5 ± 0,8	13,0 ± 3,7	12,8	1,3	1,3 ± 1,0	5,6	5,0
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	46,3	-	-	-

La présence de quartz, de la muscovite, de plagioclase et dans une moindre proportion de la pyrite est confirmée par DRX. Un faible pic à environ 7,1 Å pourrait correspondre à celui de la kaolinite.

L'analyse en microscopie électronique à transmission a mis en évidence des particules de verre montrant des figures de dissolution. Quelques analyses obtenues sur ces fragments sont données dans le tableau V-14. Il s'agit de particules saines du point de vue morphologique et chimique (analyses 1 et 2), de particules ayant perdu du potassium par rapport au verre sain mais

dont le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  reste inchangé (analyses 3, 4 et 5), et des particules vitreuses très altérées dont les teneurs en Na sont élevées et les teneurs en Al et K sont faibles par rapport au verre sain (6, 7, 8 et 9).

**Tableau V-14**

*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 1330 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na <sub>2</sub> O	1,3	1,2	0,5	0,6	0,5	2,2	3,2	3,9	5,5
MgO	1,4	1,4	0,8	-	0,7	1,8	1,0	0,8	2,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,8	16,1	14,2	15,2	15,0	10,9	5,2	5,8	6,0
SiO <sub>2</sub>	76,9	75,7	82,5	82,6	81,5	84,3	89,7	87,7	83,7
K <sub>2</sub> O	3,0	3,4	1,1	1,0	1,0	0,3	0,8	1,7	0,1
CaO	0,4	0,8	0,3	0,6	0,5	0,1	-	0,1	1,2
TiO <sub>2</sub>	0,3	0,3	0,1	-	0,3	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1,2	0,6	-	0,6	0,4	0,1	0,1	1,2

**b) Fraction < 2 µm.**

La fraction argileuse est constituée essentiellement d'une smectite, d'illite et de kaolinite (DRX). Il s'agit des mêmes argiles que celles identifiées dans les échantillons UA 1040 et 1060. Les équidistances  $d(001)$  et  $d(003)$  de l'argile gonflante saturée en CaCl<sub>2</sub> et éthylène-glycol sont respectivement de 17,21 et 5,64 Å, ce qui suggère qu'il s'agit d'une smectite pure. Le traitement au KCl n'a pas produit d'effet majeur sur la smectite ayant gonflé après glycolage à 16,91 Å. Par conséquent, on peut considérer que la smectite est néoformée à partir des ions libérés dans la solution lors de l'altération des phases volcaniques.

Une coupe ultramince réalisée dans la fraction argileuse permet de préciser que l'agrégat de cristaux a une structure turbostratique similaire à celle des smectites (Pl. X-g, h). Quelques microanalyses chimiques d'illite et de smectites sont données dans le tableau V-15. Les smectites sont sensiblement plus magnésiennes que les smectites précédemment analysées.

**Tableau V-15**

*Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules d'illite et de smectite (UA 1330).*

%	Illite					Smectite									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	1,6	2,3	0,8	0,2	2,0	0,7	0,9	1,1	2,5	0,4	0,4	0,7	1,6	1,0	0,7
MgO	3,9	5,6	4,5	4,6	2,1	6,7	6,3	4,4	6,4	11,5	6,0	4,0	3,6	6,1	2,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,8	27,3	22,4	23,6	24,6	13,2	16,5	17,4	15,3	11,4	22,5	23,1	21,9	17,7	4,4
SiO <sub>2</sub>	55,2	50,0	54,1	55,2	51,3	58,6	61,1	60,5	54,1	61,9	60,7	64,7	62,8	60,6	3,2
K <sub>2</sub> O	8,3	7,9	7,6	7,0	10,9	7,7	3,6	4,5	4,4	0,3	3,7	0,3	3,3	3,5	2,4
CaO	1,3	1,3	2,3	1,6	3,1	1,8	1,1	0,6	3,2	1,0	0,3	0,9	0,3	1,2	1,0
TiO <sub>2</sub>	-	1,0	-	-	1,2	-	1,4	1,6	1,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,8	0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8	4,7	8,2	7,8	4,9	11,3	9,0	10,0	12,7	13,2	5,9	5,8	6,0	9,2	3,1

#### 4. Echantillon UA 1800.

##### a) Fraction > 2 µm.

L'examen au MEB de cet échantillon a révélé la présence des phases suivantes :

- des fragments de verre très abondants ayant une taille moyenne de quelques dizaines de microns et qui sont frais ou altérés (Pl. XI-a, b),

- des phases détritiques dont les plus abondantes sont le quartz, le plagioclase, le feldspath potassique et la biotite. Les phases les moins abondantes sont le rutile, la muscovite et la hornblende (Pl. XI-c),

- des particules de cérianite (Fig. V-16) de faible taille (0,5 µm) et dont certaines contiennent du phosphore (5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Le tableau V-16 résume la composition chimique des principales phases détritiques (minéraux + verre). Il s'agit toujours du même type de verre rhyolitique identifié dans les échantillons précédents et formé essentiellement de Si, Al et K et dont les concentrations en Ca, Ti et Fe sont insignifiantes.

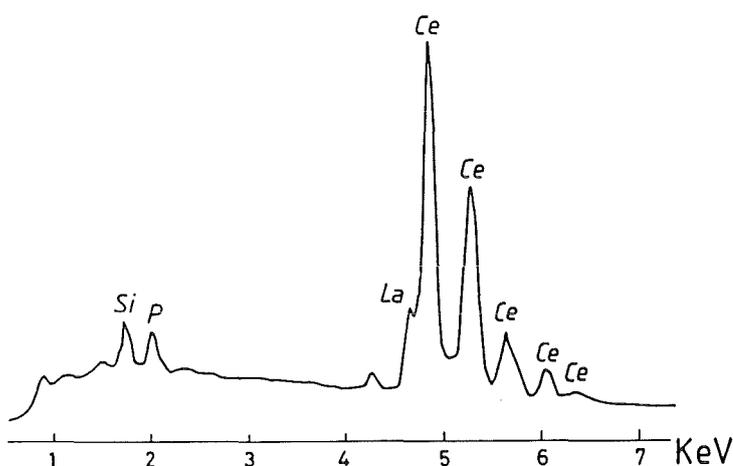


Figure V-16. Spectre EDS d'une particule de type cérianite (> 90 % CeO<sub>2</sub>) présente dans l'échantillon UA 1800. On note la présence de P et des traces de La.

Tableau V-16

Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 1800 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.

%	Plagioclase	Biotite	Hornblende	Feldspath-K	Verre
Na <sub>2</sub> O	7,9 ± 1,7	1,4 ± 0,2	2,2 ± 0,3	5,5	2,7 ± 0,7
MgO	-	13,8 ± 0,6	14,0 ± 1,0	-	0,1 ± 0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,1 ± 2,2	15,6 ± 0,5	10,1 ± 2,4	19,9	13,2 ± 2,2
SiO <sub>2</sub>	57,6 ± 3,2	38,1 ± 0,1	44,4 ± 2,2	65,1	78,1 ± 2,9
K <sub>2</sub> O	0,6 ± 0,3	8,4 ± 0,1	0,8 ± 0,2	9,2	4,6 ± 0,5
CaO	7,1 ± 2,3	0,1 ± 0,1	12,1 ± 0,7	-	0,7 ± 0,2
TiO <sub>2</sub>	0,2 ± 0,3	4,3 ± 1,0	2,9 ± 0,6	-	0,2 ± 0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 ± 0,2	18,3 ± 2,1	13,6 ± 0,9	0,3	0,4 ± 0,4

**Tableau V-17**

*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 1800 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

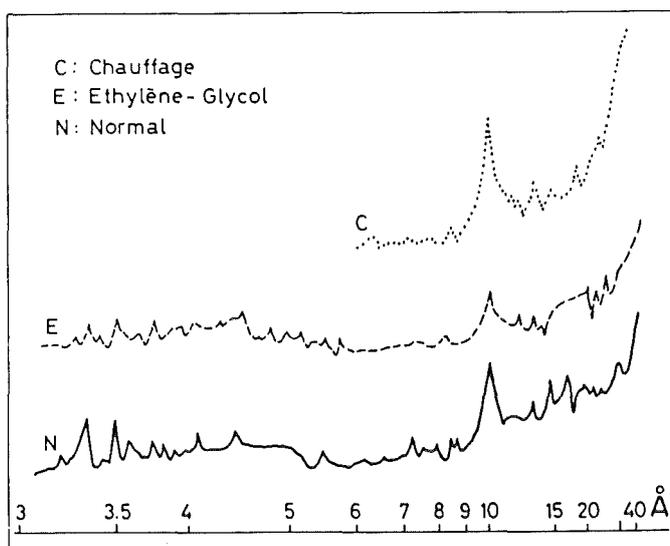
%	1	2	3	4	5	6	7
Na <sub>2</sub> O	0,6	1,3	0,8	2,0	4,4	1,7	1,7
MgO	0,6	1,7	2,5	0,7	0,8	1,3	0,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,4	17,9	14,9	12,6	10,5	7,2	7,0
SiO <sub>2</sub>	81,9	78,0	74,8	84,3	83,0	89,6	90,3
K <sub>2</sub> O	1,5	0,7	1,1	-	1,0	-	0,1
CaO	0,7	0,1	0,6	0,3	0,2	0,1	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,3	5,4	0,2	0,2	0,1	0,1

La présence de quartz, de plagioclase et de la muscovite est confirmée par DRX, ainsi que celle de la kaolinite (7,1 Å).

Les observations des coupes ultraminces montrent que les fragments de verre apparaissent sains (Pl. XI-d), bien que leurs analyses chimiques prouvent qu'ils ont perdu du K, et ont parfois des concentrations faibles en Al ou élevées en Fe ou Na (Tab. V-17, analyses 3, 5-7).

**b) Fraction < 2 µm.**

La fraction argileuse est pauvre en minéraux argileux qui sont essentiellement des minéraux de type illite (Fig. V-17). Le diagramme de diffraction RX ressemble à celui obtenu à partir de la fraction argileuse de l'échantillon UA 600 ; ces deux niveaux sédimentaires sont peu épais.



**Figure V-17.** *Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une lame orientée de la fraction argileuse montrant la présence discrète et quasi-unique de l'illite (UA 1800) .*

**Tableau V-18**

*Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 1800).*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	0,8	1,6	1,6	1,3	1,2	1,5	0,7	0,8	2,0	1,3	0,4
MgO	2,8	3,0	3,6	2,3	3,7	3,1	2,8	3,2	3,3	3,1	0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,8	20,8	21,9	21,3	20,3	18,6	21,0	19,9	20,7	20,4	1,1
SiO <sub>2</sub>	68,4	65,0	62,8	62,8	65,4	66,6	65,5	62,3	65,1	64,9	2,0
K <sub>2</sub> O	3,0	3,6	3,3	5,4	3,4	3,6	3,6	3,5	2,7	3,6	0,8
CaO	0,3	0,4	0,3	0,7	0,2	0,6	0,3	0,4	0,4	0,4	0,2
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,6	0,9	0,6	0,4	0,6	0,5	0,5	0,6	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5	5,1	6,0	5,4	5,2	5,7	5,5	9,4	5,3	5,9	1,3

Les déterminations en microscopie électronique à transmission précisent qu'il s'agit d'argiles ferro-alumino-silicatées dont les teneurs en Mg et en Fe sont plus faibles que celles de l'échantillon UA 1330 (Tab. V-18).

## 5. Echantillon UA 2460.

### a) Fraction > 2 $\mu\text{m}$ .

Les phases observées au MEB dans cette fraction sont :

- du verre, peu abondant, dont la taille moyenne des fragments est d'environ 10  $\mu\text{m}$  (Pl. XI-e) ; certains grains apparaissent très altérés (Pl. XI-f),
- des minéraux détritiques d'origine volcanique comme le plagioclase (Pl. XI-g), la biotite, la hornblende, le pyroxène, le quartz et le feldspath potassique,
- la pyrite et la barytine riche en strontium,
- des fragments de frustules de diatomées.

Le tableau V-19 présente les analyses chimiques des principaux minéraux et du verre. Certaines particules vitreuses sont altérées et cette altération se manifeste par un enrichissement prononcé en fer, un faible enrichissement en magnésium et un appauvrissement en silice. L'enrichissement en fer peut être dû à la formation d'hydroxydes de fer qui sont peu mobiles dans les solutions aqueuses, tandis que celui en Mg pourrait être attribué à la formation de quelques feuillets argileux.

Le diagramme de diffraction des RX de la fraction > 2  $\mu\text{m}$  est quasiment superposable à celui de l'échantillon UA 1800. Les minéraux identifiés sont le quartz, la muscovite, le plagioclase et dans une moindre proportion la kaolinite et une smectite. Cette similitude minéralogique des niveaux lacustres UA 1800 et 2460 atteste que les paléolacs dans lesquels ils se sont déposés ont été alimentés par le même fleuve drainant le même matériel.

Les analyses des coupes ultraminces montrent que les particules de verre sont peu abondantes mais souvent fraîches (Tab. V-20 ; Pl. XI-h). Certaines d'entre elles ont une composition proche de celle du verre sain tandis que d'autres ont une composition très différente

comme par exemple l'analyse 9. Toutefois, l'ensemble des particules est légèrement plus riche en Mg que le verre sain.

**Tableau V-19**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 2460 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

Minéraux						
%	Plagioclase	Biotite	Hornblende	Pyroxène	Feldspath-K	Barytine
Na <sub>2</sub> O	7,2 ± 2,3	-	2,2	0,8	4,8	0,9
MgO	-	12,1	14,6	21,0	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,2 ± 2,1	14,3	8,3	1,8	20,6	-
SiO <sub>2</sub>	56,5 ± 3,0	39,6	48,2	56,9	64,4	-
K <sub>2</sub> O	0,5 ± 0,3	8,0	0,8	0,1	9,5	0,1
CaO	8,1 ± 3,3	-	11,1	0,5	-	0,3
TiO <sub>2</sub>	-	3,4	1,2	0,3	0,7	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 ± 0,2	22,6	13,6	18,6	-	-
BaO	-	-	-	-	-	49,3
SrO	-	-	-	-	-	9,6
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	39,8

**Verres**

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na <sub>2</sub> O	0,5	0,5	1,9	-	5,5	1,6	1,9	-	1,2	1,7	2,8
MgO	0,7	1,3	-	1,8	-	2,5	-	1,8	1,3	0,3	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2	14,6	13,5	11,6	13,8	25,6	13,5	11,6	13,9	13,4	14,0
SiO <sub>2</sub>	75,2	70,6	77,6	67,8	76,1	61,5	77,6	67,8	80,2	78,4	77,7
K <sub>2</sub> O	6,6	4,2	4,9	8,7	3,3	2,2	4,9	8,7	1,4	4,6	4,3
CaO	2,0	0,7	0,6	1,2	0,7	0,3	0,6	1,2	-	0,7	0,6
TiO <sub>2</sub>	0,9	0,4	0,4	0,6	-	1,0	0,4	0,6	0,1	0,2	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9	7,9	1,2	8,4	0,6	5,3	1,2	8,4	1,9	0,8	0,4

**Tableau V-20**

*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 2460 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

%	1	2	3	4	5	6	7	8
Na <sub>2</sub> O	2,1	3,1	1,6	1,8	1,8	1,5	1,2	1,4
MgO	2,1	2,0	2,3	2,5	2,1	1,8	1,8	2,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,9	15,2	14,6	15,2	15,1	15,8	18,4	4,6
SiO <sub>2</sub>	74,9	74,7	76,4	77,5	76,3	77,0	74,4	91,0
K <sub>2</sub> O	3,0	4,2	2,5	1,1	1,6	1,0	1,0	0,1
CaO	0,9	-	1,1	0,5	1,0	0,6	1,0	0,2
TiO <sub>2</sub>	0,4	-	0,5	0,2	0,8	0,9	1,0	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	0,8	0,9	1,2	1,3	1,4	1,2	0,4

**Tableau V-21**

*Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 2460).*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	1,6	1,0	0,6	0,6	1,3	1,8	1,7	1,0	0,9	1,0	1,2	0,4
MgO	3,9	4,0	9,0	6,0	5,1	4,9	5,0	8,8	5,7	10,0	6,2	2,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,0	17,6	15,3	15,5	15,9	18,4	19,0	15,2	18,8	16,1	17,0	1,5
SiO <sub>2</sub>	67,7	67,2	60,8	64,9	68,7	63,6	61,0	61,2	64,4	60,2	64,0	3,1
K <sub>2</sub> O	2,8	4,5	2,6	2,5	1,9	3,3	3,1	2,6	2,8	2,7	2,9	0,7
CaO	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,6	0,5	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1
TiO <sub>2</sub>	0,4	0,5	1,0	0,6	0,4	0,3	0,5	0,7	0,4	0,3	0,5	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2	5,0	10,5	9,7	6,6	7,1	9,1	10,3	6,7	9,4	8,0	2,1

**b) Fraction < 2  $\mu$ m.**

Contrairement à l'échantillon UA 1800, l'échantillon UA 2460 est riche en argiles. La fraction argileuse est composée de smectite, d'illite et, dans une moindre proportion, de kaolinite.

Les teneurs en magnésium des particules de smectite sont élevées par rapport à celles des argiles analysées dans l'échantillon précédent (Tab. V-21).

**6. Echantillon UA 2600.**

**a) Fraction > 2  $\mu$ m.**

L'analyse au MEB de cet échantillon a montré la présence de matériel détritique dont la taille atteint plusieurs dizaines de microns (souvent 40  $\mu$ m). Les phases observées sont :

- des fragments de verre très abondants et d'aspect sain (Pl. XII-a),
- des minéraux détritiques dont les plus abondants sont les minéraux volcaniques comme le feldspath potassique (Pl. XII-b), le quartz, le plagioclase, la biotite et la hornblende ; la muscovite, zircon, rutile et la titano-magnétite ont été également observés,
- des particules de pyrite de faible taille (< 1  $\mu$ m) et des cristaux automorphes d'alunite,
- des fragments de frustules de diatomées non altérées.

Les microanalyses chimiques de la majorité des phases décrites ci-dessus sont données dans le tableau V-22. On constate que de l'alunite contient du fer, ce qui n'était pas le cas de l'alunite observée dans l'échantillon UA 1330. Les analyses des verres ne varient pas significativement d'un fragment à l'autre.

L'analyse par diffraction des RX de la fraction > 2  $\mu$ m montre qu'elle est constituée essentiellement de quartz, muscovite et plagioclase. Des faibles pics caractéristiques de la kaolinite et d'une smectite ont été également observés sur les diffractogrammes RX.

L'analyse des coupes ultraminesces sous le microscope électronique à transmission a révélé l'aspect sain du verre (Pl. XII-c). En revanche, les frustules de diatomées apparaissent altérées (Pl. XII-d). Quelques microanalyses chimiques obtenues sur des fragments de verre permettent de distinguer deux groupes de particules (Tab. V-23) : un premier groupe dont la composition est

proche de celle du verre sain (analyses 1-3) et un second dont la composition diffère de celle du verre initial par les très faibles concentrations en K et des teneurs plus élevées en SiO<sub>2</sub> (analyses 9-10).

**Tableau V-22**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 2600 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

%	Plagioclase	Biotite	Hornblende	Feldspath-K	Alunite	Verre
Na <sub>2</sub> O	8,7 ± 2,6	1,0 ± 0,3	2,6 ± 0,7	0,6	0,6	2,8 ± 0,6
MgO	-	13,7 ± 0,3	15,3 ± 0,5	-	0,4	0,1 ± 0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,7 ± 2,2	15,4 ± 1,2	8,6 ± 0,8	19,8	36,7	14,1 ± 0,7
SiO <sub>2</sub>	57,9 ± 3,0	39,8 ± 2,1	47,1 ± 1,9	64,4	3,1	77,5 ± 1,1
K <sub>2</sub> O	0,5 ± 0,3	6,8 ± 2,9	0,7 ± 0,3	15,2	7,5	4,1 ± 0,4
CaO	6,6 ± 2,9	0,2 ± 0,2	11,0 ± 0,3	-	0,3	0,7 ± 0,2
TiO <sub>2</sub>	-	3,8 ± 0,3	1,6 ± 0,5	-	0,3	0,2 ± 0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7 ± 0,5	19,3 ± 1,0	13,1 ± 1,0	-	9,5	0,6 ± 0,2
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	41,6	-

**Tableau V-23**

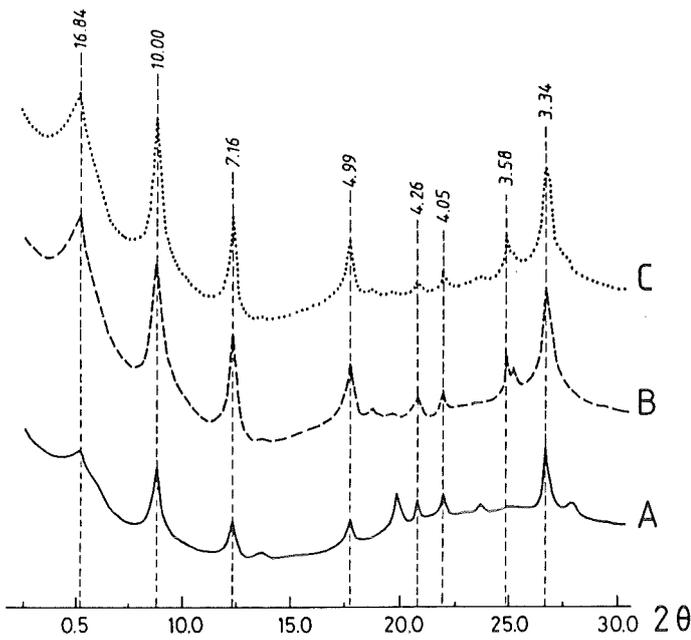
*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 2600 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na <sub>2</sub> O	1,5	0,7	0,4	4,6	0,9	0,6	1,4	0,4	3,0	1,7
MgO	0,3	1,1	1,5	1,0	1,8	1,0	1,2	0,9	2,2	1,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,1	16,1	12,6	18,4	18,4	15,7	15,0	15,7	10,6	9,2
SiO <sub>2</sub>	79,7	75,3	76,4	72,3	72,5	76,9	80,6	79,4	82,3	87,1
K <sub>2</sub> O	2,9	3,1	3,4	3,1	2,8	0,9	-	0,7	0,9	-
CaO	0,4	0,8	1,9	0,3	0,8	1,6	0,5	0,9	0,4	0,2
TiO <sub>2</sub>	-	0,7	1,0	-	0,6	0,6	-	0,3	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	2,2	2,9	0,2	2,2	2,7	1,2	1,7	0,6	0,4

**b) Fraction < 2 µm.**

Les argiles identifiées par DRX sont une smectite ayant une équidistance basale de 16,84 Å, l'illite et la kaolinite (Fig. V-18). Il s'agit des mêmes phases cristallines déjà identifiées dans l'échantillon UA 2460. L'équidistance basale de l'argile gonflante égale à 17,09 Å après saturation au CaCl<sub>2</sub> et glycolage suggère qu'il s'agit d'une smectite pure. La faible diminution de l'équidistance basale ( $d = 16,84$  Å) après traitement au KCl et glycolage suggère la présence d'une faible proportion de smectite de hautes charges.

La composition chimique des smectites est sensiblement similaire à celle de l'échantillon précédent. En effet, il s'agit d'argiles contenant du magnésium et dont le potassium est le principal cation interfoliaire (Tab. V-24).



**Figure V-18.** Diagrammes de diffraction des rayons X (fraction < 2  $\mu\text{m}$ , UA 2600).  
 A- Sans traitement,  
 B- Argiles traitées 'Citrate +  $\text{CaCl}_2$ ',  
 C- Argiles traitées 'Citrate +  $\text{KCl}$  + chauffage à 110°C'.

**Tableau V-24**

Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectite (UA 2600).

%	1	2	3	4	5	6	7	8	$\bar{m}$	$\pm$
$\text{Na}_2\text{O}$	1,5	1,2	0,9	0,8	1,6	2,5	1,2	1,9	1,5	0,6
$\text{MgO}$	5,6	5,9	4,2	4,1	3,7	5,2	4,8	5,8	4,9	0,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20,6	18,4	20,6	22,0	20,8	18,2	17,9	18,5	19,6	1,5
$\text{SiO}_2$	61,1	64,0	62,5	60,1	61,5	64,5	65,5	61,1	62,5	1,9
$\text{K}_2\text{O}$	3,1	3,0	3,8	4,5	4,4	2,6	2,6	2,6	3,3	0,8
$\text{CaO}$	-	0,4	0,5	0,3	-	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2
$\text{TiO}_2$	0,6	-	0,4	0,4	0,5	0,5	0,3	0,5	0,4	0,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7,6	7,1	7,1	7,7	7,6	6,2	7,3	9,2	7,5	0,8

## 7. Echantillon UA 2940.

### a) Fraction > 2 $\mu\text{m}$ .

La fraction > 2  $\mu\text{m}$  est constituée essentiellement de phases détritiques comme le verre et les minéraux volcaniques. Les différentes phases observées sont :

- le verre très abondant et dont la taille est souvent comprise entre 30 et 50  $\mu\text{m}$  (Pl. XII-e),
- des phases détritiques peu fréquentes tels que le plagioclase, la hornblende, le rutile et la muscovite,
- des cristaux de pyrite isolés et l'alunite (Pl. XII-f, g),
- des fragments de frustules de diatomées.

Le tableau V-25 présente les microanalyses chimiques de quelques phases minérales et de verre. La composition chimique de l'alunite est similaire à celle du même minéral analysé dans l'échantillon UA 2600. Les fragments de verre quand à eux ont une composition chimique relativement homogène. La composition des autres phases est compatible avec celle des mêmes minéraux dans la roche mère saine.

La diffraction des rayons X confirme l'abondance de pyrite, de quartz, de muscovite et de plagioclase. La présence de la pyrite indique que le fer peut être solubilisé significativement dans les saumures.

Les coupes ultraminesces (Pl. XII-h) permettent d'établir que la majorité des particules vitreuses n'ont aucune figure de dissolution. Cependant les microanalyses chimiques (Tab. V-26) montrent que leurs teneurs en K sont parfois insignifiantes par rapport à celle du verre sain. En revanche, les concentrations en Si et Al demeurent très proches de celle du verre frais.

**Tableau V-25**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 2940 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

%	Plagioclase	Biotite	Hornblende	Feldspath-K	Pyrite	Alunite	Verre
Na <sub>2</sub> O	7,6 ± 4,1	1,0 ± 0,8	2,7 ± 1,0	0,6	1,1	0,9	3,0 ± 0,4
MgO	0,4 ± 0,6	11,7 ± 0,9	14,3 ± 1,2	-	0,3	-	0,2 ± 0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,5 ± 3,8	16,8 ± 1,1	11,1 ± 3,1	19,8	0,3	34,1	13,6 ± 1,1
SiO <sub>2</sub>	58,9 ± 5,4	38,0 ± 1,2	44,5 ± 2,5	64,4	0,6	1,3	76,3 ± 1,4
K <sub>2</sub> O	1,8 ± 3,4	8,5 ± 0,2	0,7 ± 0,2	15,2	-	10,4	4,7 ± 0,6
CaO	5,9 ± 4,9	0,2 ± 0,2	10,8 ± 0,1	-	-	-	0,8 ± 0,2
TiO <sub>2</sub>	0,1 ± 0,2	4,6 ± 0,7	2,3 ± 1,0	-	-	-	0,2 ± 0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8 ± 0,6	19,1 ± 0,4	13,6 ± 3,1	-	28,6	6,8	1,3 ± 0,7
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	69,1	46,5	-

**Tableau V-26**

*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 2940 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na <sub>2</sub> O	0,6	1,6	0,8	2,6	0,4	0,9	3,7	1,1	2,7	0,9	-
MgO	0,9	-	1,5	-	0,8	0,9	-	-	-	1,4	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,0	13,1	13,1	15,5	13,7	12,3	13,3	12,3	12,0	12,0	13,7
SiO <sub>2</sub>	81,7	81,0	79,3	80,2	83,1	82,8	82,1	86,2	84,6	84,8	84,9
K <sub>2</sub> O	2,5	3,8	3,7	1,0	1,3	1,8	0,3	-	0,4	0,2	0,7
CaO	0,4	0,4	0,7	0,5	0,4	0,4	0,4	0,1	0,2	0,1	0,3
TiO <sub>2</sub>	0,2	-	0,2	-	0,1	0,1	-	-	-	0,1	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	0,1	0,8	0,2	0,2	0,8	0,2	0,3	0,2	0,7	-

**b) Fraction < 2 µm.**

La fraction argileuse est similaire à celle de l'échantillon UA 2600, et est composée d'une smectite, d'illite et de kaolinite. Le traitement de l'échantillon par chauffage confirme la présence d'une faible quantité de chlorite.

La morphologie d'une particule de type smectite ainsi que le diagramme de microdiffraction électronique correspondant sont représentés par les micrographies a et b de la planche XIII. Ce type d'argile se distingue bien des illites et des kaolinites par son contour flou et son diagramme de microdiffraction turbostratique. Il s'agit du même type d'argiles analysé dans les échantillons précédents (Tab. V-27).

**Tableau V-27**

*Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 2940).*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	0,3	-	-	-	-	-	0,4	-	0,1	0,2
MgO	4,5	6,4	6,1	3,0	3,0	4,0	3,5	3,8	4,3	1,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,7	10,6	18,1	17,8	17,8	21,5	14,1	17,2	16,1	3,7
SiO <sub>2</sub>	67,6	63,7	62,9	68,0	68,0	64,6	64,6	63,3	65,3	2,2
K <sub>2</sub> O	5,0	4,7	4,2	2,6	2,6	3,5	5,6	5,8	4,3	1,3
CaO	2,5	2,2	1,5	0,9	0,9	-	1,9	1,9	1,5	0,8
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,5	-	-	-	-	0,9	0,2	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	12,4	6,7	7,7	7,7	6,4	10,0	7,0	8,3	2,0

**8. Echantillon UA 3280.**

**a) Fraction > 2 µm.**

La composition de la fraction > 2 µm est sensiblement similaire à celle des échantillons précédents. En effet, il s'agit :

- de verre d'aspect sain en fragments dont la taille dépasse rarement 20 µm (Pl. XIII-c),
- de minéraux détritiques, quartz, plagioclase, biotite, hornblende et titano-magnétite,
- d'alunite, de barytine et de pyrite authigènes,
- de frustules de diatomées montrant un état de fraîcheur remarquable comme l'atteste la micrographie (d) de la planche XIII.

L'ensemble des microanalyses chimiques de la majorité des phases observées (Tab. V-28) montre que le verre est de même nature rhyolitique.

La présence de muscovite, de quartz, de plagioclase et de pyrite a été confirmée par la DRX. Des faibles pics à 7,14 et 14,20 Å correspondant respectivement à la kaolinite et une smectite sont également présents sur le spectre.

L'analyse des coupes ultraminces réalisées dans la fraction > 2 µm confirme la présence de grains de verre sains ou altérés (Pl. XIII-e, f ; Tab. V-29). Le verre altéré riche en silice est très

appauvri en potassium par rapport au verre frais. L'analyse 10 a été réalisée dans la couche d'altération observée dans la planche XIII f. Elle est significativement différente des autres analyses notamment par les concentrations élevées en Fe et Mg, probablement liées à un début de cristallisation de feuillets argileux.

**Tableau V-28**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 3280 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

%	Plagioclase	Biotite	Hornblende	Feldspath-K	Pyrite	Verre
Na <sub>2</sub> O	7,0 ± 0,9	0,6	2,1	4,6	-	2,2 ± 1,0
MgO	-	12,7	12,0	-	-	0,3 ± 0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,1 ± 0,5	16,3	10,7	20,1	0,9	14,1 ± 1,0
SiO <sub>2</sub>	55,2 ± 1,2	38,9	48,4	65,4	1,9	76,1 ± 2,4
K <sub>2</sub> O	0,5 ± 0,2	8,3	0,6	9,2	-	4,9 ± 0,9
CaO	8,4 ± 0,6	0,4	9,4	0,4	-	0,7 ± 0,2
TiO <sub>2</sub>	0,2 ± 0,2	3,9	0,9	0,3	-	0,3 ± 0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7 ± 0,5	18,8	15,9	-	28,8	1,4 ± 1,5
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	68,4	-

**Tableau V-29**

*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 3280 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na <sub>2</sub> O	0,8	-	0,4	2,0	2,6	2,3	0,9	0,3	2,2	2,9
MgO	1,0	1,0	0,7	1,4	1,8	1,6	0,9	0,6	1,6	3,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,0	12,3	14,2	14,8	11,4	10,5	11,1	9,4	8,6	9,8
SiO <sub>2</sub>	79,2	80,8	79,9	81,4	83,2	84,4	86,2	87,0	86,6	76,4
K <sub>2</sub> O	3,6	3,2	2,3	0,2	0,1	0,2	0,6	1,0	0,6	2,3
CaO	0,5	0,8	0,6	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	1,2
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,4	0,4	-	-	-	-	0,5	-	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	1,4	1,5	0,1	0,8	0,7	0,1	1,1	0,2	4,1

**b) Fraction < 2 µm.**

La fraction argileuse est moins riche en minéraux argileux que celle des échantillons UA 2490, 2600 et 2940 qui appartiennent au même niveau lacustre. Les minéraux identifiés sont par ordre d'abondance l'illite, la smectite et la kaolinite, et une faible proportion de chlorite.

Toutefois les microanalyses chimiques des particules de smectites sont similaires à celles des smectites analysées dans les échantillons du même niveau lacustre (Tab. V-30). Le potassium et le sodium sont les principaux cations interfoliaires.

**Tableau V-30**

*Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 3280).*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	2,7	1,0	3,1	2,4	2,1	1,9	2,7	1,0	0,9	1,0	1,9	0,8
MgO	7,0	6,5	2,6	7,5	4,7	3,7	4,0	3,1	5,0	6,0	5,0	1,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,3	13,4	15,0	13,4	16,0	19,5	18,5	18,3	18,1	18,8	16,7	2,2
SiO <sub>2</sub>	60,1	62,1	59,5	56,8	61,8	62,8	63,7	68,0	65,6	61,8	62,2	3,1
K <sub>2</sub> O	4,3	3,5	6,5	5,2	3,9	4,0	3,5	3,2	3,6	3,2	4,1	1,0
CaO	1,0	1,6	1,4	1,8	1,1	0,9	0,5	0,5	0,4	0,7	1,0	0,5
TiO <sub>2</sub>	1,0	2,8	1,0	1,0	1,6	0,6	-	0,3	0,8	0,9	1,0	0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	9,1	10,9	11,8	8,9	6,5	7,1	5,7	5,7	7,6	8,1	2,1

## 9. Echantillon UA 4670.

### a) Fraction > 2 $\mu\text{m}$ .

L'analyse au MEB de cette fraction a montré que les phases détritiques apparaissent relativement altérées par rapport à celles des échantillons précédents. Les différentes phases sont :

- des fragments de verre sain et altéré dont la taille est comprise entre 15 et 50  $\mu\text{m}$  (Pl. XIII-g, h),
- des minéraux détritiques dont les plus abondants sont le quartz, biotite, pyroxène, feldspath potassique et plagioclase,
- de l'alunite et célestine : SrSO<sub>4</sub> (Pl. XIV-a), ainsi que des fleurs de silice (Pl. XIV-b) authigènes,
- de rares fragments de frustules de diatomées.

Bien que les minéraux apparaissent altérés morphologiquement, les microanalyses chimiques prouvent le contraire, c'est à dire que la composition des principaux minéraux est similaire à celle d'origine (Tab. V-31). La composition du verre est très constante d'une particule à l'autre.

La diffraction des RX confirme la présence de la muscovite, de quartz, de plagioclase et dans une moindre proportion de la kaolinite ( $d$  basale = 7,16 Å) et d'une smectite ( $d$  basale = 14,20 Å).

L'étude des coupes ultraminces réalisées dans la fraction > 2  $\mu\text{m}$  a montré que certains fragments de verre sont sains (Pl. XIV-c), tandis que d'autres ont des figures de dissolution (Pl. XIV-d). Les microanalyses chimiques révèlent que certaines particules vitreuses contiennent du potassium alors que la majorité d'entre elles en sont dépourvues ou sont enrichies en SiO<sub>2</sub> et sont donc altérées (Tab. V-32).

**Tableau V-31**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 4670 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

%	Plagioclase	Biotite	Pyroxène	Feldspath-K	Célestine	Hornblende	Zircon	Verre
Na <sub>2</sub> O	8,4 ± 1,8	1,0 ± 0,9	0,8 ± 0,8	3,8 ± 1,3	-	3,9	-	2,3 ± 0,7
MgO	-	11,6 ± 1,6	18,9 ± 6,2	0,2 ± 0,3	-	14,5	-	0,2 ± 0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,3 ± 2,0	18,4 ± 1,4	2,5 ± 0,9	19,3 ± 0,1	-	12,9	2,2	13,8 ± 1,1
SiO <sub>2</sub>	58,7 ± 3,6	37,1 ± 1,9	52,1 ± 1,2	65,5 ± 0,9	-	43,8	34,1	77,2 ± 2,0
K <sub>2</sub> O	0,8 ± 0,2	8,0 ± 0,3	-	10,2 ± 1,2	-	0,6	-	4,7 ± 0,9
CaO	6,0 ± 2,5	-	14,6 ± 11,8	0,2 ± 0,3	-	10,6	-	0,8 ± 0,3
TiO <sub>2</sub>	0,2 ± 0,2	4,4 ± 0,9	0,7 ± 0,3	0,1 ± 0,2	-	2,8	-	0,4 ± 0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6 ± 0,4	19,4 ± 1,9	10,4 ± 4,9	0,6 ± 0,1	-	10,9	-	0,8 ± 0,5
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	53,5 ± 1,9	-	-	-
BaO	-	-	-	-	3,5 ± 1,6	-	-	-
SrO	-	-	-	-	43,0 ± 0,9	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	63,7	-

**Tableau V-32**

*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 4670 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Na <sub>2</sub> O	0,4	0,8	3,5	1,6	1,6	-	1,1	0,8	1,6	3,2	4,6	-
MgO	0,9	1,1	1,6	-	-	-	0,5	0,6	-	0,9	4,1	2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,6	13,6	14,5	18,0	15,6	13,0	11,5	14,3	11,1	10,1	10,2	8,1
SiO <sub>2</sub>	79,8	80,1	76,5	79,5	82,3	85,9	86,2	82,1	86,7	84,7	77,7	88,4
K <sub>2</sub> O	3,8	3,3	3,1	0,4	0,1	0,4	0,3	0,8	0,4	0,5	0,6	0,8
CaO	0,7	0,7	0,6	0,3	0,3	0,4	0,1	0,4	-	0,5	0,7	0,5
TiO <sub>2</sub>	0,3	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,4	0,4	0,2	0,2	0,4	0,2	0,7	0,2	0,1	2,2	0,3

**b) Fraction < 2 µm.**

Le diagramme de diffraction RX de la fraction fine ressemble à celui de l'échantillon UA 3280 (Fig. V-19) ; le minéral dominant est l'illite, suivi de la smectite et dans une moindre proportion de la kaolinite. La similitude des échantillons UA 3280 et 4670 pourrait être liée à la proximité des croûtes de sels sous-jacentes.

L'analyse de la fraction argileuse en microscopie électronique à transmission a établi l'abondance de gypse (Pl. XIV-e, f). Les microanalyses chimiques de quelques smectites sont semblables à celles des échantillons précédents (Tab. V-33).

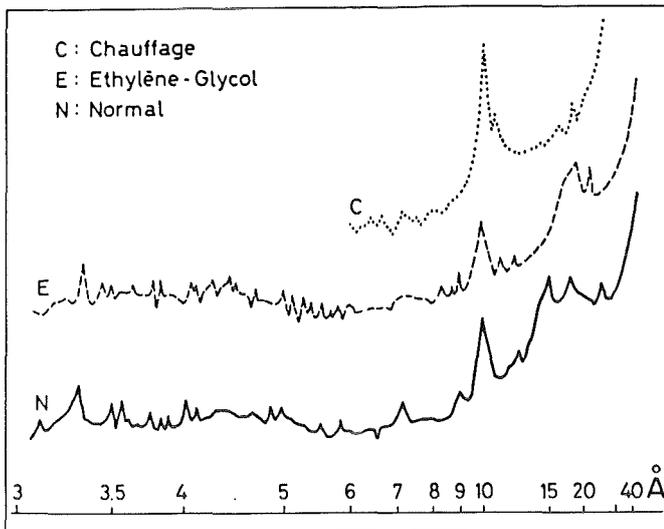


Figure V-19. Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une lame orientée de la fraction argileuse montrant la présence d'illite et dans une moindre proportion de smectite et de kaolinite (UA 4670).

Tableau V-33

Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 4670).

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	1,0	1,2	0,6	0,5	1,5	1,5	1,2	0,6	2,2	1,4	1,2	0,5
MgO	7,5	3,2	6,2	4,8	5,0	4,2	11,0	4,4	6,2	3,8	5,6	2,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,2	18,7	15,5	20,6	20,2	17,6	11,2	20,4	14,1	20,1	17,9	3,2
SiO <sub>2</sub>	60,1	63,2	67,5	62,8	62,2	66,8	66,4	65,1	67,1	64,0	64,5	2,5
K <sub>2</sub> O	3,5	3,9	1,2	3,2	3,3	3,1	2,5	2,8	2,9	3,7	3,0	0,8
CaO	0,5	0,4	-	0,3	1,0	0,3	0,6	0,3	1,0	0,4	0,5	0,3
TiO <sub>2</sub>	0,3	0,3	1,2	0,3	-	0,4	0,9	0,9	0,9	0,8	0,6	0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	9,2	7,7	7,4	6,8	6,1	6,3	5,6	5,7	5,8	6,8	1,1

## 10. Echantillon UA 5600.

### a) Fraction > 2 μm.

Les différentes phases observées au MEB sont :

- des fragments de verre dont certains atteignent plusieurs dizaines de microns (Pl. XIV-g),
- des minéraux détritiques tels que le plagioclase, le quartz, la muscovite et l'apatite,
- des minéraux authigènes comme la pyrite, l'alunite (Pl. XIV-h), la cérianite, et la dolomite qui a été observée pour la première fois,
- des frustules de diatomées.

Les microanalyses, particulièrement celles de la biotite, montrent que ce minéral est quasiment non altéré malgré sa présence probable au contact d'une saumure chlorurée-sodique pendant plusieurs dizaines de milliers d'années (Tab. V-34). La composition chimique du verre varie peu ou pas d'un fragment à l'autre.

**Tableau V-34**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 5600 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

%	Plagioclase	Biotite	Pyroxène	Feldspath-K	Pyrite	Alunite	Cérianite	Verre
Na <sub>2</sub> O	8,5 ± 4,0	1,5 ± 0,5	1,2	2,6	0,2	1,7	-	2,8 ± 0,6
MgO	-	13,1 ± 5,0	18,1	-	0,8	-	2,9	0,9 ± 0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,7 ± 3,6	16,7 ± 2,7	2,1	18,5	-	43,3	-	13,2 ± 1,1
SiO <sub>2</sub>	57,5 ± 5,1	37,8 ± 1,3	52,2	64,8	1,1	0,3	3,9	76,7 ± 1,4
K <sub>2</sub> O	0,5 ± 0,4	7,8 ± 0,7	-	1,0	-	7,4	-	4,1 ± 0,9
CaO	6,9 ± 4,6	0,3 ± 0,5	21,7	13,0	0,2	-	1,9	0,9 ± 0,3
TiO <sub>2</sub>	0,4 ± 0,5	4,4 ± 1,3	0,4	-	-	0,4	-	0,4 ± 0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4 ± 0,4	18,5 ± 4,3	4,3	-	29,3	0,4	-	1,0 ± 0,6
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	68,4	46,5	-	-
CeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	91,3	-

La diffraction des RX confirme la présence de muscovite, de quartz, de plagioclase et de dolomite. De faibles pics attribués à la kaolinite, à la smectite et à l'hypersthène sont également présents sur le diagramme.

L'analyse des coupes ultraminces précise que certains fragments vitreux ont parfois les bordures altérées et probablement transformées en smectites (Pl. XV-a). La majorité des microanalyses chimiques précise cependant l'état de fraîcheur du verre (Tab. V-35), exprimé par des teneurs en K très proches de celle du verre initial. Ces résultats permettent de déduire qu'au moins une fraction du verre initial demeure inaltérée, malgré son séjour de plusieurs dizaines de milliers d'années au contact des saumures de Uyuni.

**Tableau V-35**

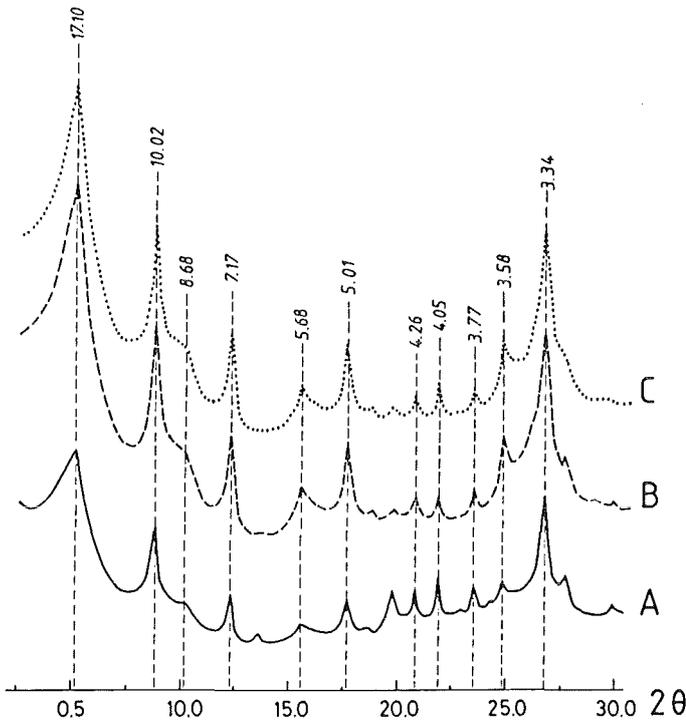
*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 5600 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

%	1	2	3	4	5	6	7	8
Na <sub>2</sub> O	2,4	1,6	1,9	2,1	1,7	1,0	1,0	-
MgO	2,0	1,9	2,2	1,6	0,9	1,5	1,9	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	11,1	15,3	13,4	13,6	13,4	14,5	18,9
SiO <sub>2</sub>	76,0	79,6	76,2	78,9	80,0	79,1	78,5	75,5
K <sub>2</sub> O	3,0	3,0	2,2	2,2	3,1	3,4	1,9	4,7
CaO	0,2	1,0	0,9	1,2	0,4	0,9	0,3	0,1
TiO <sub>2</sub>	0,3	0,7	0,6	-	0,1	0,2	0,2	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	1,2	0,7	0,6	0,2	0,6	1,6	0,3

**b) Fraction < 2 µm.**

La fraction argileuse est riche en minéraux dont les plus importants sont la smectite, l'illite, la kaolinite et peu de chlorite (Fig. V-20). Les équidistances de la smectite (17,07 ; 8,53 et 5,64 Å) sont similaires à celles d'une smectite simulée par le modèle NEWMOD et qui sont de 16,97 ;

8,5 et 5,64 Å (Fig. V-14). Le traitement au KCl n'a aucun effet sur la smectite puisque son équidistance basale a atteint 17,09 Å après glycolage. L'ensemble de ces résultats permet de confirmer que la smectite présente dans l'échantillon UA 5600 est pure et s'est probablement néoformée à partir des ions de la solution.



**Figure V-20.** Diagrammes de diffraction des rayons X (fraction < 2 µm, UA 5600).  
 A- Sans traitement,  
 B- Argiles traitées 'Citrate + CaCl<sub>2</sub>',  
 C- Argiles traitées 'Citrate + KCl + chauffage à 110°C'.

L'étude au STEM confirme la présence de quelques fragments de frustules de diatomées très corrodés (Pl. XV-b) et de smectites (Pl. XV-c, d). Les microanalyses chimiques des smectites (Tab. V-36) montrent que celles-ci sont plus riches en magnésium que les argiles du même type analysées dans les autres échantillons. Ces teneurs élevées en Mg des argiles et la présence de la dolomite dans la fraction > 2 µm sont vraisemblablement liées à la richesse en cet élément des saumures du départ.

**Tableau V-36**

*Microanalyses chimique (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 5600).*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	1,2	1,0	1,0	0,5	1,5	1,1	-	-	0,8	0,6
MgO	13,1	8,5	10,5	9,3	12,2	18,2	9,3	10,3	11,4	3,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6	20,0	11,2	19,1	17,7	11,0	13,0	14,2	15,1	3,5
SiO <sub>2</sub>	52,5	56,5	59,0	59,6	59,6	61,0	63,6	65,3	59,6	4,0
K <sub>2</sub> O	4,1	5,0	7,1	4,0	2,2	1,9	3,2	2,8	3,8	1,7
CaO	1,2	0,8	0,6	1,5	1,4	1,8	1,9	2,3	1,4	0,6
TiO <sub>2</sub>	0,8	0,8	0,7	0,7	0,3	0,6	1,0	0,3	0,7	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,5	7,5	10,0	5,3	5,1	4,4	8,1	4,8	7,2	2,9

## 11. Echantillon UA 6300.

### a) Fraction > 2 µm.

Les différentes phases observées au MEB sont :

- des fragments de verre ayant une taille moyenne d'environ 20 µm (Pl. XV-e),
- des minéraux détritiques tels que le plagioclase, la biotite, le feldspath potassique et le pyroxène ; certaines particules de type smectite ont poussé sur des minéraux détritiques comme la biotite (Pl. XV-f),
- des minéraux authigènes, la pyrite et l'alunite,
- des frustules de diatomées.

Les analyses de la majorité des phases décrites ci-dessus sont données dans le tableau V-37. La composition du verre demeure similaire à celles des verres analysés dans les échantillons précédents.

