



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

U.F.R Sciences et Technologies  
Ecole doctorale RP2E (Ressources, Produits, Procédés et Environnements)

**THESE**  
Présentée pour l'obtention du titre de  
**Docteur de l'Université Henri Poincaré, NANCY I**  
**en Géosciences**

par **Vincent GIRARD**

**Processus d'altération à la surface de Mars primitive :  
Simulations expérimentales et numériques et  
implications minéralogiques**

Soutenance publique le 03 novembre 2010

Membres du Jury :

Rapporteurs :	Bertrand FRITZ Stéphane GIN	Directeur de Recherche, CNRS, Strasbourg Ingénieur, CEA, Marcoule
Directeur de thèse : Co-directrice de thèse :	Jean DUBESSY Marie-Christine BOIRON	Directeur de Recherche CNRS, Nancy Chargée de Recherche, CNRS, Nancy
Examineurs :	Nicolas MANGOLD Pierre BARBEY	Directeur de Recherche, CNRS, Nantes Professeur, Nancy-Université, Nancy

UMR 7566 - Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques  
Faculté des Sciences & Techniques, BP239, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy



# Avant-propos

Aux termes de trois années de thèse, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu de près comme de loin durant l'avancement de mes travaux. Bien qu'il ne soit pas facile d'être exhaustif, je vais tenter de n'oublier personne.

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Jean Dubessy et Marie-Christine Boiron, qui m'ont accueilli chaleureusement lors de mon stage de Master et qui m'ont encouragé à continuer les travaux entrepris pour une thèse. Je les remercie vivement du temps qu'ils m'ont consacré, principalement durant les dernières semaines, pendant l'écriture de ce mémoire.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail :

- Bertrand FRITZ, directeur de recherches CNRS à Strasbourg, pour avoir accepté d'être rapporteur. Merci également pour les conseils que vous m'avez donné lors de notre rencontre pour comprendre et améliorer les résultats que j'ai obtenu avec le logiciel KINDIS.
- Stéphane GIN, directeur du Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement au Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule, pour avoir accepté d'être rapporteur également. Merci beaucoup pour votre accueil chaleureux lors de notre rencontre et pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux alors.
- Pierre BARBEY, Professeur de Nancy-Université, travaillant au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy, pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci également pour vos cours que j'ai suivi avec intérêt durant mon cursus universitaire et qui m'ont conforté dans le choix de continuer dans les Géosciences.
- Nicolas MANGOLD, chargé de recherches au Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes, pour avoir accepté d'examiner ce travail. Merci également de l'intérêt que vous avez porté à mes travaux lors de notre rencontre durant le workshop Mars III aux Houches.

Cette thèse a été financée par le Programme National de Planétologie, le programme Origines des Planètes et de la Vie, la région Lorraine et Nancy-Université. Merci à tous ces organismes d'avoir cru en ce projet et ainsi contribué à la réalisation de ce travail.

Un grand merci à tous les ingénieurs et professionnels avec qui j'ai beaucoup appris : Chantal Peiffert, Aymeric Schumacher, Aurélien Randi et Gilles Bessaque du laboratoire de géochimie organique pour leur montage expérimentaux et, Mohamed Zahaf et Christine Assfeld du CERFAV pour leur implication lors de la synthèse du verre.

Je remercie l'école doctorale RP2E et notamment Christine Fivet, secrétaire de direction, pour sa bonne humeur et sa disponibilité.

Il me semble devoir faire des remerciements spécifiques à nos collègues perdus au rez-de-chaussée : Laurence, Marie-Odile, Christine et Doudou Patrick, pour leur soutien infaillible et leur bonne humeur quotidienne (et pour les quelques heures à avoir discuté et mangé quelques gâteaux...).

Merci également à Zyra pour le cadre de travail qu'elle nous donne chaque matin et sa bonne humeur à toute épreuve.

Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire UMR G2R - 7566 pour leur soutien lors de ces trois années de thèse et plus particulièrement Michel Cathelineau, directeur de ce laboratoire pendant cette thèse, pour son accueil dans ce vaste laboratoire.

Je remercierai également un peu pêle-mêle, tous les personnels du laboratoire que j'ai eu le plaisir de rencontrer et avec qui j'ai longuement discuté, durant mon cursus universitaire et mes trois années de thèse, parmi lesquels : Karine, Régine, Judith, OVDH, Laurent R., Marc, Thérèse (l'heureuse retraitée...), Roland (retraité aussi mais toujours présent pour boire un coup) et le pôle géochimie organique avec notamment Raymond Michels et Pierre Faure.

Je remercie également toute la communauté des thésards et post-docs du laboratoire avec qui j'ai passé de très bons moments : Luc, Audrey, Olivia, Coralie, Sabrina, Emilie P., Titi, Phuc, Pascale, Olivier P., Rakhim, Askar, Mathieu L., Wilfried, Antonin, la Maman, Julien M., Mlle Ding (notre chinoise préférée dont je n'ose écrire le prénom de peur de faire des fautes), Apolline, Thomas, et il y en a encore bien d'autres que je n'ai pas cité et qui j'espère me pardonneront mon oubli. Je n'oublie en revanche pas mon compatriote de bureau, M. de Belcourt, avec qui j'ai passé presque mes trois années de thèse et que je remercie vivement de m'avoir supporté et aidé.

Je remercie encore l'opportunité que m'ont donnée mes directeurs de thèse de faire ce travail dans ce laboratoire car c'est ici que j'ai rencontré ma femme, Anne-Laure à qui je dédie évidemment ce mémoire. Je tiens d'ailleurs à la remercier vivement de son soutien et de son calme, surtout dans les derniers temps de la rédaction, devant mes longues disparitions journalières.

Je terminerai cette page en remerciant toutes les personnes qui ont cru en moi durant ce long périple que fut cette thèse, et plus particulièrement ma sœur, Myriam qui m'a aidé avec son compagnon Rémi lors de certaines difficultés mathématiques, mes parents, devenus Mamie Jo et Papy Robert par ma sœur, et ma belle famille, Marie-Hélène, Emmanuel et sa femme Valérie ainsi que Jean-Michel et sa promise Amélie.

Je vous remercie tous infiniment...

*Pour ma chère et tendre A-Laure...*

## Résumé

Depuis quinze ans, de multiples instruments de mesure ont été envoyés vers Mars et explorent aujourd'hui sa surface ou y sont en orbite. Les données, renvoyées par ces sondes ont fourni une grande quantité d'informations quant aux conditions régnant aujourd'hui sur Mars, mais aussi sur la géologie des terrains et sur la minéralogie associée. Les minéraux découverts sur Mars se sont formés dans des conditions tout à fait différentes de celles qui y règnent aujourd'hui.