**Tableau V-37**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 6300 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

%	Plagioclase	Biotite	Pyroxène	Feldspath-K	Pyrite	Alunite	Verre
Na <sub>2</sub> O	8,5 ± 4,0	1,4 ± 0,5	0,6	4,6	1,1	1,5	2,3 ± 0,7
MgO	-	14,2 ± 1,4	19,6	-	0,2	0,9	0,5 ± 0,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,7 ± 3,6	14,7 ± 0,4	3,6	19,5	0,4	38,1	14,5 ± 1,2
SiO <sub>2</sub>	57,5 ± 5,1	38,6 ± 1,0	56,7	65,1	0,9	4,4	75,8 ± 1,9
K <sub>2</sub> O	0,5 ± 0,4	8,5 ± 0,9	0,4	10,8	0,2	10,0	4,5 ± 1,0
CaO	6,9 ± 4,6	0,3 ± 0,3	10,7	-	-	0,5	1,0 ± 0,5
TiO <sub>2</sub>	0,4 ± 0,5	4,5 ± 0,8	0,7	-	-	-	0,4 ± 0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4 ± 0,4	17,7 ± 1,9	7,7	-	27,7	1,3	1,0 ± 0,8
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	69,5	43,3	-

Les minéraux identifiés par la DRX sont, par ordre décroissant d'abondance relative, le quartz, le plagioclase, la muscovite et la pyrite. Un faible pic à 14,8 Å caractérise des argiles de type smectite.

Les fragments de verre sont souvent frais, ou parfois altérés (Pl. XV-g, h). Les microanalyses chimiques des particules vitreuses sont similaires à celle du verre sain excepté pour le potassium dont les teneurs sont plus faibles et les teneurs en SiO<sub>2</sub> souvent très élevées (Tab. V-38).

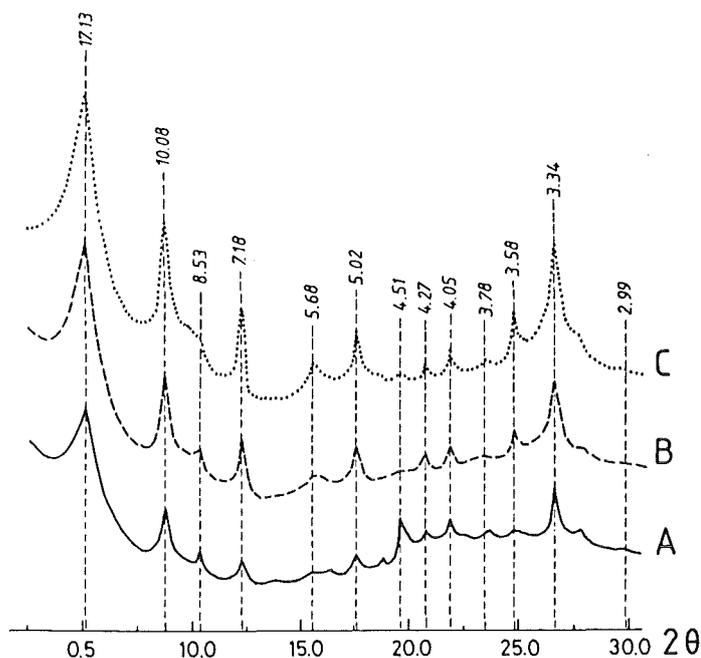
**Tableau V-38**

*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 6300 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na <sub>2</sub> O	0,8	0,9	2,9	0,8	1,4	2,6	0,4	3,0	3,3
MgO	1,4	1,6	2,2	1,1	0,9	2,5	0,7	1,4	1,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,1	13,6	12,0	12,6	12,8	16,4	14,6	11,1	7,1
SiO <sub>2</sub>	84,6	80,5	81,6	81,0	82,7	76,0	82,4	83,5	87,2
K <sub>2</sub> O	2,0	1,4	1,0	1,1	1,0	0,6	0,8	0,5	0,3
CaO	-	0,7	0,4	0,3	0,5	1,9	0,5	0,5	0,3
TiO <sub>2</sub>	-	0,4	-	-	-	-	0,3	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,8	-	3,1	0,8	0,2	0,3	-	0,7

**b) Fraction < 2 µm.**

La fraction fine est constituée de smectite, d'illite et de kaolinite (Fig. V-21). L'équidistance basale de l'argile gonflante égale à 17,19 Å confirme sa nature smectitique, tandis que les réflexions à 8,64 et 5,60 Å suggère la présence d'une quantité non négligeable d'un interstratifié de type smectite/illite dont le pourcentage en feuillets d'illite dépasse les 10 % (voir Fig. V-14) ; ceci n'est pas le cas pour l'ensemble des smectites des échantillons précédents. En revanche, le traitement au KCl produit le même effet sur les autres échantillons ; l'argile de basse charge est probablement néoformée à partir de la solution.



**Figure V-21.** Diagrammes de diffraction des rayons X (fraction < 2 µm, UA 6300).  
 A- Sans traitement,  
 B- Argiles traitées 'Citrate + CaCl<sub>2</sub>',  
 C- Argiles traitées 'Citrate + KCl + chauffage à 110°C'.

Malgré la faible teneur en argiles de l'échantillon UA 6300 comparée à celle l'échantillon UA 5600, les microanalyses chimiques montrent qu'il s'agit du même type de smectite dont les teneurs en Mg atteignent 14,5 %, mais dont les teneurs en Ca sont sensiblement supérieures à celles des autres échantillons (Tab. V-39).

**Tableau V-39**

*Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 6300).*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	1,0	1,1	1,3	2,2	1,5	2,0	1,1	1,5	1,0	1,4	0,4
MgO	9,3	10,1	14,5	8,6	11,1	7,4	11,0	8,9	16,1	10,8	2,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8	13,6	9,1	12,9	10,4	14,6	14,4	12,9	9,7	11,8	2,3
SiO <sub>2</sub>	68,1	61,9	63,4	62,9	62,5	61,8	64,7	64,8	66,2	64,0	2,1
K <sub>2</sub> O	2,1	2,1	2,4	2,7	3,1	4,1	2,3	3,1	1,2	2,6	0,8
CaO	2,4	2,2	2,5	2,9	2,0	4,6	1,9	1,8	1,7	2,4	0,9
TiO <sub>2</sub>	0,9	1,0	1,4	0,7	0,4	0,2	-	0,3	0,4	0,6	0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4	8,0	5,4	7,0	9,0	5,2	4,6	6,7	3,7	6,3	1,7

## 12. Echantillon UA 6810.

### a) Fraction > 2 $\mu$ m.

L'étude au MEB de cet échantillon a montré l'abondance de phases volcaniques. On distingue :

- des fragments de verre de plusieurs dizaines de microns et le plus souvent frais (Pl. XVI-a),

- des minéraux détritiques comme le quartz, le plagioclase, la biotite (Pl. XVI-b), la hornblende (Pl. XVI-c), le pyroxène, le rutile et la titano-magnétite,

- des agrégats de smectites qui ont probablement poussé sur des particules détritiques comme cela a été montré dans l'échantillon UA 6300 (Pl. XVI-d) et la barytine,

La composition chimique du verre est légèrement différente de celles des échantillons décrits précédemment. En effet, les teneurs en Al, Ca et Fe sont plus élevées alors que celles en silice sont souvent moins fortes (Tab. V-40).

L'analyse de la fraction > 2  $\mu$ m montre l'abondance de quartz, de plagioclase, de l'hypersthène, de hornblende, de muscovite et dans une moindre importance d'une argile de type smectite. La hornblende et l'hypersthène ont été clairement identifiés par diffraction RX dans cette fraction pour la première fois.

La majorité des particules vitreuses a une composition proche de celles des particules analysées au MEB excepté pour K dont les teneurs sont souvent plus faibles (Tab. 41 ; Pl. XVI-e, f). Toutefois, la composition de certains fragments est différente. Ainsi, les particules vitreuses

dont les analyses sont présentées dans les colonnes 8 et 9 et correspondant à la planche XVI f, ont des teneurs relativement importantes en Mg, et celles des colonnes 10 et 11 ont des faibles concentrations d'aluminium.

**Tableau V-40**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 6810 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

<b>Minéraux</b>				
%	Plagioclase	Biotite	Pyroxène	Feldspath-K
Na <sub>2</sub> O	6,7 ± 1,8	0,9 ± 0,8	-	2,8
MgO	0,2 ± 0,2	14,4 ± 2,4	19,3	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,1 ± 2,7	16,6 ± 0,6	1,4	18,4
SiO <sub>2</sub>	56,1 ± 3,8	40,4 ± 2,5	56,7	67,0
K <sub>2</sub> O	0,7 ± 0,7	7,5 ± 0,8	0,2	9,9
CaO	8,6 ± 2,8	0,4 ± 0,3	11,2	0,5
TiO <sub>2</sub>	0,1 ± 0,1	4,1 ± 1,3	0,0	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6 ± 0,2	15,8 ± 3,5	11,2	0,9

**Verres**

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na <sub>2</sub> O	3,0	1,4	3,5	2,5	2,2	1,8	2,7	3,3	3,1	2,8	1,4
MgO	0,6	-	0,8	1,3	1,0	0,4	0,4	0,4	0,6	0,9	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,7	15,7	16,7	16,0	15,9	13,4	14,1	16,2	16,5	16,5	13,1
SiO <sub>2</sub>	72,4	73,0	71,8	71,1	71,8	76,0	75,3	73,9	74,1	72,2	76,2
K <sub>2</sub> O	3,9	5,5	4,1	4,6	4,6	6,1	5,3	3,3	3,5	3,5	5,7
CaO	1,3	1,8	1,3	1,4	2,0	0,3	0,4	1,3	0,4	1,6	1,8
TiO <sub>2</sub>	0,3	-	0,4	0,9	0,4	0,6	0,7	0,4	0,5	0,4	0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	2,7	1,5	2,2	2,1	1,4	1,2	1,1	1,4	2,2	1,5

**Tableau V-41**

*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 6810 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na <sub>2</sub> O	0,9	1,3	1,3	1,2	2,4	2,8	3,1	2,3	1,0	2,4	2,0
MgO	0,9	1,6	0,9	-	1,3	1,2	1,6	4,1	3,4	1,3	1,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,8	16,0	16,7	16,3	17,6	16,9	13,8	18,5	17,9	7,2	7,6
SiO <sub>2</sub>	77,1	75,8	76,2	79,1	73,8	77,6	79,8	74,2	72,7	88,6	87,2
K <sub>2</sub> O	1,8	2,5	3,0	1,6	2,2	0,4	0,7	0,2	1,6	0,2	0,8
CaO	0,8	1,0	0,5	1,2	1,1	0,5	0,7	0,6	0,9	0,4	0,7
TiO <sub>2</sub>	0,3	0,2	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	1,6	1,3	0,7	1,6	0,7	0,3	0,2	2,3	-	0,2

**b) Fraction < 2 µm.**

La fraction argileuse, peu abondante, est formée essentiellement de smectite, d'illite et dans une moindre proportion de kaolinite. Le diagramme obtenu est similaire à celui de l'échantillon UA 6300.

**Tableau V-42**

*Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 6810).*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	0,6	2,7	0,5	-	1,4	2,9	0,6	1,6	-	1,0	1,3	-	1,1	1,0
MgO	9,7	12,2	7,6	14,3	8,5	7,1	9,2	7,1	7,7	6,4	12,6	17,0	10,0	3,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,0	16,7	21,2	15,9	18,8	18,2	13,3	16,5	15,0	18,7	10,1	7,1	15,7	3,9
SiO <sub>2</sub>	61,0	57,8	60,3	57,4	63,9	64,1	67,0	65,2	64,9	61,5	60,5	68,9	62,7	3,5
K <sub>2</sub> O	4,3	2,4	3,3	4,0	2,0	2,7	3,2	2,5	1,9	3,9	2,0	2,1	2,9	0,9
CaO	-	0,4	0,9	0,3	-	0,5	0,6	0,9	0,8	0,8	0,7	0,9	0,6	0,3
TiO <sub>2</sub>	0,4	0,6	0,2	0,4	0,5	0,3	-	0,6	0,8	0,5	0,9	0,5	0,5	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	7,2	6,0	7,8	4,8	4,4	6,3	5,8	9,0	7,2	12,0	3,6	6,8	2,2

Les teneurs en Mg des smectites sont élevées et varient de 7,1 à 17 % (Tab. V-42). L'enrichissement en Mg des argiles vers la base du profil est probablement lié à la dissolution de minéraux primaires magnésiens, particulièrement, la hornblende et l'hypersthène qui sont suffisamment abondants dans ce niveau. Comme dans les autres échantillons, le potassium constitue le principal cation interfoliaire des smectites.

**13. Echantillon UA 7360.**

**a) Fraction > 2 µm.**

Comme pour les autres échantillons, les observations au MEB ont montré la prédominance de matériel détritique.

- Les fragments de verre sont souvent très corrodés et leur taille moyenne est de l'ordre d'une dizaine de microns (Pl. XVI-g), en atteignant parfois plusieurs dizaines de microns (Pl. XVI-h),

- Les minéraux détritiques, généralement volcaniques, les plus importants sont le quartz, le plagioclase (Pl. XVII-a) et le feldspath potassique (Pl. XVII-b) associés à de rares cristaux de biotite, de hornblende et de pyroxène. L'ensemble de ces micrographies montre tout de même la conservation relative de la morphologie de ces phases malgré leur présence au contact de saumures probablement pour une durée proche de 100 000 ans.

- L'alunite est l'unique minéral authigène.

- Les rares fragments de frustules de diatomées sont très corrodés.

Le tableau V-43 contient les analyses des principales phases. La composition du verre ne varie quasiment pas d'un fragment à l'autre. L'alunite ne contient pas de fer comme c'est le cas pour certains échantillons.

**Tableau V-43**

*Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 7360 obtenues par microanalyses chimiques au MEB.*

%	Plagioclase	Biotite	Pyroxène	Hornblende	Alunite	Verre
Na <sub>2</sub> O	7,7 ± 0,8	1,2 ± 0,2	1,2	2,6 ± 0,5	0,6	1,9 ± 0,6
MgO	-	14,2 ± 0,9	16,0	11,7 ± 1,1	-	0,4 ± 0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,4 ± 0,7	17,5 ± 0,9	1,3	12,7 ± 1,0	44,4	14,2 ± 1,1
SiO <sub>2</sub>	58,1 ± 1,6	38,2 ± 1,4	52,6	41,9 ± 0,9	1,0	77,1 ± 2,3
K <sub>2</sub> O	0,8 ± 0,2	7,6 ± 0,9	-	0,7 ± 0,1	6,7	4,2 ± 0,5
CaO	6,9 ± 1,3	-	19,4	11,7 ± 1,0	0,2	0,8 ± 0,5
TiO <sub>2</sub>	0,3 ± 0,1	3,8 ± 0,4	0,5	2,8 ± 0,5	0,3	0,3 ± 0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7 ± 0,5	17,4 ± 0,9	9,0	15,9 ± 1,2	-	1,2 ± 0,7
SO <sub>3</sub>	-	-	-	-	46,8	-

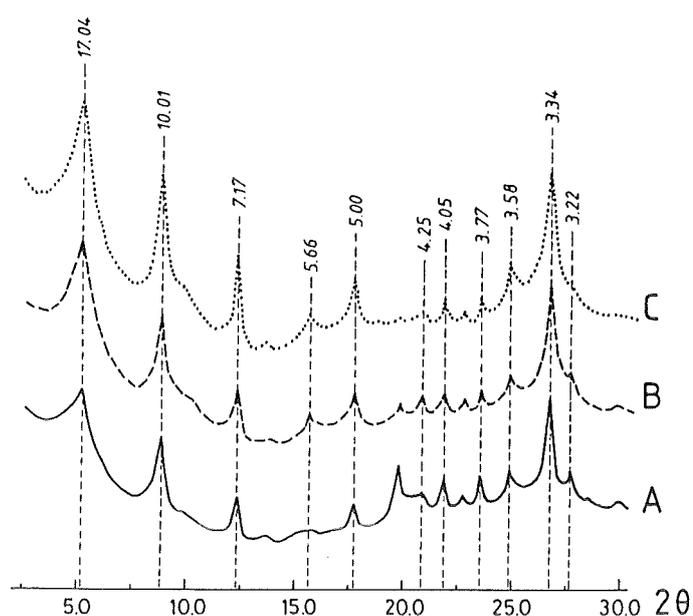
La présence de quartz, de muscovite et de plagioclase est confirmée par DRX. Des faibles pics caractéristiques de la kaolinite et d'une argile de type smectite sont également présents sur le diagramme.

Certains fragments vitreux ne montrent aucun signe d'altération (Pl. XVII-c) alors que d'autres apparaissent altérés (Pl. XVII-d). Les analyses chimiques (Tab. V-44) révèlent que les teneurs en K du verre sont souvent faibles (analyses 1-6) et parfois nulles (7-8 et 10). On note également que les concentrations en Al sont parfois très faibles par rapport au verre frais (analyses 8-12).

**Tableau V-44**

*Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 7360 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Na <sub>2</sub> O	0,8	-	-	0,6	0,7	0,8	3,3	2,2	4,6	3,7	4,3	1,4
MgO	1,1	0,5	1,6	0,4	0,7	0,7	-	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,8	13,9	13,2	15,7	14,9	14,4	12,6	10,3	9,6	9,8	7,1	7,5
SiO <sub>2</sub>	80,1	83,9	81,5	80,2	81,6	81,8	83,8	87,4	85,4	86,3	88,2	90,7
K <sub>2</sub> O	2,4	1,1	1,0	2,0	1,7	1,1	-	-	0,3	-	0,3	0,3
CaO	0,5	0,2	0,6	0,4	0,1	0,3	0,1	0,1	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	0,1	-	0,3	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	0,4	1,8	0,8	0,2	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1



**Figure V-22.** Diagrammes de diffraction des rayons X (fraction < 2 μm, UA 7360).  
 A- Sans traitement,  
 B- Argiles traitées 'Citrate + CaCl<sub>2</sub>',  
 C- Argiles traitées 'Citrate + KCl + chauffage à 110°C'.

**b) Fraction < 2 μm.**

Les minéraux identifiés par DRX après l'ensemble des traitements sont une smectite, l'illite et la kaolinite (Fig. V-22). L'équidistance  $d(001) = 17,04 \text{ \AA}$  confirme la nature smectitique de l'argile gonflante ; de faibles pics à 21,83 ; 20,15 et à 5,5 Å suggèrent la présence discrète d'un interstratifié smectite/illite. L'expansion de  $d(001)$  à 17,03 Å après traitement au KCl suivi d'un glycolage caractérise la smectite de basse charge et indiquerait sa formation probable par précipitation.

L'analyse au STEM de la fraction argileuse confirme la présence de smectite (Pl. XVII-e, f ; Tab. V-45), d'illite (Pl. XVII-g) et de kaolinite (Pl. XVII-h). Les deux dernières micrographies montrent bien que ces argiles d'origine météorique sont remarquablement préservées. Ceci est également confirmé par leurs diagrammes de microdiffraction électronique qui demeurent inchangés par rapport à ceux du matériel du départ.

**Tableau V-45**

*Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 7360).*

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	$\bar{m}$	$\pm$
Na <sub>2</sub> O	-	0,3	0,3	0,5	1,0	0,8	1,0	0,8	1,7	0,6	1,0	0,7	0,5
MgO	5,7	5,6	7,2	7,5	7,3	12,4	6,6	6,9	7,8	10,0	6,1	7,6	2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8	13,3	15,8	14,4	18,3	9,4	11,6	13,7	14,9	15,2	12,4	13,8	2,3
SiO <sub>2</sub>	66,5	67,2	61,5	62,9	60,7	64,3	64,0	64,3	57,6	64,1	60,1	63,0	2,8
K <sub>2</sub> O	4,7	1,1	4,9	3,2	3,3	2,0	2,2	3,0	2,0	2,7	3,7	3,0	1,2
CaO	0,7	1,2	1,1	1,0	0,9	1,5	2,8	0,8	3,6	0,4	5,3	1,8	1,5
TiO <sub>2</sub>	1,5	0,6	0,6	1,9	0,5	0,4	1,2	1,1	1,1	-	1,2	0,9	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2	10,4	8,4	8,5	8,1	9,2	10,8	9,3	11,1	7,1	10,3	9,2	1,3

## Récapitulatif sur l'analyse des sédiments de Uyuni

En comparant l'ensemble des phases observées dans les sédiments de Uyuni avec les assemblages minéralogiques identifiés dans les roches volcaniques altérées par l'eau de pluie, il est possible d'en déterminer l'origine : résiduelle, d'altération météorique ou néoformée. Ainsi, les phases détritiques sont : le verre, le quartz, les plagioclases (Na, Ca), les feldspaths potassiques, la muscovite, la biotite, les pyroxènes, la hornblende, la titano-magnétite, le rutile, l'apatite, le zircon, l'illite, la kaolinite, la chlorite et les frustules de diatomées. Les phases authigènes sont : les minéraux évaporitiques (halite, gypse, calcite, dolomite), les smectites, la pyrite, la cérianite, la barytine-Sr, la célestine, l'alunite et rarement de la silice probablement amorphe. Les phases détritiques les plus abondantes sont le quartz, les plagioclases, la muscovite et le verre tandis que les minéraux évaporitiques les plus fréquents sont la halite, le gypse et la calcite. Cependant, certains échantillons sont riches en pyrite ou la dolomite. Le tableau V-46 présente les phases secondaires néoformées dans les différents niveaux lacustres de Uyuni.

**Tableau V-46**

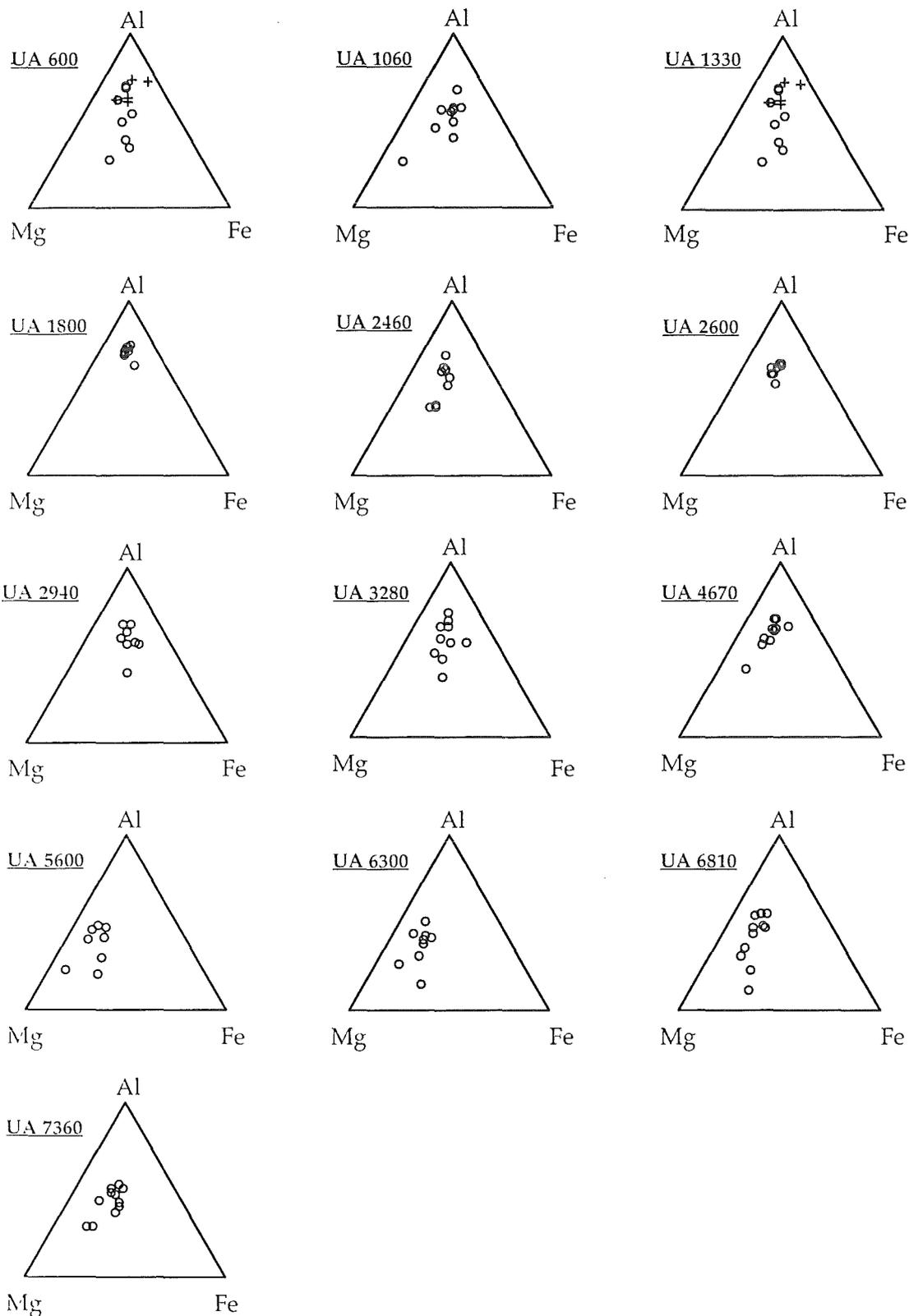
*Phases secondaires néoformées dans les niveaux lacustres de Uyuni.*

	Smectites	Pyrite	Alunite	Cérianite	Barytine	Célestine	Silice
UA 600	+	-	-	+	-	-	-
UA 1040	+	+	-	+	-	-	-
UA 1330	+	-	+	-	+	-	-
UA 1800	+	-	-	+	-	-	-
UA 2460	+	+	-	-	+	-	-
UA 2600	+	+	+	-	-	-	-
UA 2940	+	+	+	-	-	-	-
UA 3280	+	+	+	-	+	-	-
UA 4670	+	-	+	-	-	+	+
UA 5600	+	+	+	+	-	-	-
UA 6300	+	+	+	-	+	-	-
UA 6810	+	-	-	-	+	-	-
UA 7360	+	-	+	-	-	-	-

+ : présent ; - : non observé

Les phases détritiques, particulièrement les minéraux volcaniques et le verre, ont souvent un aspect propre sans aucune figure d'altération. Seules les frustules de diatomées sont parfois très corrodées.

Les minéraux secondaires qui contrôlent les concentrations de la silice en solution sont les smectites dont la composition varie avec la profondeur (Fig. V-23). En général, les smectites sont d'autant plus siliceuses et magnésiennes et moins alumineuses qu'elles sont profondes. L'illite et la kaolinite sont présentes jusqu'à la base du profil. Les proportions des différents minéraux de la fraction argileuse ne dépendent pas de la profondeur. En revanche, les échantillons prélevés dans les niveaux lacustres les moins épais (UA 600 et 1800) ou bien ceux prélevés à proximité des croûtes de sel sous-jacentes (UA 4670) contiennent peu de smectites.



**Figure V-23.** Variation de la composition en cations octaédriques des smectites (o) néoformées dans les sédiments de Uyuni en fonction de la profondeur. Les échantillons UA 600 et 1330 comportent quelques particules d'illite (+).

## E - COMPOSITION CHIMIQUE DE LA FRACTION ARGILEUSE

Les compositions chimiques en éléments majeurs, en traces et terres rares des fractions argileuses sont données dans l'annexe 6. La variation des teneurs en certains éléments en fonction de la profondeur est représentée dans les figures V-24, 25 et 26. Rappelons que les fractions argileuses contiennent des minéraux formés par l'altération météorique de roches mères (illite et kaolinite) et des smectites authigènes.

*Eléments majeurs* (Fig. V-24). Al, Fe et K varient de la même façon avec la profondeur ; ce qui s'explique par la présence de l'illite (Al, Fe, K) et de la kaolinite (Al) qui contrôlent ces éléments. Mg et Si montrent une évolution différente ; Mg est contrôlé par les smectites néoformées et Si par l'ensemble des argiles. Mg et Si évoluent de façon opposée vers le haut du profil (augmentation des teneurs en Mg et diminution de celles en silice). Puis leur évolution devient similaire jusqu'au niveau UA 4670 où le pourcentage en MgO est maximal et celui de la silice est minimal. Toutefois, on note une tendance générale à l'augmentation du magnésium en fonction de la profondeur. Cette tendance est également mise en évidence par les analyses STEM des argiles le long de la carotte qui ont montré une augmentation avec la profondeur des teneurs en Mg des smectites néoformées. Par exemple, la fraction argileuse dont le pourcentage de magnésium est le plus bas (MgO : 2,80 %) contient les smectites ayant les pourcentages du Mg les plus faibles (MgO compris entre 2 et 4 %), alors qu'une des fractions argileuses les plus riches en Mg (UA 6300 par exemple ; MgO : 5,84 %) contient les smectites les plus riches en cet élément (MgO compris entre 7 et 16 %). Le cas de l'échantillon UA 5600, qui est en réalité le plus riche en magnésium (MgO : 8,64 %) ne s'explique pas par l'augmentation de la teneur en Mg des smectites présentes à ce niveau mais par la présence importante de petites particules de dolomite. Par ailleurs, la présence de dolomite provoque un effet de dilution, ce qui explique les faibles teneurs en silice de l'échantillon UA 5600. L'augmentation des teneurs en Mg des smectites nécessite donc une augmentation des concentrations de cet élément dans les saumures interstitielles. Ceci ne peut être possible que par la dissolution des minéraux contenant le magnésium dont les plus importants sont la hornblende, l'hypersthène, l'augite et la biotite. Les faibles teneurs en silice de la fraction argileuse de l'échantillon UA 1330 sont confirmées par les analyses STEM sur les smectites.

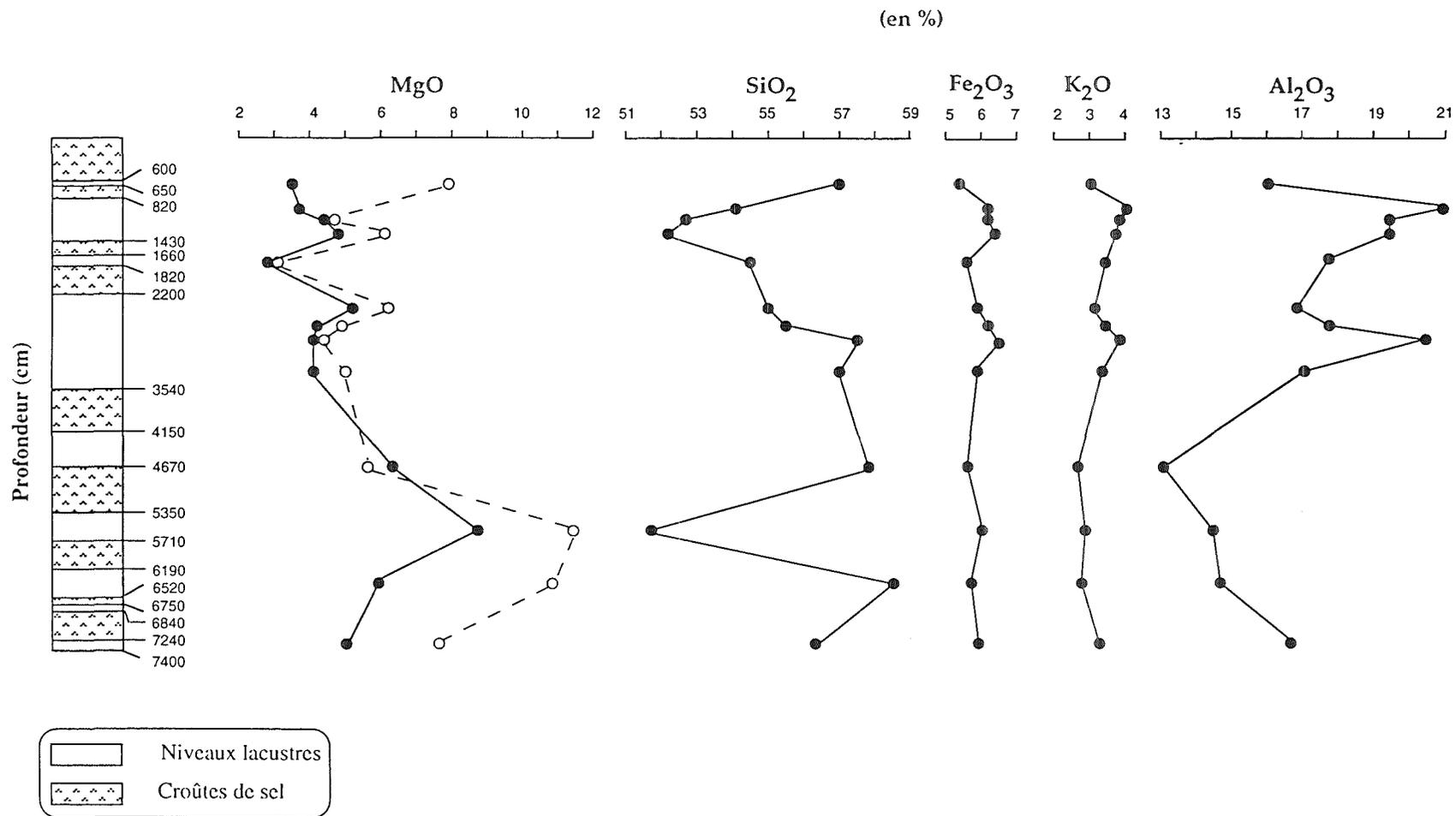
*Eléments en traces* (Fig. V-25). On constate une faible variation des teneurs en éléments en traces des fractions argileuses en fonction de la profondeur à l'exception de certains échantillons où les teneurs varient d'une façon abrupte. Les allures des courbes du Zr, Zn et Mn sont similaires ; les teneurs en ces éléments augmentent légèrement avec la profondeur. Le strontium et le baryum quand à eux ont une distribution similaire en fonction de la profondeur à l'exception de l'échantillon UA 4670 qui est très riche en Sr (3071 ppm) en réponse à la présence probable de la célestine ( $\text{SrSO}_4$ ) qui a été identifiée dans la fraction  $> 2 \mu\text{m}$ . Les teneurs élevées en Sr et Ba de l'échantillon UA 2460 reflètent la présence probable de la barytine.

*Eléments terres rares, U et Th* (Fig. V-26). Les fractions fines étant formées d'argiles résultant de l'altération météorique et de smectites néoformées, leur teneur en terre rares, U et Th dépendent de la proportion des différents types d'argiles.

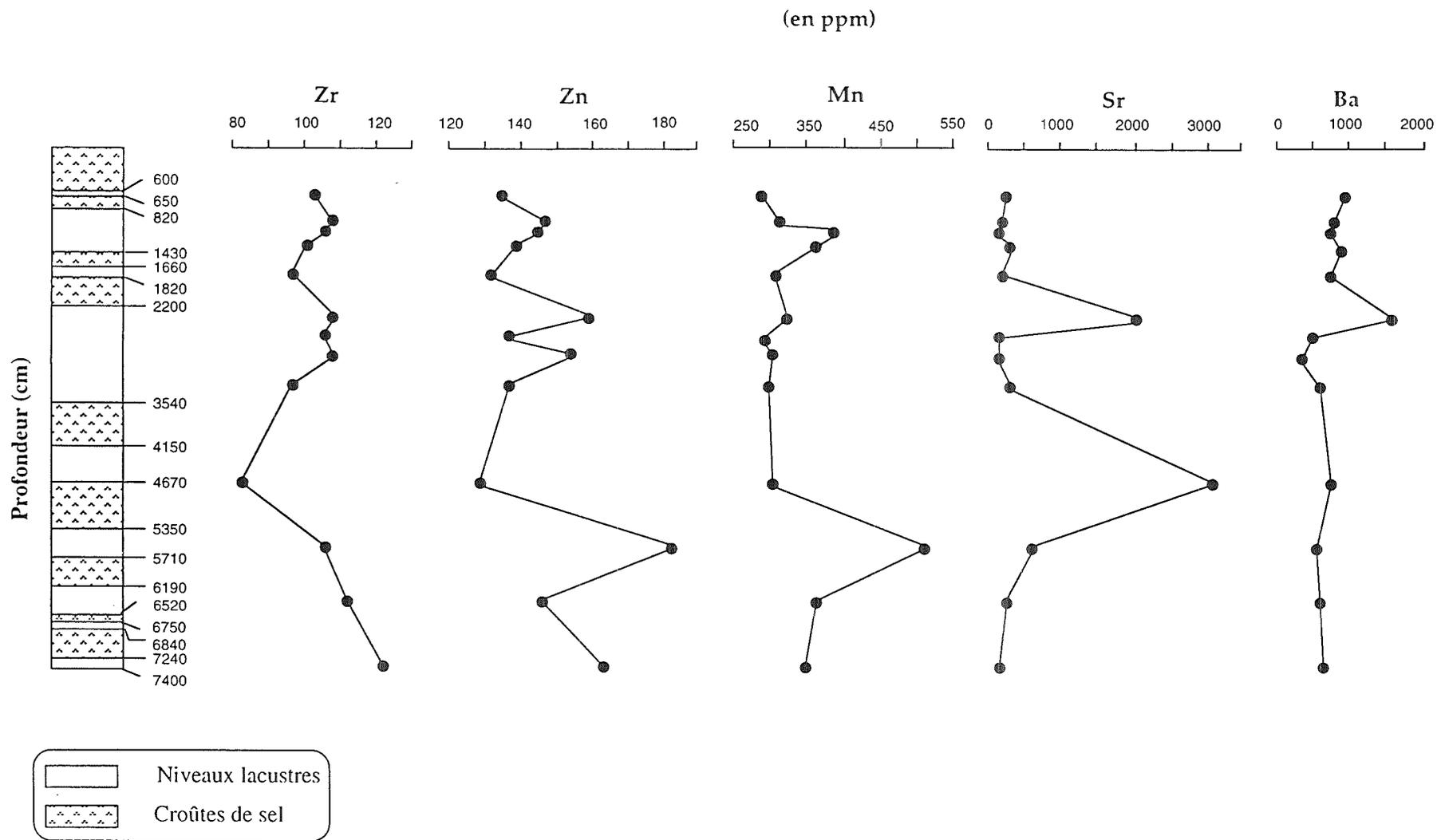
Les teneurs des différentes terres rares, U et Th évoluent dans le même sens d'un échantillon à l'autre. Par conséquent, les terres rares sont héritées dans les fractions fines sans fractionnement notable les unes par rapport aux autres (Fig. V-26). Les teneurs des terres rares, Th et U des fractions argileuses des sédiments de Uyuni sont plus faibles que celles des argiles formées par altération météorique (illite et kaolinite) ; ce qui est illustré par la figure V-27 montrant la variation des teneurs en terres rares, Th et U en fonction de celles en Al et Mg. En général, on note une corrélation positive entre les teneurs en terres rares et celles en Al, essentiellement contrôlé par l'illite et la kaolinite, et une corrélation négative entre ces éléments et Mg, contrôlé par les smectites néoformées. Le thorium a un comportement similaire à celui des terres rares ; en revanche le comportement de l'uranium est différent : les teneurs ne varient pratiquement pas en fonction de celles en Al ou Mg. La faible solubilité du Th dans les solutions aqueuses contribue donc à son accumulation dans les fractions fines probablement par adsorption sur les argiles (ROGERS et ADAMS, 1970). L'absence de corrélation entre l'uranium et les différents types d'argiles (illite et kaolinite ou smectites néoformées) est probablement due d'une part à l'augmentation de la solubilité de l'U par la formation de complexes tel que  $UO_2SO_4^0$  et  $UO_2Cl^+$ , et d'autre part à la faible rétention de l'U par les argiles (LANGMUIR, 1978).

Afin de comparer la distribution des terres rares dans les fractions fines des sédiments de Uyuni à celle des argiles formées par altération météorique des roches mères, on a normalisé les terres rares par rapport à la roche mère moyenne (Fig. V-28). Tous les spectres des terres rares des argiles, excepté UA 5600, se présentent sous forme de plateaux. Le cas de l'échantillon UA 5600 ayant un spectre plat s'explique par la présence probable de dolomite dans la fraction fine. La majorité des spectres montre un net fractionnement en faveur des terres rares les plus légères (La, Ce, Pr et Nd) et des terres rares les plus lourdes (Yb et Lu), par rapport aux terres rares dites « moyennes » allant de Eu au Tb. Cette distribution est différente de celle des argiles formées par altération météorique des roches mères du Lipéz (Chap. IV ; Fig. IV-13) bien que les fractions fines extraites des sédiments de Uyuni contiennent l'illite et la kaolinite résultant de l'altération météorique. Pour expliquer cela, deux hypothèses sont émises : (1) les smectites néoformées sont plus abondantes que les argiles formées par l'altération météorique ; par conséquent les teneurs en terres rares des fractions fines sont celles des smectites authigènes, et (2) les argiles météoriques associées aux smectites néoformées n'ont pas conservé le cortège de terres rares hérité de la roche mère, ce qui laisse penser que ces argiles se sont rééquilibrées avec le milieu environnant.

Afin d'établir une relation entre la distribution des terres rares dans la fraction fine et dans le sédiment total équivalent (phases détritiques, évaporitiques et néoformées), les terres rares ont été analysées dans le sédiment total des échantillons UA 2940 et 6300 (Fig. V-29). Une bonne corrélation existe entre les compositions en terres rares des argiles et du sédiment total équivalent. Toutefois, les fractions fines sont plus riches en terres rares légères et moins riches en terres rares lourdes, excepté Lu, que le sédiment total à cause de l'abondance des smectites néoformées qui retiennent mieux les terres rares légères que les lourdes (STEINBERG et COURTOIS, 1976 ; BRUQUE *et al.* 1980). Enfin, ces observations suggèrent que les smectites sont vraisemblablement les minéraux les plus abondants de la fraction fine et qu'elles ont la signature des terres rares du sédiment total.



**Figure V-24.** Evolution des teneurs en quelques éléments majeurs de la fraction argileuse des niveaux lacustres en fonction de la profondeur (Uyuni). La courbe en pointillé correspond à l'évolution des teneurs en Mg des smectites authigènes.



**Figure V-25.** Evolution des teneurs en quelques éléments en traces de la fraction argileuse des niveaux lacustres en fonction de la profondeur (Uyuni).

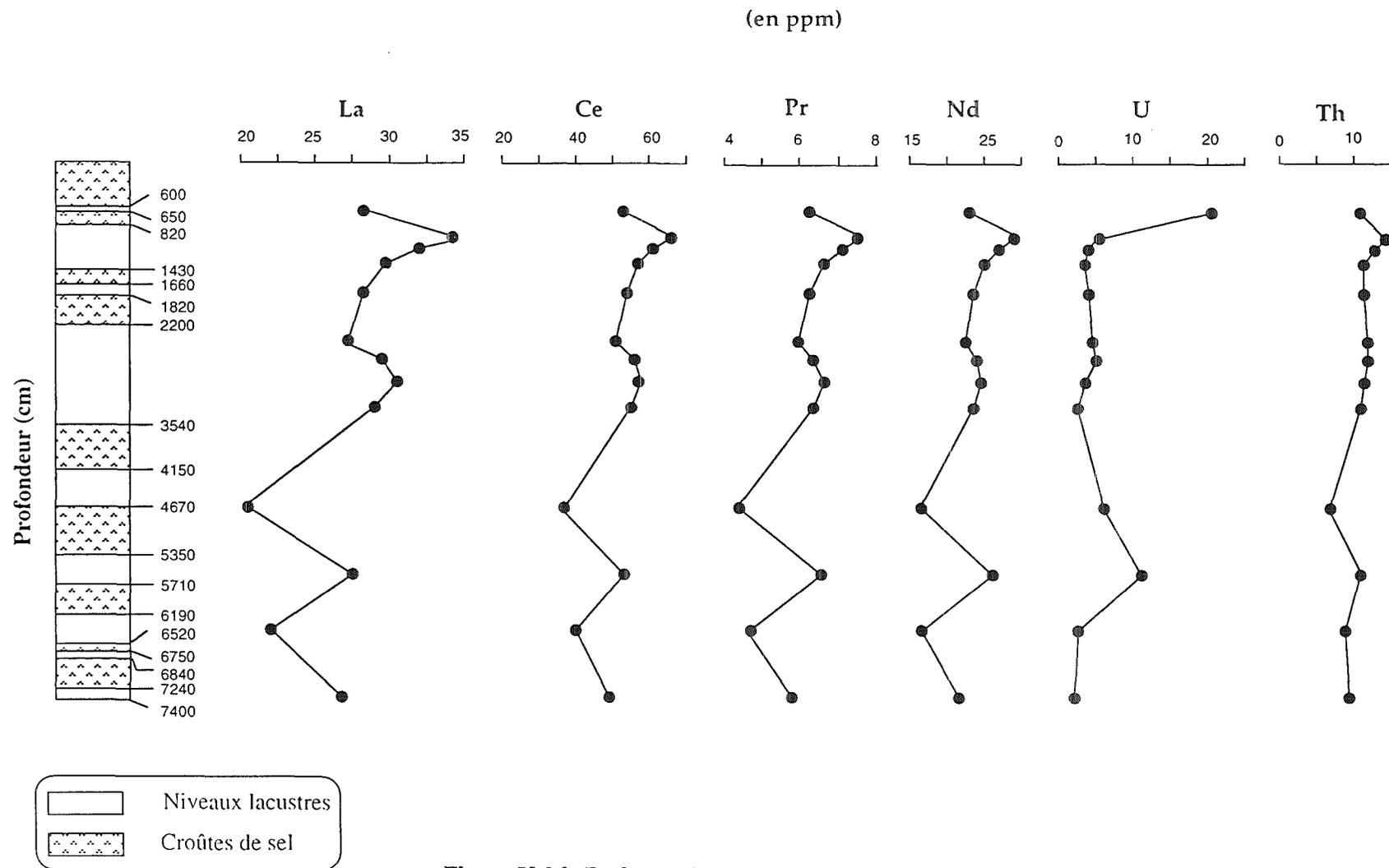


Figure V-26. Evolution des teneurs en quelques terres rares, U et Th de la fraction argileuse des niveaux lacustres en fonction de la profondeur (Uyuni).

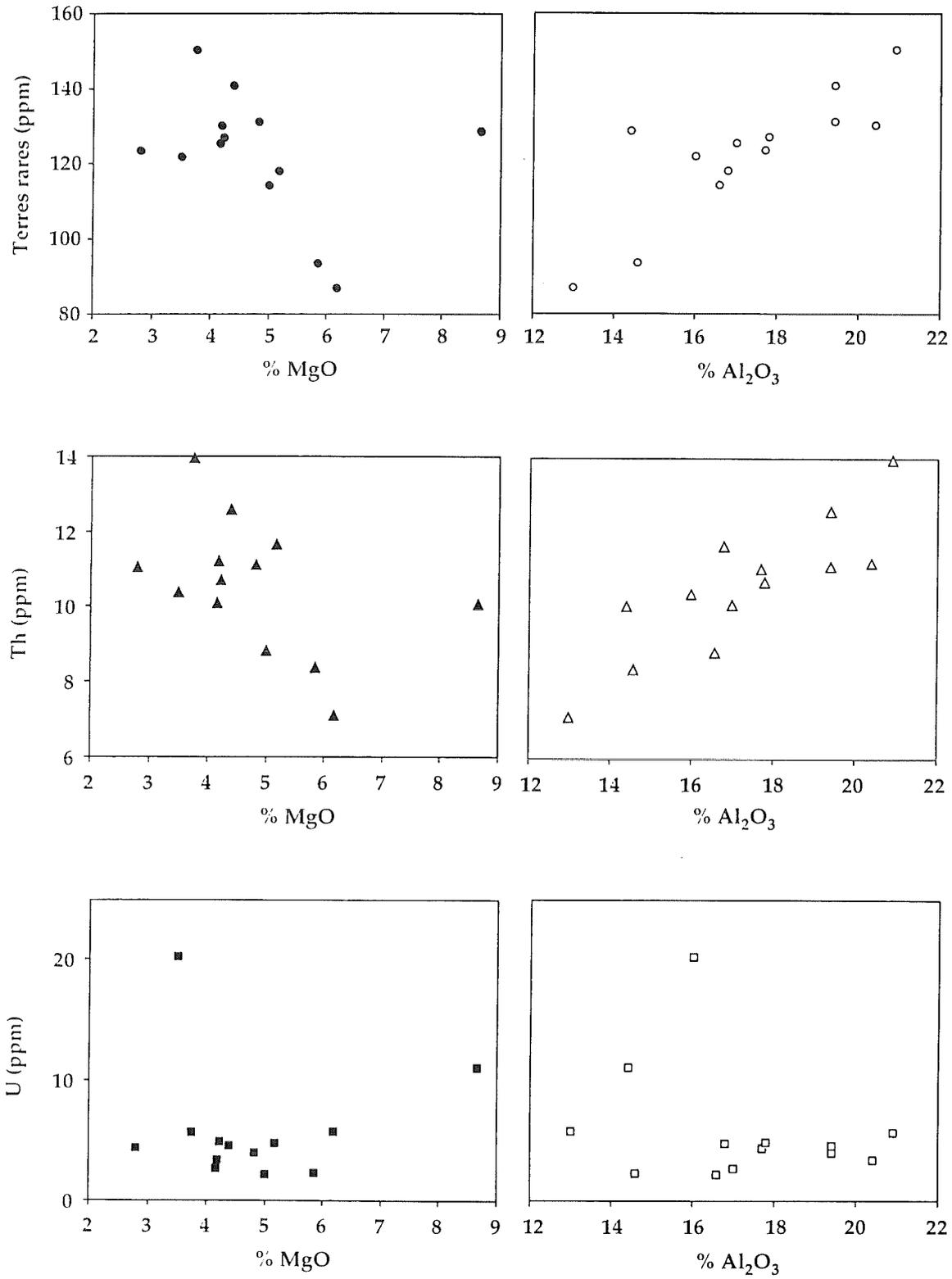


Figure V-27. Concentrations en terres rares, Th et U des argiles en fonction des concentrations de MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Uyuni).

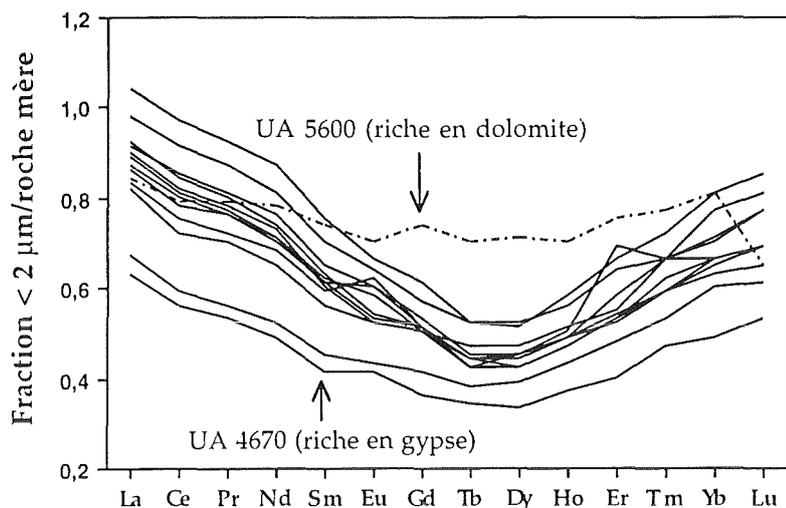


Figure V-28. Concentrations des terres rares dans les fractions argileuses normalisées par rapport à celle de la roche mère moyenne (Uyuni).