Une approche associant modélisations numériques et expériences est proposée pour permettre d'identifier l'influence de divers processus comme le rayonnement UVC, la température et la pression partielle de CO<sub>2</sub> ou de SO<sub>2</sub>. Des expériences en boîte à gants sont réalisées à des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar, 10<sup>-3</sup> bar et 10<sup>-2</sup> bar, en présence ou non de rayonnement UVC. Conjointement à ces expériences, des expériences en capsules en or sont menées pour des températures de 20°C et 50°C avec des pressions partielles de CO<sub>2</sub> d'environ 10<sup>-3</sup> bar, 10<sup>-2</sup> bar et 1 bar ainsi qu'avec une pression partielle de SO<sub>2</sub> d'environ 1 bar. Les résultats ont montré qu'il était possible de reproduire expérimentalement et par les codes de calculs, la minéralogie supposée résultant de l'altération d'un verre basaltique de composition proche de roches martiennes. L'observation de carbonates de calcium dans les expériences réalisées à des pressions partielles de CO<sub>2</sub> supérieures à 10<sup>-3</sup> bar est en accord avec la prédiction de ces mêmes minéraux par des simulations numériques réalisées avec le logiciel DISSOL. Néanmoins, l'abondance de ces carbonates dans les deux types de modélisations, ainsi que leur composition à dominance calcique, contrastent avec les observations des rares minéraux carbonatés magnésiens à la surface de Mars. Ce contraste pose les questions concernant la composition de l'atmosphère, la composition initiale du verre et la préservation des carbonates après leur précipitation. Bien que des argiles n'aient pas été observées dans les expériences à cause d'un taux de dissolution du verre trop faible, des montmorillonites ferrifères et magnésiennes sont prédites dans les simulations numériques quelle que soit la pression partielle de CO<sub>2</sub>. De la beidellite sodique est également prédite dans le cas où les conditions atmosphériques martiennes seraient réductrices quelle que soit la pression partielle de CO<sub>2</sub>. Contrairement aux observations de la surface de Mars, aucune nontronite ne précipite. Les sulfates sont absents des paragenèses minérales obtenues lors des expériences avec une atmosphère à CO<sub>2</sub>. Dans les modélisations, aucun minéral sulfaté n'est néoformé pour les pressions partielles de CO<sub>2</sub> imposées (> 10<sup>-6</sup> bar) et la teneur en soufre du verre expérimental de synthèse. Toutefois, la précipitation de gypse peut être observée dans les simulations si la teneur en soufre est 100 fois supérieure à celle du verre utilisé pour ce travail. L'absence de sulfates magnésiens, de même que de carbonates magnésiens suggère que la composition chimique choisie pour le verre soumis à l'altération ne correspond pas totalement celle de la roche qui a pu donner les différents assemblages minéralogiques observés à la surface de Mars. En revanche, des sulfates de calcium et, des sulfates de fer et d'aluminium sont observés pour des expériences en capsules avec une atmosphère à SO<sub>2</sub>. Le rôle des atmosphères est essentiel quant à l'abondance des minéraux carbonatés et des minéraux sulfatés. Les expériences montrent que les radiations UVC accélèrent la dissolution du verre et favorise l'oxydation partielle du soufre du verre en pyrite.



# Table des Matières

<b>Résumé .....</b>	<b>5</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>11</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>15</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>19</b>
<b>Chapitre 1 : Etat de l'art de la surface de Mars, des minéraux et des processus possibles à la formation de ces minéraux .....</b>	<b>23</b>
<b>1 - Introduction .....</b>	<b>23</b>
<b>2 – Missions spatiales vers Mars .....</b>	<b>25</b>
2.1 - Les sondes Mariner .....	25
2.2 Les sondes Viking .....	25
2.3 Mars Pathfinder et Mars Global Surveyor (MGS).....	26
2.4 Mars Odyssey .....	27
2.5 Mars Exploration Rover .....	27
2.6 Mars Express .....	28
2.7 Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) .....	29
2.8 Phoenix.....	29
<b>3 – Mars à l'actuel.....</b>	<b>30</b>
3.1 Sa surface.....	30
3.2 Son atmosphère .....	33
3.3 Echelles des temps géologiques de Mars.....	33
<b>4 - Histoire de Mars .....</b>	<b>36</b>
4.1 Formation de la planète .....	36
4.2 Le Phyllosien / Noachien.....	37
4.3 Le Théïkien / Hespérien .....	40
4.4 Le Siderikian / Amazonien .....	41
<b>5 - Minéralogie observée à la surface de Mars .....</b>	<b>42</b>
5.1 Les phyllosilicates .....	42
5.2 Les sulfates .....	43
5.3 Les oxy-hydroxydes de fer .....	44
5.4 Les carbonates .....	46
<b>6 - Etat de l'art sur les processus de formation des minéraux observés sur Mars .....</b>	<b>47</b>
6.1 Hydrothermalisme .....	48
6.2 Altération superficielle en conditions martiennes actuelles.....	48
6.3 Altération et évaporation à basse température.....	49
<b>7 - Altération d'un verre de composition basaltique.....</b>	<b>52</b>
7.1 Point de vue expérimental .....	52
7.1.1 Processus de dissolution d'un verre .....	52
7.1.2 Précipitation des minéraux.....	59
7.2 Point de vue numérique .....	59
7.2.1 Modèle de dissolution de verre .....	60
7.2.1.1 Le modèle GM2003 .....	60
7.2.1.2 Le modèle GRAAL « analytique » .....	61
7.2.2 Modèle d'évaporation et d'altération.....	62
7.2.2.1 Modèle d'évaporation de solution aqueuse.....	62
7.2.2.2 Modèle d'altération .....	63
7.2.2.2.1 Le modèle PhreeqC de Subatech .....	63
7.2.2.2.2 Le modèle GRAAL chimie-transport .....	64
7.2.2.2.3 Le modèle Kindis .....	65
<b>8 - Objectifs de la thèse .....</b>	<b>65</b>