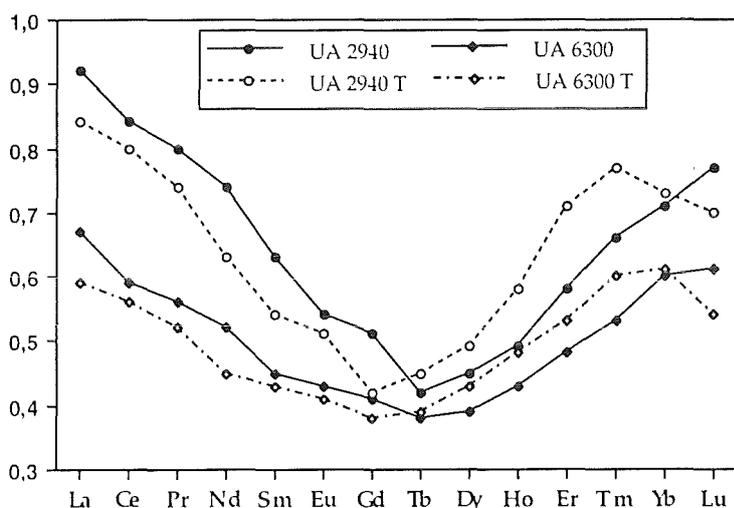


Figure V-29. Concentrations des terres rares dans les argiles de UA 2940 et 6300 et dans les sédiments totaux équivalents (UA 2940T et 6300T) normalisées par rapport à celle de la roche mère moyenne.

## F - CALCULS THERMODYNAMIQUES

Les données thermodynamiques utilisées dans ce paragraphe ont été tirées de FRITZ (1981).

La majorité des échantillons de Uyuni est proche de la saturation ou sursaturée par rapport à la calcite (Fig. V-30). Cette sursaturation est souvent observée dans les échantillons prélevés dans les niveaux lacustres les moins épais comme UA 600, 6810 et 7360. La composition des saumures issues de ces niveaux est similaire à celle des saumures interstitielles des croûtes de sel

correspondantes qui sont sursaturées par rapport à la calcite (ZINS-PAWLAS, 1988). Cette similitude pourrait s'expliquer par une infiltration des saumures des croûtes de sel vers les niveaux lacustres. La figure V-31 représente l'évolution de l'alcalinité et des concentrations en Ca des saumures interstitielles des sédiments ainsi que les saumures intracrustales associées. L'alcalinité est exprimée par la formule suivante :

$$\text{alc} = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

L'alcalinité tend à diminuer et les teneurs en Ca à augmenter avec la profondeur. Il est également important de noter que l'alcalinité est plus faible dans les niveaux sédimentaires que dans les croûtes de sel proches. La diminution de l'alcalinité dans les niveaux lacustres peut être expliquée par la dissolution des silicates, particulièrement les plagioclases calciques, la hornblende et l'augite, permettant l'enrichissement des saumures en calcium par rapport aux espèces carbonatées. Cet enrichissement entraînerait une diminution de l'activité de  $\text{CO}_3^{2-}$ , puisque lors de la précipitation de la calcite  $[\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3]$ , le produit d'activité ionique  $(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$  doit rester constant. La diminution des concentrations en  $\text{CO}_3^{2-}$  sous-entend donc une diminution de l'alcalinité.

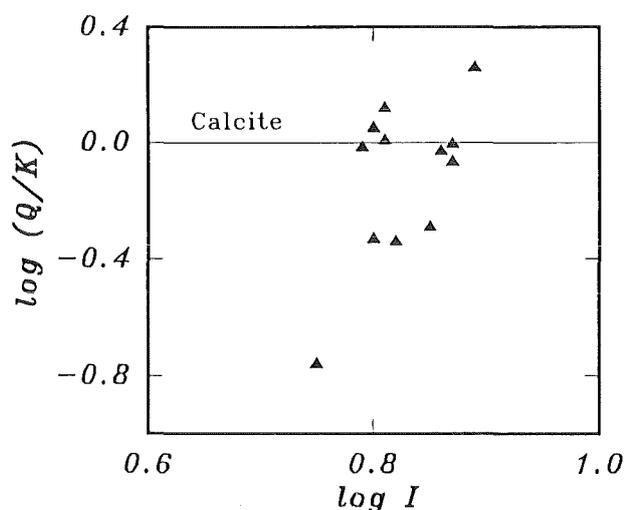


Figure V-30. Indice de saturation des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni pour la calcite à 10°C en fonction de la force ionique  $I$ .

Toutes les saumures interstitielles sont surstaurées par rapport au gypse (Fig. V-32). Toutefois, les teneurs en sulfates diminuent alors que celles en calcium augmentent avec la profondeur.

Toutes les solutions de Uyuni sont proches de la saturation par rapport à la halite (Fig. V-33). Il en est de même pour les saumures intracrustales correspondantes (ZINS-PAWLAS, 1988).

Les échantillons de Uyuni marquent une nette sous-saturation par rapport à la silice amorphe (Fig. V-34). Cette sous-saturation est beaucoup plus importante pour les échantillons les plus profonds, particulièrement UA 6810 et 7360. Ce qui s'explique par l'épuisement progressif de la réserve en matériel fournissant la silice en particulier les frustules de diatomées ainsi que par la consommation de la silice par les smectites. Certains échantillons sont sursaturés par rapport à

la sépiolite cristallisée alors que l'ensemble des échantillons est sous-saturé par rapport à la sépiolite amorphe. On constate, contrairement aux échantillons des lacs du Lipez (Cachi Laguna et Pastos Grandes) où la néoformation des argiles est souvent conditionnée par le pH des solutions, que la saturation par rapport à la sépiolite dépend essentiellement de l'activité de la silice que du rapport  $[Mg^{2+}]/[H^+]^2$  qui varie généralement peu d'un échantillon à l'autre. Malgré la sursaturation de certains échantillons par rapport à la sépiolite cristallisée, aucune argile de type trioctaédrique magnésienne n'a été observée dans les sédiments de Uyuni contrairement à ceux du Lipez. En revanche, le seul type de phyllosilicates néoformés sont des argiles dioctaédriques de type smectite contenant quelques feuilletts d'illite (% d'illite  $\leq 10$  %). L'état de saturation des saumures par rapport à des smectites alumineuses telles que celles identifiées dans les sédiments de Uyuni n'a pas pu être testé car le modèle EQUILP2 ne prend pas en compte l'aluminium faute de constantes thermodynamiques de cet élément dans les saumures.

Toutes les solutions sont sous-saturées par rapport à la magadiite (Fig. V-35). Une fois de plus, on constate le rôle déterminant de la silice dans la formation des phases secondaires dans Uyuni. En effet, la saturation par rapport à la magadiite dépend quasiment de l'activité de la silice puisque le rapport  $[Na^+]/[H^+]$  est pratiquement constant et indépendant de la profondeur et donc de l'âge de l'échantillon. La sous-saturation des solutions par rapport aux silicates de sodium est en bon accord avec l'étude des sédiments qui a confirmé l'absence de ce type de minéraux.

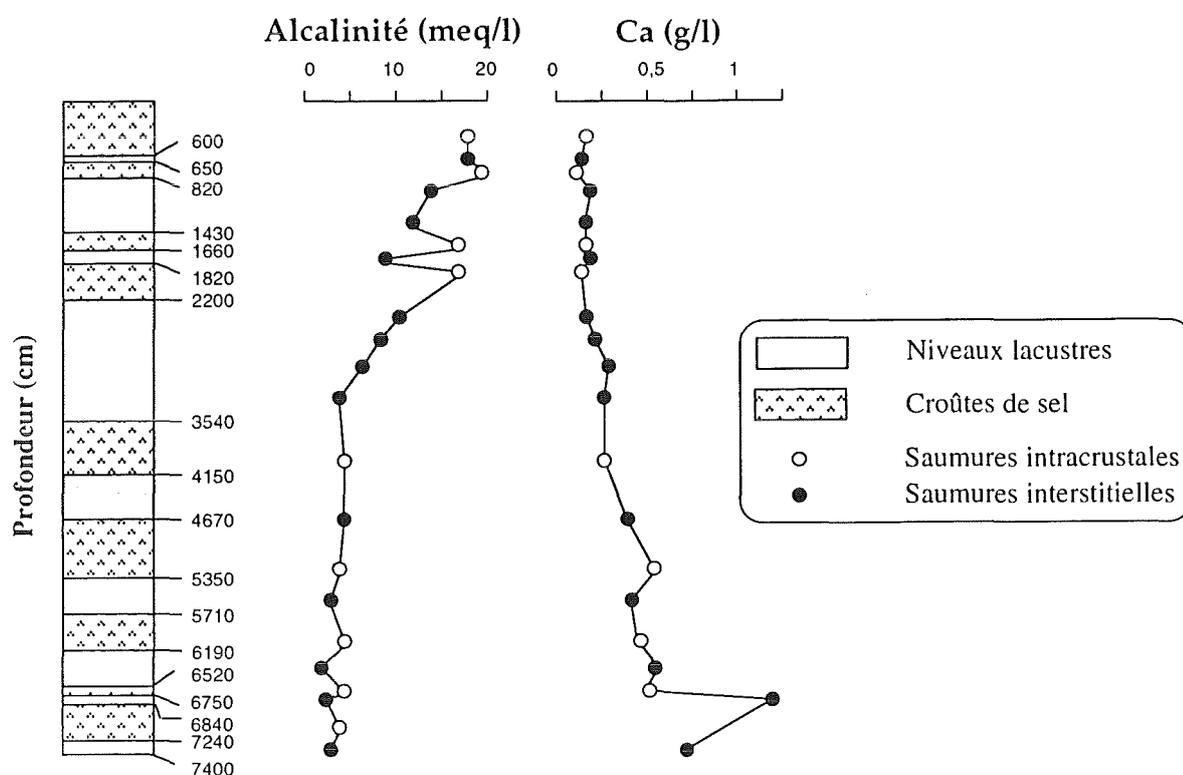


Figure V-31. Variation de l'alcalinité et des teneurs en Ca des saumures interstitielles des sédiments lacustres et des saumures intracrustales sous-jacentes en fonction de la profondeur (Uyuni).

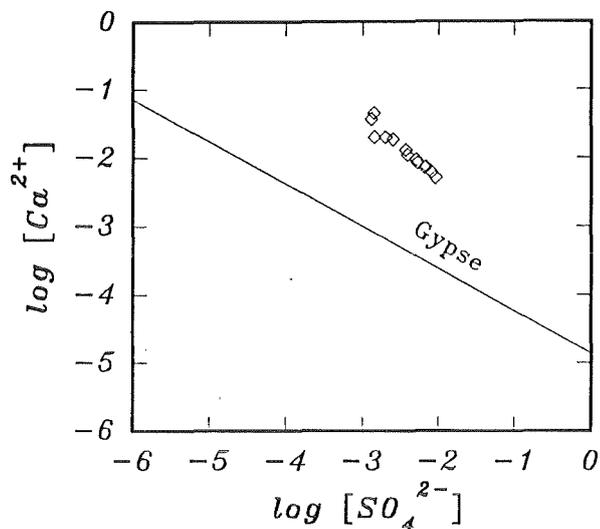


Figure V-32. Test de saturation des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni pour le gypse à 10°C.

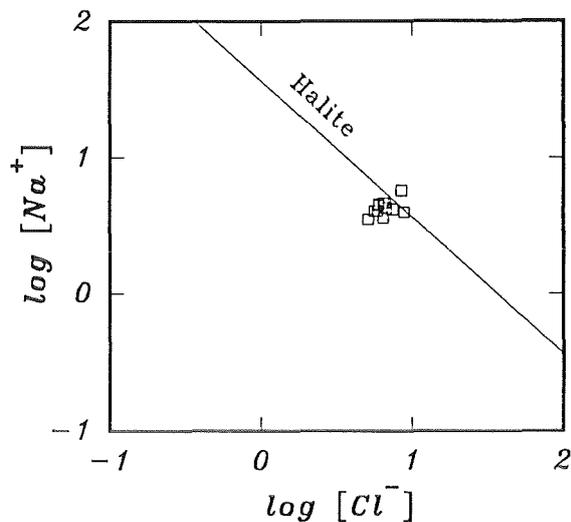


Figure V-33. Test de saturation des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni pour la halite à 10°C.

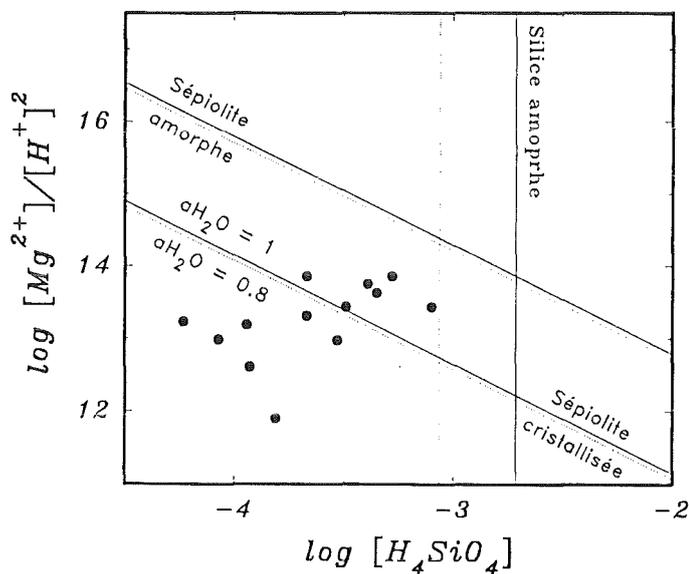


Figure V-34. Test de saturation des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni pour les sépiolites amorphe et cristallisée et la silice amorphe à 10°C.

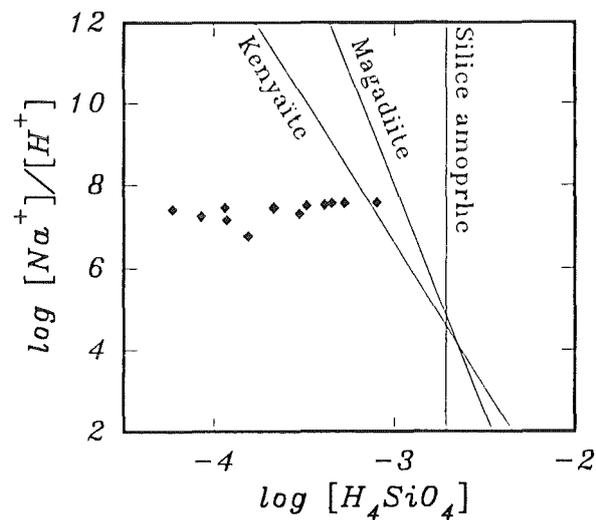


Figure V-35. Test de saturation des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni pour la magadiite, la kenyaïte et la silice amorphe à 10°C.

## H - DISCUSSION

Par cette discussion je vais essayer de tirer des conclusions concernant le comportement à long terme des verres nucléaires stockés dans des sels. Deux points importants sont discutés : (1) la cinétique de dissolution du verre rhyolitique et (2) le comportement des éléments analogues aux radionucléides, en particulier leur piégeage dans les phases secondaires susceptibles de précipiter durant la réaction.

### 1. Travaux antérieurs sur les dissolutions expérimentale et naturelle des verres rhyolitiques.

L'étude du comportement des verres rhyolitiques dans les solutions aqueuses (hydratation, dissolution, formation des phases secondaires) est importante pour deux raisons : (1) ces verres sont utilisés pour comprendre le comportement à long terme des verres nucléaires (ZIELINSKI, 1980 ; DICKIN, 1981 ; JANTZEN, 1986 ; EWING et JERCINOVIC, 1987 ; MAGONTHIER *et al.*, 1988, 1992) et (2) ces verres riches en U et en éléments lithophiles sont à l'origine des gisements d'uranium volcaniques ou sédimentaires (BURT et SHERIDAN, 1981 ; ZIELINSKI, 1985 ; MAGONTHIER, 1987).

Un travail expérimental détaillé sur l'altération de verres riches en silice (tectites) a été réalisé par BARKATT *et al.* (1984). Ces auteurs ont déterminé une vitesse d'altération faible des tectites (indochinites et australites) dans des solutions diluées ( $2,6 \mu\text{m}/1\ 000$  ans à  $23^\circ\text{C}$ ) et une énergie d'hydratation de  $(79,6 \pm 0,7) \times 10^3 \text{ J.mole}^{-1}$ . De plus, ils ont tiré trois conclusions concernant l'altération des tectites dans des solutions diluées : (1) l'extrapolation des mesures expérimentales des taux de corrosion des tectites à des périodes géologiques a donné des résultats en bon accord avec les observations des verres naturels riches en silice altérés dans des solutions diluées, (2) la grande durabilité chimique des tectites est attribuée aux concentrations élevées en Si et Al (souvent  $> 80\%$  en poids d'oxydes) et aux concentrations faibles en alcalins (souvent  $< 4\%$  en poids d'oxydes), et (3) la dissolution des tectites devient congruente après seulement quelques jours d'altération. Par conséquent, le développement d'une surface hydratée et riche en silice est très faible. Les ions métalliques tels que Fe et Ti sont peu mobiles et précipitent à la surface du verre.

WHITE (1983) a étudié l'altération de verres riches en silice (perlite, obsidienne et verre trachytique) à  $25^\circ\text{C}$ . Il a établi que le phénomène de l'altération implique la dissolution de la surface du verre et la diffusion de Na, K, et Al vers la solution. Cet auteur a calculé un coefficient de diffusion du Na à  $25^\circ\text{C}$  de  $D_{\text{Na}} = 5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Une étude de l'altération naturelle et expérimentale de verres rhyolitiques, basaltiques et nucléaires dans de l'eau distillée, l'eau de mer et dans de l'eau de mer saturée en silice, simulant les eaux interstitielles des sédiments marins, a été réalisée par ZHOU *et al.* (1987). Les échantillons naturels étudiés dont l'âge variaient de moins d'un million à 15 millions d'années provenaient de deux forages DSDP réalisés dans des sédiments marins près des Philippines et du Japon (LANGSETH, 1980 ; KROENKE, 1981). ZHOU *et al.* (1987) ont conclu que (1) les verres basaltiques et les verres nucléaires ont des comportements analogues dans l'eau de mer et dans les solutions interstitielles des sédiments marins, (2) les verres naturels et nucléaires sont plus stables dans les solutions interstitielles des sédiments marins, et sont plus stables dans l'eau de mer que dans l'eau

distillée, et (3) les verres naturels, en fragments d'une taille de 20 à 100  $\mu\text{m}$ , subsistent dans les solutions interstitielles des sédiments marins jusqu'à une durée de l'ordre de 15 millions d'années.

ATASSI (1989) a étudié l'altération d'une obsidienne de Lipari dans l'eau distillée dont le pH a été ajusté entre 5,5 et 9 à 60°C. Elle a calculé une vitesse d'altération correspondant à la vitesse de dissolution de la silice d'environ  $0,003 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ . L'épaisseur totale du verre altéré après 1 000 ans est d'environ 400  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur est 4 fois plus élevée que celle calculée par BARKATT *et al.* (1984) à partir de l'altération d'une tectite dont la composition est proche quoique plus siliceuse (75 %  $\text{SiO}_2$ ) que l'obsidienne (71 %  $\text{SiO}_2$ ) étudiée par ATASSI (1989).

PETIT *et al.* (1990) ont étudié le mécanisme d'altération de minéraux (olivine, grenat, orthoclase) et de verres (rhyolitique, basaltique et nucléaire-R7T7) dans de l'eau distillée et dans une saumure de type NaCl, à 60, 120 et 200°C. Le verre rhyolitique s'hydrate moins dans la saumure que dans l'eau distillée à cause de la présence du Na en solution qui empêche une extraction de cet élément du verre.

L'étude de l'altération de verres rhyolitiques dans le milieu naturel (Islande) a été réalisée par MAGONTHIER *et al.* (1992). Il s'agissait de verres rhyolitiques altérés par des eaux météoriques diluées pénétrant par les fissures. Les températures des fluides altérants étaient de 1°C durant la période glaciaire, et inférieures à 10°C durant la période post-glaciaire. Dans ces conditions, le milieu a été considéré comme étant statique, avec un rapport surface du verre sur volume de solution (S/V) élevé. Les auteurs ont calculé une épaisseur du verre altéré après 1 000 ans de 1 à 1,2  $\mu\text{m}$ . Cette vitesse d'altération est du même ordre de grandeur que celles données par d'autres auteurs. Ainsi, une épaisseur de verre altéré de 1,2  $\mu\text{m}$  a été calculée par FRIEDMAN et TREMBOUR (1978) pour une obsidienne altérée dans des conditions similaires à celles décrites par MAGONTHIER *et al.* (1992). Une valeur de 0,7  $\mu\text{m}$  a été mesurée par FRIEDMAN et LONG (1976) à partir de l'altération expérimentale d'une obsidienne d'Islande. Une étude générale de l'altération des obsidiennes a été réalisée par FRIEDMAN *et al.* (1966) qui ont montré une épaisseur de couches d'altération de l'ordre de 0,9  $\mu\text{m}$  pour une durée de 1 000 ans.

La dissolution d'un verre siliceux (verre dacitique,  $\text{SiO}_2 = 64\%$ ) dans une saumure de type chlorurée-sulfatée ayant un pH acide (1,4-2,5) et dont la température varie de 19 à 56°C a été étudiée par ROWE et BRANTLEY (1993). Ces auteurs ont établi un ordre de réactivité des principales phases volcaniques et qui est le suivant : pyroxène > plagioclase  $\geq$  verre andésitique. L'épaisseur du verre andésitique altéré après 1 000 ans est élevée (33  $\mu\text{m}$ ) et sans doute liée à l'acidité élevée des saumures. Les phases secondaires identifiées par les auteurs sont des oxyhydroxydes de fer, la jarosite  $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  et la silice amorphe. Des calculs thermodynamiques à l'aide du modèle WATEQ4F (BALL et NORDSTROM, 1991) ont montré que les saumures chlorurées-sulfatées sont nettement sous-saturées par rapport à l'alunite, la gibbsite, la kaolinite et la montmorillonite, et saturées ou légèrement sursaturées par rapport à la jurbanite  $[\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ .

Une autre étude sur l'altération à basse température de verres volcaniques siliceux de type trachytique provenant d'Islande a été accompli par MUNGALL et MARTIN (1994). Il s'agit de ponces volcaniques siliceuses ( $\text{SiO}_2 = 67\%$ ) ayant été produites lors d'une éruption dont l'âge a été estimé entre 2 000 et 600 ans BP. Aucune phase secondaire n'a été observée, cependant les auteurs ont montré que le verre a subi un lessivage important sans dévitrification. Par exemple, le verre a perdu environ 30 % du Na du départ. Ils ont expliqué ces pertes en Na par une simple diffusion à travers le verre avec un coefficient de diffusion  $D_{\text{Na}}$  compris entre  $1,8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  et

$6,1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces valeurs sont similaires à celle de  $5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , à 25°C, publiée par WHITE (1983).

## 2. Altération des verres rhyolitiques de Uyuni (Bolivie).

Les observations réalisées au MEB dans les sédiments du salar de Uyuni ont montré que le verre est soit sous forme de particules ayant un aspect sain soit sous forme de fragments altérés montrant des figures de dissolution et/ou sur lesquels se développent des feuillettes argileux. L'aspect sain de certains fragments vitreux peut être expliqué soit par le fait qu'ils n'étaient pas directement au contact de la saumure soit que les saumures étaient peu ou pas agressives. La composition chimique du verre varie peu. Les teneurs en K des fragments vitreux altérés sont souvent très faibles comparées à celle du verre sain, ce qui est probablement dû à la diffusion ou à l'interdiffusion de cet élément avec les protons de la solution. Ces phénomènes de diffusion des alcalins (K, Na) ont été souvent décrits dans la littérature comme étant à l'origine des gels formés à la surface des verres altérés expérimentalement (voir par exemple CROVISIER *et al.*, 1992b ; ABDELOUAS *et al.*, 1993a, 1995). Dans les sédiments de Uyuni, aucune couche d'altération de type gel n'a été observée à la surface du verre. Ainsi, le déficit en K de certains fragments vitreux est sans doute lié aux phénomènes décrits ci-dessus et au mode d'analyse au STEM dont le faisceau électronique provoquerait une diffusion du K.

La présence de phases autres que le verre dans le sédiment (minéraux volcaniques, minéraux argileux résultant de l'altération météorique, minéraux authigènes, frustules de diatomées) complique l'analyse de l'altération du verre dans les saumures. Ainsi, toute tentative de calcul de vitesse de dissolution à partir des analyses chimiques des saumures (en utilisant la silice par exemple) n'est pas possible du fait de la contribution de l'ensemble des phases du sédiment à la composition chimique des saumures d'une part, et l'hétérogénéité du milieu poreux d'autre part.

La cinétique de dissolution du verre peut être estimée à partir de la mesure de l'épaisseur des couches d'altération formées à la surface du verre. En effet, en considérant que le milieu est quasi-imperméable, c'est-à-dire que les conditions d'altération sont statiques, on peut raisonnablement estimer une vitesse d'altération du verre rhyolitique dans les saumures de Bolivie à 10°C. La mesure des épaisseurs des couches d'altération n'a pas été aisée car la majorité des fragments du verre montrait un aspect sain. Un autre handicap est lié au fait qu'on ne disposait pas de l'âge précis de tous les échantillons. L'étude des coupes ultraminces a permis de mesurer l'épaisseur des couches d'altération et obtenir leur composition chimique. Les observations avec le STEM ont confirmé celles réalisées avec le MEB, avec plus de détails et à des échelles beaucoup plus faibles (de l'ordre du  $\mu\text{m}$  au lieu de la dizaine de  $\mu\text{m}$ ). Le verre se présente soit en fragments sains (Pl. VIII-f, Pl. XII-c, h, Pl. XIV-c, Pl. XV-g, Pl. XVI-e et Pl. XVII-c), soit sous forme de particules montrant des figures de dissolution (Pl. XIV-d, Pl. XV-a, h), ou soit en fragments recouverts par une couche d'altération (Pl. IX-g, Pl. XIII-f et Pl. XIV-d). Les âges de ces derniers échantillons sont connus.

Plusieurs études ont montré que le mécanisme de corrosion des verres rhyolitiques est contrôlé par le transport ionique à long terme (ZIELINSKI *et al.*, 1977 ; LAURSEN et LANFORD, 1978 ; WHITE et CLAASSEN, 1980 ; ALLNATT *et al.*, 1983 ; WHITE, 1983). Par exemple, LAURSEN et LANFORD (1978) ont montré que l'épaisseur d'altération (X) d'une obsidienne peut être exprimée en fonction du temps (T) par la formule suivante :  $X = \sqrt{KT}$ , où K varie de 1 à 20  $\mu\text{m}^2$

par 1 000 ans. Pour calculer une épaisseur de verre altéré après 1 000 ans, afin de la comparer avec les données de la littérature, on a considéré que la distribution des éléments à la surface du verre altéré était contrôlée par le processus de diffusion. Les résultats du calcul sont donnés dans le tableau V-47.

**Tableau V-47**

*Calcul des vitesses d'altération du verre rhyolitique dans les saumures de Uyuni à 10°C.*

UA 1060 (âge ≈ 11 000 ans) Epaisseur de la couche d'altération = 0,14 μm	UA 3280 (âge ≈ 30 000 ans) Epaisseur de la couche d'altération = 0,32 μm
Pour un temps $T_1 \rightarrow$ épaisseur $X_1 = \sqrt{K\sqrt{T_1}}$ Pour un temps $T_2 \rightarrow$ épaisseur $X_2 = \sqrt{K\sqrt{T_2}}$ où $X_1 = 0,14 \mu\text{m}$ ; $T_1 = 11\ 000$ ans, $T_2 = 1\ 000$ ans soit, $X_1/X_2 = \sqrt{T_1}/\sqrt{T_2}$ ainsi, $X_2 = X_1 \times \sqrt{T_2}/\sqrt{T_1} = 0,14 \times \sqrt{1\ 000}/\sqrt{11\ 000} \mu\text{m}$	En suivant le même raisonnement donné ci-contre, on obtient :
Après 1 000 ans, l'épaisseur altérée = 0,04 μm	$X_2 = 0,32 \times \sqrt{1\ 000}/\sqrt{30\ 000} \mu\text{m}$ Après 1 000 ans, l'épaisseur altérée = 0,06 μm

Les valeurs obtenues (0,04 et 0,06 μm/1 000 ans) sont 12 à 30 plus faibles que les valeurs comprises entre 0,7 et 1,2 μm/1 000 ans concernant des verres rhyolitiques altérés par des solutions diluées à des températures similaires. BARKATT *et al.* (1984) ont établi, à partir d'une étude expérimentale de l'altération de tectites dans des solutions diluées, la relation suivante liant la vitesse de dissolution de tectites à la température :  $\log K = 9,29 - (4,16 \times 10^3/T^\circ\text{K})$ . Pour une température de 10°C, qui est celle des sédiments de Uyuni, l'épaisseur d'altération des tectites serait de 0,57 μm après 1 000 ans. Cette valeur est 10 à 14 fois supérieure à celle calculée ici pour les verres altérés. Manifestement, la vitesse d'altération des verres siliceux (rhyolitiques, dacitiques) dans les saumures est inférieure à celles des mêmes verres altérés par des solutions diluées (PETIT *et al.*, 1990 ; ROWE et BRANTLEY, 1993). Par exemple, ROWE et BRANTLEY (1993) ont calculé une valeur de 33 μm/1 000 ans pour des verres dacitiques altérés au contact de saumures acides à 56°C ; cette épaisseur est plus faible malgré l'extrême acidité du milieu que celle calculée pour une tectite altérée à 56°C dans des eaux diluées et qui est de 64 μm/1 000 ans (BARKATT *et al.*, 1984).

La vitesse d'altération calculée des verres rhyolitiques dans les saumures de Uyuni est de 0,04-0,06 μm/1 000 ans constitue une *vitesse minimale*. En effet, il est possible qu'une fraction du verre dissous n'a pas reprécipité sur place sous forme de couches constituées par exemple de composés mal cristallisés ou dans les meilleurs des cas de minéraux argileux, mais demeure en solution. Dès lors, une valeur maximale de la vitesse d'altération des verres rhyolitiques dans les saumures à 10°C peut être estimée. Pour cela, j'ai utilisé l'ensemble des données des microanalyses chimiques (MEB et STEM). L'épaisseur du verre altéré (hydraté) peut être estimée inférieure à 1 μm, du fait que la composition chimique du verre apparaît invariante par les analyses obtenues au MEB (épaisseur analysée ≈ 1 μm), et que les analyses obtenues au STEM

mettent en évidence des pertes significatives en divers éléments dont K (épaisseur analysée  $\approx 0,1 \mu\text{m}$ ).

Ainsi, en considérant une épaisseur maximale du verre altéré de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  pour l'échantillon UA 1060, on peut calculer une épaisseur de verre altéré après 1 000 ans de l'ordre de  $0,3 \mu\text{m}/1\ 000 \text{ ans}$  ; cette valeur correspond à la *vitesse maximale* d'altération du verre rhyolitique dans les saumures de Uyuni. L'épaisseur estimée d'altération des verres rhyolitiques dans les saumures de Uyuni après 1 000 ans est comprise entre  $0,05 \mu\text{m}$  et moins de  $0,3 \mu\text{m}$ .

Cette faible altérabilité des verres rhyolitiques au contact de saumures à  $10^\circ\text{C}$  peut être due à certains facteurs parfois interdépendants, dont les plus importants sont le pH et les concentrations en silice.

**Effets du pH.** Plusieurs travaux sur l'altération expérimentale des silicates (feldspaths, kaolinite, verre basaltique, etc...) ont montré que les vitesses de dissolution augmentent considérablement dans des solutions très acides ou basiques mais sont plus faibles pour des valeurs de pH neutres (HOLDREN et SPEYER, 1985 ; KNAUSS et WOLERY, 1986 ; CARROL-WEBB et WALTHER, 1988 ; GUY et SCHOTT, 1989 ; HELLMANN, 1994). Les valeurs du pH des saumures interstitielles de Uyuni sont généralement proches de 7, ce qui rend ces solutions peu agressives vis-à-vis des phases constituant le sédiment et en particulier le verre rhyolitique.

**Effets de la silice en solution.** Les calculs thermodynamiques ont montré que tous les échantillons, sauf UA 2460, sont sous-saturés par rapport à la silice amorphe. Le degré de saturation de la silice amorphe (Q/K) est compris entre 0,1 et 1,02 et diminue généralement avec la profondeur et donc avec l'âge ; ainsi, les saumures sont plus agressives vis-à-vis du verre vers la base du profil et particulièrement à partir d'une profondeur de 56 mètres (UA 5600).

Hormis l'effet accélérateur des saumures sous-saturées en silice sur l'altération du verre, les faibles teneurs en silice des saumures ainsi que le pH peuvent jouer un rôle dans la formation d'argiles magnésiennes et par conséquent agir sur la dissolution du verre. En effet, dans des conditions normales de température et de pression, les minéraux argileux de type TOT avec du Mg octaédrique sont les plus faciles à synthétiser expérimentalement. Des expériences de synthèse d'argiles à partir de solutions ou de gels ont montré que les conditions favorables pour la formation de minéraux argileux magnésiens de type TOT consistent essentiellement en une *saturation par rapport à la silice amorphe*. SIFFERT (1962) synthétisa des smectites magnésiennes à  $20^\circ\text{C}$  à partir de solutions diluées ( $0,3 \text{ g/l MgCl}_2$ ) avec un pH supérieur à 10, et saturées par rapport à la silice amorphe. WOLLAST *et al.* (1968) ont synthétisé la sépiolite, en ajoutant de la silice à de l'eau de mer, avec un pH ajusté à 8. Ils ont également montré que quand le pH est abaissé à 7, et malgré la saturation de l'eau de mer en silice, la sépiolite ne précipite pas. DECARREAU (1980) réalisa des expériences de synthèse de smectites magnésiennes à basses températures (de  $5^\circ$  à  $90^\circ\text{C}$ ) à partir d'un coprécipité silicomagnésien. Il a montré que, globalement, la phase aqueuse en équilibre avec le minéral en voie de néoformation est caractérisée par une saturation en silice, de faibles concentrations en Mg et une chute du pH qui est voisin de 10 au moment de la précipitation. L'auteur a proposé que la présence de sel de sodium (chlorure ou sulfate) n'a aucune influence sur l'évolution physique et chimique du système. A partir de ces données, on peut considérer que les conditions régnant dans les sédiments de Uyuni (pH neutre, sous-saturation en silice) sont défavorables à la formation

abondante d'argiles et, par conséquent, que la silice de la solution est faiblement consommée, contribuant ainsi à la préservation du verre (voir par exemple GRAMBOW, 1985).

### 3. Phases secondaires néoformées dans les sédiments de Uyuni.

En connaissant les phases primaires volcaniques ainsi que les minéraux formés par altération météorique, il a été possible de déterminer les phases néoformées dans les sédiments de Uyuni. Certaines phases secondaires telle que les smectites ont été observées dans tous les échantillons tandis que d'autres phases ne sont présentes que dans certains niveaux sédimentaires. L'hétérogénéité des échantillons ne m'a pas permis de quantifier ces phases. Cependant, à partir des observations au MEB, et en particulier celle de la fréquence d'apparition d'un minéral donné, un ordre relatif d'abondance des phases secondaires a été établi : smectite >>> pyrite > alunite >> cérianite = barytine >>> célestine. Cet ordre d'abondance est en bonne correspondance avec les variations des teneurs en éléments constituant ces phases.

**Smectite.** La smectite est la seule phase ayant été observée se formant sur le verre et quelques fois sur la biotite. Il s'agit d'une smectite dioctaédrique de faible charge et formée à partir d'ions de la saumure. La smectite est formée essentiellement de Si, Al, Fe et Mg, avec K comme principal cation interfoliaire. La composition chimique de la smectite varie souvent d'un niveau lacustre à l'autre (voir Fig. V-23). Les teneurs en Mg augmentent sensiblement avec la profondeur. La diversité de la composition chimique des smectites est sans doute liée à l'hétérogénéité du milieu de néoformation. En effet, des smectites qui se néoforment dans une même solution à proximité ou par dissolution d'un feldspath potassique, d'un verre rhyolitique ou d'une hornblende n'auront pas la même composition. Par exemple, une smectite se formant à partir d'une hornblende serait beaucoup plus ferro-magnésienne qu'une smectite précipitant à partir d'une albite. Bien que les conditions de sous-saturation en silice ainsi que le pH neutre des saumures de Uyuni soient défavorables à la formation abondante d'argiles, particulièrement de smectites magnésiennes, la précipitation des smectites constitue le principal piège de la silice et de l'aluminium libérés dans la saumure.

Les teneurs en terres rares des fractions fines sont similaires à celles du sédiment total. Il en est de même pour U et Th. Par conséquent, les smectites néoformées constituent une barrière permettant de piéger ces éléments qui sont des analogues naturels des éléments radiotoxiques. Enfin, la stabilité de l'illite et de la kaolinite dans les sédiments hétérogènes de Uyuni est de bonne augure pour la stabilité des argiles constituant une barrière dans les sites de stockage des déchets radioactifs.

**Alunite.** L'alunite est la deuxième phase, après la smectite, qui consomme Al des saumures. L'alunite  $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$  et la jarosite  $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$  se forment souvent dans des conditions oxydantes et de faible pH, mais sont aussi parfois associées à des gisements sulfurés altérés, aux altérations hydrothermales, à l'oxydation de la pyrite, ou aux altérations dans les sols acides (HEMLEY *et al.*, 1969 ; VAN BREEMEN, 1973 ; KNIGHT, 1977 ; NORDSTROM, 1982 ; SULLIVAN *et al.*, 1986 ; MICHEL et VAN EVERDINGEN, 1987). Dans des conditions de basses températures, la formation de ces minéraux est attribuée à l'oxydation microbologique du fer et du soufre (ADAM et HAJEK, 1978 ; IVARSON *et al.*, 1979). La présence de l'alunite et de la jarosite dans des sédiments évaporitiques a été décrite dans des lacs salés acides du sud de l'Australie et

dans des évaporites du Golfe de Suez, en Egypte (KING, 1953 ; MANN, 1983 ; ROUCHY et PIERRE, 1987 ; LOCK, 1988 ; FEE *et al.*, 1992 ; LONG *et al.*, 1992a, b ; LYONS *et al.*, 1992).

ROUCHY et PIERRE (1987) ont étudié l'authigenèse de l'alunite dans des sédiments évaporitiques du Golfe de Suez, à Gemsa en Egypte. Ils ont montré que l'alunite se forme par la réaction suivante entre l'acide sulfurique et les minéraux argileux :



En revanche LONG *et al.* (1992) ont expliqué la formation de l'alunite et la jarosite comme le résultat des processus d'évaporation d'eaux souterraines acides entrant dans le lac Tyrrell (Australie) et qui sont chargées de K, SO<sub>4</sub>, Al et Fe<sup>3+</sup>. Cette hypothèse est appuyée par une modélisation thermodynamique qui indique que les eaux interstitielles des sédiments du lac sont en équilibre avec l'alunite, la jarosite et un hydroxyde de fer.

En ce qui concerne les sédiments de Uyuni, l'alunite a été souvent observée dans des échantillons contenant de la pyrite. Les analyses chimiques montrent que l'alunite contient parfois du fer et dans ce cas on parle d'alunite-jarosite. L'alunite précipite probablement à partir des saumures qui sont riches en K et SO<sub>4</sub> ; Al quand à lui proviendrait de l'altération des phases volcaniques comme le verre et les plagioclases. L'alunite se forme à partir de la solution selon la réaction suivante :



Comme le montre l'équation, la formation de l'alunite contribue à l'acidification de la solution. La précipitation de l'alunite montre également que Al est mobilisé dans la saumure. Toutefois, la formation de l'alunite n'est pas massive, du fait de la faible altérabilité des phases volcaniques, seules sources d'aluminium.

**Barytine-célestine.** Dans les solutions naturelles, particulièrement dans les systèmes évaporitiques, les concentrations en baryum sont souvent principalement contrôlées par la barytine (BaSO<sub>4</sub>). Il a été démontré que plusieurs ions, particulièrement Sr, peuvent être extraits des solutions par la barytine (GORDON *et al.*, 1954 ; COHEN et GORDON, 1961). Certains auteurs comme BROWER et RENAULT (1971) et GALINIER *et al.* (1989) plaident en faveur de l'existence d'une solution solide pour (Ba, Sr)SO<sub>4</sub>, alors que HANOR (1968) émet l'hypothèse d'un mélange mécanique avec la concentration à la surface du minéral de la phase la plus soluble, c'est à dire la célestine. LONG *et al.* (1992) expliquent les faibles concentrations en Ba du lac Tyrrell (Australie) par la formation de la barytine qui maintient les concentrations en Ba inférieures à 0,5 mg/l. MONNIN et GALINIER (1988) ont montré que la solubilité de la barytine augmente avec l'augmentation de la teneur en NaCl dans la solution. Ainsi, par exemple, la concentration en Ba d'une solution concentrée en NaCl (4,2 mole/l) et à l'équilibre avec la barytine est égale à 12,38 mg/l. Dans le cas de l'échantillon UA 1330, la présence de la barytine dans le sédiment ainsi que la concentration en NaCl = 4,2 mole/l de la saumure interstitielle permettent de suggérer une concentration en Ba proche de 12,38 mg/l. Cette valeur est cohérente avec l'analyse semi-quantitative (faute de matériel) du Ba dans la saumure interstitielle qui est égale à 19,9 ± 3 mg/l.

La rareté de la célestine, comparée à la barytine dans les sédiments de Uyuni, est probablement liée au fait que ce minéral est beaucoup plus soluble que la barytine. De plus, la solubilité de la célestine augmente avec la molalité de NaCl en solution. En effet, REARDON et ARMSTRONG (1987) ont étudié la solubilité de la célestine dans des solutions à salinité croissante (NaCl) et en fonction de la température. Ils ont montré qu'à 10°C, la solubilité de la célestine augmente de 1,1 mmole/l pour une solution de 0,0501 mole/l de NaCl à 4,5 mmole/l pour une solution de 5 mole/l de NaCl. Dans le cas de Uyuni, la célestine a été observée uniquement dans le sédiment UA 4670 dont les saumures interstitielles contiennent environ 4,4 mole/l de NaCl. Cette concentration correspondrait à une solubilité de la célestine d'environ 4,5 mmole/l pour une concentration en Sr de 394 mg/l. Cette valeur semble cohérente avec les teneurs mesurées en Sr des saumures interstitielles de certains niveaux lacustres (entre UA 900 et 2460) qui augmentent avec la profondeur et sont comprises entre  $284 \pm 43$  et  $858 \pm 129$  mg/l. Cependant, les teneurs en Sr de UA 900 et 2460 sont largement supérieures à celles des saumures intracrustales du salar de Uyuni qui sont comprises entre 3,6 et 22 mg/kg (RETTIG *et al.*, 1980). Les solubilités de la célestine et de la barytine sont influencées par la température (STRÜBEL, 1966 ; BLOUNT, 1977). De ce fait, une autre hypothèse qui expliquerait la présence de la célestine dans l'échantillon UA 4670 pourrait être la température élevée du sédiment au moment du dépôt. En effet, la présence d'une passée volcanique dans ce niveau lacustre est attribuée à l'arrivée de cendres sous forme de nuées ardentes chaudes sur le fond du bassin entraînant le réchauffement du sédiment sous-jacent (BLANC-VALLERON et SCHULER, en prép.).

**Cérianite.** La formation de la cérianite est liée à la capacité d'oxydation du cérium de la forme  $Ce^{3+}$  à  $Ce^{4+}$  dans des conditions oxydantes (HENDERSON, 1984). En plus, le cérium est la terre rare la plus abondante dans la roche volcanique mère (67,8 ppm). Les particules de cérianite sont souvent de petite taille ( $< 1 \mu m$ ) et contiennent parfois du P et La. Les saumures du lac Cachi Laguna (cf. chap. IV-C) qui contiennent de la cérianite sont en contact avec l'atmosphère ; par analogie, il est possible d'admettre que la cérianite se trouvant dans les sédiments de Uyuni se soit formée aussitôt après le dépôt, dans des saumures contenant des quantités relativement importantes en oxygène dissous.

**Pyrite.** La pyrite a été souvent décrite comme phase authigène dans les roches sédimentaires et souvent associée à la matière organique. Les calculs thermodynamiques (par exemple, BERNER, 1964 ; GARRELS et CHRIST, 1965) indiquent que la pyrite est stable uniquement en l'absence d'air et en présence de sulfures dissous. Une telle situation est possible lors de l'accumulation de matière organique et de son métabolisme par les bactéries permettant la consommation de l'oxygène des eaux associées et la production de sulfures dissous. Pour étudier ce phénomène, un important travail expérimental a été réalisé par BERNER (1970). En effet, cet auteur synthétisa la pyrite à partir de solutions neutres et concentrées en sulfures, et dans des sédiments marins par une réaction entre FeS et le soufre natif à 65°C. La pyrite synthétisée par cette réaction est framboïdale. Les étapes majeures de formation de la pyrite sédimentaire sont : la réduction des sulfates par les bactéries (production de  $H_2S$ ), la formation de monosulfures tel que FeS par la réaction entre  $H_2S$  et Fe, et la réaction entre FeS et le soufre natif (S). Les facteurs importants limitant la formation de la pyrite sont : la disponibilité de la matière organique qui peut être assimilée par les bactéries sulfato-réductrices pour produire  $H_2S$ , la réactivité des minéraux riches en Fe, et la production du soufre natif.

La pyrite se trouve dans les sédiments de Uyuni soit sous forme de cristaux en dodécaèdres pentagonaux et isolés de plusieurs  $\mu\text{m}$  soit sous forme d'amas de particules de taille  $< 1 \mu\text{m}$ , et rarement sous une forme framboïdale (SCHULER, com. pers.). La présence de bactéries sulfato-réductrices dans les saumures de Uyuni est très probable mais n'a pas été démontrée. Ce genre de bactéries a été souvent décrit dans des saumures très concentrées comme le Grand lac salé, aux USA dont le chimisme est similaire à celui de Uyuni (salinité = 332,5 g/l, pH = 7,7), la Mer Morte (salinité = 322,6 g/l, pH = 5,9 à 6,3), le lac Wadi Natrun, en Egypte (salinité = 374,2 à 393,9 g/l ; pH = 10,9 à 11) et des saumures marines (salinité = 253,9 g/l) (LARSEN, 1980). BLANC-VALLERON et SCHULER (en prép.) montrent que les teneurs en matière organique (MO) des sédiments de Uyuni sont faibles et comprises entre 0 et 2,0 ml/10 g de roche, avec une valeur moyenne égale à 0,3 ml/10 g. Ces auteurs ont également montré qu'il n'existe pas de relation franche entre la teneur en matière organique et la présence de la pyrite. Par exemple, l'échantillon UA 2890 (MO = 0,13 ml/ 10 g de roche) contient de la pyrite alors que l'échantillon le plus riche en matière organique (MO = 2,0 ml/ 10 g de roche) n'en contient pas. Finalement, la formation de la pyrite dans les sédiments de Uyuni serait favorisée par la présence du soufre natif provenant des volcans.

---

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

---

## CONCLUSIONS GENERALES

L'objet de ce travail était, d'une part, de compléter un programme expérimental réalisé, en Allemagne, sur l'altération du verre nucléaire R7T7 dans des saumures à 190°C par l'analyse des couches d'altération, et d'autre part d'étudier l'altération de verres rhyolitiques au contact de saumures naturelles des salars de l'Altiplano bolivien afin de tirer des renseignements sur le comportement à long terme des verres nucléaires stockés dans des sels. Des expériences d'altération des verres R7T7, basaltique et de l'obsidienne dans une saumure riche en Mg à 190°C ont été également réalisées afin d'étudier l'influence de la composition du verre sur la nature des produits secondaires.

### I. CONCLUSIONS CONCERNANT LES ECHANTILLONS ALTERES EXPERIMENTALEMENT : VERRE R7T7, VERRE BASALTIQUE ET L'OBSIDIENNE

Les expériences réalisées avec le verre R7T7 dans trois saumures riches respectivement en  $MgCl_2$  (saumure 1),  $MgCl_2-CaCl_2$  (saumure 2), et  $NaCl$  (saumure 3) à 190°C ont permis de comprendre les mécanismes d'altération du verre R7T7 incluant les cinétiques de dissolution et la précipitation des phases secondaires. Les principales conclusions sont les suivantes :

1) La dissolution du verre R7T7 dans les saumures est contrôlée par la concentration de la silice en solution. Au début de la réaction, la vitesse de dissolution est élevée jusqu'à saturation de la solution d'altération en silice. Après la saturation en silice des solutions d'altération, la dissolution du verre continue mais avec un faible taux (LUTZE *et al.*, 1988). Les taux de dissolution initiaux du verre R7T7 dans les saumures 1, 2 et 3 sont respectivement de 6,8 , 2,7 et 10-20  $g/m^2/j$ . Ces valeurs sont plus faibles que celle (89  $g/m^2/j$ ) obtenue par DELAGE et DUSSOSSOY (1991) pour le verre R7T7 altéré à 200°C dans l'eau distillée.

2) Les solubilités de la majorité des radionucléides, qui sont représentés par leur analogues (Th et lanthanides pour les actinides) ou par leurs isotopes inactifs (Sr stable pour  $^{90}Sr$  par exemple), sont contrôlées par les phases secondaires. Nd, La et Pr sont piégés dans la powellite  $[(Ca Na)MoO_4]$ , Ce dans la cérianite ( $CeO_2$ ), U dans la coffinite ( $USiO_4$ ), et une partie du Sr dans la barytine ( $BaSO_4$ ). Ces minéraux sont stables pour des durées d'altération supérieures à 1 année.

3) Il existe une bonne similitude entre les phases secondaires formées expérimentalement à la surface du verre basaltique, de l'obsidienne et du verre R7T7, altérés dans la saumure 2 qui est riche en  $MgCl_2-CaCl_2$  (formation d'hydrotalcite et chlorite-serpentine à court terme et saponite à long terme). L'abondance du Mg dans la saumure permet la formation d'argiles magnésiennes de même composition quelle que soit la nature du verre initial. L'évaluation de la stabilité à long terme des verres nucléaires et des phases secondaires pourra donc se faire par l'étude des verres naturels altérés dans des solutions riches en Mg (eau de mer, saumures).

## II. CONCLUSIONS CONCERNANT LES VERRES RHYOLITIQUES DE BOLIVIE

L'étude des échantillons naturels de Bolivie a conduit à trois conclusions principales :

1) Il a été clairement établi que les saumures alcalines du lac Cachi Laguna ( $\text{pH} > 10$ ), comparées aux saumures moins alcalines du salar Pastos Grandes ( $7,5 \leq \text{pH} \leq 9,6$ ), sont agressives vis-à-vis des silicates, en particulier les frustules de diatomées. Le phénomène d'altération, contrôlé par la solubilité élevée de la silice dans les saumures de Cachi Laguna, est accentué par les processus de néogénèse de silhydrite ( $3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ou magadiite [ $\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] consommant de la silice.

2) La mesure des épaisseurs des couches d'altération formées à la surface du verre sur des coupes ultraminces a permis de calculer une vitesse d'altération à  $10^\circ\text{C}$  du verre rhyolitique dans les saumures de Uyuni. L'épaisseur moyenne du verre altéré après 1 000 ans est égale à  $0,05 \mu\text{m}$  ; l'épaisseur maximale a été estimée à  $0,3 \mu\text{m}/1\ 000$  ans. Ces valeurs sont 12 à 30 fois plus faibles que celles données dans la littérature pour des verres rhyolitiques altérés dans des solutions diluées. Cette faible altérabilité des verres rhyolitiques dans les saumures peut être attribuée, d'une part, aux teneurs élevées en Si et Al des verres (environ 87 % en poids d'oxydes) et à leurs faibles teneurs en alcalins : K et Na ( $< 6$  % en poids d'oxydes), et d'autre part à la présence dans les saumures d'éléments comme Na et K, qui semble en empêcher l'extraction du verre, et retarder l'altération de celui-ci.

3) La principale phase néoformée à partir du verre est une smectite dioctaédrique souvent magnésienne ayant K comme principal cation interfoliaire ; cette néoformation contrôle les concentrations en silice de la solution. La faible abondance de la smectite dans le sédiment est liée aux pH neutres et à la sous-saturation des saumures en silice. Les terres rares, U et Th libérés dans la solution par altération des phases volcaniques sont conservés dans les fractions argileuses qui sont souvent riches en smectites authigènes. Les autres phases néoformées sont par ordre décroissant d'abondance : la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), l'alunite [ $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ], la cérianite ( $\text{CeO}_2$ ), la barytine (contenant 7 % de SrO) et la célestine ( $\text{SrSO}_4$ ). La présence de la barytine et de la cérianite, même en petites quantités comparées aux smectites, prouve l'affinité de ces minéraux pour ces milieux concentrés ; ceci est en accord avec les résultats expérimentaux de l'altération du verre R7T7 dans les saumures.

## III. CONTRIBUTION DE CE TRAVAIL A L'ETUDE DU STOCKAGE GEOLOGIQUE DES VERRES NUCLEAIRES

Avant de tirer une quelconque conclusion sur le comportement des verres nucléaires à long terme dans les sels, il est nécessaire de répondre à la question suivante : est-ce que les verres rhyolitiques altérés dans des milieux évaporitiques naturels peuvent être considérés comme de « bons analogues » des verres nucléaires? Si c'est oui, quels sont les arguments qui corroborent cette hypothèse et quels renseignements peut-on déduire sur le comportement à long terme des verres nucléaires?

Cette étude montre qu'il existe une analogie de comportement entre l'obsidienne et le verre R7T7 lors de leur altération dans une saumure riche en  $MgCl_2-CaCl_2$ , en particulier pour ce qui est de la nature des phases secondaires. MALOW *et al.* (1984) ont démontré cette similitude de comportement pour des solutions saturées en NaCl à 200°C. Par ailleurs, il a été établi que le verre R7T7 se dissout moins vite dans les saumures que dans l'eau distillée ; ce travail établit la même différence pour le verre rhyolitique. Donc, les verres rhyolitiques et nucléaires semblent réagir de la même manière dans les solutions concentrées. De plus, la formation de smectites, de barytine et de cérianite, tant lors des processus d'altération du verre R7T7 dans des saumures expérimentales que des verres rhyolitiques dans les saumures naturelles de Bolivie est un argument supplémentaire pour proposer l'utilisation du système naturel de Uyuni comme analogue du système du stockage « verres nucléaires-formations salifères ».

Considérant l'existence d'une bonne analogie entre les échantillons naturels et expérimentaux, on peut tirer les conclusions suivantes :

1) La vitesse d'altération du verre rhyolitique au contact des saumures est très faible. Par conséquent, on peut supposer une faible altérabilité des verres nucléaires au contact des saumures.

2) La formation de phases secondaires telles que la smectite, la barytine et la cérianite à court terme au laboratoire et à long terme à Uyuni confirment leur affinité aux milieux évaporitiques et leur stabilité à long terme (10 000 - 100 000 ans).

3) Les frustules de diatomées ( $SiO_2$ ) contribuent à la préservation du verre rhyolitique de l'altération par les saumures. Par conséquent, la présence de silice amorphe à proximité du verre dans le site du stockage constituerait une barrière protectrice efficace.

4) La présence des argiles détritiques (illite/mica, kaolinite) dans les saumures souligne leur résistance à la corrosion à long terme par les solutions concentrées. Ceci est un argument en faveur de l'utilisation des argiles comme barrière dans les sites de stockage.

Enfin, cette étude a montré que la démarche scientifique fondée sur l'étude d'échantillons altérés en laboratoire et celle concernant l'étude d'échantillons naturels sont complémentaires. Le lien entre ces deux démarches pourrait être fait par le biais de la modélisation géochimique qui, en plus de la prédiction, à partir de données expérimentales et naturelles, à long terme du comportement du verre ainsi que celui des phases secondaires permet d'intégrer d'autres données : par exemple les effets de l'altération des conteneurs métalliques, les effets des solutions alcalines des ciments, les effets de variation de la température liés à la désintégration radioactive, etc... Les propositions d'études immédiates pourraient être une modélisation géochimique de l'altération du verre R7T7 dans les différentes saumures en prenant en compte des minéraux particuliers formés au cours des expériences, comme l'hydrotalcite et la barytine ou encore la coffinite.

---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AAGAARD, P. (1974) - Rare earth elements adsorption on clay minerals. *Bull. Gr. fr. Arg.*, **XXVI**, 193-199.
- ABDELOUAS, A., CROVISIER, J. L., CAUREL, J. et VERNAZ, E. (1993a) - Analyse par microscopie électronique à transmission des produits de l'altération hydrothermale à 250°C du verre nucléaire R7T7. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **317**, série II, 1333-1340.
- ABDELOUAS, A., CROVISIER, J. L., LUTZE, W. et BERNOTAT, W. (1993b) - Formation de l'hydrotalcite au cours de l'altération du verre nucléaire R7T7 dans une saumure à 190°C. *C. R. Acad. Sci. Paris* **317**, Série II, 1067-1072.
- ABDELOUAS, A., CROVISIER, J. L., LUTZE, W., FRITZ, B., MOSSER, A. et MÜLLER, R. (1994a) - Formation of hydrotalcite-like compounds during R7T7 nuclear waste glass and basaltic glass alteration. *Clays & Clay Miner.*, **42**, 526-533.
- ABDELOUAS, A., CROVISIER, J. L., LUTZE, W., MÜLLER, R. et BERNOTAT, W. (1994b) - Hydrotalcite formed by alteration of R7T7 nuclear waste glass and basaltic glass in salt brine at 190°C. In *Scientific basis for nuclear waste management XVII*, Barkatt, A. et Van Konynenburg R., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **333**, 513-518.
- ABDELOUAS, A., CROVISIER, J. L., LUTZE, W., MÜLLER, R. et BERNOTAT, W. (1995a) - Structure and chemical properties of surface layers developed on R7T7 simulated nuclear waste glass altered in brine at 190°C. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 1101-1113.
- ABDELOUAS, A., CROVISIER, J. L., LUTZE, W., ULLMAN, W. J. et RISACHER, F. (1995b) - Occurrence of silhydrite in a soda lake on the Bolivian Altiplano. *Clay Miner.*, **30**, 597-602.
- ADAMS, F. et HAJEK, B. F. (1978) - Effects of solution sulfate, hydroxide, and potassium concentrations on the crystallization of alunite, basaluminite, and gibbsite from dilute aluminium solutions. *Soil Sci.*, **126**, 169-173.
- ADVOCAT, T. (1991) - *Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale, essai de modélisation thermodynamique et cinétique*. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 178p.
- ADVOCAT, T., CROVISIER, J. L. et VERNAZ, E. (1991) - Corrosion du verre nucléaire R7T7 à 90°C : passage d'une dissolution sélective à congruente par élévation du pH. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **313**, série II, 407-412.
- AL-DROUBI, A. (1976) - Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad. *Sci. Géol. Mém.*, **46**, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 177p.
- ALDERMAN, S. S. (1985) - Geology of the Owens Lake evaporite deposit. In : Schreiber B. C. et Harner H. L. (ed.), *Int. Symp. on Salt*, 6th, The salt Institute, 1, 75-83.
- ALLNATT, A. R., BANCROFT, G. M., FYFE, W. S., JACOBS, P. W. M., KARKHANIS, S. N., MELLING, P. J., NISHIJIMA, A., VEMPATI, C.S. et TAIT, J. (1983) - Leaching behaviour and electrical conductivity of natural rhyolite and modified synthetic rhyolites. *Chem. Geol.*, **38**, 329-357.
- ANDRIAMBOLOLONA, Z., GODON, N. et VERNAZ, E. (1992) - R7T7 nuclear glass alteration in a saline medium : in situ experiments in the WIPP project. *Appl. Geochem. Suppl.* **1**, 23-32.
- ATASSI, H. (1989) - *Evaluation de la résistance à la corrosion de quelques verres silicatés*. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 107p.
- ATASSI, H., CROVISIER, J. L., MOSSER, A. et MUSTER, D. (1994) - Rôle protecteur de la couche d'altération formée à la surface du verre bioactif KGS altéré dans le plasma artificiel. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **318**, série II, 935-939.
- BADAUT, D. (1981) - *Néoformation de smectites à partir des frustules de diatomées. Le cas des lacs salés de l'Altiplano de Bolivie. Mise en évidence par des techniques de microscopie électronique*. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 73p.
- BADAUT, D. et RISACHER, F. (1983) - Authigenic smectite on diatom frustules in Bolivian saline lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 363-375.
- BALASHOV, Y. A., RONOV, A. B., MIGDISOV, A. A. et TURANSKAYA, N. Y. (1964) - The effect of climate and facies environment on the fractionation of the rare earths during sedimentation. *Geochem. Int.*, 951-969.
- BALL, J. W. et NORDSTROM, D. K. (1991) - User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. *U. S. Geol. Surv.*, Open-file Rep. 91-183, 189p.
- BARKATT, A., BOULOS, M. S., BARKATT, A., SOUSANPOUR, W., BOROOMAND, M. A. et MACEDO, P. B. (1984) - The chemical durability of tektites - A laboratory study and correlation with long-term corrosion behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 361-371.
- BARKATT, A., SIMMONNS, J. H. et MACEDO, P. B. (1981) - Corrosion mechanisms and chemical durability of glass media proposed for the fixation of radioactive wastes. *Nuclear and Chemical Waste Management* **2**, 3-23.

- BATAILLE, C. (1990) - *Rapport sur la gestion des déchets nucléaires à haute activité*. Réalisé par l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques et présenté au cours de la première session ordinaire de 1990-1991.
- BATES, J. K., JARDINE, L. J. et STEINDLER, M. J. (1982) - The hydration process of nuclear waste glass : an interim report. *Science* **218**, 51.
- BENEKE, K. et LAGALY, G. (1977) - Peculiarities of intercalation reactions of the natural silicic acid silhydrite. *Clay Miner.*, **12**, 363-365.
- BERGER, G., SCHOTT, J. et LOUBET, M. (1987) - Fundamental process controlling the first stage of alteration of a basalt glass by seawater : an experimental study between 200° and 300°C. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **25**, 385-397.
- BERNER, R. A. (1964) - Distribution and diagenesis of sulfur of sediments from the Gulf of California. *Marine Geol.*, **1**, 117-140.
- BERNER, R. A. (1970) - Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.*, **268**, 1-23.
- BLOUNT, C. W. (1977) - Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. *Am. Miner.*, **62**, 942-957.
- BONYTHON, C. W. (1955) - Lake Eyre, South Australia : the great flooding of 1949-50. Cited in Langbein (1961) : Salinity and hydrology of closed lakes. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **412**, 20p.
- BORCHERT., H. et MUIR, R. O. (1964) - *Salt deposits. Their origin, metamorphism and deformation of evaporites*. Van Nostrand, 338p.
- BRAITSCHE, O. (1971) - *Salt deposits. Their origin and composition*. Springer-Verlag, 297p.
- BRICKER, O. P. (1969) - Stability constants and Gibbs free energies of formation of magadiite and kenyaite. *Am. Mineral.*, **54**, 1026-1033.
- BROWER, E. et RENAULT, J. (1971) - The solubility and enthalpy of the barium-strontium sulfate solid solution series. *New Mexico State Bureau of Mines and Mineral Resources Circular* 116, 21.
- BRUQUE, S., MOZAS, T. et RODRIGUEZ, A. (1980) - Factors influencing retention of lanthanides ions by montmorillonite. *Clay Miner.*, **15**, 413-420.
- BUCKWALTER, C. Q., PEDERSON, L. R. et MCVAY, G. L. (1982) - The effects of surface area to solution volume ratio and surface roughness on glass leaching. *J. Non-crystal. Solids* **49**, 397-412.
- BUNKER, B. C. (1987) - Waste glass leaching : chemistry and kinetics. In *Scientific basis for nuclear waste management X*, Bates, J. K. et Seefeldt, W. B., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **84**, 493-507.
- BUNKER, B. C., ARNOLD, G. W., BEAUCHAMP, E. K. et DAY, D. E. (1983) - Mechanisms for alkali leaching in mixed-Na-K silicate glasses. *J. Non-crystal. Solids* **58**, 295-322.
- BUNKER, B. C., TALLANT, D. R., HEADLEY, T. J., TURNER, G. L. et KIRKPATRICK, R. J. (1988) - The structure of leached sodium borosilicate glass. *Phys. Chem. Glasses* **29**, 106-120.
- BURT, D. M. et SHERIDAN, M. F. (1981) - Model for the formation of uranium/lithophile element deposits in fluorine-rich volcanic rocks. In *Uranium in Volcanic and Volcaniclastic Rocks*. Goodell, P. C. et Waters, A. C., ed. *Am Assoc. Petrol. Geol. Studies in Geol.*, **13**, 99-109.
- BUSSON, G. (1980) - Les grandes cuvettes évaporitiques en milieu détritique : comment elles se creusent, comment elles se remplissent. *Bull. Cent. Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine*, **4** (1), 557-588.
- BYERS, C. D., JERCINOVIC, M. J., EWING, R. C. et KEIL, K. (1985) - Basalt glass : an analogue for the evaluation of the long-term stability of nuclear waste form borosilicate glasses. In *Scientific basis for nuclear waste management VIII*, Jantsen, C. M., Stone, J. A. et Ewing, R. C., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **44**, 583-590.
- CAILLERE, S., HENIN, S. et RAUTUREAU, M. (1982) - *Minéralogie des argiles. Classification et nomenclature*. Masson éd., 189p.
- CARROL-WEBB, S. A. et WALTHER, J. V. (1988) - A surface reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2609-2623.
- CATHELINEAU, M. et VERGNEAUD, M. (1989) - U-Th-RE mobility and diffusion in granitic environments during alteration of accessory minerals and U ores : a geochemical analogue to radioactive waste disposal. In *Scientific basis for nuclear waste management XII*, Lutze, W. et Ewing, R. C., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **127**, 941-947.
- CAUREL, J. (1990) - *Altération hydrothermale du verre R7T7. Cinétique de dissolution à 150 et à 250°C, rôle des phases néoformées*. Thèse Univ. de Poitiers, 151p.
- CAUREL, J., BEAUFORT, D. et VERNAZ, E. (1988) - Mineral phase identification along two profiles from the LWR French reference glass : use of an X-ray position sensitive detector. In *Scientific basis for nuclear waste management XI*, Apted, M. J. et Westerman, R. E., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **112**, 663-672.
- CHEN, C. A. et MARSHALL, W. L. (1982) - Amorphous silica solubilities IV. Behavior in pure water and aqueous sodium chloride, sodium sulfate, magnesium chloride, and magnesium sulfate solutions up to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 279-287.

- CLAPAROLS, C. (1992) - *Comportement des éléments en traces et variations des compositions isotopiques du Nd et du Sr au cours de l'altération de dépôts volcaniques : études de cas et applications aux séries mésozoïques de black shales de l'Océan Austral*. Thèse Univ. Paris-Sud, Centre d'Orsay, 221p.
- CLOCCHIATTI, R. (1975) - Les inclusions vitreuses des cristaux de quartz : étude optique, thermo-optique et chimique. Applications géologiques. *Mémoires de la Société géologique de France*, Nouvelle série, **LIV**, 1-96.
- COHEN, A. I. et GORDON, L. (1961) - Co-precipitation in some binary sulfate systems. *Talanta* **7**, 195-211.
- CONRADT, R. et SCHOLZE, H. (1984) - Glass corrosion in aqueous media - a still unsolved problem?. *Bull. Staz. Exp. Vetro.* **5**, Murano, 73-77.
- COURTOIS, C. (1974) - *Les terres rares dans quelques minerais de fer. Entraînement expérimental des lanthanides sur les hydroxydes ferriques*. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 141p.
- CROVISIER, J. L. (1989) - *Dissolution des verres basaltiques dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Essai de modélisation*. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 228p.
- CROVISIER, J. L., ATASSI, H., DAUX, V. et EBERHART, J. P. (1990) - Hydrolyse d'un verre basaltique tholéïitique à 60°C. Dissolution sélective puis congruente par élévation du pH. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **310**, série II, 941-946.
- CROVISIER, J. L., EBERHART, J. P., THOMASSIN, J. H., JUTEAU, T., TOURAY, J. C. et EHRET, G. (1982) - Interaction « eau de mer-verre basaltique » à 50°C. Formation d'un hydroxycarbonate et de produits silicatés amorphes (Al, Mg) et mal cristallisés (Al, Fe, Mg). Etude en microscopie électronique et par spectrométrie des photoélectrons (E.S.C.A). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **294**, Série II, 989-994.
- CROVISIER, J. L., FRITZ, B., GRAMBOW, B. et EBERHART, J. P. (1985) - Dissolution of basaltic glass in seawater : experiments and thermodynamic modelling. In *Scientific basis for nuclear waste management VIII*, Werme, L. O., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **50**, 273-280.
- CROVISIER, J. L., HONNOREZ, J. et EBERHART, J. P. (1987) - Dissolution of basaltic glass in seawater : Mechanism and rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2977-2990.
- CROVISIER, J. L., HONNOREZ, J., FRITZ, B. et PETIT, J. C. (1992a) - Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland : laboratory study and modelling. *Appl. Geochim. Suppl.*, **1**, 55-81.
- CROVISIER, J. L., THOMASSIN, J. H., JUTEAU, T., EBERHART, J. P., TOURAY, J. C. et BAILLIEF, P. (1983) - Experimental seawater basaltic glass alteration at 50°C : study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 377-387.
- CROVISIER, J. L., VERNAZ, E., DUSSOSSOY, J. L. et CAUREL, J. (1992b) - Early phyllosilicates formed by alteration of R7T7 glass in water at 250°C. *Appl. Clay. Sci.*, **7**, 47-57.
- CULLERS, R. L. et GRAF, J. L. (1984) - Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks - ore petrogenesis. In *Rare earth geochemistry*, Henderson, P., ed., *Developments in Geochemistry* **2**. Elsevier Ed., 510p.
- DAUX, V. (1992) - *Comportement du strontium, des terres rares, de l'uranium et du thorium pendant l'altération de verres basaltiques d'Islande*. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 117p.
- DAUX, V., CROVISIER, J. L., HEMOND, C. et PETIT, J. C. (1994) - Geochemical evolution of a basaltic rocks submitted to weathering : fate of the major elements, rare earth elements and thorium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4941-4954.
- DAVIS, J. W. et COLLINS, A. G. (1971) - Solubility of barium and strontium sulfates in strong electrolyte solutions. *Env. Sci. and Techn.*, **5**, 1039-1043.
- DEAN, W. E. et ANDERSON, R. Y. (1978) - Salinity cycles : evidence of subaqueous deposition of Castile Formation and lower part of Salado Formation, Delaware Basin, Texas and New Mexico. *New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources, Circular*, **159**, 15-20.
- DECARREAU, A. (1977) - Etudes expérimentales d'altération en système ouvert de matériaux géologiques naturels. Approche expérimentale des mécanismes d'altération. Comportement géochimique des éléments majeurs et en traces. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **100**, 289-301.
- DECARREAU, A. (1980) - Cristallogène expérimentale des smectites magnésiennes : hectorite, stévensite. *Bull. Minéral.*, **103**, 579-590.
- DECARREAU, A., COURTOIS, C. et STEINBERG, M. (1979) - Comportement des éléments de la première série de transition et des lanthanides dans les altérations naturelles et expérimentales. *Sci. Géol.*, **53**, 29-34.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. et ZUSSMAN, J. (1966) - *An introduction to rock-forming minerals*. Longmans and Wiley, New York, N. Y., 528p.
- DELAGE, F. (1992) - *Etude de la fonction cinétique de dissolution d'un verre nucléaire*. Thèse Univ. Montpellier II, 178p.
- DELAGE, F. et DUSSOSSOY, J. L. (1991) - R7T7 glass initial dissolution rate measurements using a high-temperature soxhlet device. In *Scientific basis for nuclear waste management XIV*, Abrajano, T., Jr., et Johnson, L. H., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **212**, 41-47.
- DENIS, J. et MICHARD, G. (1983) - Dissolution d'une solution solide : étude théorique et expérimentale. *Bull. Minéral.*, **106**, 309-319.

- DICKIN, A. P. (1981) - Hydrothermal leaching of rhyolitic glass in the environment has implications for nuclear waste disposal. *Nature* **294**, 342-347.
- DRAN, J. C., DELLA MEA, G., PACCAGNELLA, A. et PETIT, J. C. (1988a) - Sorption of actinide analogues on granite minerals studied by MeV ion beam techniques. *Radiochim. Acta* **44/45**, 299-304.
- DRAN, J. C., DELLA-MEA, G., PACCAGNELLA, A., PETIT, J. C. et TROTIGNON, L. (1988b) - The aqueous dissolution of alkali silicate glasses : reappraisal of mechanisms by H and Na depth profiling with high energy ion beams. *Physics Chem. Glasses* **29**, 249-255.
- DRAN, J. C., PETIT, J. C., TROTIGNON, L., PACCAGNELLA, A. et DELLA-MEA, G. (1989) - Hydration mechanisms of silicate glasses : discussion of the respective role of ion exchange and water permeation. In *Scientific basis for nuclear waste management XII*, Lutze, W. et Ewing, R. C., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **127**, 25-32.
- DUDOIGNON, P., MEUNIER, A., BEAUFORT, D., GACHON, A. et BUIGES, D. (1989) - Hydrothermal alteration at Mururoa Atoll (French Polynesia). *Chem. Geol.*, **76**, 385-401.
- DUGGER, D. L., STANTON, J. H., IRBY, B. N., MCCONNEL, B. L., CUMMINGS, W. W. et MAATMAN, R. W. (1964) - The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel. *J. Phys. Chem.*, **68**, 757-760.
- EHRET, G. (1985) - Une méthode de préparation des coupes ultraminces en microscopie électronique des couches d'altération formées à la surface des verres. Application à un verre bioassimilable du système  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ . Mém. D.E.S. Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 31p.
- EHRET, G., CROVISIER, J. L. et EBERHART, J. P. (1986) - A new method for studying leached glasses : analytical electron microscopy on ultramicrotomic thin sections. *J. Non-crystal. Solids*, **86**, 72-79.
- ERNSBERGER, F. M. (1977) - Molecular water in glass. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60**, 91-92.
- ERNSBERGER, F. M. (1978) - Proton transport in solids. *J. Non-crystal. Solids*, **38/39**, 557-561.
- ERNSBERGER, F. M. (1986) - Current theories of glass durability. Proc. XVI Intl. Congr. on Glass. Central Glass and Ceramics Research Institute, Calcutta, 319-320.
- ETHRIDGE, E. C., CLARK, D. E. et HENCH, L. L. (1979) - Effects of surface area to solution volume ratio to glass corrosion. *Phys. Chem. Glasses* **20** (2), 35-40.
- EUGSTER, H. P. (1967) - Hydrous sodium silicate from Lake Magadi, Kenya : Precursors of bedded chert. *Science* **157**, 1177-1180.
- EUGSTER, H. P. (1970) - Chemistry and origin of the brines of Lake Magadi, Kenya. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper*, **3**, 213-235.
- EWING, R. C. (1979) - Natural glasses : Analogues for radioactive waste forms. In *Scientific basis for nuclear waste management*, Mc Carthy, G., ed., Plenum Press, New York : Materials Research Society **1**, 57-68.
- EWING, R. C. et JERCINOVIC, J. C. (1987) - Natural analogues : their application to the prediction of the long-term behavior of nuclear waste forms. In *Scientific basis for nuclear waste management X*. Bates, J. K. et Seefeldt, W. B., ed. Pittsburgh : Materials Research Society **84**, 67-86.
- FEE, J. A., GAUDETTE, H. E., LYONS, W. B. et LONG, D. T. (1992) - Rare-earth element distribution in Lake Tyrrell groundwaters, Victoria, Australia. *Chem. Geol.*, **96**, 67-93.
- FERNANDEZ, A., KHÖRMAN, P. K., KUSSMAUL, S., MEAVE, J., PIEHLER, H. et SUBIETA, T. (1973) - First petrologic data on young volcanic rocks of SW-Bolivia. *Tschermaks. Min. Petr. Mitt.*, **19**, 149-172.
- FILLET, S. (1987) - Mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire "R7T7". Thèse Univ. Montpellier, France, 168p.
- FLETCHER, C. J. N. (1982) - Rare-earth mineralization in eastern Bolivia. *J. Geol. Soc., London*, **139**, p. 664.
- FRIEDMAN, I. et LONG, W. (1976) - Hydration rate of obsidian. *Science* **191**, 347-352.
- FRIEDMAN, I. et TREMBOUR, F. W. (1978) - Obsidian : the dating stone. *Am. Sci.*, **66**, 44-51.
- FRIEDMAN, I., SMITH, R. et LONG, W. (1966) - Hydration of natural glass and formation of perlite. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **77**, 323-328.
- FRITZ, B. (1975) - Etude thermodynamique et modélisation des réactions entre minéraux et solutions. Applications à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Sci. Géol. Mémo., **41**, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 152p.
- FRITZ, B. (1981) - Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. Sci. Géol. Mémo., **65**, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 197p.
- FRONDEL, C. et MARVIN, U. B. (1959) - Cerianite,  $\text{CeO}_2$ , from Poços de Caldas, Brazil. *Am. Miner.*, **44**, 882-884.
- GALINIER, C., DANDURAND, J. L., SOUSSI, F. et SCHOTT, J. (1989) - Sur le caractère non-idéal des solutions solides  $(\text{Ba, Sr})\text{SO}_4$  : mise en évidence et détermination des paramètres thermodynamiques par des essais de dissolution à 25°C. *C. R. Acad. Sci. Paris* **308**, Série II, 1363-1368.
- GARRELS, R. M. et CHRIST, C. L. (1965) - *Solutions, minerals, and equilibria*. New York, Harper & Row, 450p.
- GASTUCHE, M. C., BROWN, G. et MORTLAND, M. M. (1967) - Mixed magnesium-aluminium hydroxides I. *Clay Miner.*, **7**, 177-192.
- GIN, S. (1994) - Etude expérimentale de l'influence d'espèces aqueuses sur la cinétique de dissolution du verre nucléaire R7T7. Thèse Univ. de Poitiers, 215p.

- GIN, S., BEAUFORT, D., GODON, N., VERNAZ, E. et THOMASSIN, J. H. (1992) - Experimental alteration of R7T7 glass in salt brines at 90°C and 150°C. *Appl. Clay. Sci.*, **7**, 87-96.
- GLASSER, F. P. et ATKINS, M. (1994) - Cements in radioactive waste disposal. *Mater. Res. Soci. Bull.*, **XIX**, 33-38.
- GLYNN, P. D., REARDON, E. J., PLUMMER, L. N. et BUSENBERG, E. (1990) - Reaction paths and equilibrium endpoints in solid-solution aqueous-solution systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 267-282.
- GODON, N. (1988) - *Effets des matériaux d'environnement sur l'altération du verre nucléaire R7T7*. Thèse Univ. d'Orléans, 365p.
- GODON, N., THOMASSIN, J. H., TOURAY, J. C. et BAILLIF, P. (1987) - Altération du verre R7T7, destiné au confinement des produits de fission, au contact d'une eau de mer synthétique et d'eau déionisée. Données expérimentales. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **305**, série II, 1193-1197.
- GORDON, L., REIMER, C. C. et BURTT, B. P. (1954) - Distribution of strontium within barium sulfate precipitated from homogeneous solution. *Anal. Chem.*, **26**, 842-846.
- GRAHAM, A. R. (1955) - Cerianite CeO<sub>2</sub> : a new rare-earth oxide mineral. *Am. Miner.*, **40**, 560-564.
- GRAMBOW, B. (1983) - Influence of saturation on the leaching of borosilicate nuclear waste glasses. *Glasstechnische Berichte*, **56**, 566-571.
- GRAMBOW, B. (1985) - A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. In *Scientific basis for nuclear waste management VIII*, Jantsen, C. M., Stone, J. A. et Ewing, R. C., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **44**, 15-27.
- GRAMBOW, B. et MÜLLER, R. (1990) - Chemistry of glass corrosion in high saline brines. In *Scientific basis for nuclear waste management XIII*, Oversby, V. M. et Brown, P. W., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **176**, 229-240.
- GRAMBOW, B. et STRACHAN, D. M. (1984) - Leach testing of waste glasses under-near saturation conditions. In *Scientific basis for nuclear waste management VIII*, Mc Vay, G. L., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **26**, 623-634.
- GRAMBOW, B., LOIDA, A., KAHL, L. et LUTZE, W. (1995) - Behaviour of Np, Pu, Am, Tc upon glass corrosion in a concentrated Mg(Ca)Cl<sub>2</sub> solution. In *Scientific basis for nuclear waste management XVIII*, Ewing, R. C. et Murakami, T., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **353**, 39-46.
- GRAMBOW, B., MÜLLER, R., ROTHER, A. et LUTZE, W. (1991) - Release of Rare Earth Elements and Uranium from Glass in Low pH High Saline Brines. *Radiochim. Acta* **52/53**, 501-506.
- GREENSBERG, J. P. et MÖLLER, N. (1989) - The prediction of mineral solubilities in natural waters : A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration from 0 to 250°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2503-2518.
- GUDE, A. J. et SHEPPARD, R. A. (1972) - Silhydrite, 3SiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, a new mineral from Trinity County, California. *Am. Miner.*, **54**, 1053-1065.
- GUY, C. et SCHOTT, J. (1989) - Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chem. Geol.*, **78**, 181-204.
- GUY, C., SCHOTT, J., DESTRIGNEVILLE, C. et CHIAPPINI, R. (1992) - Low-temperature alteration of basalt by interstitial seawater, Mururoa, French Polynesia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4169-4189.
- HAAKER, R., MALOW, G. et OFFERMANN, P. (1985) - The effect of phase formation on glass leaching. In *Scientific basis for nuclear waste management VIII*, Jantsen, C. M., Stone, J. A. et Ewing, R. C., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **44**, 121-128.
- HANOR, J. S. (1968) - Frequency distribution of compositions in the barite-celestite series. *Am. Miner.*, **53**, 1215-1222.
- HARMAND, C. et ZIMMERMANN, J. L. (1976) - Etude des éléments volatils contenus dans quelques verres volcaniques acides. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **282**, Série II, 1391-1394.
- HARVIE, C. E., MÖLLER, N. et WEARE, J. H. (1984) - The prediction of mineral solubilities in natural waters : the Na-K-Ca-Mg-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 723-751.
- HELGESON, H. C., DELANY, J. M., NESBITT, H. W. et BIRD, D. K. (1978) - Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.*, **278**, A, 1-299.
- HELLMANN, R. (1994) - The albite-water system : Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200, et 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 595-611.
- HEMLEY, J. J., HOSTETLER, P. B., GUDE, A. J. et MOUNTJOY, W. T. (1969) - Some stability relations of alunite. *Econ. Geol.*, **64**, 599-612.
- HENCH, L. L. et CLARK, D. E. (1978) - Physical chemistry of glass surfaces. *J. Non-crystal. Solids*, **28**, 83-105.
- HENDERSON, P. (1984) - Rare earth element geochemistry. *Developments in Geochemistry* **2**, 499p.
- HOLDREN, G. R., JR. et SPEYER, P. M. (1985) - Dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room temperature. *Amer. J. Sci.*, **285**, 994-1026.
- HOLLAND, L. (1964) - *The properties of glass surfaces*. Chapman et Hall Ed., London, 546p.
- HONNOREZ, J. (1967) - *La palagonitisation : l'altération sous-marine du verre volcanique basique de Palagonia (Sicile)*. Thèse Univ. Libre de Bruxelles, 227p.

- HONNOREZ, J. (1972) - *La palagonitisation : l'altération sous-marine du verre volcanique basique de Palagonia (Sicile)*. Publ. Vulkaninstitut Immanuel Friedlaender, 9, Birkhäuser Verlag Basel, 131p.
- HURD, D. C. et BIRDWHISTELL, S. (1983) - On producing a more general model for biogenic silica dissolution. *Amer. J. Sci.*, **283**, 1-28.
- HURD, D. C., WENKOM, C., PANKRATZ, H. S. et FUGATE, J. (1979) - Variable porosity in siliceous skeletons : determination and importance. *Science* **203**, 1340-1343.
- IVARSON, K. C., ROSS, G. J. et MILLS, N. M. (1979) - The microbiological formation of basic ferric sulfates, II. Crystallization in presence of potassium, ammonium, and sodium salts. *J. Soil Sci. Soc. Am.*, **43**, 908-912.
- JANTZEN, M. J. (1986) - Prediction of nuclear waste glass durability from natural analogues. *Adv. Ceram.*, **20**, 703-712.
- JERCINOVIC, M. J., KASER, S. A., EWING, R. C. et LUTZE, W. (1990) - Comparaison of surface layers formed on synthetic basaltic glass, French R7T7 and HMI borosilicate nuclear waste form glass - Materials interface interactions tests, Waste Isolation Pilot Plant. In *Scientific basis for nuclear waste management V*, Oversby, V. M. et P. W. Brown, P. W., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **176**, 355-362.
- JONAS, E. C. et TOMAS, G. L. (1960) - Hydration properties of potassium deficient clay micas. *Clays & Clay Miner.* (8<sup>th</sup> Nat. Conf., 1959), 183-192.
- JONES, B. F. et VAN DENBURGH, A. S. (1966) - Geochemical influences on the chemical character of closed lakes. *Int. Ass. Sci. Hydrol. Publ.*, **7**, 435-446.
- KING, D. (1953) - Origin of alunite deposits at Pidinga, South Australia. *Econ. Geol.*, **48**, 689-703.
- KNAUSS, K. G. et WOLERY, T. J. (1986) - Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2481-2497.
- KNIGHT, J. E. (1977) - A thermochemical study of amunite, enargite, luzonite, and tennantite deposits. *Econ. Geol.*, **72**, 1321-1336.
- KÖSTER, H. M. (1982) - *The crystal structure of 2:1 layer silicates*. In Proc. Int. Clay Conf. Bologna-Pavia, H. Van Holphen and E. Veniale, ed., Elsevier, Amsterdam, 41-71.
- KRAEMER, T. F. et KHARAKA, Y. K. (1986) - Uranium geochemistry in geopressured-geothermal aquifers of the U. S. Gulf Coast. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1233-1238.
- KROENKE, L. (1981) - Site 450 : East side of the Parace Vela Basin. In *Init. Rep. DSDP 59*. Orlofsky, S., ed. 355-403.
- LABEYRIE, L. (1979) - *La composition isotopique de l'oxygène de la silice des valves diatomées. Mise au point d'une nouvelle méthode de paléoclimatologie quantitative*. Thèse Univ. d'Orsay, 171p.
- LAGALY, G., BENEKE, K. et WEISS, A. (1975) - Magadiite and H-Magadiite : II. H-Magadiite and its Intercalation Compounds. *Am. Mineral.*, **60**, 650-658.
- LANGBEIN, N. B. (1961) - Salinity and hydrology of closed lakes. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **412**, 20p.
- LANGMUIR, D. (1978) - Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 547-569.
- LANGSETH, M. (1980) - Site 436 : Japon outer rise, Leg 56. In *Init. Rep. DSDP 56-57 Part 1*. Lee, M. et Stout, L. N., ed. 399-446.
- LARQUE, P. et WEBER, F. (1978) - Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des rayons X. *Note technique de l'Institut de Géologie de Strasbourg*, 33p.
- LARSEN, G., PLUM, K. H. et FÖRSTER, H. (1991) - Zeolites and other hydrothermal alteration products of synthetic glasses. *Eur. J. Mineral.*, **1**, 261-274.
- LARSEN, H. (1980) - Ecology of hypersaline environments. In *Hypersaline brines and evaporitic environments*, Nissenbaum, A., ed., *Developments in Sedimentology* **28**, 23-39.
- LAURSEN, T. et LANFORD, W. A. (1978) - Hydration of obsidian. *Nature* **276**, 153-156.
- LAVENU, A., FORNARI, M. et SEBRIER, M. (1984) - Existence de deux nouveaux épisodes lacustres quaternaires dans l'Altiplano péruvo-bolivien. *Cah. ORSTOM, sér. Géol.*, **14** (1), 103-114.
- LEBEDEV, A. A. (1921) - Sur le polymorphisme et le recuit du verre. *Trudy Nauchnoissled. Opt. Inst. Petrograd* **2**, 10p.
- LEBEDEV, A. A. (1940) - Structure des verres d'après les données de l'analyse aux rayons X et l'examen des propriétés optiques. *Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.* **4**, 584-587.
- LEMMENS, K. et VAN ISEGHEM, P. (1992) - The long-term dissolution behaviour of the PAMELA borosilicate glass SM527 - Application of SA/V as accelerating parameter. In *Scientific basis for nuclear waste management XV*, Sombret, C. G., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **257**, 49-56.
- LOCK, D. E. (1988) - Alunite and jarosite formation in evaporative lakes of South Australia. SLEADS (Salt Lakes, Evaporites, And Aeolian Deposits) 1988. Annu. Meet., pp. 48-51.
- LONG, D. T., FEGAN, N. E., LYONS, B., HINES, M. E., MACUMBER, P. G. et Giblin, A. M. (1992) - Geochemistry of acid brines : Lake Tyrrell, Victoria, Australia. *Chem. Geol.*, **96**, 33-52.
- LONG, D. T., FEGAN, N. E., MCKEE, J. D., LYONS, W. B., HINES, M. E. et MACUMBER, P. G. (1992) - Formation of alunite, jarosite and hydrous iron oxides in a hypersaline system : Lake Tyrrell, Victoria, Australia. *Chem. Geol.*, **96**, 183-202.

- LUTZE, W. et GRAMBOW, B. (1992) - The effect of glass corrosion on near field chemistry. *Radiochim. Acta* **58/59**, 3-7.
- LUTZE, W., MALOW, G., EWING, R. C., JERCINOVIC, M. J. et KEIL, K. (1985) - Alteration of basalt glasses : implications for modelling the long-term stability of nuclear waste glasses. *Nature* **314**, 252-255.
- LUTZE, W., MÜLLER, R. et MONTERRAT, W. (1988) - Chemical corrosion of Cogema glass R7T7 in high saline brines. In *Scientific basis for nuclear waste management XI*, Apted, M. J. et Westerman, R. E., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **112**, 575-584.
- LUTZE, W., MÜLLER, R. et MONTERRAT, W. (1989) - Chemical corrosion of Cogema glass R7T7 in high saline brines - Part II. In *Scientific basis for nuclear waste management XII*, Lutze, W. et Ewing, R. C., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **127**, 81-88.
- LYONS, W. B., WELCH, S., LONG, D. T., HINES, M. E., GIBLIN, A. M., CAREY, A. E., MACUMBER, P. G., LENT, R. M. et Herczeg, A. L. (1992) - The trace-metal geochemistry of the Lake Tyrrell system brines (Victoria, Australia). *Chem. Geol.*, **96**, 115-132.
- MAGLIONE, G. (1970) - La magadiite, silicate sodique de néoformation des faciès évaporitiques de Kanem (littoral nord-est du lac Tchad). *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, **23**, 177-189.
- MAGLIONE, G. (1976) - Géochimie des évaporites et silicates néoformés en milieu continental confiné. Les dépressions interdunaires du Tchad. *Travaux et Documents de l'ORSTOM n°50*, Paris, 341p.
- MAGONTHIER, M. C. (1987) - Relations entre les minéralisations d'uranium de la Sierra Pena Blanca (Mexique) et les ingnimbrites porteuses. *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.*, **110**, 305-317.
- MAGONTHIER, M. C., BROUSSE, C., PETIT, J. C. DRAN, J. C., DELLA MEA, G. et PACCAGNELLA, A. (1988) - Hydration rates of natural and nuclear glasses investigated by a resonant nuclear reaction. In *Proc. 2nd Int. Conf. Natural Glasses*. Konta, J., ed, 57-64.
- MAGONTHIER, M. C., PETIT, J. C. et DRAN, J. C. (1992) - Rhyolitic glasses as natural analogues of nuclear waste glasses : behaviour of an Icelandic glass upon natural aqueous corrosion. *Appl. Geochem. Suppl.*, **1**, 83-93.
- MANN, A. W. (1983) - Hydrogeochemistry and weathering on the Yilgarn Block, Western Australia - Ferrolysis, and heavy metals in continental brines. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 181-190.
- MARKHASEV, B. I. et SEDLETSKII, R. (1964) - Structure of complexes anion in aqueous solutions of sodium silicate. *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **154**, 3.
- MARSHALL, W. L. (1980) - Amorphous silica solubilities. I. Behavior in aqueous sodium nitrate solutions : 23-300°C, 0-6 molal. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 907-913.
- MARSHALL, W. L. et CHEN, C. A. (1982) - Amorphous silica solubilities V. Predictions of solubility behavior in aqueous mixed electrolyte solution to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 289-291.
- MAZER, J. J., BATES, J. K., BIWER, B. M. et BRADLEY, C. R. (1992) - AEM analyses of SRL 131 Glass altered as a function of SA/V. In *Scientific basis for nuclear waste management XV*, Sombret, C. G., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **257**, 73-81.
- MENZIES, M., SEYFRIED, W. E. et BLANCHARD, D. (1979) - Experimental evidence of Rare Earth Elements immobility in greenstones. *Nature* **282**, 398-399.
- MICHEL, F. A. et VAN EVERDINGEN, R. O. (1987) - Formation of jarosite deposit on Cretaceous shales in the Fort Norman area, Northwest Territories. *Can. Mineral.*, **25**, 221-226.
- MIYATA, S. (1975) - The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I : the systems  $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$ ,  $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ ,  $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$ ,  $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$  and  $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ . *Clays & Clay Miner.*, **23**, 369-375.
- MIYATA, S. (1980) - Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays & Clay Miner.*, **28**, 50-56
- MIYATA, S. (1983) - Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays & Clay Miner.*, **31**, 305-311.
- MOLLER, N. (1988) - The prediction of mineral solubilities in natural waters : A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system, to high temperature and concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 821-837.
- MONNIN, C. et GALINIER, C. (1988) - The solubility of celestite and barite in electrolyte solutions and natural waters at 25°C : a thermodynamic study. *Chem. Geol.*, **30**, 283-296.
- MOSSER, C. (1980) - *Etude géochimique de quelques éléments traces dans les argiles des altérations et des sédiments*. Sci. Géol. Mémo., **63**, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 229p.
- MOSSER, C. et GENSE, C. (1979) - Eléments traces dans des kaolinites d'altération à Madagascar. *Chem. Geol.*, **26**, 295-309.
- MÜLLER, G. (1960) - Die Löslichkeit von Coelestin (SrSO<sub>4</sub>) in wässrigen NaCl- und KCl-Lösungen. *N. Jb. Mineral. Abh.*, **1960**, 237-239.
- MUNGALL, J. E. et MARTIN, R. F. (1994) - Severe leaching of trachytic glass without devitrification, Terceira, Azores. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 75-83.
- NAGELSMIDT, G. et HICKS, D. (1943) - The mica of certain coal-measure shales in south Wales. *Mineral. Mag.*, **26**, 297-303.

- NOGUES, J. L. (1984) - *Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission*. Thèse de docteur ingénieur, Univ. Sci. Tech. Languedoc, Montpellier, 322p.
- NORDSTROM, D. K. (1982) - The effect of sulfate on aluminium concentrations in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  at 298 °K. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 681-692.
- O.C.D.E. (1984) - Evacuation des déchets radioactifs en formations géologiques. *Rapport d'experts patronné par la CCE et l'AEN. Publié par l'O.C.D.E.*
- PABALAN, R. T. et PITZER, K. S. (1987) - Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperature for mixtures in the system  $\text{Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-OH-H}_2\text{O}$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2429-2443.
- PALMQVIST, S. (1939) - On the solubility relations of barium sulphate. *Kungl. Fysiograf. Sällsk. Lund. Förh.*, **8**, 1.
- PARKER, R. L. (1962) - Isomorphous substitution in natural and synthetic alunite. *Am. Miner.*, **47**, 127-136.
- PAUSCH, I., LOHSE, H. H., SCHÜRMAN, K. et ALLMANN, R. (1986) - Syntheses of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds. *Clays & Clay Miner.*, **34**, 507-510.
- PEDERSON, L. R., BAER, D. R., MCVAY, G. L. et ENGELHARD, M. H. (1986) - Reaction of soda-lime silicate glass in isotopically labelled water. *J. Non-Cryst. Solids*, **86**, 369-380.
- PEDERSON, L. R., BUCKWALTER, C. Q., MCVAY, G. L. et RIDDLE, B. L. (1983) - Glass surface area to solution volume ratio and its implications to accelerated leach testing. In *Scientific basis for nuclear waste management VI*, Brookins, D. G., ed., North-Holland Amsterdam : Materials Research Society **15**, 47-54.
- PETIT, J. C. (1992) - Reasoning by analogy : rational foundation of natural analogue studies. *Appl. Geochem. Suppl.*, **1**, 9-11.
- PETIT, J. C. (1993) - *Le stockage des déchets radioactifs : perspective historique et analyse sociotechnique*. Thèse E.N.S.M, Paris, 356p.
- PETIT, J. C., DELLA MEA, G., DRAN, J. C., MAGONTHIER, M. C., MANDO, P. A. et PACCAGNELLA, A. (1990) - Hydrated-layer formation during dissolution of complex silicate glasses and minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1941-1955.
- PETIT, J. C., DELLA MEA, G., DRAN, J. C., SCHOTT, J. et BERNER, R. A. (1987) - Mechanism of diopside dissolution from hydrogen depth profiling. *Nature* **325**, 705-707.
- PETIT, J. C., DRAN, J. C., PACCAGNELLA, A. et DELLA MEA, G. (1989) - Structural dependence of crystalline silicate hydration during aqueous dissolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **93**, 292-298.
- PITZER, K. S. (1973) - Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, **77**, 268-277.
- RAMANAIDOU, E. et NOACK, Y. (1987) - Palagonites of the Red Sea : a new occurrence of hydroxysulphate. *Mineral. Mag.*, **51**, 139-143.
- RATEYEV, M. A., GRADUSOV, B. P. et KHEIROV, M. B. (1969) - Potassium rectorite from the Upper Carboniferous of the Samarskaya Luka (Samara Bend Of the Volga). *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **185**, 116-119.
- REARDON, E. J. et ARMSTRONG, D. K. (1987) - Celestite ( $\text{SrSO}_4$ ) solubility in water, seawater and NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 63-72.
- RETTIG, S. L., JONES, B. F. et RISACHER, F. (1980) - Geochemical evolution of brines in the salar of Uyuni, Bolivia. *Chem. Geol.*, **30**, 57-79.
- REYNOLDS, R.C. (1985) - NEWMOD, a computer program for the calculation of basal diffraction intensities of mixed-layered clay minerals : R. C. Reynolds, 8 Brooks Rd., Hanover, New Hampshire 03755.
- RISACHER, F. (1978) - Le cadre géochimique des bassins à évaporites des Andes boliviennes. *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Géol.*, vol. X, n°1, 37-48.
- RISACHER, F. (1992) - *Géochimie des bassins à évaporites de l'Altiplano bolivien*. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 67p.
- RISACHER, F. et FRITZ, B. (1984) - Simulation de l'évaporation sur micro-ordinateur. *Sci. Géol., Bull.*, **37** (3), 239-251.
- RISACHER, F. et FRITZ, B. (1991) - Geochemistry of Bolivian salars, Lipez, southern Altiplano : origin of solutes and brine evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 687-705.
- RISACHER, F. et FRITZ, B. (1991) - Quaternary geochemical evolution of the salars of Uyuni and Coipasa, Central Altiplano, Bolivia. *Chem. Geol.*, **90**, 211-231.
- RISACHER, F. et FRITZ, B. (1995) - La genèse des lacs salés. *La recherche*, **26**, n°276, 516-522.
- ROBERT, M. et BARSHAD, I. (1972) - Sur les propriétés et la détermination des minéraux argileux 2/1 expansibles (vermiculites, smectites). *C. R. Acad. Sci. Paris* **275**, Série D, 1463-1465.
- ROBINSON, P., SPEAR, F. S., SCHUMACHER, J. C., LAIRD, J., KLEIN, C., EVANS, B. W. et DOOLAN, B. L. (1982) - Phase relations of metamorphic amphiboles : Natural occurrence and theory. In : Ribbe P. H. (ed.), *Amphiboles : Petrology and experimental phase relations, Reviews in mineralogy*, **9B**, Min. Soc. Amer., Washington, 1-227.
- ROGERS, J. J. W. et ADAMS, J. A. S. (1970) - *Thorium. Uranium. Handbook of geochemistry II-5*. Springer-Verlag, Berlin, p 90 B1-C1, 90 D1-O1, et p 92 B1-C2, 92 D1-O1.
- RONOV, A. B., BALASHOV, Y. A. et MIGDISOV, A. A. (1967) - Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle. *Geochem. Int.*, **4**, 1-17.