## Chapitre 2 : Altération d'un verre basaltique : approches expérimentales ..... 67

<b>1. Produits de départ.....</b>	<b>68</b>
1.1 Justification du choix du matériel soumis à l'altération .....	68
1.1.1 Choix du verre basaltique et composition des échantillons .....	68
1.1.1.1 Nature du réactif initial .....	68
1.1.1.2 Composition du verre basaltique.....	68
1.1.2 Solution initiale.....	69
1.2 Synthèse du verre basaltique. ....	69
1.2.1 Essais préliminaires .....	69
1.2.1.1 Fusion en creuset en graphite.....	70
1.2.1.2 Fusion avec du noir de carbone dans un creuset en graphite.....	70
1.2.1.3 Fusion avec du noir de carbone dans un creuset en platine.....	71
1.2.1.4 Etude de la contamination du creuset sur la composition du verre .....	71
1.2.2 Synthèse du verre basaltique utilisé dans les expériences.....	71
1.2.3 Forme des échantillons .....	72
1.2.3.1 Bouteilles en verre basaltique .....	72
1.2.3.2 Barreaux en verre basaltique .....	72
1.2.4 Poudre de verre basaltique .....	73
1.2.5 Recuit du verre basaltique.....	73
1.3 Caractérisation chimique du verre .....	74
1.3.1 Analyses des produits de départ : barreaux et bouteilles .....	74
1.3.1.1 Analyse de la composition du verre par microsonde électronique.....	74
1.3.1.2 Analyses MEB et Microsonde électronique des hétérogénéités observées dans le verre.....	76
1.3.1.3 Composition en roche totale.....	79
1.3.1.4 Analyse Mössbauer des échantillons de départ.....	79
1.3.1.5 Analyse par spectroscopie Raman du verre sain .....	80
1.3.2 Caractérisation de la poudre.....	81
<b>2 Protocoles expérimentaux et analytiques.....</b>	<b>81</b>
2.1 Expériences en boîte à gants.....	82
2.1.1 Conditions expérimentales.....	82
2.1.1.1 Le rayonnement UVC .....	83
2.1.1.2 Les atmosphères :.....	83
2.1.2 Protocole expérimental .....	84
2.1.2.1 Mise en place des expériences .....	84
2.1.2.2 Prélèvements .....	84
2.2 Expériences en capsules en or .....	85
2.2.1 Conditions expérimentales.....	85
2.2.1.1 La température .....	86
2.2.1.2 Les atmosphères.....	87
2.2.2 Protocole expérimental .....	87
2.2.2.1 Mise en place des expériences .....	87
2.2.2.1.1 Matériel utilisé.....	87
2.2.2.1.2 Système d'injection des gaz (Jacquemet et al., 2005) .....	88
2.2.2.2 Système de prélèvement des gaz.....	88
2.3 Protocole analytique .....	90
2.3.1 Echantillon solide .....	90
2.3.1.1 MEB.....	91
2.3.1.2 Raman .....	91
2.3.2 Echantillon de solution .....	91
2.3.3 Echantillon de gaz.....	91
<b>3. Résultats.....</b>	<b>92</b>
3.1 Expériences en boîte à gants sous atmosphère contrôlée.....	92
3.1.1 Minéraux observés.....	92
3.1.1.1 Expériences sans irradiation UVC .....	92
3.1.1.2 Expériences avec irradiations UVC .....	92
3.1.2 Solutions aqueuses.....	93
3.1.3 Evolution de la dissolution.....	93
3.2 Résultats des expériences en capsules .....	94

3.2.1 Analyses des gaz.....	94
3.2.2 Analyses des solides .....	94
3.2.2.1 Capsules avec une atmosphère initiale à 0,1% volume de CO <sub>2</sub> .....	95
3.2.2.2 Capsules avec une atmosphère initiale à 1 % volume de CO <sub>2</sub> .....	95
3.2.2.3 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à pCO <sub>2</sub> = 1 atm .....	96
3.2.2.4 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à pSO <sub>2</sub> = 1 atm .....	96
3.2.3 Composition chimique des solutions .....	101
3.2.3.1 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à p CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-3</sup> atm .....	101
3.2.3.2 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à p CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-2</sup> atm .....	102
3.2.3.3 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à p CO <sub>2</sub> = 1 atm .....	104
3.2.3.4 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à p SO <sub>2</sub> = 1 atm.....	104
<b>4. Discussion.....</b>	<b>105</b>
4.1 Altération du verre basaltique : couche d'altération et taux de dissolution .....	105
4.1.1 La couche d'altération .....	105
4.1.2 Estimation des taux de dissolution.....	106
4.2 Influence de la pression partielle de CO <sub>2</sub> .....	109
4.3 Influence d'une atmosphère à SO <sub>2</sub> .....	110
4.4 Influence de la température .....	111
4.5 Influence de la quantité de gaz disponible.....	112
<b>Article.....</b>	<b>115</b>
<b>Chapitre 3 : modélisation numérique de l'altération d'une roche de composition supposée martienne.....</b>	<b>149</b>
<b>1 - Programme.....</b>	<b>150</b>
1.1 Principe.....	150
1.2 Paramètres mis en jeu :.....	151
1.2.1 Paramètres constants :.....	152
1.2.1.1 Température : .....	152
1.2.1.2 Minéraux : .....	152
1.2.1.3 Pressions partielles des gaz .....	152
1.2.1.4 Avancement de la réaction : .....	153
1.2.2 Paramètres variables .....	153
1.2.2.1 pH.....	153
1.2.2.2 Concentration des espèces aqueuses .....	153
1.2.2.3 Indice de saturation des minéraux .....	153
1.3 Base de données thermodynamiques .....	154
1.3.1 Calcul des données thermodynamiques pour un verre.....	154
1.3.2 - Base des données thermodynamiques pour les minéraux :.....	156
<b>2 Résultats.....</b>	<b>161</b>
2.1 Conditions initiales imposées aux simulations .....	161
2.2 Simulations avec le soufre exclusivement sous forme de sulfates en solution aqueuse .....	163
2.2.1 Simulations avec une pression partielle en oxygène égale à 10 <sup>-6</sup> bar .....	163
2.2.1.1 Pression partielle de CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-6</sup> bar.....	163
2.2.1.2 Pressions partielles de CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-3</sup> bar.....	166
2.2.1.3 Pressions partielles de CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-2</sup> bar et p CO <sub>2</sub> = 1 bar.....	168
2.2.2 Simulations avec une pression partielle en oxygène de 10 <sup>-50</sup> bar .....	171
2.2.3 Simulations avec une pression partielle en oxygène égale à 10 <sup>-2</sup> bar .....	171
2.3 Simulations avec le soufre sous forme de sulfures en solution aqueuse.....	174
2.3.1 Simulations avec une pression partielle en oxygène égale à 10 <sup>-6</sup> bar .....	174
2.3.1.1 Pression partielle de CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-6</sup> bar.....	174
2.3.1.2 Pressions partielles de CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-3</sup> bar.....	177
2.3.1.3 Pressions partielles de CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-2</sup> bar.....	178
2.3.2 Simulations avec une pression partielle en oxygène de 10 <sup>-67</sup> bar .....	182
2.3.3 Simulations avec une pression partielle en oxygène égale à 10 <sup>-2</sup> bar .....	183
2.4 Simulations sans réaction d'oxydoréduction .....	186
2.4.1 Pression partielle de CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-6</sup> bar.....	186
2.4.2 Pression partielle de CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-3</sup> bar.....	189
2.4.3 Pression partielle de CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-2</sup> bar.....	190