- ROTHER, A., LUTZE, W. et SHUBERT-BISCHOFF, P. (1992) - Characterization of lanthanoid phases formed upon glass dissolution in salt solutions. In *Scientific basis for nuclear waste management XV*, Sombret, C. G., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **257**, 57-64.
- ROUCHY, J. M. et PIERRE, C. (1987) - Authigenic natroalunite in middle Miocene evaporites from the Gulf of Suez (Gemsa, Egypt). *Sedimentology* **34**, 807-812.
- ROWE, G. L. et BRANTLEY, S. L. (1993) - Estimation of the dissolution rates of andesitic glass, plagioclase and pyroxene in a flank aquifer of Poas Volcano, Costa Rica. *Chem. Geol.*, **105**, 71-87.
- SALES, B. C., WHITE, C. W., BEGUN, G. M. et BOATNER, L. A. (1984) - Surface layer formation on corroded nuclear waste glasses. *J. Non-crystal. Solids*, **67**, 245-264.
- SCHMITZ, W., SINGER, A., BACKER, H. et STOFFERS, P. (1982) - Hydrothermal serpentine in a hess deep sediment core. *Marine Geol.*, **46**, M17-M26.
- SCHOLZE, H. (1980) - *Le verre. Nature, structure et propriétés*. Deuxième édition, Institut du verre, Paris 364p.
- SEIDL, K. (1958) - Dolomitisierung und Erzbildung in Karbonatgesteinen unter der Einwirkung von Salzsolen. *N. Jb. Mineral. Mh*, **25**.
- SERE, V., CARPENA, J. et KIENAST, J. R. (1994) - Du zircon néoformé lors des réactions nucléaires d'Oklo. 15<sup>e</sup> Réunion des Sciences de la Terre, Nancy, 26-28 Avril 1994, T18.
- SERVANT, M. et FONTES, J. C. (1978) - Les lacs quaternaires des hauts plateaux des Andes boliviennes. Premières interprétations paléoclimatiques. *Cah. ORSTOM, sér. Géol.*, **10** (1), 9-23.
- SERVANT-VILDARY, S. (1978) - Les diatomées des dépôts lacustres quaternaires de l'Altiplano bolivien. *Cah. ORSTOM, sér. Géol.*, **10** (1), 25-35.
- SHEPPARD, R. A., GUDE, A. J. et FITZPATRICK, J. J. (1988) - Distribution, characterization, and genesis of mordenite in Miocene silicic tuffs at Yucca Mountain, Nye County, Nevada. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, **1777**, 22p.
- SHIKAZONO, N. (1994) - Precipitation mechanisms of barite in sulfate-sulfide deposits in back-arc basins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2203-2213.
- SIFFERT, B. (1962) - Quelques réactions de la silice en solution : la formation des argiles. *Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, **21**, 86p.
- SMITH, G. I. (1979) - Subsurface stratigraphy and geochemistry of late Quaternary evaporites, Searles Lake, California. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **1043**, 130p.
- SOMBRET, H. (1987) - Waste forms for conditioning high level radioactive solutions. In *The geological disposal of high level radioactive wastes*. Brookins, D. G., ed. Athènes : Theophrastus Pub. S. A., 69-159.
- SPENCER, R. J., EUGSTER, H. P. et JONES, B. F. (1985) - Geochemistry of Great Salt Lake, Utah. II : Pleistocene - Holocene evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 739-747.
- SRODON, J. et EBERL, D. (1984) - Illites: in *Micas*, S. W. Bailey, ed., *Reviews in Mineralogy* **13**, Min. Soc. Amer., Washington, D. C., 495-539.
- STEINBERG, M. et COURTOIS, C. (1976) - Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences. *Bull. Soc. Géol. France*, **7**, 13-20.
- STEINBERG, M., TREUIL, M. et TOURAY, J. C. (1979) - Cristallochimie et éléments en traces. *Géochimie : Principes et Méthodes II*. Steinberg, M., Touray, J. C., Treuil, M. et Massard, P., éd. Doin Paris, 312p.
- STRÜBEL, G. (1966) - Die hydrothermale Löslichkeit von Cölestin im System SrSO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O. *N. Jb. Mineral. Mh.*, **1966**, 99-107.
- STUMM, W. et MORGAN, J. J. (1970) - *Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience, New-York, 583p.
- SULLIVAN, P. J., MATTIGOD, S. V. et SOBEK, A. A. (1986) - Dissolution of iron sulfates from pyritic coal waste. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1013-1016.
- SULOVSKY, P. (1995) - The origin of U mineralisation in salt domes in SE Zagros involving a new mineral potassium uranyl molybdate. In : « Proc. 8<sup>th</sup> Meeting of European Union of Geosciences », Strasbourg 1995, *Terra Abstr.*, **1**, p. 202.
- SWENSON, H. A. et COLBY, B. R. (1955) - Chemical quality of surface waters in Devils Lake basin, North Dakota. *U. S. Geol. Surv. Water-Supply Paper*, **1295**, 82p.
- TAKENOUCHI, S. et IMAI, H. (1975) - Glass and fluid inclusions in acidic igneous rocks from some mining areas in Japan. *Econ. Geol.*, **70**, 750-769.
- TALBI, H. (1995) - *Contribution des gabbros de la couche 3 de la croûte océanique au bilan géochimique global de l'océan*. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 245p.
- TAMURA, T. (1957) - Identification of the 14 Å clay mineral component. *Am. Miner.*, **42**, 107-110.
- THOMASSIN, J. H. (1984) - *Etude expérimentale de l'altération des verres silicatés dans l'eau et en milieu océanique. Apport des méthodes d'analyse de surface des solides*. Thèse d'état Univ. d'Orléans, France, 168p.
- THOMASSIN, J. H. et TOURAY, J. C. (1982) - L'hydrotalcite, un hydroxycarbonate transitoire précocement formé lors de l'interaction verre basaltique/eau de mer. *Bull. Minéral.*, **105**, 312-319.
- THOMASSIN, J. H., BAILLIF, P. et TOURAY, J. C. (1983) - Modification of residual glass and precipitation of a neoformation layer : experimental evidence of a double origin of the « palagonite » derived from the alteration of basaltic glass by seawater. *Sci. Géol. Bull.*, **36**, 165-171.

- THOMASSIN, J. H., BOUTONNAT, F., TOURAY, J. C. et BAILLIF, P. (1989) - Geochemical role of the water/rock ratio during the experimental alteration of a synthetic basaltic glass at 50°C. An XPS and STEM investigation. *Eur. J. Mineral.*, **1**, 261-274.
- THOMASSIN, J. H., CROVISIER, J. L., TOURAY, J. C., JUTEAU, T. et BOUTONNAT, F. (1985) - L'apport de la géochimie expérimentale à la compréhension des interactions eau de mer/verre basaltique entre 3°C et 90°C : données de l'analyse ESCA, de la microscopie et de la microdiffraction électronique. *Bull. Soc. Géol. France* **1**, 217-222.
- THUGUTT, S. J. (1936) - Sur la solubilité de la barytine dans l'eau bidistillée. *Arch. Min. Soc. Sci. Varsovie*, **12**, 75.
- TROTIGNON, L. (1990) - *La corrosion des verres borosilicatés : nature et propriétés des couches d'altération*. Thèse Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 161p.
- VALYASHKO, M. G. (1956) - Geochemistry of bromine in the processes of salt deposition and the use of the bromine content as a genetic and prospecting criterion. *Geochemistry*, **6**, 570-589.
- VAN BREEMEN, N. (1973) - Dissolved aluminium in acid sulfate soils and in acid mine waters. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **37**, 694-697.
- VARELA, M. E. (1994) - Silicate-melt and fluid inclusions in rhyolitic dykes, Los Manantiales mining district, Argentina. *Eur. J. Mineral.*, **6**, 837-854.
- VERNAZ, E., DUSSOSSOY, J. L. et FILLET, S. (1988) - Temperature dependence of R7T7 nuclear waste glass alteration mechanisms. In *Scientific basis for nuclear waste management XI*, Apted, M. J. et Westerman, R. E., ed., Pittsburgh : Materials Research Society **112**, 555-563.
- VILLEMANT, B., JAFFREZIC, H., JORON, J. L. et TREUIL, M. (1981) - Distribution coefficients of major and trace elements : Fractional crystallisation in the alkali basalt series of chaîne des Puys (Massif Central, France). *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1977-2016.
- WARREN, B. E. (1941) - Summary of work on atomic arrangement in glass. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **24**, 256-261.
- WEAVER, C. E. et POLLARD, L. D. (1975) - The chemistry of clay minerals. *Developments in Sedimentology* **15**, 213p.
- WHITE, A. F. (1983) - Surface chemistry and dissolution kinetics of glassy rocks at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 805-815.
- WHITE, A. F. et CLAASSEN, H. C. (1980) - Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. *Chem. Geol.*, **28**, 91-109.
- WICKS, G. G., LODDING, A. R. et MOECKE, A. (1993) - Aqueous alteration of nuclear waste glasses and metal package components. *Mater. Res. Soci. Bull.*, **9**, 32-39.
- WODTKE, F. et LIEBAU, F. (1965) - Über die darstellung zweier modifikationen der phyllokieselsäure H<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Z. Anorg. All. Chem.*, **335**, 178-188.
- WOLLAST, R., MCKENZIE, F. T. et BRICKER, O. P. (1968) - Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth-surface conditions. *Am. Mineral.*, **53**, 1645-1662.
- YARIV, S. et GROSS, H. (1979) - *Geochemistry of Colloid Systems*. Springer Verlag, Berlin, 450p.
- YODER, H. S. et EUGSTER, H. P. (1955) - Synthetic and natural muscovites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **8**, 225-280.
- ZACHARIASEN, W. H. (1932) - The atomic arrangement in glass. *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 3841-3851.
- ZACHARIASEN, W. H. (1933) - Die struktur der Gläser. *Glastechn. Ber.*, **11**, 120-123.
- ZARZYCKI, J. (1982) - *Les verres et l'état vitreux*. Masson éd. Paris 391p.
- ZHOU, Z. H., FYFE, W. S. et TAZAKI, K. (1987) - Glass stability in the marine environment. In *Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal*. Côme, B. et Chapman, N. A., ed. 153-164.
- ZIELINSKI, R. A. (1980) - Stability of glass in the geologic environment: some evidence from studies of natural silicate glasses. *Nucl. Technol.*, **51**, 197-200.
- ZIELINSKI, R. A. (1985) - Volcanic rocks as source of uranium. In *Uranium Deposits in Volcanic Rocks*. IAEA, ed., Vienna, 83-95.
- ZIELINSKI, R. A., LIPMAN, P. W. et MILLARD, H. T. JR. (1977) - Minor-element abundances in obsidian, perlite, and felsite of calc-alkalic rhyolites. *Am. Miner.*, **62**, 426-437.
- ZINS-PAWLAS, M. P. (1988) - *Géochimie de la silice dans les saumures et les milieux évaporitiques naturels*. Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 199p.

---

## ANNEXES

---

Analyses chimiques des minéraux et des verres des roches mères (Lipez, Bolivie) obtenues à la microsonde électronique.

## Plagioclases

%	1	2	3	4	5	6	7	Moyenne
SiO <sub>2</sub>	52,58	55,17	57,38	58,27	59,56	61,44	63,08	58,21 ± 3,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,93	27,16	25,97	24,22	25,02	22,09	21,31	25,00 ± 2,54
MgO	0,13	0,06	0,04	-	-	0,01	0,63	0,12 ± 0,21
CaO	13,00	10,92	9,9	7,91	7,47	7,49	6,04	8,96 ± 2,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	0,5	0,60	0,59	0,34	0,60	1,26	0,66 ± 0,27
TiO <sub>2</sub>	0,08	-	0,05	-	0,02	0,15	0,07	0,05 ± 0,05
Na <sub>2</sub> O	3,84	4,82	5,07	5,85	6,87	5,44	5,97	5,41 ± 0,89
K <sub>2</sub> O	0,32	0,42	0,61	1,05	0,60	1,22	1,38	0,80 ± 0,38
MnO	-	-	0,05	-	0,16	0,02	-	0,03 ± 0,05
<b>Total</b>	<b>99,6</b>	<b>99,05</b>	<b>99,67</b>	<b>97,89</b>	<b>100,0</b>	<b>98,46</b>	<b>99,74</b>	<b>99,25</b>
An	63,9	54,2	50,0	40,0	36,2	39,9	32,7	45,5
Ab	34,2	43,3	46,3	53,6	60,3	52,4	58,4	49,7
Or	1,9	2,5	3,7	6,4	3,5	7,7	8,9	4,8

## Pyroxènes

%	1	2	3	4	5	Moyenne
SiO <sub>2</sub>	51,53	52,28	52,00	53,01	55,50	52,86 ± 1,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,88	1,75	3,17	0,97	2,35	2,02 ± 0,72
MgO	14,19	15,94	16,20	22,82	27,95	19,42 ± 5,18
CaO	20,93	20,57	19,98	0,95	1,55	12,80 ± 9,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,10	8,66	7,77	20,93	12,41	11,97 ± 4,74
TiO <sub>2</sub>	0,53	0,29	0,71	0,18	0,20	0,38 ± 0,21
Na <sub>2</sub> O	0,33	0,45	0,21	0,04	0,01	0,21 ± 0,17
K <sub>2</sub> O	0,04	-	0,02	0,02	0,02	0,02 ± 0,01
MnO	0,30	0,23	0,23	0,80	0,18	0,35 ± 0,23
<b>Total</b>	<b>100,1</b>	<b>100,2</b>	<b>100,4</b>	<b>99,82</b>	<b>100,4</b>	<b>100,0</b>
Si	1,920	1,924	1,908	1,969	1,974	1,941
Al IV	0,080	0,076	0,092	0,031	0,026	0,059
Al VI	0,003	0,000	0,045	0,012	0,072	0,029
Ti	0,015	0,008	0,020	0,005	0,005	0,010
Fe <sup>2+</sup>	0,248	0,175	0,217	0,638	0,369	0,342
Fe <sup>3+</sup>	0,067	0,091	0,021	0,000	0,013	0,025
Mn	0,009	0,007	0,007	0,025	0,005	0,011
Mg	0,788	0,874	0,886	1,263	1,481	1,063
Ca	0,836	0,811	0,785	0,038	0,059	0,504
Na	0,024	0,032	0,015	0,003	0,001	0,015
K	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>Total</b>	<b>3,998</b>	<b>4,000</b>	<b>3,997</b>	<b>3,997</b>	<b>3,994</b>	<b>4,000</b>

## Hornblende

%	1	2	3	4	Moyenne
SiO <sub>2</sub>	43,81	45,92	46,44	48,82	46,25 ± 2,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,52	8,57	7,32	5,39	8,20 ± 2,57
MgO	14,49	14,71	13,22	14,53	14,24 ± 0,69
CaO	11,97	11,09	11,64	11,27	11,49 ± 0,39
FeO	10,78	13,19	15,04	13,92	13,23 ± 1,80
TiO <sub>2</sub>	2,60	1,85	1,65	1,24	1,84 ± 0,57
Na <sub>2</sub> O	1,94	1,62	1,50	1,22	1,57 ± 0,30
K <sub>2</sub> O	0,76	0,60	0,85	0,51	0,68 ± 0,15
MnO	0,16	0,25	0,40	0,40	0,30 ± 0,12
Cl	0,02	0,09	0,16	0,17	0,11 ± 0,07
<b>Total</b>	<b>98,11</b>	<b>98,05</b>	<b>97,47</b>	<b>98,22</b>	<b>97,91</b>
Si	6,385	6,740	6,880	7,193	6,798
Al IV	1,615	1,260	1,120	0,807	1,202
Al VI	0,364	0,223	0,158	0,129	0,219
Ti	0,285	0,204	0,184	0,137	0,203
Fe <sup>2+</sup>	1,314	1,619	1,863	1,715	1,626
Mn	0,020	0,031	0,050	0,050	0,037
Mg	3,147	3,218	2,919	3,190	3,119
Ca	1,869	1,744	1,848	1,779	1,810
Na B	0,111	0,225	0,102	0,171	0,153
Na A	0,437	0,236	0,329	0,178	0,294
K	0,141	0,112	0,161	0,096	0,128
<b>Total</b>	<b>15,688</b>	<b>15,612</b>	<b>15,613</b>	<b>15,445</b>	<b>15,589</b>
Cl	0,005	0,022	0,040	0,042	0,027
OH	1,995	1,978	1,960	1,958	1,973

Analyses chimiques des minéraux et des verres des roches mères (Lipez, Bolivie) obtenues à la microsonde électronique.

## Biotite

%	1	2	3	4	Moyenne
SiO <sub>2</sub>	37,53	37,16	38,42	37,22	37,58 ± 0,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,26	13,22	15,64	13,45	13,89 ± 1,17
MgO	14,50	12,93	12,38	15,10	13,73 ± 1,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,72	17,74	12,46	14,03	14,99 ± 2,27
TiO <sub>2</sub>	4,57	4,77	4,54	5,46	4,84 ± 0,43
Na <sub>2</sub> O	0,83	0,62	0,49	0,55	0,62 ± 0,15
K <sub>2</sub> O	8,62	9,37	7,99	8,76	8,69 ± 0,57
MnO	0,27	0,26	0,13	0,00	0,17 ± 0,13
Cl	0,17	0,20	0,18	0,16	0,18 ± 0,02
<b>Total</b>	<b>95,47</b>	<b>96,27</b>	<b>92,23</b>	<b>94,73</b>	<b>94,69</b>
Si	2,73	2,71	2,83	2,71	2,75
Al IV	1,14	1,14	1,17	1,16	1,20
Al VI	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00
Ti	0,25	0,26	0,25	0,30	0,27
Fe <sup>3+</sup>	0,86	0,97	0,69	0,77	0,82
Mn	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Mg	1,57	1,41	1,36	1,64	1,50
Na	0,12	0,09	0,07	0,08	0,09
K	0,80	0,87	0,75	0,81	0,81

## Verres

%	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	72,22	73,30	76,86	78,53	77,82	72,89	71,19	73,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,22	12,58	12,83	10,97	11,15	15,14	11,43	12,83
MgO	-	0,04	-	0,08	0,17	0,07	1,30	0,60
CaO	0,22	1,13	0,80	0,31	0,30	1,72	2,03	1,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	1,13	0,55	0,83	0,80	0,48	3,19	1,05
TiO <sub>2</sub>	0,43	0,53	0,37	0,24	0,29	0,37	0,70	0,58
Na <sub>2</sub> O	1,59	2,24	2,19	1,39	1,32	3,41	1,92	2,25
K <sub>2</sub> O	6,45	3,72	4,02	3,81	4,02	2,88	3,36	3,71
MnO	0,03	-	0,05	0,03	-	0,03	0,19	0,16
NiO	-	-	0,14	-	-	0,48	0,14	-
CrO	0,05	0,05	-	-	-	-	0,06	-
Cl	0,11	0,06	0,08	0,11	0,08	0,07	0,04	0,03
<b>Total</b>	<b>92,70</b>	<b>94,39</b>	<b>97,89</b>	<b>96,30</b>	<b>95,95</b>	<b>97,54</b>	<b>95,55</b>	<b>95,49</b>

%	9	10	11	12	13	14	15	Moyenne
SiO <sub>2</sub>	77,12	76,80	77,06	77,00	77,93	76,92	78,00	75,78 ± 2,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,05	11,68	11,51	11,73	10,89	10,73	10,81	11,84 ± 1,15
MgO	0,02	0,03	0,09	0,10	0,06	0,04	0,03	0,18 ± 0,34
CaO	0,27	0,33	0,44	0,45	0,37	0,30	0,33	0,68 ± 0,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,74	0,96	0,94	1,25	1,35	1,18	1,25	1,05 ± 0,66
TiO <sub>2</sub>	0,20	3,87	0,54	0,58	0,32	0,35	0,40	0,65 ± 0,90
Na <sub>2</sub> O	1,80	1,77	1,23	1,24	1,13	1,16	0,92	1,70 ± 0,64
K <sub>2</sub> O	4,06	3,87	4,54	3,82	4,23	3,44	4,14	4,00 ± 0,78
MnO	-	-	-	0,04	-	-	-	0,04 ± 0,06
NiO	0,01	0,19	-	-	0,01	-	1,25	0,15 ± 0,33
CrO	0,05	-	0,06	0,01	-	-	-	0,02 ± 0,03
Cl	0,06	0,10	0,11	0,16	0,18	0,16	0,16	0,10 ± 0,05
<b>Total</b>	<b>96,38</b>	<b>99,60</b>	<b>96,52</b>	<b>96,38</b>	<b>96,47</b>	<b>94,28</b>	<b>97,29</b>	<b>96,18</b>

## Annexe 2.1

Analyses chimiques de 6 roches mères saines du Lipez en Bolivie  
(majeurs et traces).

%	1	2	3	4	5	6	Moyenne
SiO <sub>2</sub>	67,4	62,8	62,4	62,7	61,4	61,6	63,1 ± 2,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,2	16,1	16,6	15,7	16,7	16,9	16,2 ± 0,7
MgO	1,43	2,31	2,57	2,41	3,03	3,38	2,5 ± 0,7
CaO	2,38	4,07	4,59	4,08	4,50	4,47	4,0 ± 0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,44	5,26	5,93	5,12	5,95	5,48	5,2 ± 0,9
TiO <sub>2</sub>	0,52	0,81	0,93	0,75	0,83	0,71	0,8 ± 0,1
Na <sub>2</sub> O	3,22	3,93	3,77	3,55	3,61	3,42	3,6 ± 0,3
K <sub>2</sub> O	4,72	3,24	3,17	3,58	3,15	3,10	3,5 ± 0,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21	0,27	0,30	0,27	0,28	0,25	0,3 ± 0,03
Perte à 1000	0,84	0,27	0,31	0,42	0,10	0,66	0,4 ± 0,3
<b>Total</b>	<b>99,3</b>	<b>99,42</b>	<b>100,6</b>	<b>98,58</b>	<b>99,5</b>	<b>99,97</b>	<b>99,6</b>
(ppm)							
Sr	274	505	495	383	458	414	421,5 ± 86,0
Ba	712	963	826	746	788	683	786,3 ± 100,6
V	70,9	109	135	120	137	128	116,7 ± 116,7
Ni	24,6	35,2	53,6	48,7	37,1	41,1	40,1 ± 10,3
Co	12,5	17,9	22,6	19,8	24,4	23,2	20,1 ± 4,4
Cr	25,1	40,7	41,7	73	79,2	149	68,1 ± 44,7
Zn	53,4	78,7	34,1	67,1	33,2	83	58,3 ± 21,6
Cu	21,2	24,1	16,7	29,6	21,3	31,7	24,1 ± 5,6
Sc	7,4	10,3	11,2	11,3	14,9	14,1	11,5 ± 2,7
Y	17,8	16,2	18	20,6	23,3	21	19,5 ± 2,6
Zr	199	208	186	231	207	154	197,5 ± 25,9
Mn	379	537	571	512	628	649	546,0 ± 97,0
U	11,48	3,90	5,47	6,37	2,84	7,49	6,3 ± 3,1
Th	31,40	11,61	11,09	14,45	10,36	13,34	15,4 ± 8,0
(ppm)							
La	40,81	35,64	30,76	31,11	29,55	29,52	32,9 ± 4,5
Ce	82,27	72	65,5	65,77	61,37	59,66	67,8 ± 8,3
Pr	9,60	8,79	8,24	8,13	7,62	7,37	8,3 ± 2,6
Nd	36,35	34,76	34,63	31,75	31,47	29,30	33,0 ± 2,6
Sm	6,25	6,14	6,40	5,91	5,68	5,20	5,9 ± 0,4
Eu	1,14	1,56	1,58	1,25	1,38	1,33	1,4 ± 0,2
Gd	4,71	4,42	4,91	1,56	4,66	4,29	4,6 ± 0,2
Tb	0,70	0,66	0,74	0,72	0,75	0,69	0,7 ± 0,03
Dy	3,67	3,40	3,81	3,95	4,26	3,84	3,8 ± 0,3
Ho	0,70	0,61	0,69	0,79	0,89	0,75	0,7 ± 0,1
Er	1,83	1,55	1,77	1,98	2,30	2,03	1,9 ± 0,3
Tm	0,30	0,27	0,28	0,35	0,38	0,34	0,3 ± 0,04
Yb	1,74	1,39	1,42	1,76	2,10	1,91	1,7 ± 0,3
Lu	0,25	0,20	0,20	0,26	0,30	0,28	0,2 ± 0,04

## Annexe 2.1

Analyses chimiques de 4 roches mères du Lipez en Bolivie extraites des sols  
(majeurs et traces).

%	1	2	3	4	Moyenne
SiO <sub>2</sub>	63,3	63,6	66,2	57,9	62,8 ± 3,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,1	16,7	15,5	17,2	16,4 ± 0,7
MgO	2,64	2,48	1,46	3,52	2,5 ± 0,8
CaO	4,18	4,08	2,85	6,27	4,3 ± 1,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,62	5,92	4,36	8,62	6,4 ± 1,8
TiO <sub>2</sub>	0,81	0,88	0,90	0,97	0,9 ± 0,1
Na <sub>2</sub> O	3,23	3,56	3,44	2,69	3,2 ± 0,4
K <sub>2</sub> O	3,25	3,18	3,63	2,64	3,2 ± 0,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,26	0,29	0,28	0,40	0,3 ± 0,1
Perte à 1000°C	0,41	0,55	1,78	0,50	0,8 ± 0,6
<b>Total</b>	<b>100,8</b>	<b>101,2</b>	<b>100,4</b>	<b>100,7</b>	<b>100,8</b>
(ppm)					
Sr	383	486	511	406	446,5 ± 61,6
Ba	641	945	862	1173	905,3 ± 219,8
V	136	135	122	251	161,0 ± 60,3
Ni	66,3	56,6	107	90	80,0 ± 22,8
Co	22,1	23,5	18,7	31	23,8 ± 5,2
Cr	43,1	59,4	47,4	89	59,7 ± 20,7
Zn	87,9	78,5	61,2	41	67,2 ± 20,6
Cu	37,7	34,1	34,7	32	34,6 ± 2,4
Sc	18,9	10,8	10,4	27	16,8 ± 7,9
Y	26	15,3	20,4	28	22,4 ± 5,7
Zr	156	186	200	148	172,5 ± 24,6
Mn	862	595	361	982	700,0 ± 277,9
U	7,36	5,83	7,69	2,24	5,8 ± 2,5
Th	18,95	18,15	19,42	9,13	16,4 ± 4,9
(ppm)					
La	29,71	32,89	37,81	27,26	31,9 ± 4,6
Ce	68,60	63,26	76,43	53,56	65,5 ± 9,6
Pr	7,77	7,77	9,28	7,00	8,0 ± 1,0
Nd	31,34	30,29	37,17	29,07	32,0 ± 3,6
Sm	6,00	5,38	6,39	5,62	5,8 ± 0,4
Eu	1,43	1,35	1,58	1,65	1,5 ± 0,1
Gd	4,71	3,96	4,91	5,04	4,7 ± 0,5
Tb	0,80	0,60	0,76	0,90	0,8 ± 0,1
Dy	4,90	3,08	4,07	5,21	4,3 ± 1,0
Ho	1,03	0,56	0,76	1,09	0,9 ± 0,2
Er	2,72	1,41	1,95	2,92	2,3 ± 0,7
Tm	0,48	0,24	0,33	0,53	0,4 ± 0,1
Yb	2,61	1,29	1,75	2,73	2,1 ± 0,7
Lu	0,36	0,18	0,25	0,41	0,3 ± 0,1

## Annexe 3.1

*Equidistances en Å mesurées sur des clichés de microdiffraction électronique obtenues sur des particules de kaolinite identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).*

Cliché	44809	44829	44831	44832	44833	44844	44846	44847	44856	44864	44865	44870	44874	44876
	4,36	4,33	4,37	4,40	4,40	4,35	4,40	4,35	4,35	4,34	4,35	4,36	4,40	4,41
	1,74	2,51	2,51	2,51	2,48	2,49	2,51	2,52	3,58	2,49	2,48	2,47	2,51	2,49
	1,46	2,18	2,18	2,19	2,19	2,16	2,20	2,18	2,51	2,17	2,16	2,19	2,19	2,21
	1,09	1,64	1,46	1,46	1,47	1,63	1,69	1,46	1,45	1,44	1,44	1,45	1,47	1,47
		1,45	1,27	1,23	1,24	1,45	1,26	1,26	1,24	1,25	1,24	1,24	1,26	1,26
		1,25		1,10	1,10	1,25	1,10		1,08	1,09	1,08		1,09	1,08

## Annexe 3.2

*Equidistances en Å mesurées sur des clichés de microdiffraction électronique obtenues sur des particules d'illite identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).*

Cliché	44811	44817	44820	44842	44843	44857	44861	44863	44875	44915	44916	44917	44918	44919
	4,27	4,28	4,30	4,40	4,37	4,28	4,28	4,42	4,31	4,53	4,36	4,49	4,53	4,53
	2,46	2,47	2,47	2,51	2,52	2,46	2,26	2,52	2,45	2,61	2,58	2,62	2,58	2,58
	2,13	2,14	2,14	2,20	2,18	2,15	2,15	2,21	2,15	2,26	2,22	2,22	2,26	2,26
	1,23	1,60	1,62	1,69	1,46	1,43	1,43	1,47	1,43	1,50	1,49	1,49	1,50	1,50
		1,44	1,44	1,26	1,26	1,23	1,13	1,27	1,22	1,31		1,31	1,30	1,30
		1,24	1,24	1,09		1,07		1,10	1,07					

## Annexe 3.3

*Equidistances en Å mesurées sur des clichés de microdiffraction électronique obtenues sur des particules de smectites identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).*

Cliché	44923	44924	44925	44926	44929	45348	45352	44351	44354	44356
	4,50	4,51	4,49	4,48	4,50	4,47	4,47	4,51	4,47	4,50
	2,62	2,6	2,63	2,65	2,62	3,57	2,55	2,61	3,62	3,59
	1,50		1,73		2,28	2,58	1,70	1,50	2,58	2,60
			1,49		1,18	1,90	1,29		1,82	1,49
					1,50	1,50			1,50	

## Annexe 4.1

Composition chimique de 26 particules d'illite identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
Na <sub>2</sub> O	-	0,4	0,8	0,0	0,9	0,8	0,6	1,9	1,6	2,0	0,6	0,1	0,9	0,6	0,7	0,6	0,5	0,7	-	-	0,3	0,1	0,4	1,6	-	0,5	
MgO	-	2,2	2,5	1,2	2,7	1,9	1,4	4,0	3,0	1,3	1,4	5,0	1,1	2,8	1,6	1,2	2,5	1,7	0,8	0,9	3,5	3,8	4,4	1,9	-	0,6	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,6	34,6	32,4	30,5	33,2	33,5	31,9	33,7	31,7	36,0	27,5	26,8	33,2	32,3	31,7	35,6	32,4	29,4	33,0	29,5	31,6	32,4	27,7	33,9	29,1	29,1	
SiO <sub>2</sub>	51,7	49,9	53,6	56,1	51,4	51,7	54,4	48,7	50,3	49,0	51,0	49,3	51,1	50,7	53,7	49,4	51,1	52,7	55,1	56,6	50,1	50,3	50,0	51,1	54,3	53,3	
K <sub>2</sub> O	7,5	8,6	4,6	6,3	5,2	6,7	8,4	6,7	6,2	7,9	7,9	8,5	7,7	7,4	7,4	8,7	8,8	8,3	8,7	8,4	8,8	8,1	5,3	5,7	6,9	6,9	
CaO	-	-	0,4	0,5	-	0,4	-	-	-	-	-	1,0	0,7	-	0,2	0,6	0,2	0,2	0,6	0,5	0,4	-	0,7	0,4	0,5	1,9	1,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	2,6	5,1	4,7	6,0	4,3	3,3	4,3	5,5	2,9	9,9	9,1	5,4	5,2	3,5	4,0	4,1	6,1	1,9	4,2	5,2	4,7	10,7	5,4	6,9	6,9	
TiO <sub>2</sub>	1,2	1,8	0,6	0,6	0,7	0,9	-	0,5	1,7	0,9	0,7	0,4	0,6	0,7	0,8	0,2	0,4	0,6	-	-	0,6	-	1,2	-	0,9	0,9	
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

## Annexe 4.2

Composition chimique de 28 particules de smectite identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7	0,5	0,6	-	1,1	-	1,4	0,9	0,9	1,3	1,5	0,1	1,3	-	-	-	-	0,4	1,0
MgO	0,9	2,7	1,8	0,7	1,0	0,8	1,5	0,9	1,8	2,3	1,6	3,2	1,4	2,5	3,0	2,4	2,0	2,6	2,4	2,9	3,1	3,0	0,8	0,6	0,9	1,0	1,8	3,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,4	20,7	23,4	27,0	26,4	30,6	25,0	20,8	23,0	20,9	27,9	23,0	22,4	21,6	26,7	23,5	27,4	26,6	23,8	23,0	24,3	25,3	33,4	26,6	34,8	24,8	25,3	19,8
SiO <sub>2</sub>	66,1	58,7	59,6	63,8	62,9	65,4	61,6	58,8	61,6	63,3	63,5	66,1	66,3	66,1	64,8	57,8	57,8	59,7	59,9	55,2	55,0	55,7	58,0	64,4	57,3	64,9	62,2	65,5
K <sub>2</sub> O	3,8	0,8	1,7	2,1	2,4	1,4	2,0	1,1	1,2	1,5	0,3	1,3	0,7	0,9	1,8	1,1	1,2	0,6	1,0	1,7	2,8	1,4	1,8	4,6	1,0	0,3	2,8	2,0
CaO	1,3	1,7	1,9	1,2	0,2	0,5	0,7	0,5	0,4	2,6	0,9	1,0	0,7	0,9	1,5	1,0	0,9	1,1	1,0	0,7	1,1	1,1	0,7	0,5	-	0,3	0,7	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2	15,5	11,0	5,4	7,0	1,3	9,1	17,9	11,8	8,3	4,4	4,3	8,3	6,9	2,1	12,3	9,3	7,9	10,2	14,6	9,5	11,7	5,3	3,2	6,0	7,3	6,8	8,6
TiO <sub>2</sub>	0,4	0,0	0,6	-	-	-	-	-	0,3	0,5	0,8	0,4	0,3	-	-	0,6	0,7	0,6	0,3	0,3	4,0	0,5	-	-	-	1,5	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

## Annexe 4.3

Composition chimique de 19 particules d'illite-smectite identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Na <sub>2</sub> O	1,8	0,4	1,3	1,5	1,7	1,5	-	-	-	-	0,7	-	0,4	-	0,5	-	1,1	-	-
MgO	2,5	2,8	3,0	2,9	2,2	2,9	2,8	2,6	2,0	6,6	-	-	0,6	0,6	0,7	0,9	1,2	2,8	1,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,5	25,3	25,3	20,4	24,9	24,0	32,7	28,6	30,5	18,8	31,5	29,7	32,2	33,8	33,6	20,2	23,1	21,0	21,4
SiO <sub>2</sub>	57,9	57,1	55,7	57,6	57,1	55,5	59,4	59,2	59,1	52,3	56,3	56,9	57,9	56,4	51,7	56,0	55,0	53,8	57,5
K <sub>2</sub> O	0,7	1,9	1,4	2,1	2,2	1,5	2,3	4,3	3,7	5,2	3,6	3,9	4,2	3,5	4,4	3,8	1,4	3,7	2,9
CaO	1,0	1,3	1,1	0,7	0,7	1,2	2,1	0,8	1,1	0,8	0,3	1,1	0,8	0,5	1,6	1,5	2,6	1,2	2,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	10,8	11,7	14,0	10,5	13,0	0,7	4,6	3,4	11,7	7,7	8,5	4,0	5,1	6,9	16,9	15,1	15,5	14,6
TiO <sub>2</sub>	0,2	0,4	0,5	0,8	0,8	0,4	-	-	-	4,5	-	-	-	-	0,7	0,7	0,5	2,0	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

## Annexe 5.1

Composition en éléments majeurs en % poids des fractions argileuses des sols du Lipez (Bolivie).

%	BV2	BV4	BV8	BV10	BV19	BV20	Moyenne
SiO <sub>2</sub>	44,40	48,00	51,90	45,80	48,40	47,50	48,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,70	23,20	20,80	25,90	19,50	20,90	21,8
MgO	1,55	1,40	1,57	1,77	1,96	1,92	1,6
CaO	0,70	0,80	1,20	0,60	0,70	0,90	0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,70	6,90	6,90	6,40	9,70	8,10	7,2
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,24	0,16	0,14	0,02	1,51	0,3
TiO <sub>2</sub>	0,80	0,90	0,86	0,70	0,56	0,68	0,7
BaO	0,07	0,09	0,09	0,08	0,07	0,07	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,39	0,39	0,31	0,39	0,39	0,38	0,4
SrO	0,03	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,59	0,64	0,82	0,55	0,58	0,74	0,7
K <sub>2</sub> O	1,78	1,90	1,86	1,70	1,24	2,51	1,9
1000°C*	16,41	14,20	13,38	16,05	15,32	14,43	
Somme	98,37	98,71	99,82	100,08	98,51	98,33	

## Annexe 5.2

Changement de concentration des éléments majeurs dans les argiles des sols du Lipez (Bolivie) par rapport à la roche mère en considérant Fe comme élément immobile.

%	BV2	BV4	BV8	BV10	BV19	BV20	Moyenne
SiO <sub>2</sub>	-45,4	-42,7	-38,0	-41,0	-58,9	-51,7	-47,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,5	8,1	-3,1	30,1	-35,4	-17,0	-2,9
MgO	-51,8	-57,7	-52,6	-42,4	-57,9	-50,6	-52,6
CaO	-86,4	-84,9	-77,4	-87,8	-90,6	-85,6	-85,8
TiO <sub>2</sub>	-20,4	-13,0	-16,9	-27,1	-61,5	-44,0	-32,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,1	-0,8	-21,2	6,9	-29,5	-17,7	-11,7
Na <sub>2</sub> O	-87,2	-86,6	-82,8	-87,5	-91,3	-86,8	-87,3
K <sub>2</sub> O	-60,3	-58,9	-59,8	-60,4	-80,9	-53,7	-63,3

## Annexe 5.3

Changement de concentration des éléments majeurs dans les argiles des sols du Lipez (Bolivie) par rapport à la roche mère en considérant Al comme élément immobile.

%	BV2	BV4	BV8	BV10	BV19	BV20	Moyenne
SiO <sub>2</sub>	-53,8	-46,8	-35,9	-54,5	-36,2	-41,6	-45,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-58,2	-59,8	-49,7	-54,4	-33,0	-38,8	-49,8
MgO	-88,2	-85,6	-76,0	-90,3	-85,0	-82,1	-84,9
CaO	-15,2	-7,1	3,7	-22,8	55,4	21,1	3,5
TiO <sub>2</sub>	-33,9	-20,8	-15,6	-44,8	-41,4	-33,6	-32,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-12,3	-6,6	-17,2	-16,3	11,1	1,0	-7,4
Na <sub>2</sub> O	-89,1	-87,5	-82,1	-90,3	-86,5	-83,9	-86,8
K <sub>2</sub> O	-65,7	-61,0	-57,4	-68,7	-69,7	-42,8	-61,2

## Annexe 5.4

Composition en éléments traces en % poids des fractions argileuses des sols du Lipez (Bolivie).

	BV2	BV4	BV8	BV10	BV19	BV20	Moyenne
Sr	246	266	286	216	422	350	265,8
Ba	706	781	778	686	615	700	677,2
V	102	90,4	88,6	94,4	191	105	99,4
Ni	16,6	26,2	54,8	16	8,6	9,9	30,7
Co	16,8	18	15,9	11,2	14,1	15,5	16,5
Cr	31,8	43,1	38,5	41,5	77,1	51,4	43,8
Zn	159	188	135	140	90,7	140	160,9
Cu	74,6	90,6	67,1	64,3	43	55,6	74,1
Sc	20,3	19,8	17,9	17,5	18,9	25,7	19,1
Y	37,8	36,2	31,8	34,6	16,2	29,2	27,7
Zr	178	286	234	140	114	162	206,7
Mn	1262	1816	1172	991	186	1141	1337,0
U	9,2	9,9	9,1	9,2	5,9	8,0	8,6
Th	23,1	25,8	26,7	20,5	11,0	22,1	21,5

## Annexe 5.5

Changement de concentration des éléments en traces dans les argiles des sols du Lipez (Bolivie) par rapport la roche mère en considérant Fe comme élément immobile.

	BV2	BV4	BV8	BV10	BV19	BV20	Moyenne
Sr	-54,7	-52,4	-48,8	-58,3	-46,3	-46,7	-56,0
Ba	-30,3	-25,1	-25,4	-29,1	-58,1	-42,8	-39,9
V	-32,2	-41,6	-42,8	-34,3	-12,3	-42,2	-40,6
Ni	-67,9	-50,8	3,0	-67,6	-88,5	-84,1	-46,5
Co	-35,0	-32,4	-40,3	-54,7	-62,3	-50,4	-42,6
Cr	-63,8	-52,3	-57,4	-50,5	-39,3	-51,5	-55,1
Zn	111,7	143,1	74,5	95,1	-16,6	54,2	92,7
Cu	140,5	183,6	110,0	117,0	-4,3	48,3	114,7
Sc	37,1	29,8	17,4	23,7	-11,8	43,6	16,1
Y	50,4	39,9	22,9	44,2	-55,5	-3,9	-0,9
Zr	-30,0	9,1	-10,7	-42,4	-69,1	-47,3	-27,0
Mn	79,4	150,7	61,8	47,5	-81,7	34,2	70,9
U	13,5	18,6	9,0	18,8	-49,7	-18,4	-5,2
Th	16,5	26,3	30,7	8,2	-61,7	-7,8	-2,4

## Annexe 5.6

Changement de concentration des éléments en traces dans les argiles des sols du Lipez (Bolivie) par rapport à la roche mère en considérant Al comme élément immobile.

	BV2	BV4	BV8	BV10	BV19	BV20	Moyenne
Sr	-61,7	-55,9	-47,1	-67,9	-16,8	-35,6	-54,6
Ba	-41,1	-30,6	-22,9	-45,4	-35,0	-31,0	-38,0
V	-42,6	-45,9	-40,8	-49,4	36,0	-30,2	-38,7
Ni	-72,8	-54,3	6,7	-75,0	-82,1	-80,8	-44,7
Co	-45,1	-37,4	-38,4	-65,1	-41,7	-40,2	-40,9
Cr	-69,3	-55,8	-55,9	-61,8	-5,9	-41,4	-53,6
Zn	79,3	125,7	80,8	50,6	29,6	86,6	99,2
Cu	104,1	163,9	118,0	67,7	49,0	79,7	122,4
Sc	15,8	20,2	21,2	-4,8	36,5	73,2	19,6
Y	27,5	30,0	27,4	11,3	-30,8	16,4	2,5
Zr	-40,9	1,1	-7,7	-55,7	-52,0	-36,4	-24,6
Mn	51,6	132,3	67,2	13,5	-71,7	62,0	76,3
U	-2,0	12,3	15,1	-6,5	-20,4	0,7	0,0
Th	-1,6	17,1	35,1	-16,7	-40,6	11,3	0,7

**Annexe 5.7**

*Composition en terres rares en % poids des fractions argileuses des sols du Lipez (Bolivie).*

	BV2	BV4	BV8	BV10	BV19	BV20	Moyenne
La	56,14	57,38	51,97	48,73	41,58	46,61	50,40
Ce	145,14	115,85	108,18	94,68	88,15	100,28	108,71
Pr	13,62	14,09	12,00	11,08	10,55	10,75	12,02
Nd	54,04	54,68	46,73	43,15	42,25	42,49	47,22
Sm	9,96	9,89	8,52	7,79	6,89	7,68	8,46
Eu	1,99	1,73	1,58	1,56	1,24	1,47	1,60
Gd	7,92	7,67	6,68	6,20	4,78	5,88	6,52
Tb	1,25	1,17	1,06	1,03	0,65	0,93	1,02
Dy	7,06	6,47	5,79	5,53	3,21	5,23	5,55
Ho	1,44	1,26	1,13	1,14	0,55	0,99	1,09
Er	3,68	3,33	2,91	2,99	1,42	2,77	2,85
Tm	0,64	0,54	0,47	0,48	0,24	0,49	0,48
Yb	3,53	3,01	2,73	2,73	1,13	2,70	2,64
Lu	0,51	0,45	0,39	0,41	0,17	0,39	0,39

**Annexe 5.8**

*Changement de concentration des terres rares dans les argiles des sols du Lipez (Bolivie) par rapport à la roche mère en considérant Fe comme élément immobile.*

	BV2	BV4	BV8	BV10	BV19	BV20	Moyenne
La	32,6	31,6	19,2	20,5	-32,2	-9,0	7,0
Ce	66,6	29,2	20,6	13,8	-30,1	-4,8	12,2
Pr	27,1	27,6	8,7	8,2	-32,0	-17,1	0,8
Nd	27,2	25,0	6,8	6,3	-31,3	-17,3	0,0
Sm	31,6	26,8	9,3	7,7	-37,1	-16,1	0,4
Eu	10,0	-7,1	-15,2	-9,7	-52,7	-32,8	-20,7
Gd	34,3	26,3	10,0	10,1	-44,0	-17,5	-0,5
Tb	43,5	30,4	18,2	23,8	-48,5	-11,7	4,8
Dy	44,3	28,4	14,9	18,4	-54,7	-11,6	2,0
Ho	60,4	36,3	22,2	32,9	-57,7	-8,8	8,7
Er	50,5	32,2	15,5	28,0	-59,9	-6,3	4,8
Tm	70,6	39,8	21,6	33,9	-55,8	8,0	14,3
Yb	64,6	36,3	23,6	33,3	-63,6	4,2	10,7
Lu	100,3	71,6	48,7	68,6	-53,9	26,7	36,6

**Annexe 5.9**

*Changement de concentration des terres rares dans les argiles des sols du Lipez (Bolivie) par rapport à la roche mère en considérant Al comme élément immobile.*

	BV2	BV4	BV8	BV10	BV19	BV20	Moyenne
La	12,0	21,8	23,1	-7,3	5,0	9,9	10,3
Ce	40,6	19,5	24,4	-12,5	8,1	14,8	15,6
Pr	8,1	19,1	13,1	-16,1	6,1	0,9	4,7
Nd	7,4	15,7	10,3	-18,2	6,4	-0,2	3,0
Sm	12,0	18,4	13,8	-16,5	-1,9	2,1	4,4
Eu	-6,3	-13,3	-11,7	-30,0	-26,1	-18,2	-17,6
Gd	14,5	18,1	14,7	-14,5	-12,5	0,5	3,5
Tb	17,7	17,3	18,5	-7,5	-22,5	3,5	4,9
Dy	24,3	21,3	21,0	-7,2	-28,4	8,8	7,2
Ho	35,6	26,3	26,3	2,4	-34,4	10,2	12,1
Er	35,4	30,5	27,2	4,9	-33,8	20,5	15,2
Tm	43,9	29,3	25,5	3,0	-31,6	30,2	17,7
Yb	42,9	29,7	31,3	5,4	-42,1	29,2	17,3
Lu	72,1	61,6	56,3	31,9	-27,4	55,5	43,2

Annexe 6

Analyses chimiques des fractions argileuses extraites des sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes.

%	C1	C2	C3	C4	C5	P1	P2	P3	P4	P5	P6
SiO <sub>2</sub>	62,20	67,40	73,20	71,40	62,0	60,70	65,40	62,40	78,50	66,30	68,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60	2,00	1,20	1,40	1,9	11,0	3,40	8,60	1,90	1,40	2,90
MgO	5,43	6,82	5,16	5,63	5,01	2,33	6,35	4,87	1,45	4,62	4,89
CaO	0,30	0,30	<0,20	<0,20	2,3	1,21	1,10	1,10	0,40	0,40	1,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,20	2,10	1,30	1,40	1,6	10,90	3,70	7,60	1,50	1,70	2,30
TiO <sub>2</sub>	0,13	0,17	0,13	0,12	0,13	0,66	0,16	0,57	0,14	0,09	0,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,19	0,16	0,14	0,17	0,28	0,14	0,14	<0,10	0,12	0,13
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,06	0,07	0,07	3,36	1,73	0,23	0,49	0,13	0,24	0,20
K <sub>2</sub> O	0,33	0,40	0,29	0,31	1,84	2,83	0,55	1,56	0,30	0,36	0,44
1000°C*	26,94	20,93	17,79	18,23	21,24	7,26	19,51	12,22	15,94	23,71	20,02
Total	99,38	100,37	99,30	98,70	99,71	98,9	100,54	99,55	100,26	98,94	100,24
(ppm)											
Sr	64,3	63,2	29,8	28,1	389	171,0	137,0	125,0	74,8	91,4	152,0
Ba	53,6	67,1	41,8	52,3	81,6	432,0	73,1	240,0	67,4	45,6	64,9
V	123,0	140,0	109,0	114,0	124	286,0	55,5	161,0	58,3	56,0	50,0
Ni	12,2	10,5	8,7	13,6	4,6	116,0	9,8	59,5	9,0	3,2	8,2
Co	11,8	10,0	8,2	9,0	6,5	33,0	13,3	52,5	5,0	8,2	9,9
Cr	33,8	15,3	9,2	10,3	6,6	69,2	18,2	47,6	12,5	13,6	17,1
Zn	41,9	36,5	24,7	32,6	42,3	157,0	56,8	142,0	28,4	30,2	46,0
Cu	43,1	30,3	20,9	26,9	69,5	75,5	74,0	36,6	56,4	90,5	74,2
Sc	2,9	3,0	1,7	2,4	2,2	18,4	3,2	9,2	1,8	1,4	2,6
Y	1,8	1,5	0,8	1,7	2,2	19,5	2,4	7,0	1,7	1,1	1,9
Zr	18,5	20,2	14,5	17,6	17,2	86,9	27,9	77,8	27,3	11,3	21,6
Mn	785,0	455,0	295,0	297,0	427	2542,0	441,0	11011,0	105,0	249,0	293,0
U	3,9	3,2	3,6	4,5	7,8	38,2	4,7	9,5	4,1	7,1	6,7
Th	4,0	4,9	2,8	4,3	2,3	30,1	5,7	25,9	1,9	2,0	3,3
(ppm)											
La	3,18	3,47	2,08	2,84	3,78	35,74	7,20	23,37	4,56	3,24	5,56
Ce	6,19	9,93	4,08	5,67	8,20	78,8	12,93	47,74	7,99	5,90	9,77
Pr	0,65	0,74	0,42	0,62	0,85	8,22	1,51	4,44	1,00	0,65	1,12
Nd	2,65	2,83	1,67	2,39	3,08	31,39	5,67	16,64	3,72	2,50	4,15
Sm	0,40	0,46	0,25	0,35	0,55	5,36	0,91	2,57	0,54	0,39	0,62
Eu	0,07	0,09	0,05	0,07	0,10	0,93	0,18	0,47	0,11	0,08	0,13
Gd	0,32	0,35	0,19	0,26	0,44	4,43	0,71	1,93	0,43	0,30	0,47
Tb	0,04	0,05	0,03	0,04	0,06	0,68	0,09	0,27	0,06	0,05	0,06
Dy	0,24	0,27	0,17	0,21	0,34	3,64	0,50	1,44	0,33	0,24	0,38
Ho	0,05	0,05	0,03	0,04	0,06	0,71	0,09	0,26	0,05	0,05	0,06
Er	0,14	0,14	0,08	0,12	0,16	1,88	0,28	0,69	0,17	0,13	0,18
Tm	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,33	0,04	0,13	0,03	0,02	0,04
Yb	0,19	0,16	0,09	0,15	0,22	1,82	0,27	0,92	0,16	0,13	0,21
Lu	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03	0,28	0,04	0,10	0,03	0,02	0,03

\*: perte après chauffage à 1000°C

## Analyses chimiques des fractions argileuses extraites des sédiments du puits central de Uyuni (UA).

## Majeurs (%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1000°C*	Total
UA 600	56,9	16,0	3,50	1,11	5,26	0,55	0,56	3,05	0,19	14,20	101,24
UA 1040	54,0	20,9	3,75	0,67	6,06	0,53	0,42	3,98	0,13	10,46	100,90
UA 1060	52,6	19,4	4,39	1,14	6,04	0,54	0,46	3,83	0,13	10,61	99,14
UA 1330	52,1	19,4	4,82	1,13	6,34	0,51	0,41	3,75	0,12	10,78	99,36
UA 1800	54,4	17,7	2,80	0,72	5,54	0,51	0,49	3,37	0,12	12,47	98,12
UA 2460	54,9	16,8	5,17	0,88	5,67	0,54	0,47	3,10	0,14	13,50	101,17
UA 2600	55,4	17,8	4,23	0,36	6,08	0,56	0,54	3,39	0,17	11,82	100,35
UA 2940	57,4	20,4	4,18	0,29	6,31	0,55	0,48	3,81	0,18	7,20	100,80
UA 3280	56,9	17,0	4,16	0,41	5,86	0,52	0,52	3,36	0,16	11,14	100,03
UA 4670	57,7	13,0	6,17	0,98	5,47	0,48	0,44	2,62	0,11	11,85	98,82
UA 5600	51,6	14,4	8,64	2,30	5,94	0,51	0,48	2,82	0,26	11,39	98,34
UA 6300	58,4	14,6	5,84	1,36	5,57	0,56	0,52	2,68	0,16	10,81	100,50
UA 7360	56,2	16,6	5,01	0,47	5,74	0,58	0,48	3,18	0,12	9,68	98,06

\*: perte après chauffage à 1000°C

## Traces (ppm)

	Sr	Ba	V	Ni	Co	Cr	Zn	Cu	Sc	Y	Zr	Mn
UA 600	254	976	123	36,2	21,1	58,7	135	67,4	15	9,8	104	285
UA 1040	217	763	149	30,3	20,9	75,3	147	48,4	19,2	11,8	109	323
UA 1060	190	781	145	21,3	19,2	69,6	145	52,7	17,8	11,2	107	385
UA 1330	293	827	149	29,1	19,7	66,2	139	59,7	17,3	10,2	101	361
UA 1800	199	764	124	19,4	15,8	59,3	132	41	16,4	9	96,9	256
UA 2460	2070	1599	140	27,7	21,8	93,9	159	96,9	16,2	10,4	108	320
UA 2600	192	512	131	14,6	16,3	79,5	137	44,2	15,4	9,7	103	288
UA 2940	167	383	139	18,3	15,4	72	154	40	17,4	9,3	109	297
UA 3280	295	603	141	12,3	17,3	55,6	137	37,4	15,2	9,4	97,5	284
UA 4670	3071	756	124	20,5	20,1	49	129	58,6	12,1	3,4	82,9	299
UA 5600	1092	558	159	25,2	25,5	51	182	67,9	14,3	8,6	106	511
UA 6300	497	578	136	22,3	20,4	45	146	53,4	14,5	9	112	369
UA 7360	351	593	144	13,5	22,2	53,1	163	42,1	16,2	10,7	122	344

## Terres rares, U et Th (ppm)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U
UA 600	28,34	52,81	6,29	23,21	3,64	0,82	2,32	0,31	1,69	0,36	1,00	0,19	1,09	0,16	10,36	20,17
UA 1040	34,25	65,73	7,63	28,81	4,46	0,90	2,81	0,37	1,96	0,43	1,26	0,23	1,39	0,21	13,93	5,64
UA 1060	32,18	61,33	7,21	26,77	4,17	0,88	2,61	0,37	1,99	0,41	1,22	0,21	1,32	0,20	12,57	4,56
UA 1330	29,86	57,28	6,71	25,03	3,84	0,82	2,43	0,32	1,73	0,37	1,31	0,21	1,20	0,19	11,09	3,97
UA 1800	28,49	53,98	6,27	23,52	3,67	0,79	2,29	0,30	1,62	0,35	1,01	0,19	1,12	0,17	11,03	4,39
UA 2460	27,29	51,01	5,98	22,36	3,49	0,85	2,34	0,31	1,71	0,36	1,03	0,19	1,11	0,17	11,64	4,74
UA 2600	29,56	55,79	6,46	23,98	3,58	0,71	2,28	0,31	1,60	0,35	1,01	0,20	1,13	0,17	10,70	4,89
UA 2940	30,32	57,08	6,60	24,47	3,72	0,74	2,33	0,30	1,71	0,36	1,10	0,21	1,23	0,19	11,21	3,36
UA 3280	29,18	54,87	6,38	23,59	3,62	0,73	2,33	0,31	1,60	0,35	1,01	0,19	1,13	0,17	10,08	2,64
UA 4670	20,61	37,78	4,38	16,07	2,42	0,57	1,66	0,24	1,26	0,27	0,77	0,15	0,85	0,13	7,08	5,76
UA 5600	27,51	53,25	6,58	25,88	4,37	0,96	3,39	0,50	2,72	0,52	1,44	0,24	1,32	0,20	10,05	11,08
UA 6300	22,18	39,93	4,68	17,34	2,65	0,59	1,88	0,27	1,49	0,32	0,92	0,17	1,03	0,15	8,36	2,32
UA 7360	26,89	49,05	5,77	21,40	3,35	0,72	2,31	0,33	1,80	0,38	1,05	0,21	1,13	0,17	8,79	2,17

## LISTE DES FIGURES

	Page
<b>Figure 1.</b> Les différentes étapes du retraitement des combustibles irradiés ( <i>d'après</i> PETIT, 1993).....	2
<b>Figure 2.</b> Schéma d'interactions éventuelles en conditions de stockage ( <i>d'après</i> GODON, 1988).....	4
<b>Figure I-1.</b> Variation du volume d'un liquide silicaté vitrifiable en fonction de la température. Tf : température de fusion ; Tg : température de transition vitreuse ( <i>d'après</i> SCHOLZE, 1980) .....	7
<b>Figure III-1.</b> Diagramme de DRX obtenu sur des cristaux orientés précipités à la surface du verre R7T7 altéré pendant 2 006 jours dans la saumure 1.....	23
<b>Figure III-2.</b> Spectre RBS obtenu sur l'interface verre/couche d'altération du verre R7T7 altéré pendant 2 006 jours dans la saumure 1. On observe une déplétion de Na, Fe et des enrichissements en Zr et U.....	24
<b>Figure III-3.</b> % de rétention des éléments dans la couche d'altération et pH en fonction du progrès de réaction (verre R7T7, saumure 1).....	27
<b>Figure III-4.</b> Dissolution simulée du verre R7T7 dans la saumure 1 à 190°C par le code géochimique EQ3/6 : ordre de précipitation et compositions des phases néoformées (GRAMBOW et MÜLLER, 1990) .....	28
<b>Figure III-5.</b> Spectres ESCA du verre R7T7 avant (a) et après (b) altération pendant 1 jour dans la saumure 2.....	35
<b>Figure III-6.</b> Spectres ESCA du verre basaltique avant (a) et après (b) altération pendant 7 heures dans la saumure 2.....	35
<b>Figure III-7.</b> Spectres ESCA de l'obsidienne avant (a) et après (b) altération pendant 1 jour dans la saumure 2.....	36
<b>Figure III-8.</b> Corrélation entre le rapport SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> du verre et celui de la saponite résultant de l'altération.....	39
<b>Figure III-9.</b> Microanalyses chimiques de la pellicule d'altération développée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 35 jours dans la saumure 3. Les épaisseurs des zones constituant la pellicule d'altération ont été mesurées à partir des micrographies obtenues au MET .....	44
<b>Figure III-10.</b> Microanalyses chimiques de la pellicule d'altération développée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 120 jours dans la saumure 3. Les épaisseurs des zones constituant la pellicule d'altération ont été mesurées à partir des micrographies obtenues au MET .....	45
<b>Figure III-11.</b> Microanalyses chimiques de la pellicule d'altération développée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 427 jours dans la saumure 3. Les épaisseurs des zones constituant la pellicule d'altération ont été mesurées à partir des micrographies obtenues au MET .....	46
<b>Figure III-12.</b> % de rétention des éléments dans la couche d'altération et pH en fonction du progrès de réaction (verre R7T7, saumure 3).....	49
<b>Figure III-13.</b> Dissolution simulée du verre R7T7 dans la saumure 3 à 190°C par le code géochimique EQ3/6 : ordre de précipitation et compositions des phases néoformées (GRAMBOW et MÜLLER, 1990) .....	50
<b>Figure III-14.</b> Les différents étapes de l'altération du verre R7T7 dans la saumure 3 à 190°C.....	51
<b>Figure IV-1.</b> Carte géologique de l'Altiplano bolivien. P = Paléozoïque ; C = Crétacé ; T = Tertiaire ; Q = Quaternaire ( <i>d'après</i> RISACHER et FRITZ, 1991) .....	58
<b>Figure IV-2.</b> Localisation des salars Cachi Laguna et Pastos Grandes. CAL = Cachi Laguna : Na-CO <sub>3</sub> -Cl ; PAG = Pastos Grandes : Na-(Ca)-Cl-(SO <sub>4</sub> ). 1 = Zones en eau ; 2 = zones sèches inondables en saison des pluies ; 3 = zones d'accumulation de soufre ; 4 = limite de bassin ; 5 = rivières ( <i>d'après</i> RISACHER, 1978) .....	59
<b>Figure IV-3.</b> Spectres des terres rares normalisées par rapport aux chondrites des échantillons de roches mères (Lipez, Bolivie).....	61

Figure IV-4. Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une lame orientée de la fraction argileuse des sols du Lipez (Bolivie) montrant la présence de l'illite, la kaolinite et dans une moindre quantité un interstratifié illite/smectite.....	63
Figure IV-5. Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une lame orientée de la fraction argileuse des sols du Lipez (Bolivie) formée essentiellement de montmorillonite.....	63
Figure IV-6. Répartition des charges dans les particules argileuses des sols du Lipez (Bolivie). z = total des charges octaédriques (d'après YODER et EUGSTER, 1955) .....	64
Figure IV-7. Répartition des cations Al, Fe et Mg dans les octaèdres des illites identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).....	65
Figure IV-8. Répartition de l'aluminium tétraédrique et octaédrique dans les particules d'illite identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).....	65
Figure IV-9. Répartition des cations Al, Fe et Mg dans les octaèdres des smectites identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).....	66
Figure IV-10. Répartition des cations Al, Fe et Mg dans les octaèdres des illite/smectites identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie).....	66
Figure IV-11. Pourcentage de changement de concentration des éléments majeurs dans la fraction argileuse moyenne des sols du Lipez (Bolivie) en considérant Al ou Fe comme éléments immobiles.....	68
Figure IV-12. Pourcentage de changement de concentration des éléments traces dans la fraction argileuse moyenne des sols du Lipez (Bolivie) en considérant Al ou Fe comme éléments immobiles.....	69
Figure IV-13. Pourcentage de changement de concentration des terres rares dans la fraction argileuse moyenne des sols du Lipez (Bolivie) en considérant Al ou Fe comme éléments immobiles.....	69
Figure IV-14. Concentration des terres rares (Al immobile) dans les fractions argileuses des sols du Lipez (Bolivie) normalisée par rapport à celle de la roche mère.....	70
Figure IV-15. Concentration des terres rares (Al ou Fe immobiles) dans la fraction argileuse moyenne des sols du Lipez (Bolivie) normalisée par rapport à celle de la roche mère.....	70
Figure IV-16. Diagramme de diffraction des rayons X de la fraction argileuse de l'échantillon C2 (Cachi Laguna). La majorité des valeurs reportées est compatible avec celles de la silhydrite décrite par GUDE et SHEPPARD (1972) .....	75
Figure IV-17. Diagramme de diffraction des rayons X de cristaux orientés de silhydrite montrant son équidistance basale ( $d_{001} = 14,5 \text{ \AA}$ ) et les résultats du traitement à l'hydrazine (Hz) et du chauffage à $490^{\circ}\text{C}$ .....	76
Figure IV-18. Diagramme de diffraction des rayons X de cristaux orientés de magadiite montrant son équidistance basale ( $d_{001} = 15,6 \text{ \AA}$ ) et les résultats du traitement à l'éthylène-glycol (E) et du chauffage à $490^{\circ}\text{C}$ .....	76
Figure IV-19. Diagramme de diffraction des rayons X de cristaux orientés de silhydrite après traitement au citrate de sodium (CT) et le traitement subséquent à l'éthylène-glycol (E) et au chauffage (C). L'équidistance basale ( $d_{001} = 15,8 \text{ \AA}$ ) est compatible avec la magadiite.....	77
Figure IV-20. Distribution des éléments en traces dans les fractions argileuses des sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes.....	80
Figure IV-21. Distribution des terres rares dans les fractions argileuses des sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes.....	80
Figure IV-22. Test de saturation des solutions de Cachi laguna (carrés vides) et Pastos Grandes (carrés pleins) pour la calcite à $25^{\circ}\text{C}$ .....	82
Figure IV-23. Indice de saturation des solutions de Cachi Laguna (triangles vides) et Pastos Grandes (triangles pleins) pour la calcite à $25^{\circ}\text{C}$ en fonction de la force ionique I.....	82
Figure IV-24. Test de saturation des solutions de Cachi laguna (cercles vides) et Pastos Grandes (cercles pleins) pour le gypse à $25^{\circ}\text{C}$ .....	82
Figure IV-25. Test de saturation des solutions de Cachi laguna (losanges vides) et Pastos Grandes (losanges pleins) pour la halite à $25^{\circ}\text{C}$ .....	82
Figure IV-26. Test de saturation des solutions de Cachi laguna (cercles vides) et Pastos Grandes (cercles pleins) pour les sépiolites amorphe et cristallisée et la silice amorphe à $10^{\circ}\text{C}$ .....	83

<b>Figure IV-27.</b> Test de saturation des solutions de Cachi laguna (losanges vides) et Pastos Grandes (losanges pleins) pour la magadiite, la kenyaïte et la silice amorphe à 25°C.....	83
<b>Figure IV-28.</b> Diagramme de distribution des espèces silicatées en fonction du pH et de la concentration de SiO <sub>2</sub> (d'après STUMM et MORGAN, 1970).....	85
<b>Figure V-1.</b> Localisation des sondages réalisés dans le salar de Uyuni. Le puits UA est le sondage profond (121 m) (d'après RISACHER, 1992).....	91
<b>Figure V-2.</b> Courbes d'iso-épaisseur de la croûte de sel du salar de Uyuni (d'après RISACHER, 1992).....	92
<b>Figure V-3.</b> Bloc-diagramme dans la croûte de sel du salar de Uyuni. En saison sèche la nappe s'évapore à travers les centimètres superficiels de la croûte en précipitant de la halite secondaire. Celle-ci ciment la partie superficielle de la croûte en une dalle compacte (d'après RISACHER, 1992).....	93
<b>Figure V-4.</b> Extension du paléolac Tauca, 13 000-10 000 ans BP (d'après SERVANT et FONTES, 1978).....	94
<b>Figure V-5.</b> Evolution, en fonction de la profondeur, des teneurs en Li des saumures dans le sondage profond de Uyuni (d'après RISACHER, 1992).....	97
<b>Figure V-6.</b> Teneur en brome de la halite des croûtes de sel du sondage profond. La teneur moyenne est figurée en pointillé (d'après RISACHER, 1992).....	98
<b>Figure V-7.</b> L'origine du sel dans les croûtes de la dépression centrale de l'Altiplano (d'après RISACHER, 1992).....	100
<b>Figure V-8.</b> Evolution des teneurs en Mg, K, Li et SiO <sub>2</sub> ainsi que le pH des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni en fonction de la profondeur.....	102
<b>Figure V-9.</b> Diagramme de diffraction des rayons X du sédiment total de l'échantillon UA 2600. Pics indexés en Å. On note la dominance des minéraux évaporitiques : la halite et le gypse.....	104
<b>Figure V-10.</b> Evolution avec la profondeur de la porosité et des pourcentages en constituants détritiques dans la phase solide des sédiments lacustres de Uyuni.....	105
<b>Figure V-11.</b> Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une lame orientée de la fraction argileuse montrant la dominance de l'illite (UA 600).....	109
<b>Figure V-12.</b> Diagramme de diffraction des rayons X de la fraction > 2 µm montrant l'abondance de matériel détritique : quartz, plagioclase, illite/mica, et kaolinite (UA 1040).....	111
<b>Figure V-13.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X (fraction < 2 µm, UA 1060). A- Sans traitement, B- Argiles traitées 'Citrate + CaCl <sub>2</sub> ', C- Argiles traitées 'Citrate + KCl + chauffage à 110°C'.....	112
<b>Figure V-14.</b> Diffractogrammes RX simulés des interstratifiés smectite-illite : 1 et 2- Interstratifiés smectite-illite respectivement réguliers et irréguliers, avec : (A = 100 % sm, B = 95 % sm, C = 90 % sm, D = 80 % sm, E = 70 % sm, F = 60 % sm, et G = 50 % sm).....	113
<b>Figure V-15.</b> Spectre EDS de la barytine présente dans l'échantillon UA 1330. La teneur en Sr est d'environ 7 % en poids d'oxydes.....	115
<b>Figure V-16.</b> Spectre EDS d'une particule de type cérianite (> 90 % CeO <sub>2</sub> ) présente dans l'échantillon UA 1800. On note la présence de P et des traces de La.....	117
<b>Figure V-17.</b> Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une lame orientée de la fraction argileuse montrant la présence discrète et quasi-unique de l'illite (UA 1800).....	118
<b>Figure V-18.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X (fraction < 2 µm, UA 2600). A- Sans traitement, B- Argiles traitées 'Citrate + CaCl <sub>2</sub> ', C- Argiles traitées 'Citrate + KCl + chauffage à 110°C'.....	123
<b>Figure V-19.</b> Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une lame orientée de la fraction argileuse montrant la présence d'illite et dans une moindre proportion de smectite et de kaolinite (UA 4670).....	129

<b>Figure V-20.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X (fraction < 2 µm, UA 5600). A- Sans traitement, B- Argiles traitées 'Citrate + CaCl <sub>2</sub> ', C- Argiles traitées 'Citrate + KCl + chauffage à 110°C'.....	131
<b>Figure V-21.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X (fraction < 2 µm, UA 6300). A- Sans traitement, B- Argiles traitées 'Citrate + CaCl <sub>2</sub> ', C- Argiles traitées 'Citrate + KCl + chauffage à 110°C'.....	133
<b>Figure V-22.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X (fraction < 2 µm, UA 7360). A- Sans traitement, B- Argiles traitées 'Citrate + CaCl <sub>2</sub> ', C- Argiles traitées 'Citrate + KCl + chauffage à 110°C'.....	138
<b>Figure V-23.</b> Variation de la composition en cations octaédriques des smectites (o) néoformées dans les sédiments de Uyuni en fonction de la profondeur. Les échantillons UA 600 et 1330 comportent quelques particules d'illite (+).....	140
<b>Figure V-24.</b> Evolution des teneurs en quelques éléments majeurs de la fraction argileuse des niveaux lacustres en fonction de la profondeur (Uyuni). La courbe en pointillé correspond à l'évolution des teneurs en Mg des smectites authigènes.....	143
<b>Figure V-25.</b> Evolution des teneurs en quelques éléments en traces de la fraction argileuse des niveaux lacustres en fonction de la profondeur (Uyuni).....	144
<b>Figure V-26.</b> Evolution des teneurs en quelques terres rares, U et Th de la fraction argileuse des niveaux lacustres en fonction de la profondeur (Uyuni).....	145
<b>Figure V-27.</b> Concentrations en terres rares, Th et U des argiles en fonction des concentrations de MgO et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Uyuni).....	146
<b>Figure V-28.</b> Concentrations des terres rares dans les fractions argileuses normalisées par rapport à celle de la roche mère moyenne (Uyuni).....	147
<b>Figure V-29.</b> Concentrations des terres rares dans les argiles de UA 2940 et 6300 et dans les sédiments totaux équivalents (UA 2940T et 6300T) normalisées par rapport à celle de la roche mère moyenne.....	147
<b>Figure V-30.</b> Indice de saturation des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni pour la calcite à 10°C en fonction de la force ionique I.....	148
<b>Figure V-31.</b> Variation de l'alcalinité et des teneurs en Ca des saumures interstitielles des sédiments lacustres et des saumures intracrustales sous-jacentes en fonction de la profondeur (Uyuni).....	149
<b>Figure V-32.</b> Test de saturation des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni pour le gypse à 10°C.....	150
<b>Figure V-33.</b> Test de saturation des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni pour la halite à 10°C.....	150
<b>Figure V-34.</b> Test de saturation des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni pour les sépiolites amorphe et cristallisée et la silice amorphe à 10°C.....	150
<b>Figure V-35.</b> Test de saturation des solutions interstitielles des sédiments lacustres de Uyuni pour la magadiite, la kenyaïte et la silice amorphe à 10°C.....	150

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau II-1. Composition chimique des verres utilisés au cours des expériences d'altération (% poids d'oxydes).....	14
Tableau II-2. Composition chimique des saumures utilisées dans les expériences (molalité).....	15
Tableau III-1. Conditions expérimentales et techniques analytiques utilisées durant l'altération du verre R7T7 dans la saumure 1 .....	20
Tableau III-2. Résultats des analyses de solution pour les expériences d'altération du verre R7T7 dans la saumure 1 (ppm).....	21
Tableau III-3. Microanalyses chimiques (MEB) exprimées en % poids effectuées sur les cristaux précipités à la surface du verre R7T7 altéré dans la saumure 1 .....	22
Tableau III-4. Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur les cristaux de saponite formés à la surface du verre R7T7 altéré dans la saumure 1 .....	25
Tableau III-5. Equidistances en Å mesurées sur 6 clichés de microdiffraction des électrons obtenes dans la couche d'altération formée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 113 jours. L'ensemble des valeurs est compatible avec la saponite .....	25
Tableau III-6. Equidistances en Å mesurées sur 8 clichés de microdiffraction des électrons obtenus dans la couche d'altération formée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 463 jours. L'ensemble des valeurs est compatible avec la saponite .....	26
Tableau III-7. % de rétention des éléments dans la couche d'altération en fonction du progrès de réaction (verre R7T7, saumure 1).....	26
Tableau III-8. Conditions expérimentales et techniques analytiques utilisées pour les échantillons des verres R7T7et basaltique et de l'obsidienne altérés dans la saumure 2.....	31
Tableau III-9. Résultats des analyses de solution pour les expériences effectuées avec le verre R7T7 dans la saumure 2 (ppm).....	32
Tableau III-10. Evolution de la taille des cristaux d'hydrotalcite déterminée à partir des clichés du MEB en fonction du temps d'altération du verre R7T7.....	33
Tableau III-11. Microanalyses chimiques (MEB) exprimées en % poids effectuées sur les cristaux précipités à la surface du verre R7T7 altéré pendant 463 jours dans la saumure 2.....	34
Tableau III-12. Comparaison entre les données de la diffraction des rayons X (Å) obtenues sur les hydrotalcites formées à la surface des verres R7T7 (1), basaltique (2), l'obsidienne (3) et l'hydrotalcite synthétisée par GASTUCHE <i>et al.</i> (1967) (4).....	37
Tableau III-13. Equidistances en Å mesurées sur les clichés de microdiffraction des électrons obtenus dans les couches d'altération formées à la surface du verre R7T7 altéré entre 1 et 92 jours (saumure 2).....	37
Tableau III-14. Microanalyses chimiques (en %, STEM) des produits d'altération des verres R7T7 (1-4) et basaltique (5, 6) et de l'obsidienne (7, 8) dans la saumure 2.....	38
Tableau III-15. Equidistances en Å mesurées sur 9 clichés de microdiffraction des électrons obtenus dans la couche d'altération formée à la surface du verre R7T7 altéré pendant 463 jours. Les valeurs reportées sont compatibles avec celles de la saponite (saumure 2) .....	39
Tableau III-16. Conditions expérimentales et techniques analytiques utilisées durant l'altération du verre R7T7 dans la saumure 3 .....	42
Tableau III-17. Résultats des analyses de solution pour les expériences effectuées dans la saumure 3 (ppm).....	43
Tableau III-18. Equidistances en Å mesurées sur les clichés de microdiffraction des électrons obtenus dans les couches d'altération formées à la surface des échantillons de verre R7T7 altérés pendant 35, 120 et 427 jours.....	47

<b>Tableau III-19.</b> Compositions chimiques (en %, STEM) des produits d'altération du verre R7T7 altéré dans la saumure 3.....	48
<b>Tableau III-20.</b> % de rétention des éléments dans la couche d'altération en fonction du progrès de réaction (verre R7T7, saumure 3).....	48
<b>Tableau III-21.</b> Phases secondaires formées par altération du verre R7T7 à 190°C dans les saumures 1, 2 et 3.....	55
<b>Tableau IV-1.</b> Analyses chimiques des minéraux et du verre des roches mères du Lipez (Sud de Bolivie) obtenues à la microsonde électronique.....	60
<b>Tableau IV-2.</b> Analyse chimique moyenne de 6 roches mères (Lipez, Bolivie).....	61
<b>Tableau IV-3.</b> Estimation de l'abondance relative des minéraux primaires dans les sols de la région du Lipez (Bolivie).....	62
<b>Tableau IV-4.</b> Formules structurales des argiles identifiées dans les sols du Lipez (Bolivie) calculées pour 22 charges négatives.....	67
<b>Tableau IV-5.</b> Composition chimique en % poids obtenue au STEM d'un fragment de verre rhyolitique de Bolivie dont la bordure s'est transformée en une smectite de type montmorillonite.....	67
<b>Tableau IV-6.</b> Analyses chimiques des solutions de Cachi Laguna et Pastos Grandes (densité en g/cm <sup>3</sup> ; alcalinité en meq/l ; Sels Totaux Dissous : STD en g/l ; autres éléments en mg/l).....	72
<b>Tableau IV-7.</b> Estimation de l'abondance relative des phases minérales et amorphes (verre volcanique et frustules de diatomées) dans les sédiments de Cachi Laguna et Pastos Grandes à partir des données de la DRX et le MEB.....	73
<b>Tableau IV-8.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre des sédiments de Cachi Laguna obtenues par microanalyses chimiques au MEB.....	74
<b>Tableau IV-9.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et de verre des sédiments de Pastos Grandes obtenues par microanalyses chimiques au MEB.....	74
<b>Tableau IV-10.</b> Données de la diffraction des rayons X de la silhydrite identifiée dans Cachi Laguna comparées avec celles de la silhydrite identifiée par GUDE et SHEPPARD (1972).....	77
<b>Tableau IV-11.</b> Variation des équidistances basales de la silhydrite et la magadiite après les traitements aux solvants et par chauffage.....	78
<b>Tableau IV-12.</b> Microanalyses chimiques (en %, STEM) effectuées sur des particules de silhydrite néoformées dans Cachi Laguna.....	78
<b>Tableau IV-13.</b> Microanalyses chimiques (en %, STEM) effectuées sur des particules de smectites néoformées dans Cachi Laguna.....	79
<b>Tableau IV-14.</b> Microanalyses chimiques (en %, STEM) effectuées sur des particules de smectites néoformées dans Pastos Grandes.....	79
<b>Tableau IV-15.</b> Microanalyses chimiques (en %, STEM) effectuées sur des particules de smectites résultant de l'altération météorique des roches volcaniques du Lipez et transformées dans Pastos Grandes.....	81
<b>Tableau IV-16.</b> Equations de dissociation des principaux sels et silicates utilisés pour les tests de saturation et leurs produits de solubilité à 25°C.....	81
<b>Tableau V-1.</b> Masses des constituants du salar de Uyuni et ordre de grandeur des apports par le Rio Grande depuis 10 000 ans.....	93
<b>Tableau V-2.</b> Reconstitution de la paléochimie du lac Tauca.....	95
<b>Tableau V-3.</b> Analyses chimiques des saumures interstitielles extraites des sédiments étudiés (Uyuni). En g/l ; alc. en meq/l.....	101
<b>Tableau V-4.</b> Composition minéralogique des sédiments de Uyuni à partir des données des rayons X. Le sédiment est composé de phases détritiques, de sels ayant précipités avant le prélèvement après saturation de la saumure interstitielle et de sels ayant précipités par évaporation de la saumure interstitielle durant le séchage à l'étuve.....	103

<b>Tableau V-5.</b> Estimation de la porosité et de l'abondance des principaux minéraux dans les sédiments (phases solides) de Uyuni calculée par la méthode de RISACHER (com. pers.). Les pourcentages obtenus ne concernent que la fraction solide ; les sels formés par évaporation de la saumure interstitielle n'ont pas été pris en compte .....	104
<b>Tableau V-6.</b> Datation <sup>14</sup> C de quelques sédiments lacustres de Uyuni (RISACHER, non publié).....	106
<b>Tableau V-7.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 600, obtenues par microanalyses chimiques au MEB, et du verre sain, obtenues par la microsonde électronique et recalculées sans eau.....	107
<b>Tableau V-8.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 600 obtenues par microanalyses chimiques au STEM.....	108
<b>Tableau V-9.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules d'illite et de smectite (UA 600).....	109
<b>Tableau V-10.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 1040 et 1060 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	110
<b>Tableau V-11.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 1060 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	111
<b>Tableau V-12.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 1040 et 1060).....	114
<b>Tableau V-13.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 1330 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	115
<b>Tableau V-14.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 1330 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	116
<b>Tableau V-15.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules d'illite et de smectite (UA 1330).....	116
<b>Tableau V-16.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 1800 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	117
<b>Tableau V-17.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 1800 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	118
<b>Tableau V-18.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 1800) .....	119
<b>Tableau V-19.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 2460 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	120
<b>Tableau V-20.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 2460 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	120
<b>Tableau V-21.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 2460) .....	121
<b>Tableau V-22.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 2600 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	122
<b>Tableau V-23.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 2600 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	122
<b>Tableau V-24.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectite (UA 2600).....	123
<b>Tableau V-25.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 2940 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	124
<b>Tableau V-26.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 2940 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	124
<b>Tableau V-27.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 2940) .....	125
<b>Tableau V-28.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 3280 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	126

<b>Tableau V-29.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 3280 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	126
<b>Tableau V-30.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 3280) .....	127
<b>Tableau V-31.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 4670 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	128
<b>Tableau V-32.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 4670 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	128
<b>Tableau V-33.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 4670) .....	129
<b>Tableau V-34.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 5600 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	130
<b>Tableau V-35.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 5600 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	130
<b>Tableau V-36.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 5600) .....	131
<b>Tableau V-37.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 6300 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	132
<b>Tableau V-38.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 6300 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	133
<b>Tableau V-39.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 6300) .....	134
<b>Tableau V-40.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et du verre observés dans UA 6810 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	135
<b>Tableau V-41.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 6810 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	135
<b>Tableau V-42.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 6810) .....	136
<b>Tableau V-43.</b> Compositions chimiques des principaux minéraux et de verre observés dans UA 7360 obtenues par microanalyses chimiques au MEB .....	137
<b>Tableau V-44.</b> Compositions chimiques des particules de verre observées dans UA 7360 obtenues par microanalyses chimiques au STEM .....	137
<b>Tableau V-45.</b> Microanalyses chimiques (STEM) exprimées en % poids effectuées sur des particules de smectites (UA 7360) .....	138
<b>Tableau V-46.</b> Phases secondaires néoformées dans les niveaux lacustres de Uyuni .....	139
<b>Tableau V-47.</b> Calcul des vitesses d'altération du verre rhyolitique dans les saumures de Uyuni à 10°C .....	154

---

PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

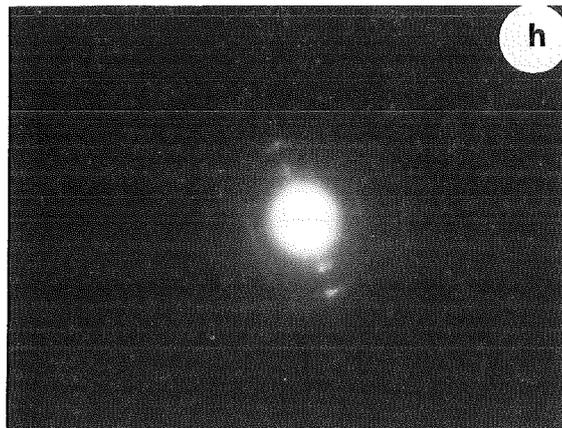
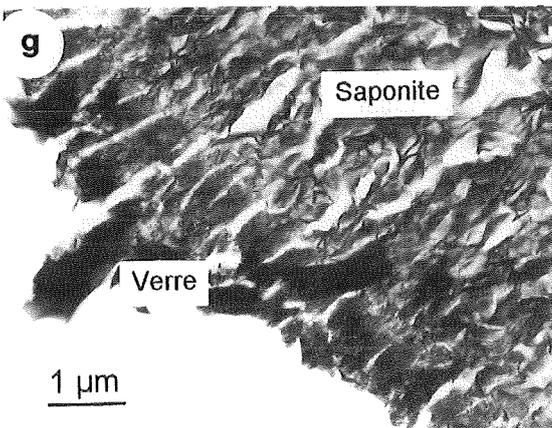
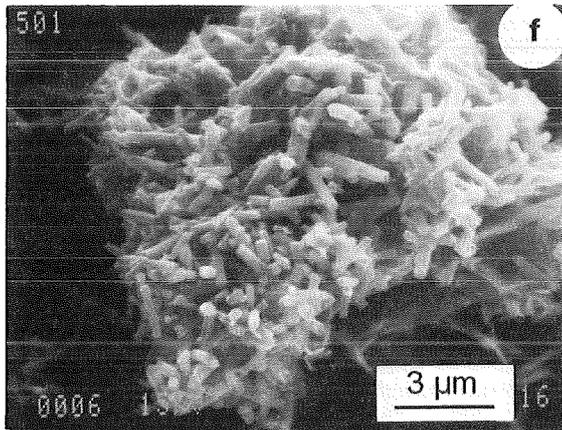
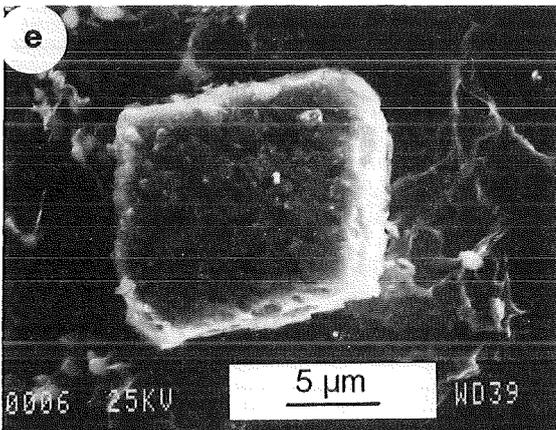
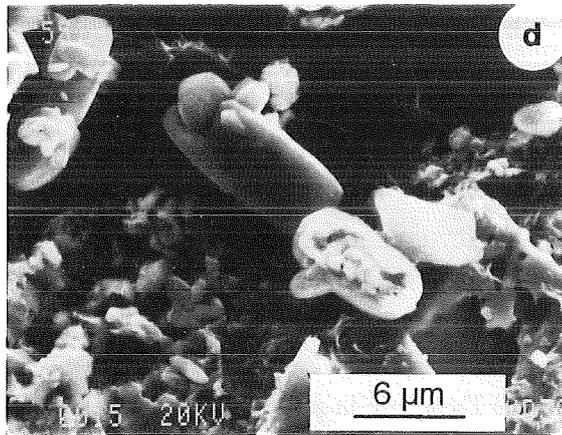
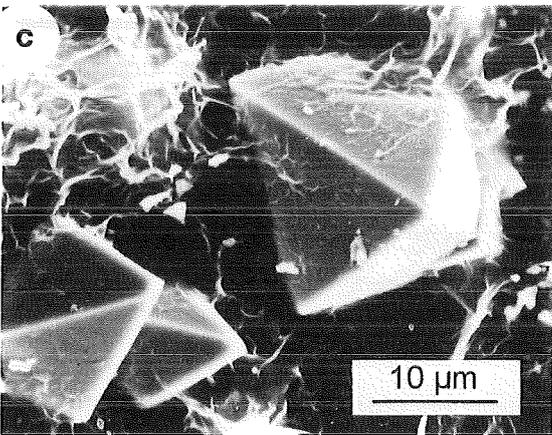
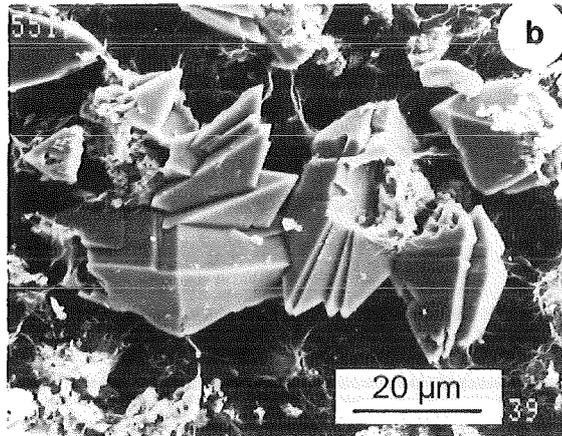
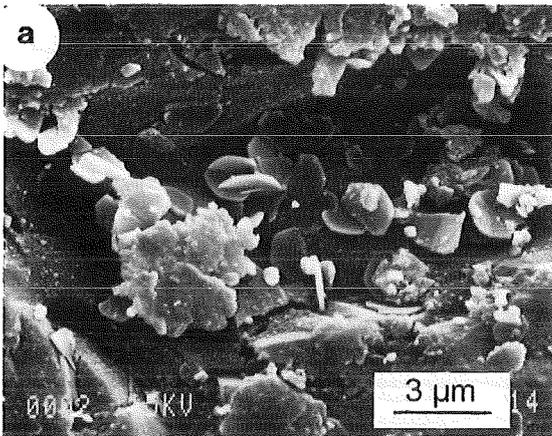
---

# PLANCHE I

## EXPERIENCES REALISEES DANS LA SAUMURE 1

- a) Cristaux d'hydrotalcite précipités à la surface du verre R7T7 altéré dans la saumure 1 après seulement 1 jour (MEB).
  
- b) Cristaux de powellite précipités à la surface du verre R7T7 altéré dans la saumure 1 pendant 113 jours (MEB).
  
- c) Après 463 jours d'interaction verre R7T7/saumure 1, la surface du verre est recouverte de cristaux de powellite (MEB).
  
- d) Cristaux de barytine précipités à la surface du verre R7T7 altéré pendant 113 jours dans la saumure 1 (MEB).
  
- e) Cristal de barytine formé à la surface du verre R7T7 altéré pendant 463 jours dans la saumure 1 (MEB).
  
- f) Cristaux de forme prismatique riches en lanthanides et occupant une surface importante (MEB).
  
- g) Vue d'une coupe ultramicrotomique effectuée dans l'interface verre/couche d'altération de l'échantillon altéré pendant 463 jours dans la saumure 1. De la gauche vers la droite on distingue le verre sain (fragments sombres) et la couche d'altération formée essentiellement de saponite (MET).
  
- h) Cliché de microdiffraction électronique obtenu au MET dans la couche d'altération (photo précédente). L'équidistance basale est de  $10,38 \text{ \AA}$  et compatible avec une smectite déshydratée sous le faisceau électronique.

PLANCHE I

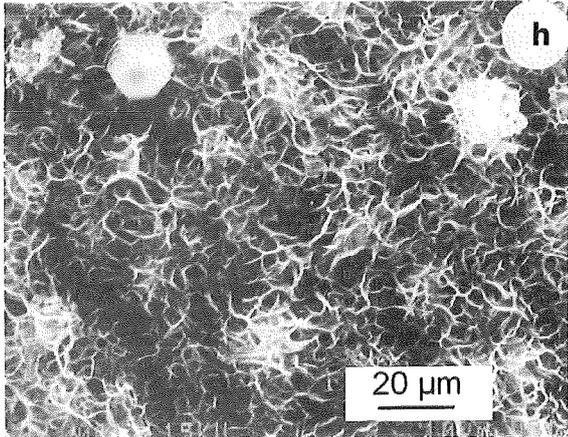
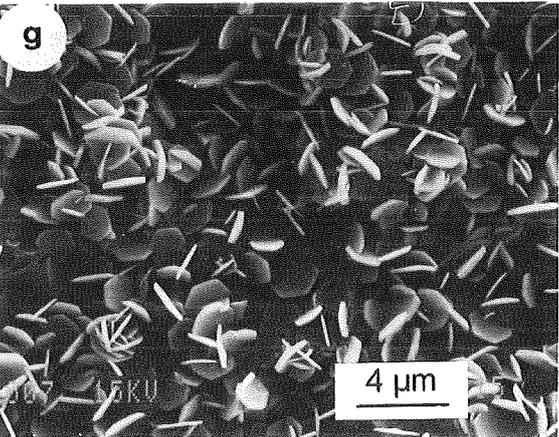
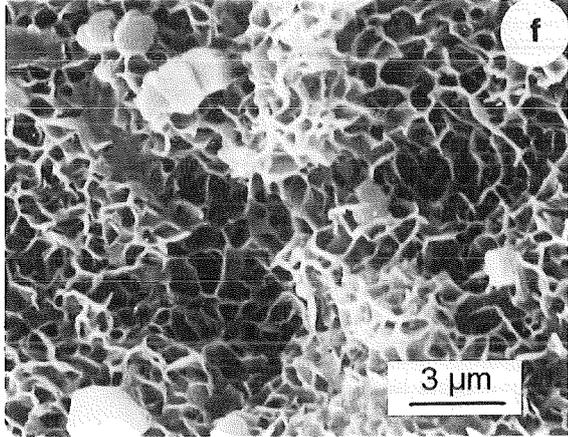
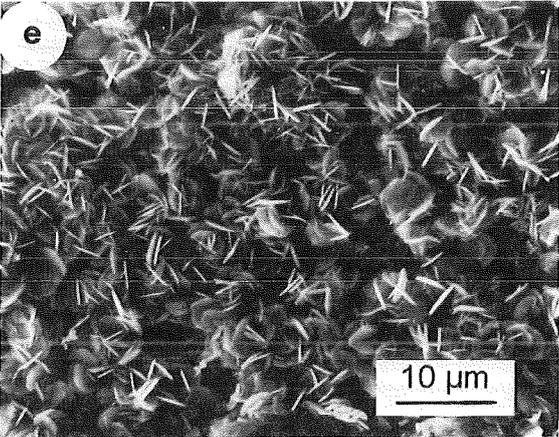
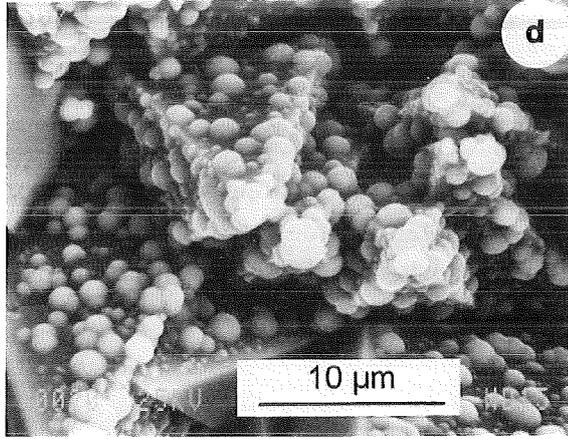
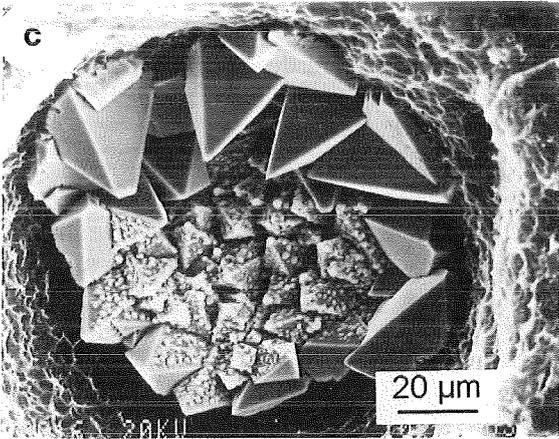
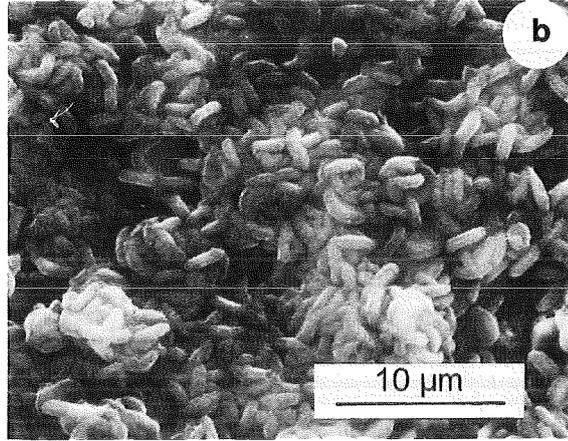
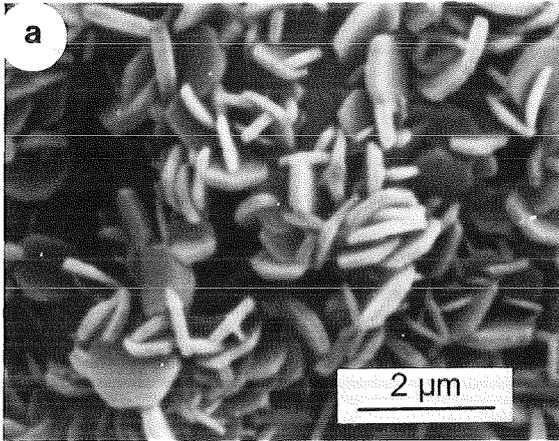


## PLANCHE II

### EXPERIENCES REALISEES DANS LA SAUMURE 2

- a) Cristaux d'hydrotalcite formés à la surface du verre R7T7 altéré pendant 1 jour (MEB).
  
- b) Après 2 jours d'altération du verre R7T7 dans la saumure, les cristaux d'hydrotalcite sont recouverts par un gel silico-alumino-magnésien dont la composition est celle de la saponite (MEB).
  
- c) Accumulation des cristaux de powellite dans une cavité à la surface du verre altéré pendant 463 jours (MEB).
  
- d) Détail de la photo précédente. Les sphérules brillantes correspondent à la cérianite (MEB).
  
- e) Cristaux d'hydrotalcite recouvrant la surface du verre basaltique après 7 heures d'altération (MEB).
  
- f) Avec l'augmentation du temps d'altération du verre basaltique, l'hydrotalcite est recouverte par la saponite (MEB).
  
- g) Après 1 jour d'altération, la surface de l'obsidienne est recouverte par des cristaux d'hydrotalcite (MEB).
  
- h) Précipitation de la saponite à la surface de l'obsidienne après 150 jours d'altération (MEB).

PLANCHE II



## PLANCHE III

### EXPERIENCES REALISEES DANS LA SAUMURE 2 (suite) EXPERIENCES REALISEES DANS LA SAUMURE 3

- a) Micrographie obtenue au MET montrant la structure plate de l'hydrotalcite (verre R7T7).
- b) Cliché de microdiffraction électronique obtenu au MET dans la particule d'hydrotalcite observée en (a). Les équidistances mesurées sont de 2,63 et 1,52 Å.
- c) Vue d'une coupe ultramicrotomique effectuée dans l'interface verre/couche d'altération de l'échantillon altéré pendant 463 jours dans la saumure 2. De la gauche vers la droite, on distingue le verre sain (fragments sombres) et la couche d'altération formée essentiellement de saponite (MET).
- d) Cliché de microdiffraction électronique obtenu au MET dans la couche d'altération. L'équidistance basale mesurée est de 10,87 Å et compatible avec une saponite déshydratée.
- e) Cristaux de powellite précipités à la surface du verre R7T7 altéré pendant 427 jours dans la saumure 3 (MEB).
- f) Cristaux de barytine précipités à la surface du verre R7T7 altéré pendant 427 jours dans la saumure 3 (MEB).
- g) Vue d'une coupe ultramicrotomique effectuée dans l'interface verre/couche d'altération du verre R7T7 altéré pendant 35 jours dans la saumure 3. De haut en bas, on distingue le verre sain (fragments sombres), une matrice amorphe et une couche cristalline externe formée essentiellement de saponite (MET).
- h) Cliché de microdiffraction électronique obtenu dans la couche d'altération. Les équidistances mesurées sont de 4,60; 2,63 et 1,54 Å (MET).

PLANCHE III

a

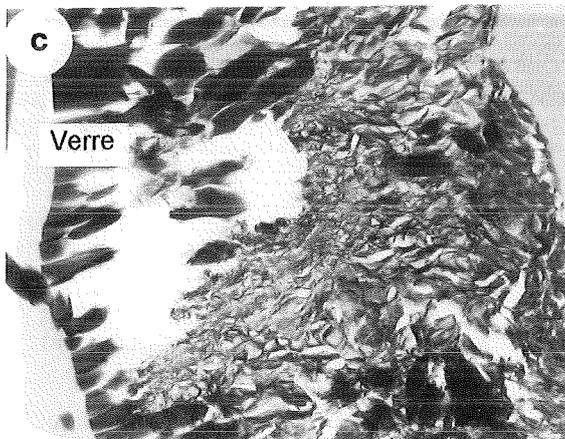


0,6  $\mu\text{m}$

b

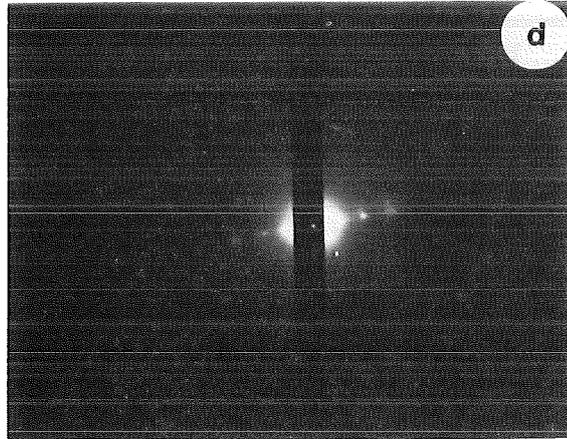


c

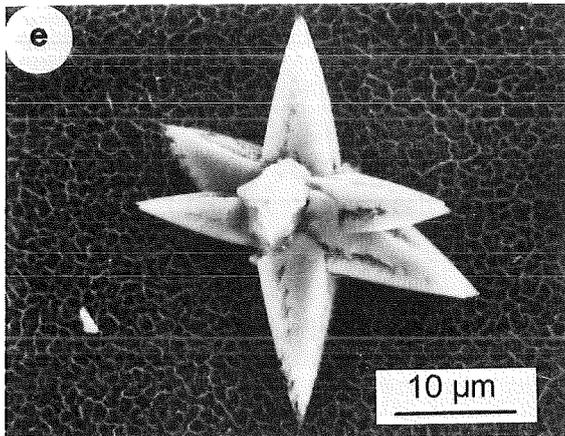


Verre

d

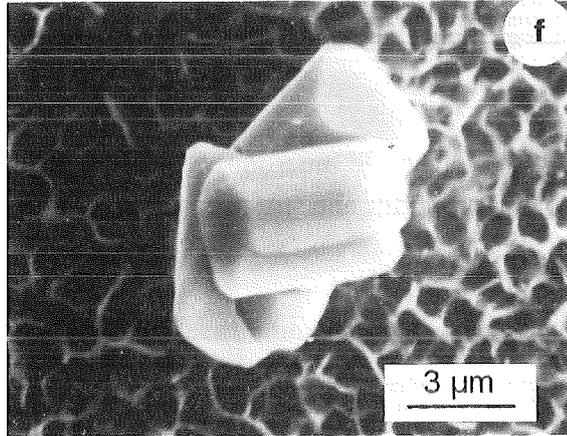


e



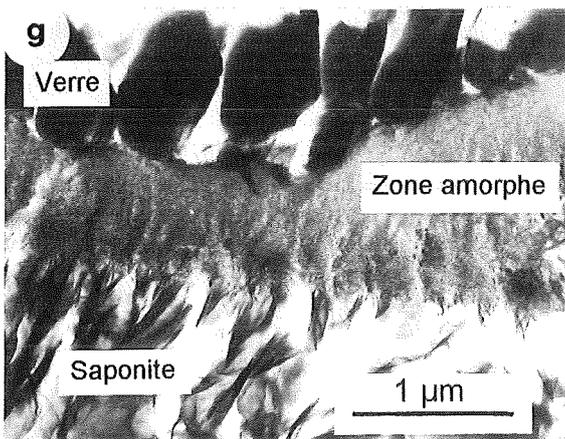
10  $\mu\text{m}$

f



3  $\mu\text{m}$

g



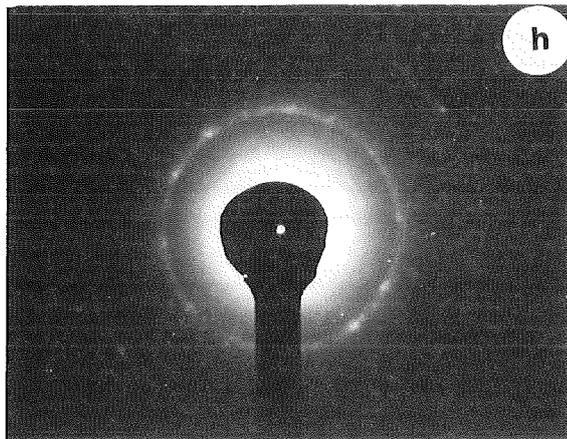
Verre

Zone amorphe

Saponite

1  $\mu\text{m}$

h

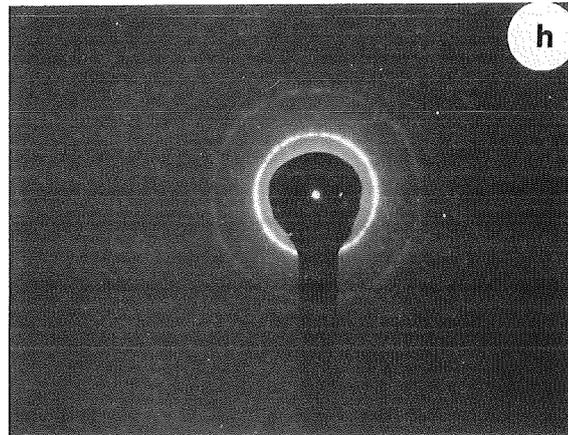
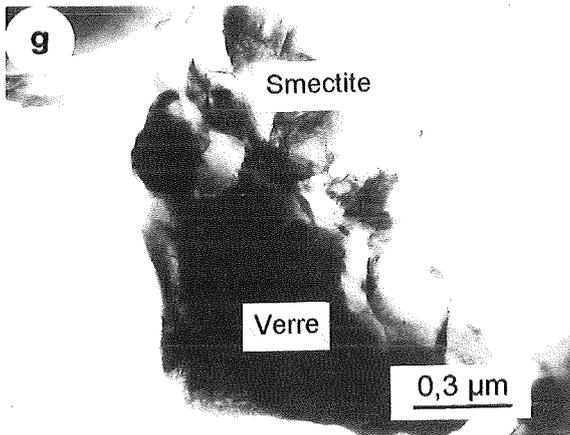
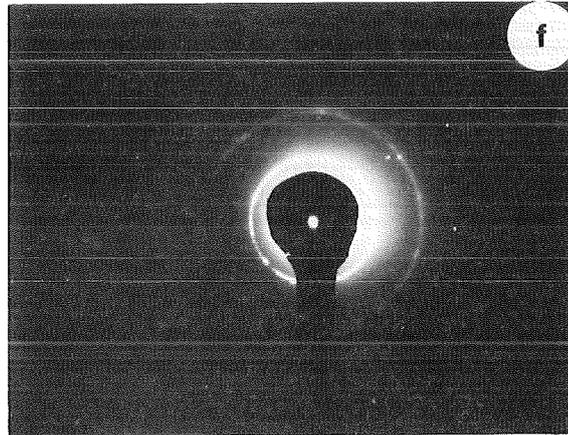
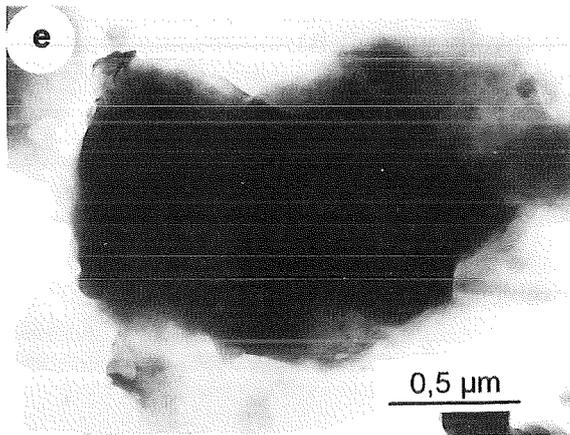
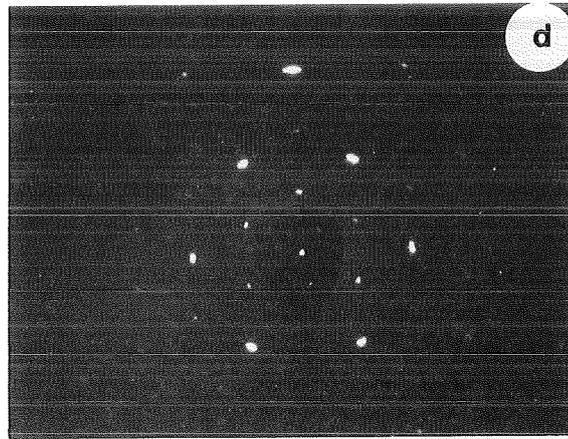
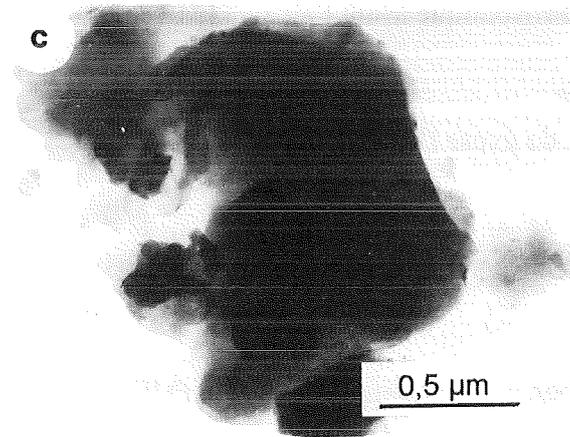
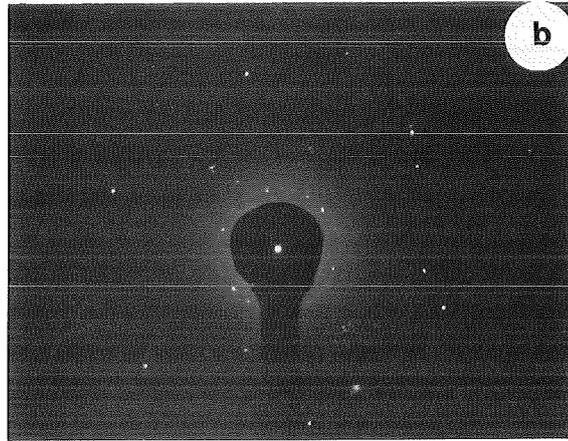
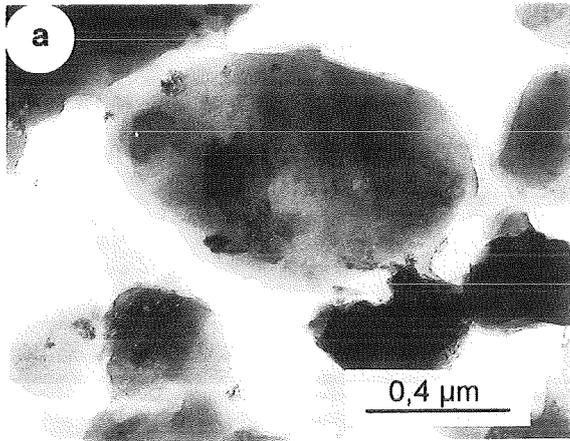


## PLANCHE IV

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SOLS DE LA REGION DU LIPEZ

- a) Micrographie obtenue au MET montrant une particule de kaolinite.
- b) Cliché de microdiffraction électronique obtenu dans la particule de kaolinite montrant une structure pseudo-hexagonale (MET).
- c) Micrographie obtenue au MET montrant une particule d'illite.
- d) Cliché de microdiffraction électronique obtenu dans la particule d'illite montrant une structure pseudo-hexagonale (MET).
- e) Vue d'une particule de smectite (MET).
- f) Cliché de microdiffraction électronique obtenu dans la particule de smectite montrant une structure turbostratique caractéristique des smectites (MET).
- g) Micrographie montrant une particule de verre rhyolitique (MET).
- h) Cliché de microdiffraction électronique obtenu dans la partie externe de la particule décrite en g. Les équidistances mesurées (4,50 ; 2,60 ; 2,28 ; 1,71 et 1,50 Å) sont celles d'une smectite dioctaédrique de type montmorillonite (MET).

PLANCHE IV

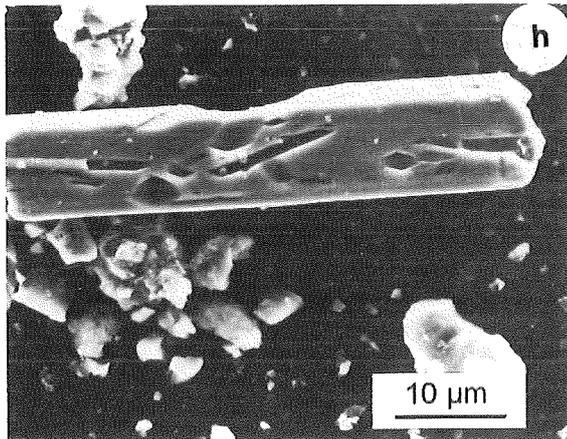
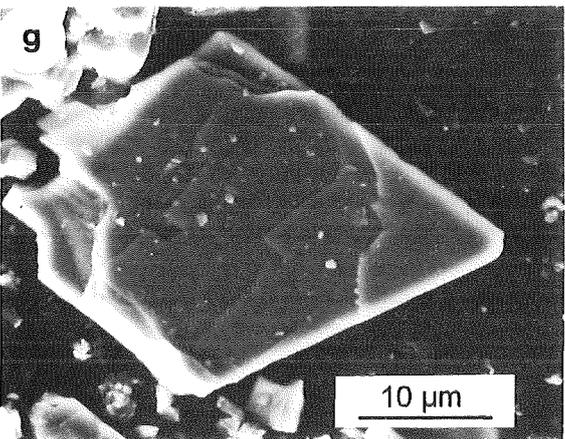
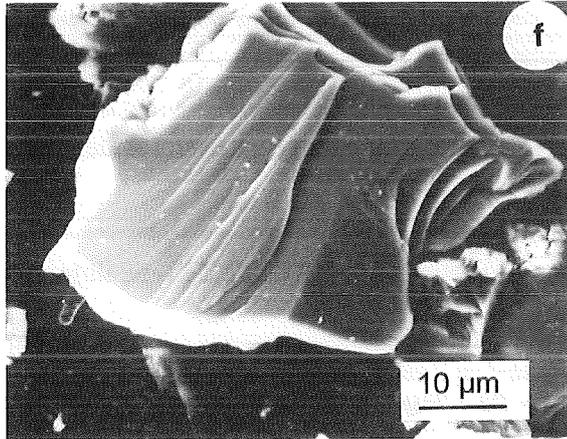
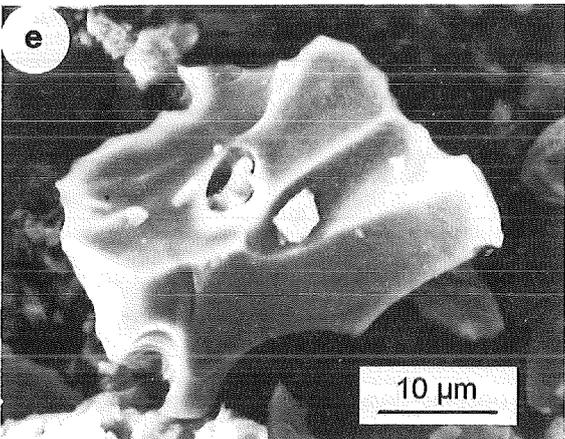
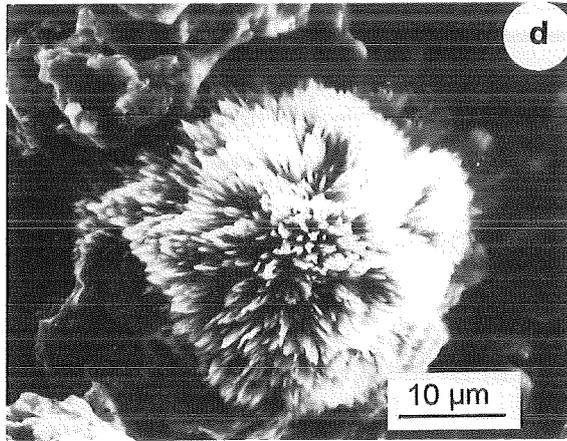
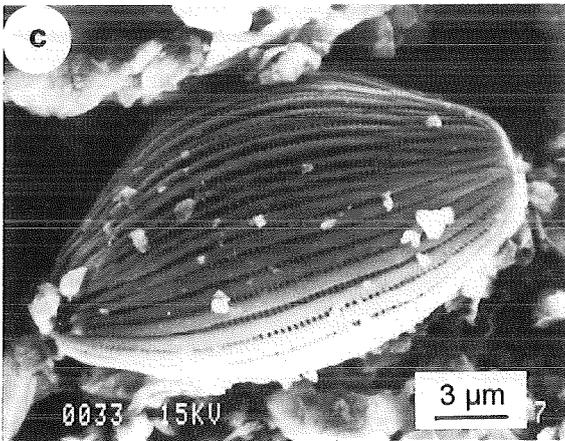
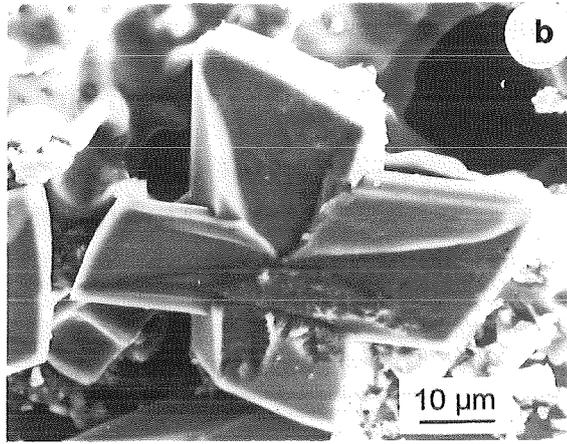
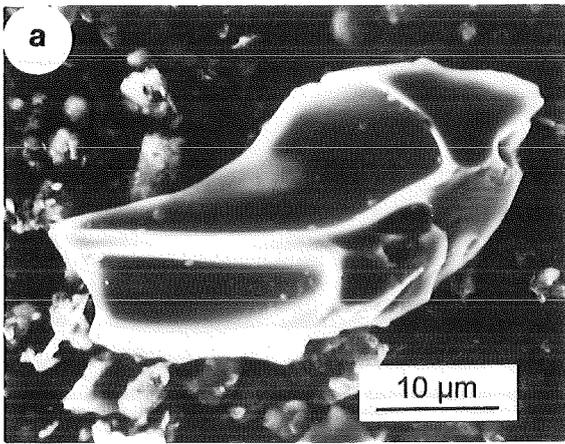


## PLANCHE V

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SEDIMENTS DE CACHI LAGUNA ET PASTOS GRANDES

- a) *Cachi Laguna*. Vue d'un fragment de verre rhyolitique ayant l'air sain (MEB).
- b) *Pastos Grandes*. Vue d'une macle en croix de gypse (MEB).
- c) *Pastos Grandes*. Vue d'une frustule de diatomée parfaitement conservée (MEB).
- d) *Cachi Laguna*. Agrégat de cristaux de carbonate de sodium : natron (MEB).
- e) *Pastos Grandes*. Vue d'un fragment de verre rhyolitique (MEB).
- f) *Pastos Grandes*. Fragment de plagioclase ayant l'air frais (MEB).
- g) *Pastos Grandes*. Vue d'un fragment d'hornblende. On reconnaît l'angle à  $120^\circ$  caractéristique des hornblendes (MEB).
- h) *Pastos Grandes*. Vue d'une baguette d'hypersthène (MEB).

PLANCHE V

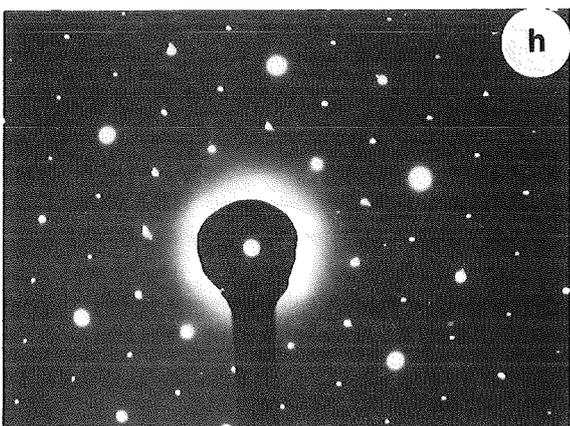
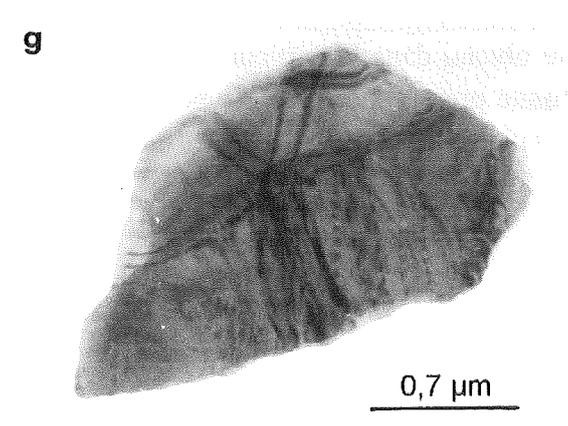
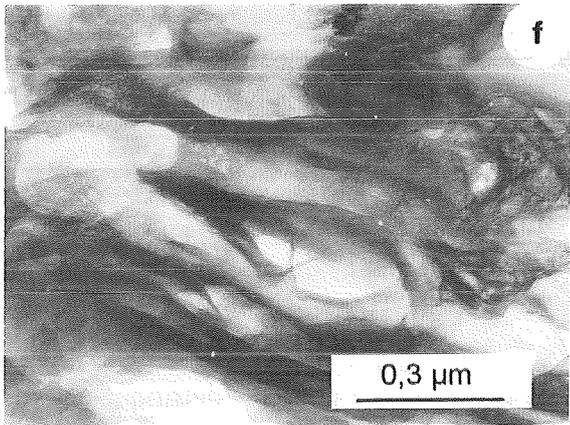
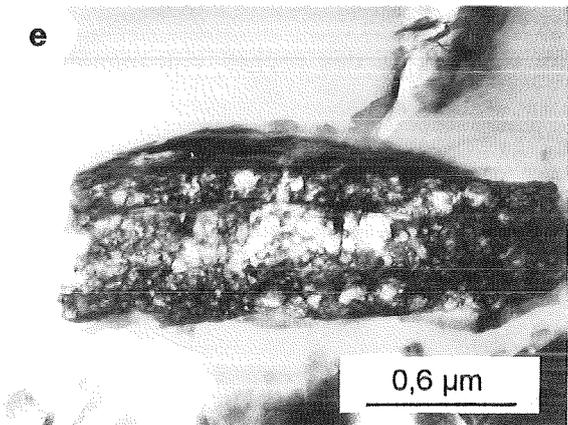
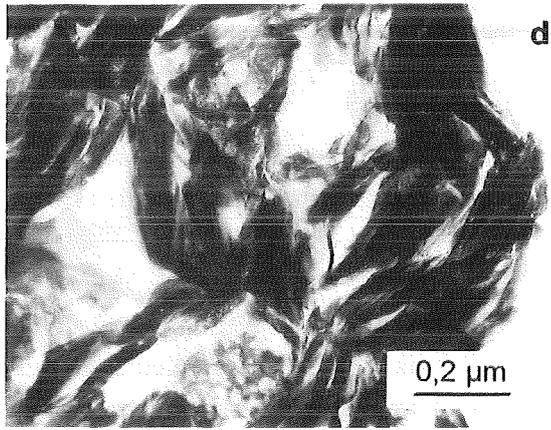
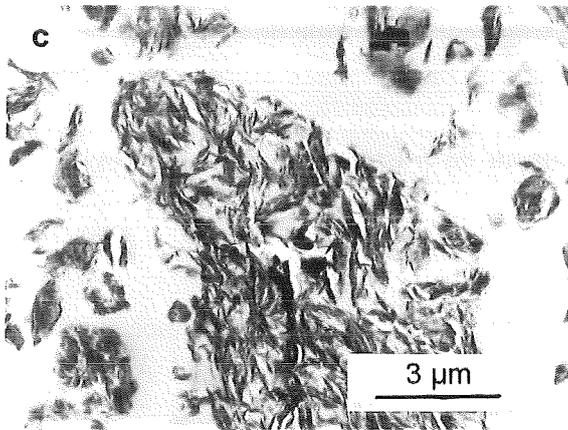
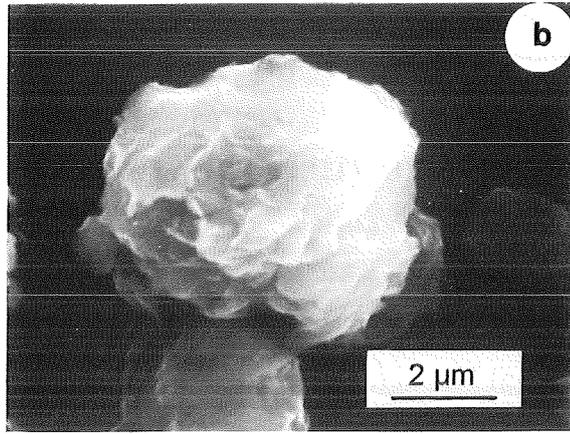
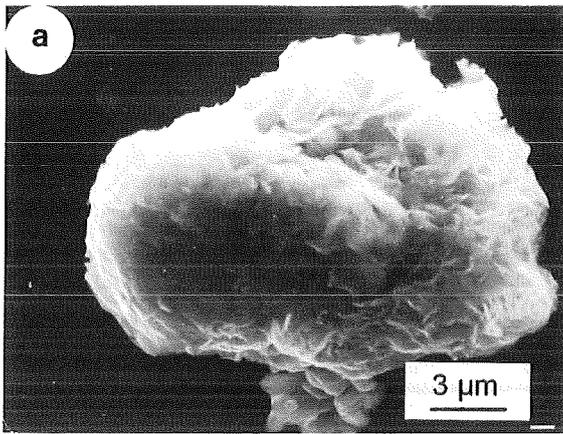


## PLANCHE VI

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DE LA FRACTION ARGILEUSE DE CACHI LAGUNA

- a) Micrographie d'un agrégat de cristaux de silhydrite (MEB).
- b) Agrégat de cristaux de magadiite (MEB).
- c) Coupe ultramince réalisée à travers un agrégat de cristaux de silhydrite (MET).
- d) Détails d'un agrégat de cristaux de silhydrite (MET).
- e) Vue d'un fragment de frustule de diatomée très corrodé (MET).
- f) Vue d'une stévensite néoformée (MET).
- g) Vue d'une particule de type illite/mica montrant des figures de moiré (MET).
- h) Diagramme de microdiffraction électronique obtenu dans la particule précédente (MET).

PLANCHE VI

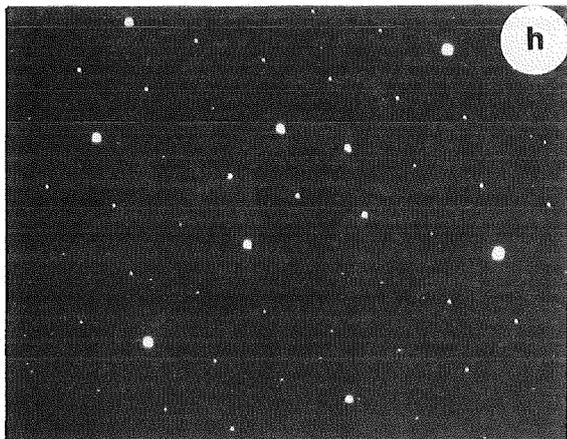
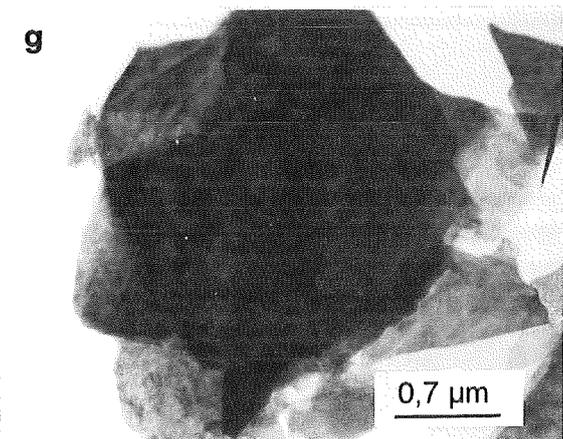
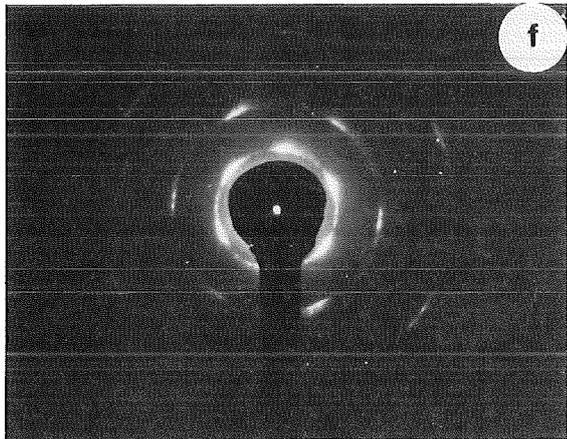
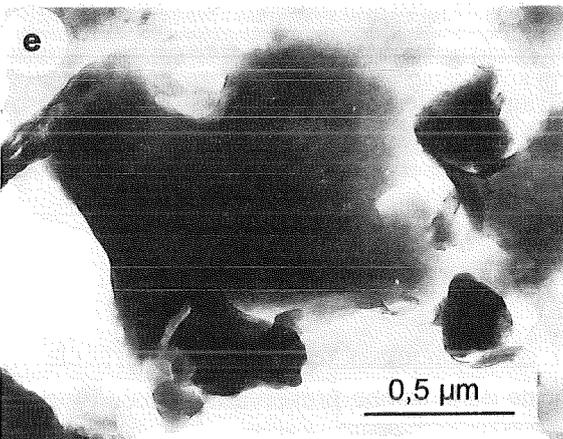
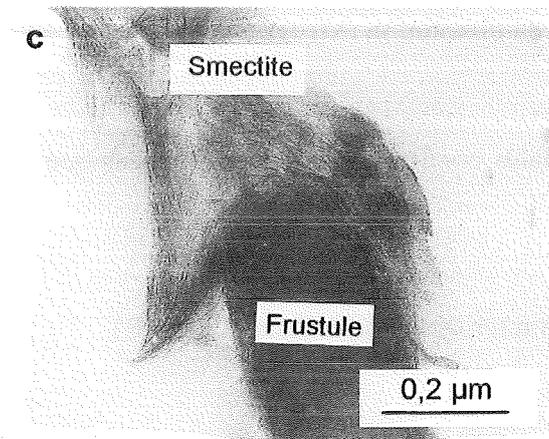
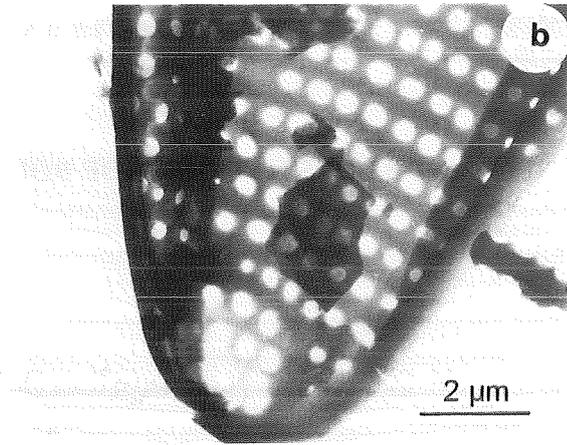
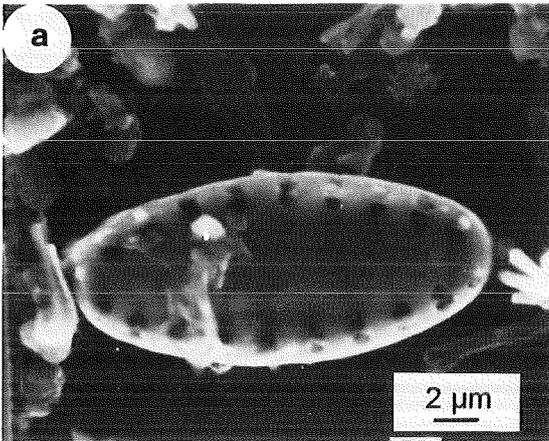


## PLANCHE VII

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DE LA FRACTION ARGILEUSE DE PASTOS GRANDES

- a) Micrographie obtenue au MEB montrant une frustule de diatomée fraîche.
- b) Micrographie obtenue au MET montrant un fragment de frustule de diatomée.
- c) Coupe ultramince réalisée à travers un fragment de frustule dont les bordures se sont transformées en smectites (MET).
- d) Cliché de microdiffraction électronique typique d'une smectite néoformée dans Pastos Grandes. Les valeurs mesurées (4,54 ; 2,55 ; 1,72 ; 1,52 et 1,31 Å) sont compatibles avec une smectite de type stévensite-saponite (MET).
- e) Vue d'une smectite résultant de l'altération météorique des roches volcaniques acides du Lipez (MET).
- f) Cliché de microdiffraction électronique obtenu dans la particule précédente montrant la structure turbostratique de la smectite (MET).
- g) Vue d'une particule détritique de type illite/mica (MET).
- h) Diagramme de microdiffraction électronique obtenu dans la particule précédente. La qualité du diagramme témoigne de la bonne préservation de ce type d'argiles malgré leur présence au contact de solutions salines (MET).

PLANCHE VII

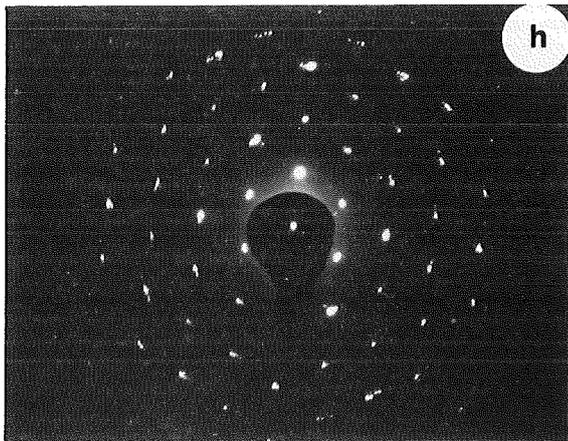
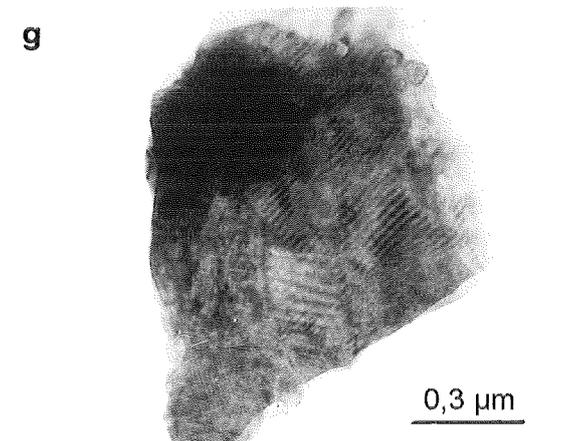
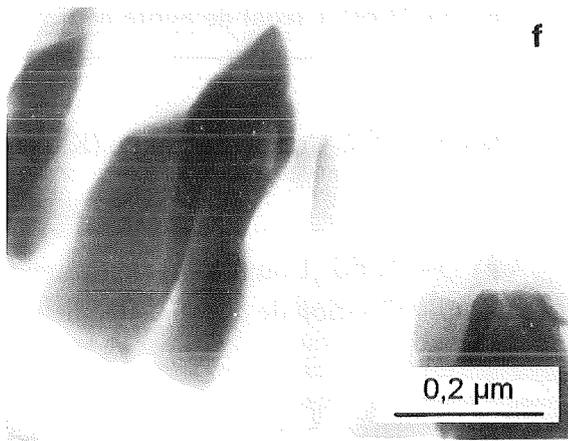
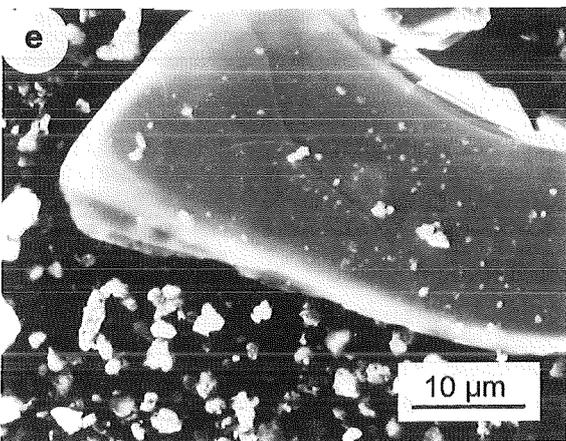
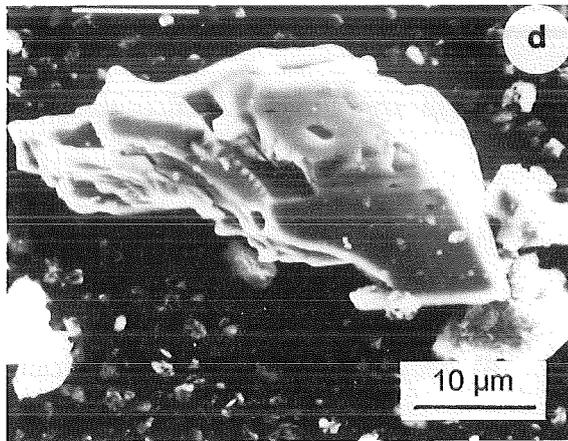
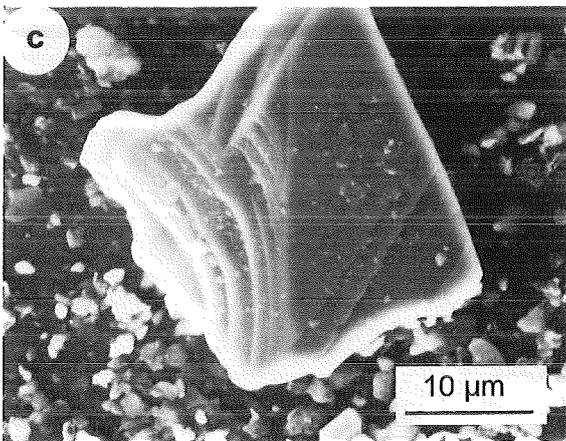
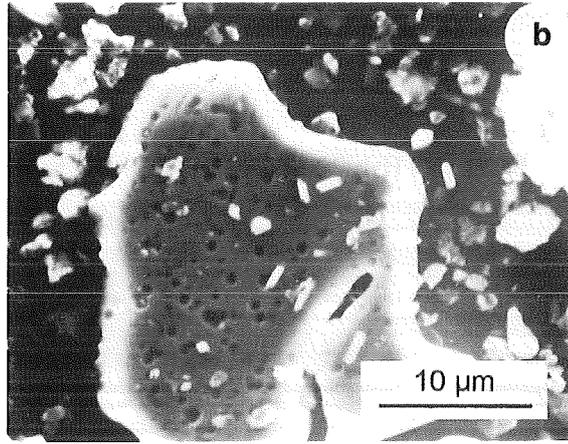
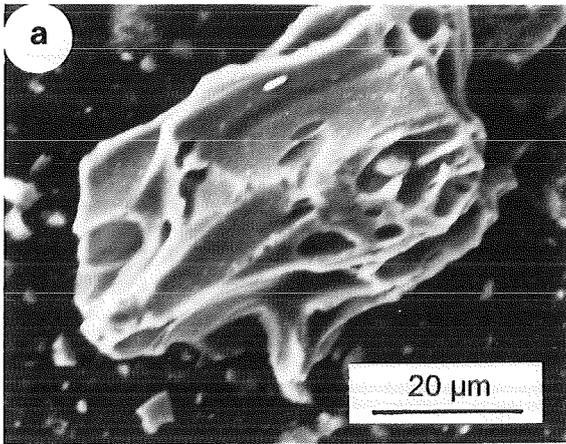


## PLANCHE VIII

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

- a) *UA 600*. Fragment de verre frais (MEB).
- b) *UA 600*. Particule vitreuse avec des figures de dissolution (MEB).
- c) *UA 600*. Plagioclase aux cassures conchoïdales confirmant son origine volcanique (MEB).
- d) *UA 600*. Hornblende avec l'angle à  $120^\circ$  caractéristique de ce minéral (MEB).
- e) *UA 600*. Fragment de biotite ne montrant aucun signe d'altération (MEB).
- f) *UA 600*. Vue d'une coupe ultramince d'un fragment de verre sain (MET).
- g) *UA 600*. Vue d'une particule détritique de type illite/mica (MET).
- h) *UA 600*. Diagramme de microdiffraction électronique obtenu dans la particule précédente. La qualité du diagramme témoigne de la bonne préservation de ce type d'argiles malgré leur présence au contact de solutions salines (MET).

PLANCHE VIII

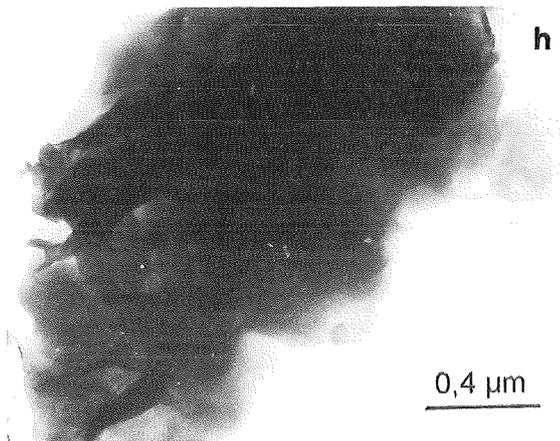
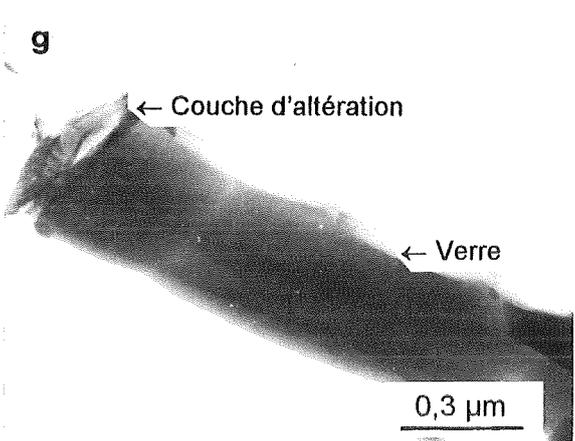
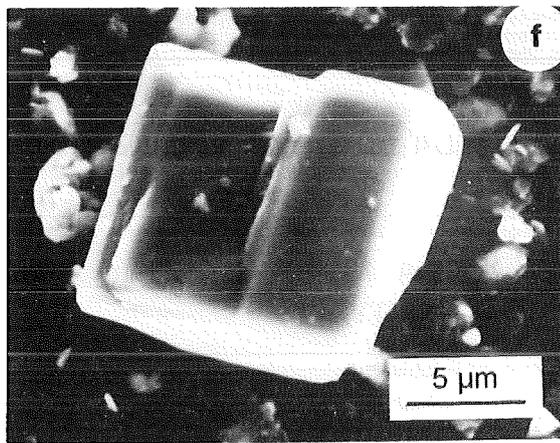
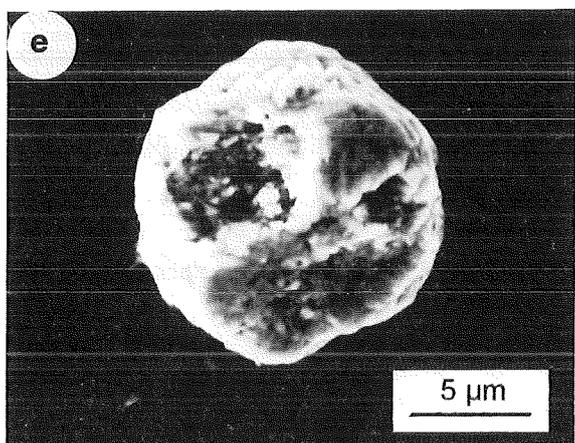
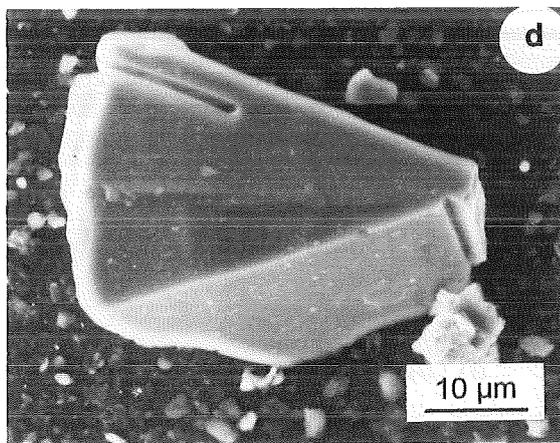
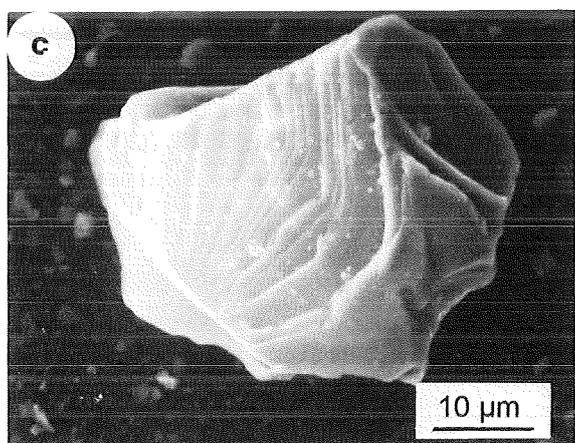
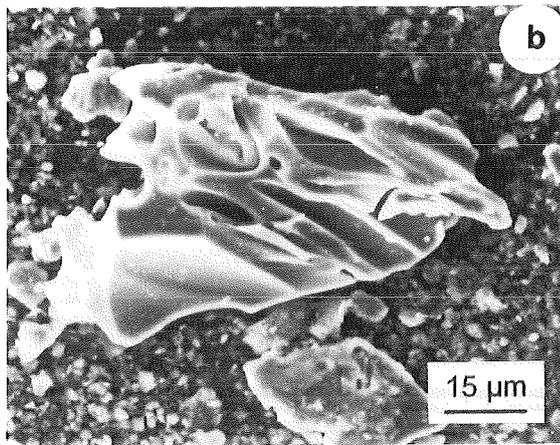
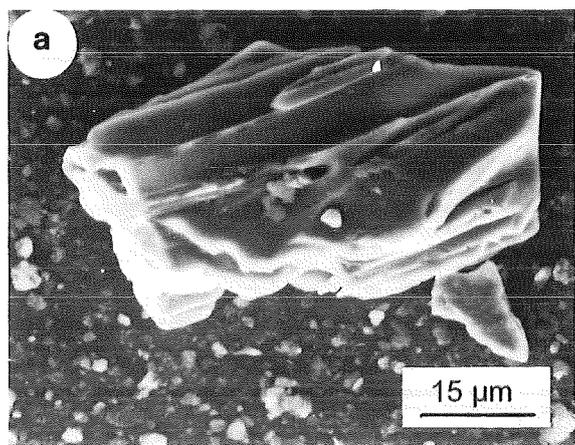


## PLANCHE IX

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

- a) *UA 1040*. Particule vitreuse fraîche (MEB).
- b) *UA 1060*. Fragment de verre sans figure d'altération (MEB).
- c) *UA 1060*. Plagioclase d'origine volcanique (MEB).
- d) *UA 1060*. Quartz d'origine volcanique (MEB).
- e) *UA 1060*. Cristal de pyrite néoformée (MEB).
- f) *UA 1060*. Cristal d'alunite :  $(K, Na)Al_3(OH)_6(SO_4)_2$  (MEB).
- g) *UA 1060*. Coupe ultramicrotomique d'un fragment vitreux. Notons le début de cristallisation de quelques feuillets argileux vers l'extrémité du verre (MET).
- h) *UA 1060*. Particule de smectite reconnaissable par ses contours flous (MET).

PLANCHE IX

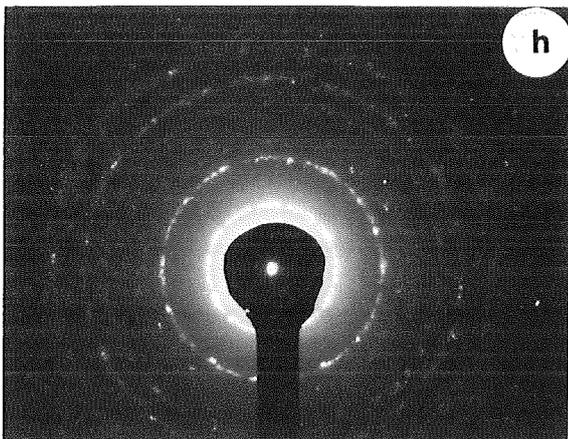
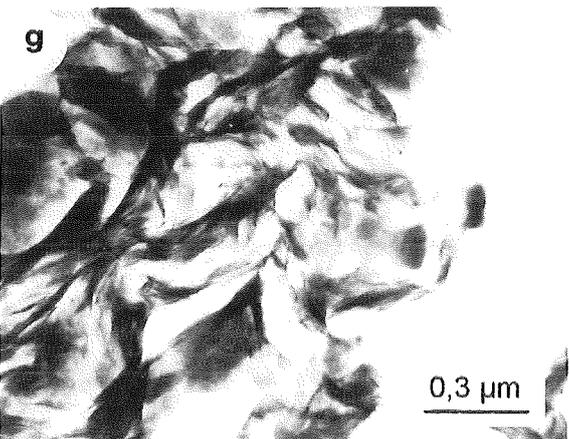
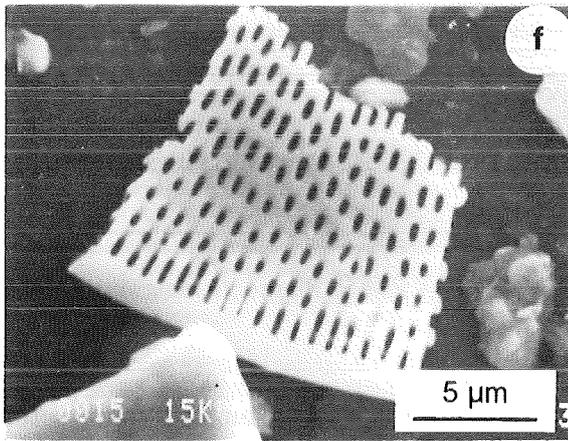
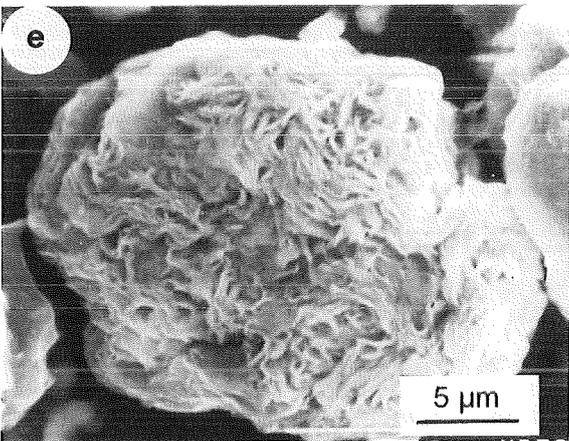
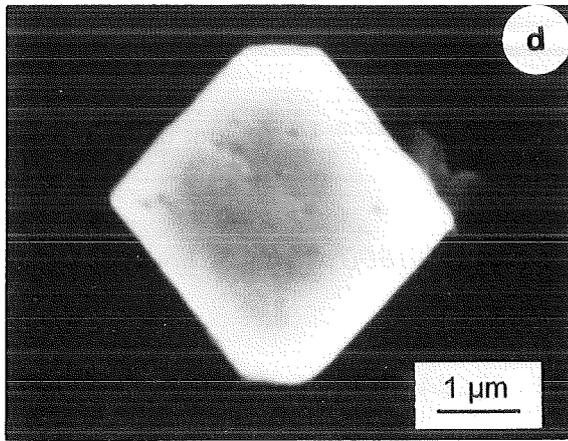
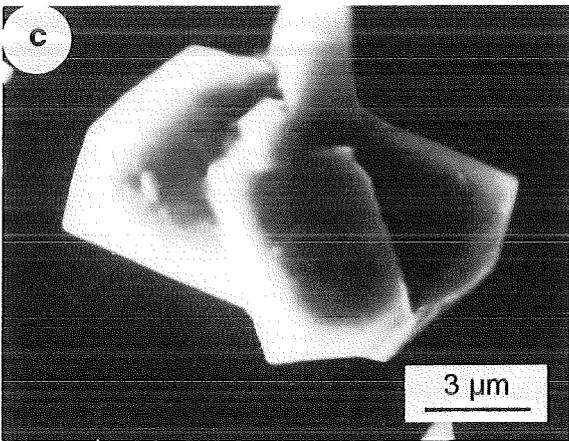
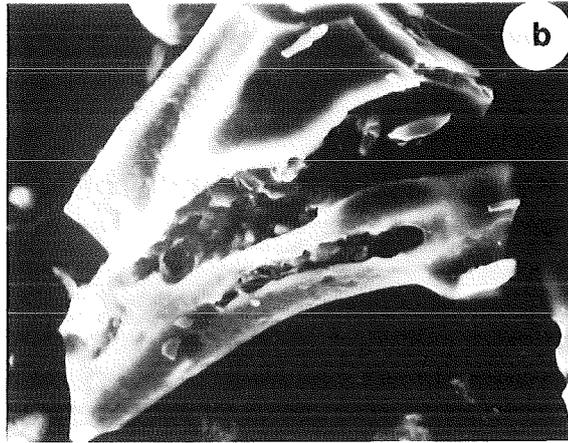
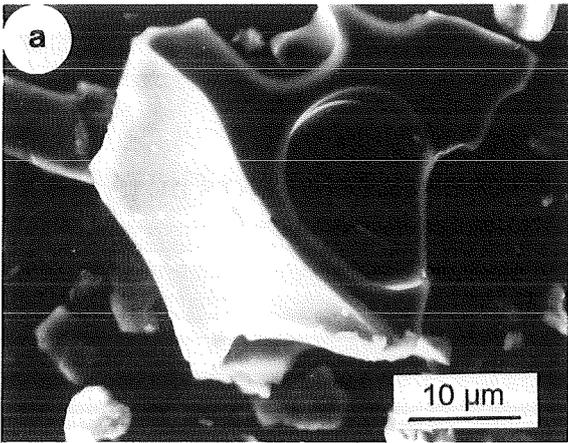


## PLANCHE X

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

- a) *UA 1330*. Particule vitreuse d'aspect sain (MEB).
- b) *UA 1330*. Fragment de verre dont la surface semble transformée en argiles (MEB).
- c) *UA 1330*. Feldspath potassique maclé d'origine volcanique (MEB).
- d) *UA 1330*. Cristal de barytine authigène contenant 7 % de SrO (MEB).
- e) *UA 1330*. Agrégat de smectites néoformées sur une particule détritique (MEB).
- f) *UA 1330*. Fragment d'une frustule de diatomée sans figure d'altération (MEB).
- g) *UA 1330*. Coupe ultramicrotomique d'un agrégat de smectites néoformées (MET).
- h) *UA 1330*. Diagramme de microdiffraction électronique obtenu dans l'agrégat de smectites observé en g) et confirmant la nature turbostratique des smectites (MET).

PLANCHE X

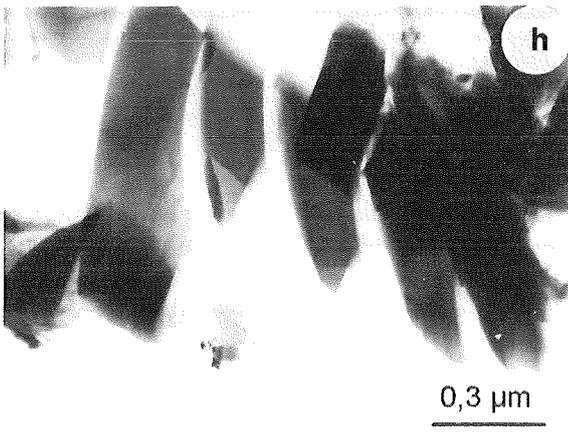
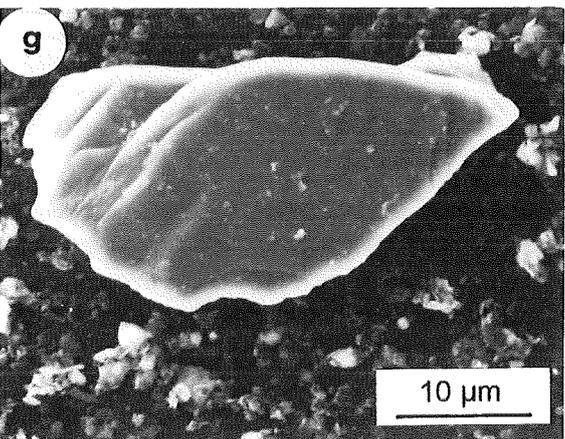
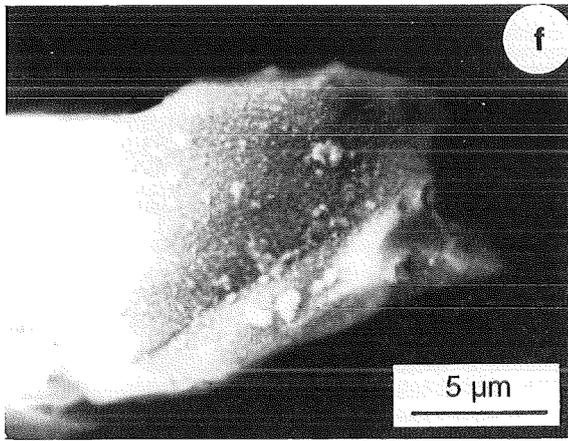
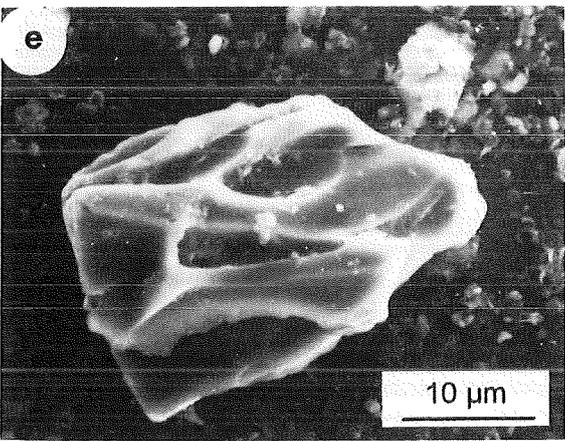
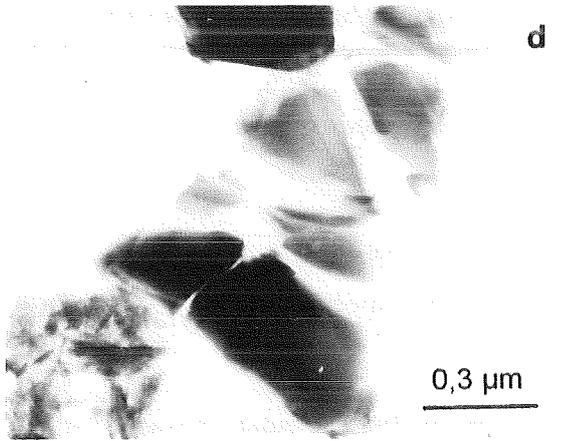
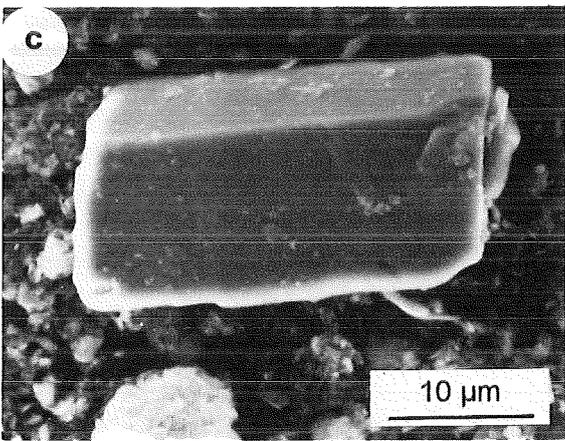
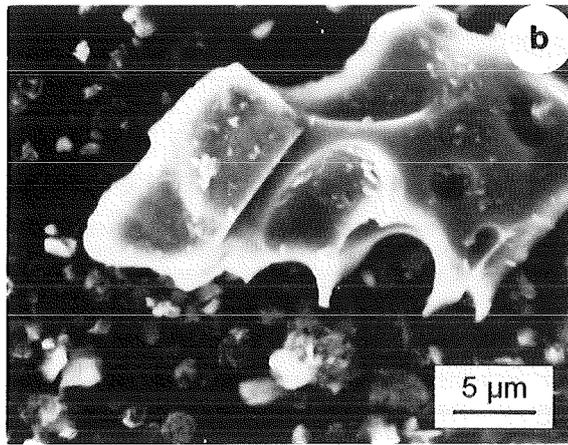
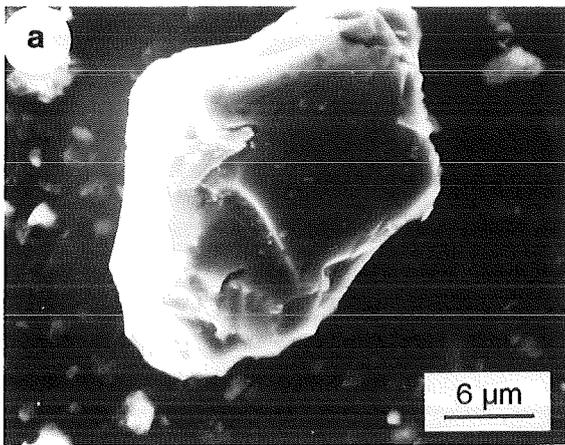


## PLANCHE XI

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

- a) *UA 1800*. Particule vitreuse d'aspect sain (MEB).
- b) *UA 1800*. Verre dont la surface est altérée (MEB).
- c) *UA 1800*. Cristal de hornblende parfaitement conservé (MEB).
- d) *UA 1800*. Vue d'une coupe ultramicrotomique effectuée dans le verre (MET).
- e) *UA 2460*. Fragment de verre relativement frais (MEB).
- f) *UA 2460*. Particule vitreuse très altérée (MEB).
- g) *UA 2460*. Plagioclase ne montrant aucun signe d'altération (MEB).
- h) *UA 2460*. Coupe ultramicrotomique d'un fragment de verre sans figure d'altération (MET).

PLANCHE XI

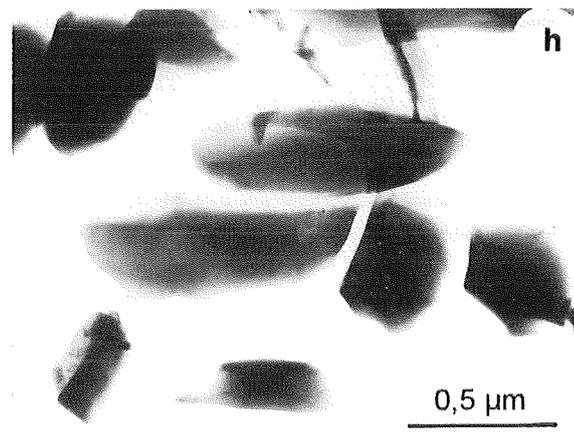
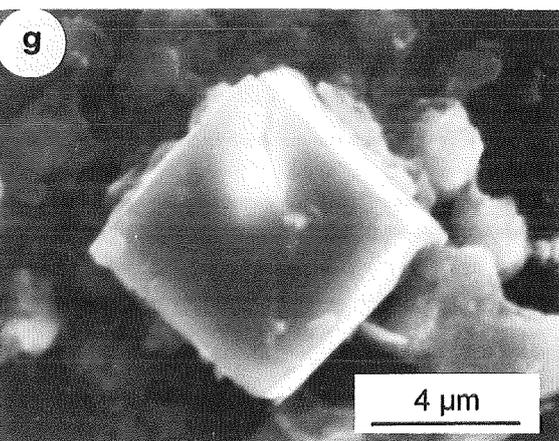
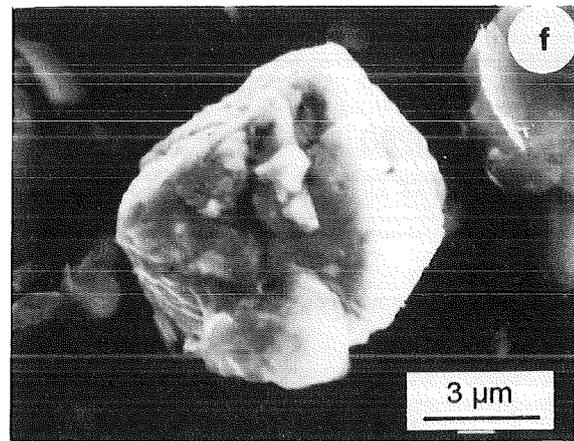
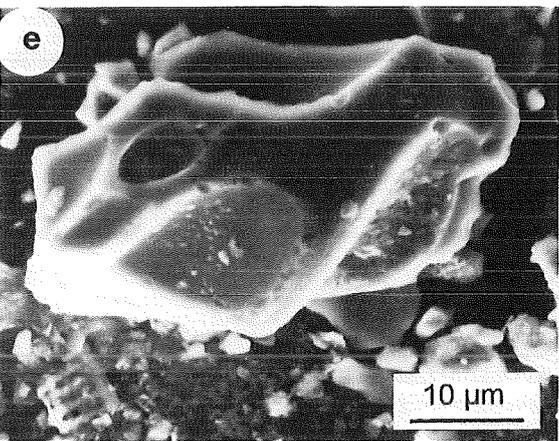
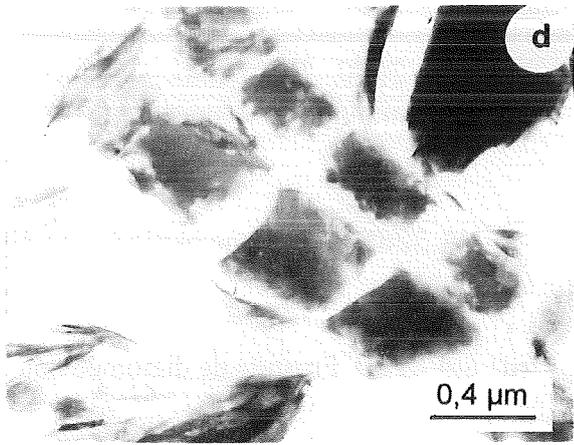
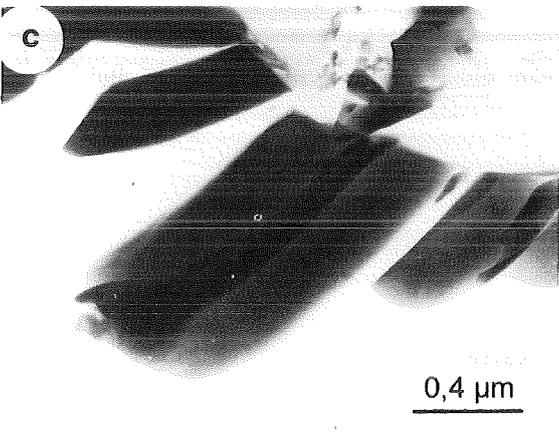
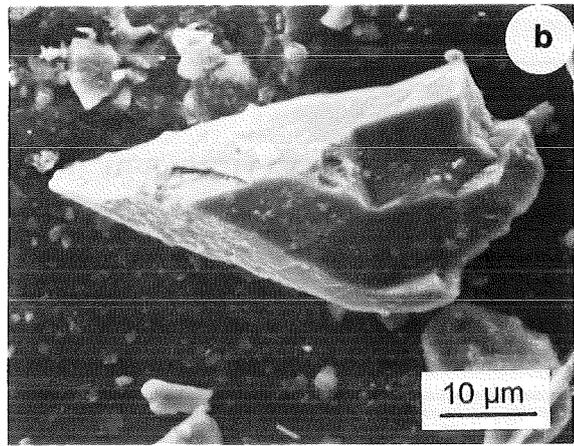
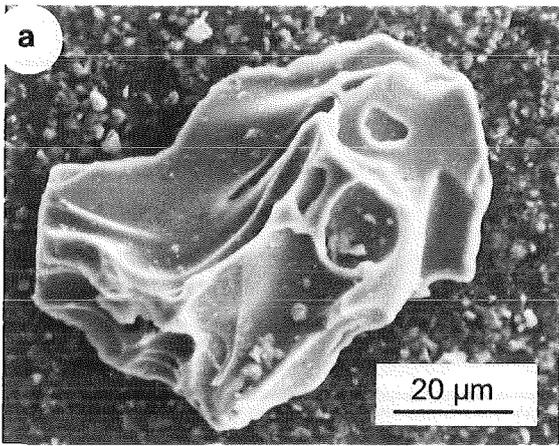


## PLANCHE XII

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

- a) *UA 2600*. Verre frais (MEB).
- b) *UA 2600*. Feldspath potassique (MEB).
- c) *UA 2600*. Vue d'une coupe ultramicrotomique effectuée dans le verre confirmant son aspect sain (MET).
- d) *UA 2600*. Coupe ultramince d'un fragment de frustule très corrodé (MET).
- e) *UA 2940*. Fragment de verre relativement frais (MEB).
- f) *UA 2940*. Cristal de pyrite authigène (MEB).
- g) *UA 2940*. Cristal d'alunite authigène (MEB).
- h) *UA 2940*. Coupe à l'ultramicrotome montrant l'aspect frais du verre (MET).

PLANCHE XII

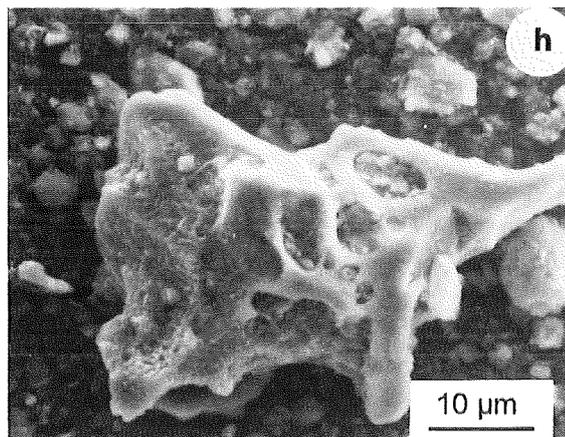
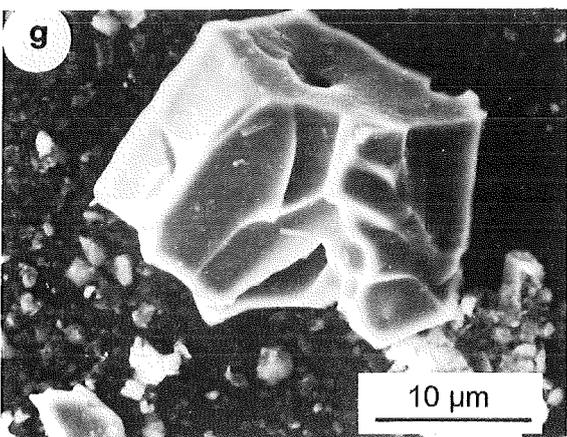
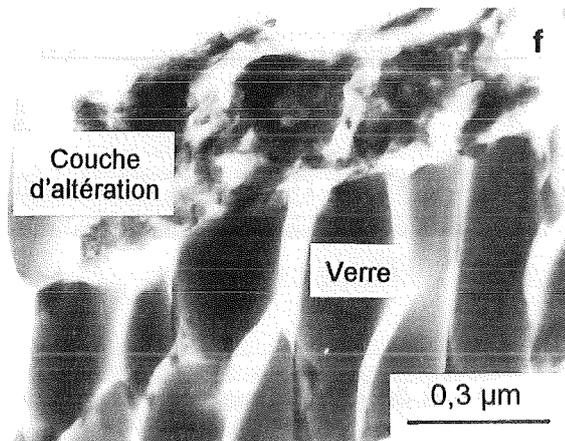
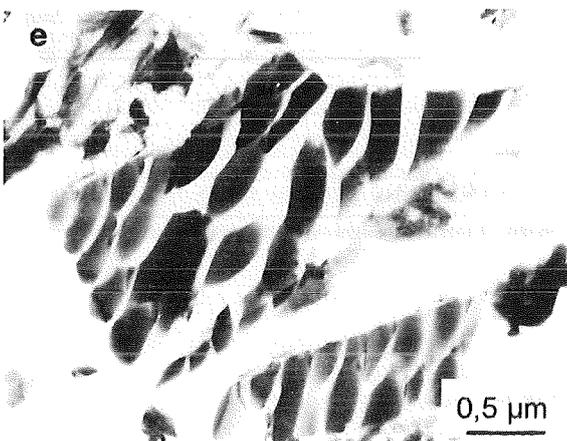
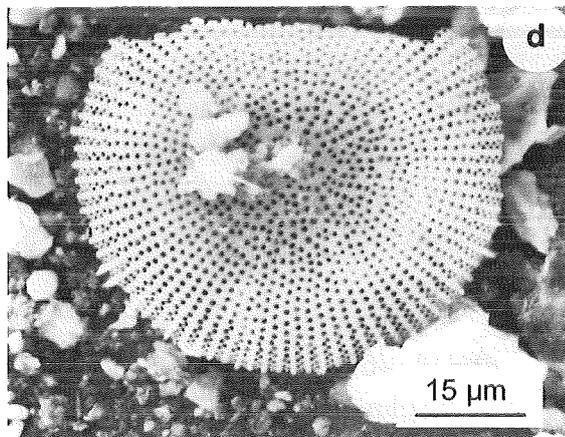
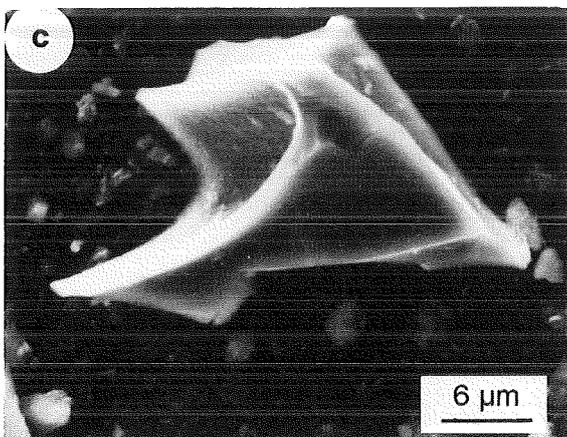
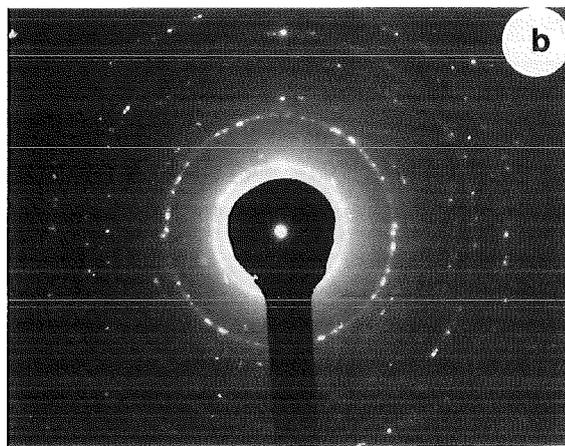
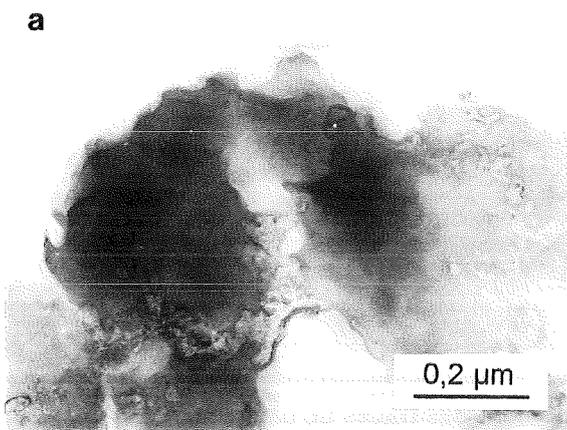


## PLANCHE XIII

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

- a) *UA 2940*. Particule de smectite reconnaissable par son aspect floconneux (MET).
- b) *UA 2940*. Diagramme de microdiffraction électronique confirmant la nature turbostratique de la smectite (MET).
- c) *UA 3280*. Vue d'une particule vitreuse non altérée (MEB).
- d) *UA 3280*. Frustule de diatomée non altérée (MEB).
- e) *UA 3280*. Vue d'une coupe ultramince d'un fragment de verre (MET).
- f) *UA 3280*. Détail de photographie précédente ; la partie la plus externe du verre est altérée (plus riche en Fe et Mg par rapport au verre sain) (MET).
- g) *UA 4670*. Fragment de verre non altéré (MEB).
- h) *UA 4670*. Fragment vitreux très corrodé (MEB).

PLANCHE XIII

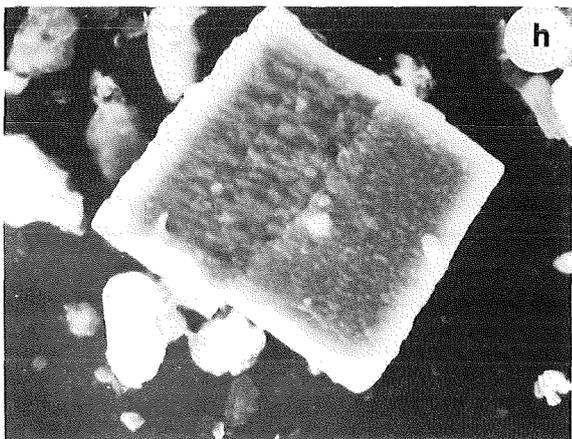
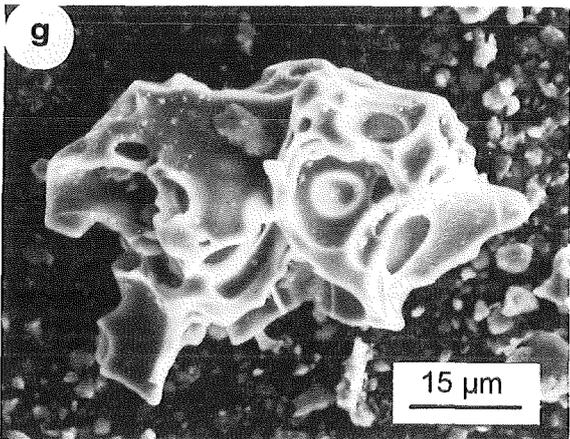
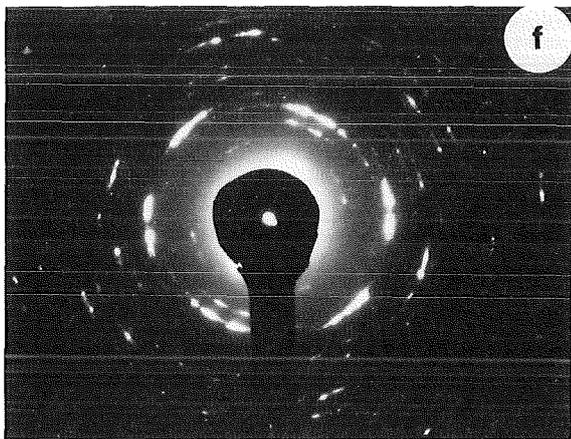
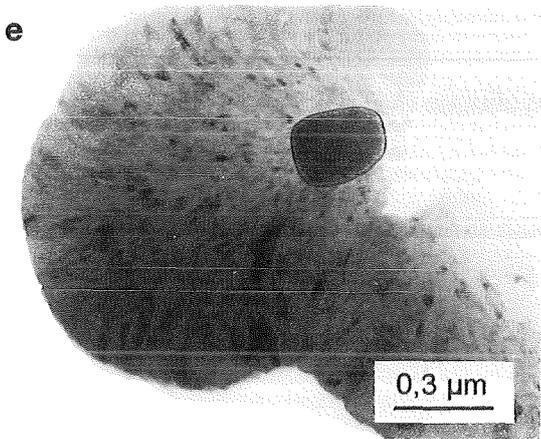
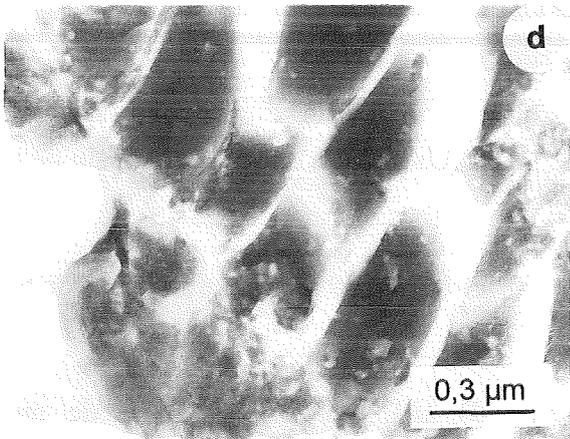
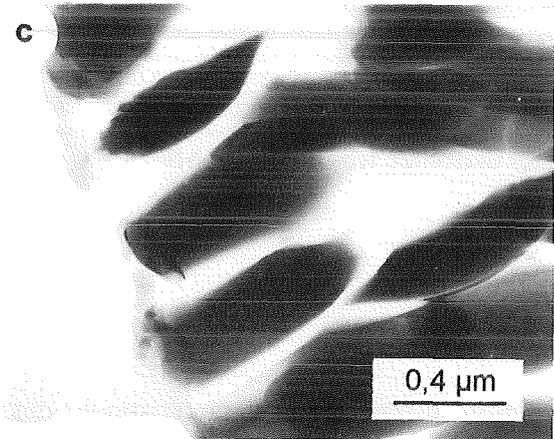
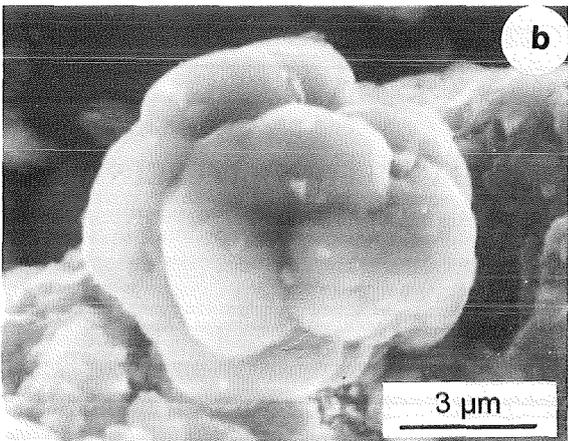
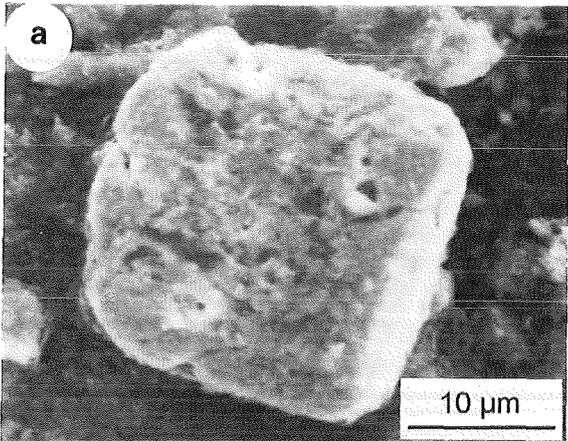


## PLANCHE XIV

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

- a) *UA 4670*. Cristal de célestine ( $\text{SrSO}_4$ ) contenant des traces de baryum (MEB).
- b) *UA 4670*. Fleur de silice probablement néoformée (MEB).
- c) *UA 4670*. Coupe ultramicrotomique effectuée à travers un fragment de verre sain (MET).
- d) *UA 4670*. Coupe ultramine d'un fragment de verre montrant des figures de dissolution (MET).
- e) *UA 4670*. Particule de gypse (MET).
- f) *UA 4670*. Diagramme de microdiffraction électronique obtenu dans la particule précédente. Les équidistances mesurées sont compatibles avec celles du gypse (MET).
- g) *UA 5600*. Fragment de verre rhyolitique (MEB).
- h) *UA 5600*. Cristal d'alunite pure (MEB).

PLANCHE XIV

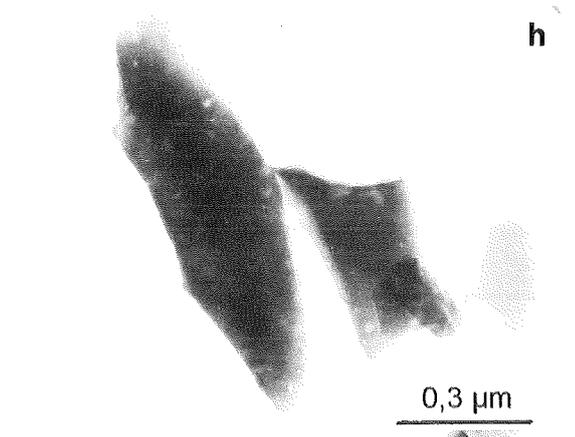
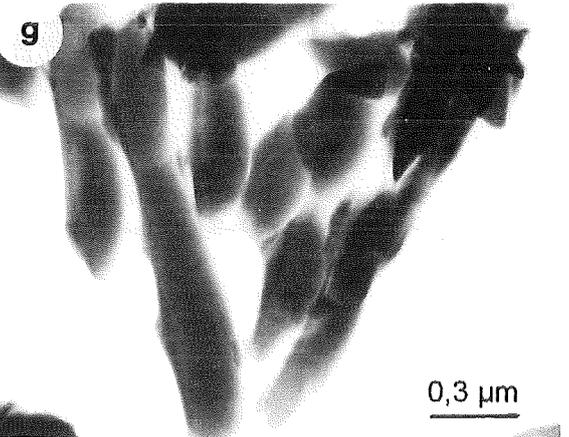
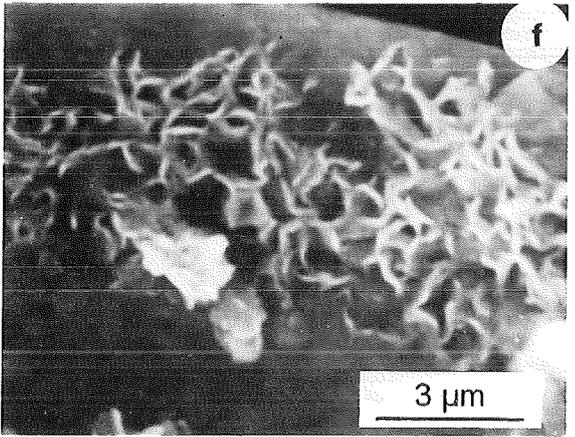
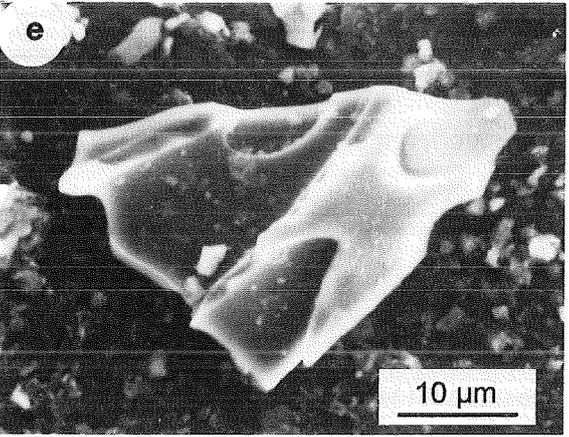
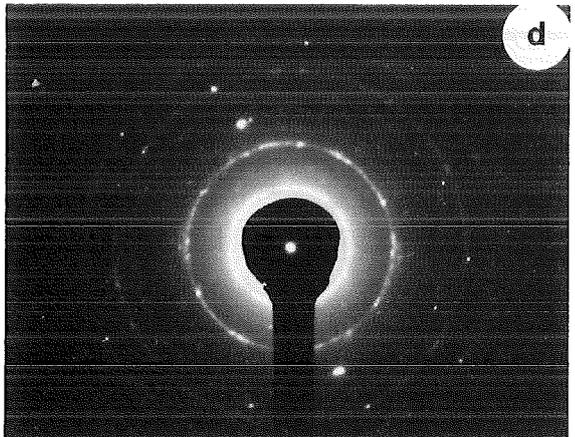
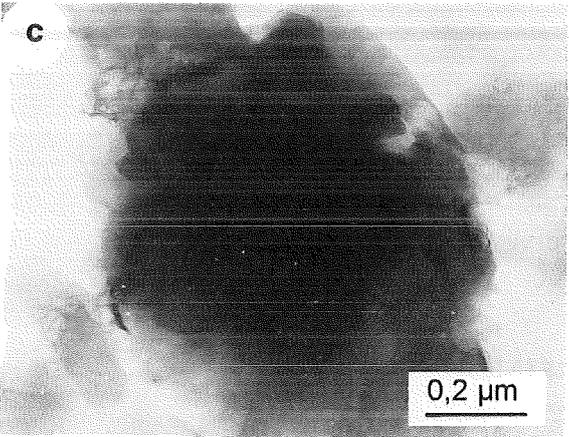
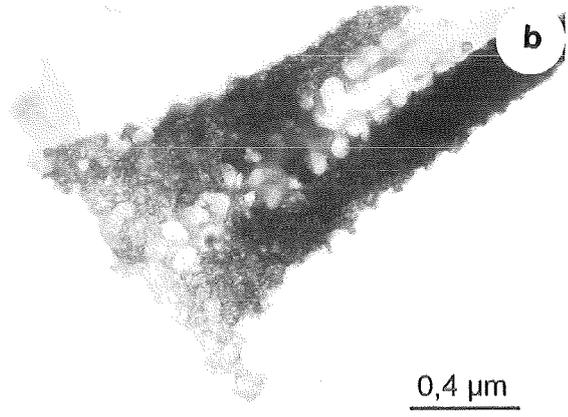
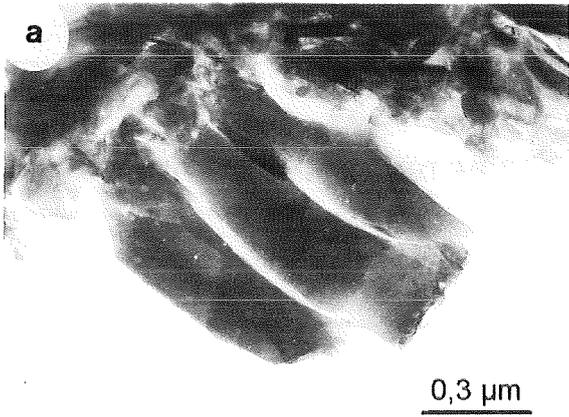


## PLANCHE XV

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

- a) *UA 5600*. Coupe ultramince d'une particule vitreuse dont les bordures sont altérées (MET).
- b) *UA 5600*. Vue d'un fragment de frustule de diatomée très corrodé (MET).
- c) *UA 5600*. Particule argileuse de type smectite (MET).
- d) *UA 5600*. Diagramme de microdiffraction électronique caractéristique des smectites (MET).
- e) *UA 6300*. Vue d'un fragment de verre rhyolitique (MEB).
- f) *UA 6300*. Smectite en voie de néoformation sur un fragment de biotite (MEB).
- g) *UA 6300*. Coupe d'un fragment de verre rhyolitique frais (MET).
- h) *UA 6300*. Coupe d'une particule vitreuse montrant des figures de dissolution (MET).

PLANCHE XV

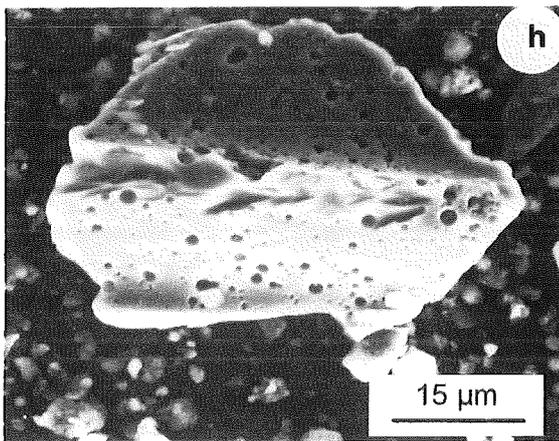
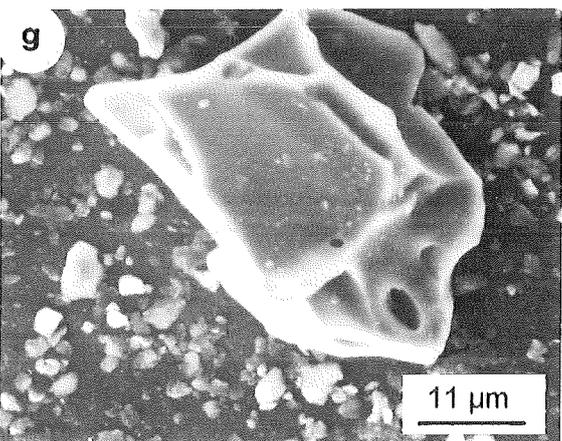
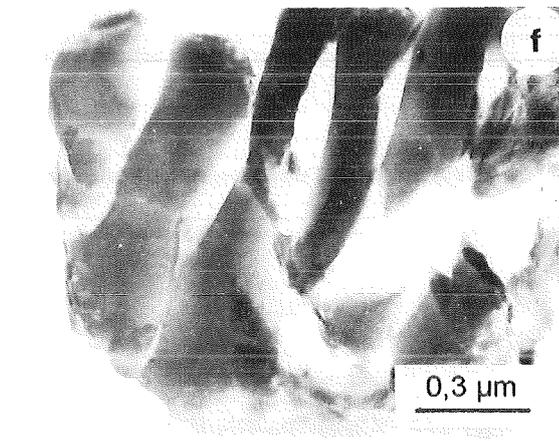
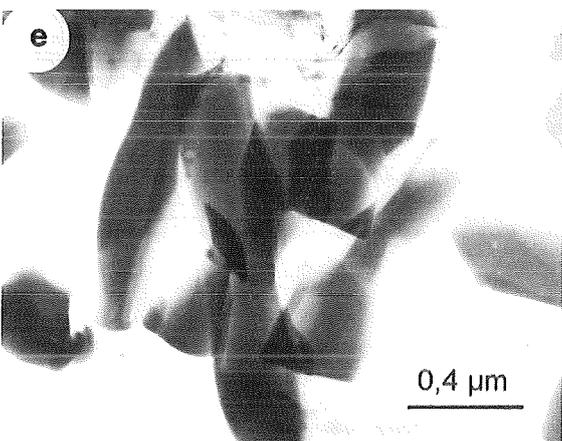
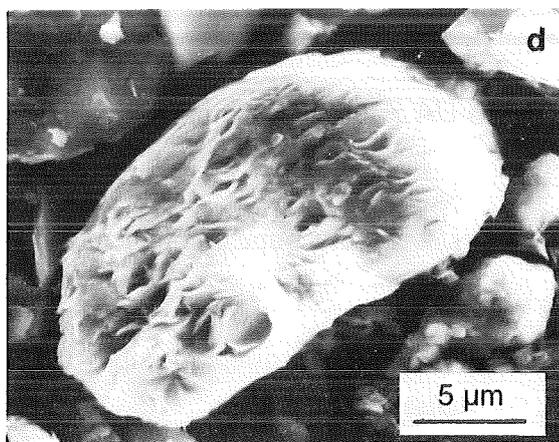
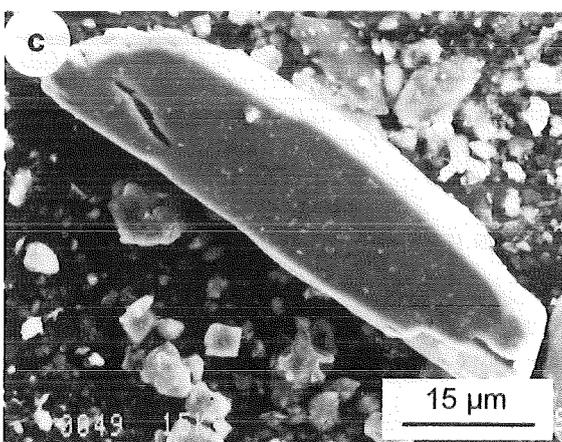
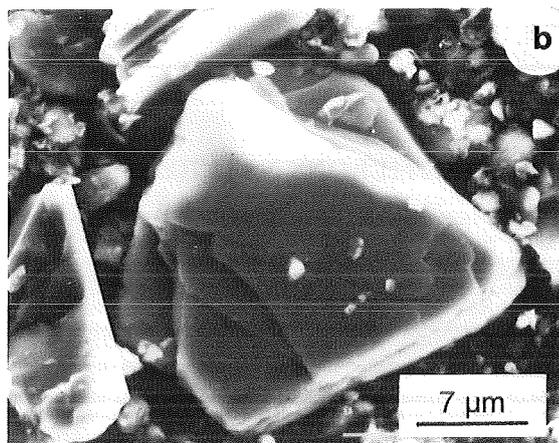
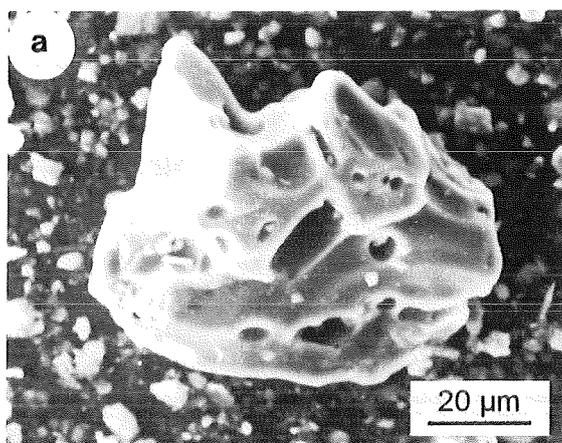


## PLANCHE XVI

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

- a) *UA 6810*. Verre rhyolitique frais (MEB).
- b) *UA 6810*. Fragment de biotite ayant l'air non altéré (MEB).
- c) *UA 6810*. Cristal de hornblende bien conservé (MEB).
- d) *UA 6810*. Agrégat de smectites authigènes (MEB).
- e) *UA 6810*. Coupe ultramince réalisée dans du verre sain (MET).
- f) *UA 6810*. Coupe ultramince montrant du verre modérément altéré (MET).
- g) *UA 7360*. Fragment de verre rhyolitique frais (MEB).
- h) *UA 7360*. Verre montrant des figures de dissolution (MEB).

PLANCHE XVI



## PLANCHE XVII

### ECHANTILLONS NATURELS DE BOLIVIE : ETUDE DES SEDIMENTS DE UYUNI

- a) *UA 7360*. Plagioclase (MEB).
- b) *UA 7360*. Feldspath potassique (MEB).
- c) *UA 7360*. Coupe ultramince réalisée à travers un fragment de verre sain (MET).
- d) *UA 7360*. Coupe ultramince d'un fragment de verre dont les bordures sont très altérées (MET).
- e) *UA 7360*. Particule de smectite (MET).
- f) *UA 7360*. Diagramme de microdiffraction obtenu dans la smectite (MET).
- g) *UA 7360*. Particule d'illite fraîche (MET).
- h) *UA 7360*. Particule de kaolinite d'aspect sain malgré sa présence probable au contact d'une saumure pendant des dizaines de milliers d'années (MET).

PLANCHE XVII