<b>3 Discussion.....</b>	<b>194</b>
3.1 Influence de la pression partielle d'O <sub>2</sub> sur les minéraux de fer et de soufre.....	194
3.2 Influence de la pression partielle de CO <sub>2</sub> .....	195
3.3 Carbonates .....	195
3.4 Argiles et sulfates .....	197
3.4.1 Les argiles.....	197
3.4.2 Les sulfates .....	198
<b>Chapitre 4 : Discussion et Interprétation.....</b>	<b>199</b>
<b>1. Confrontation des résultats expérimentaux avec ceux des modélisations.....</b>	<b>199</b>
1.1 Pour une p <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-6</sup> bar et une p <sub>O2</sub> = 10 <sup>-6</sup> bar .....	200
1.2 Pour une p <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-3</sup> bar et une p <sub>O2</sub> = 10 <sup>-6</sup> bar .....	203
1.3 Pour une p <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-2</sup> bar et une p <sub>O2</sub> = 10 <sup>-6</sup> bar .....	206
1.4 Comparaison entre les expériences réalisées en présence de rayonnement UVC et les simulations numériques .....	209
<b>2. Influence des différents paramètres et apports au contexte martien .....</b>	<b>218</b>
2.1 La pression partielle de CO <sub>2</sub> et d'O <sub>2</sub> .....	218
2.2 La pression partielle de SO <sub>2</sub> .....	219
2.3 Le rayonnement UV .....	220
2.4 Formation du gel protecteur sur le verre.....	220
2.5 La température.....	221
<b>3 Implications pour la minéralogie de Mars.....</b>	<b>222</b>
3.1 Faible abondance des carbonates à la surface de Mars.....	222
3.2 Transition Phyllosien / Théiikien et origine des sulfates .....	223
3.3 Composition des roches volcaniques altérées à l'origine de la minéralogie martienne .....	224
<b>Conclusion.....</b>	<b>225</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>229</b>

# Liste des figures

FIGURE 1 : DEFINITION HIEROGLYPHIQUE DE MARS. ....	23
FIGURE 2 : MOUVEMENT RETROGRADE DE MARS OBSERVE DEPUIS LA TERRE. ....	24
FIGURE 3 : MAGNETISME RESIDUEL DES ROCHES, OBSERVE SUR MARS DEPUIS MGS. LE MAGNETISME EST PRINCIPALEMENT CIRCONSCRIT AUX TERRAINS D'AGE NOACHIEN. ....	26
FIGURE 4 : IMAGE MONTRANT L'ANALYSE PAR UN SPECTROMETRE A NEUTRONS DE LA QUANTITE D'HYDROGENE PRESENT EN SUB-SURFACE DE LA PLANETE. L'HYDROGENE ANALYSE EST CONSIDERE FAIRE PARTIE DE MOLECULES D'EAU EN FORTE MAJORITE.....	27
FIGURE 5 : A) TERRAINS PRESENTANT UN LITAGE SEDIMENTAIRE OBSERVES PAR OPPORTUNITY A MERIDIANI PLANUM. B) BILLES D'HEMATITE (« BLUEBERRIES ») SUR UNE ROCHE MARTIENNE DANS MERIDIANI PLANUM DONT LE CENTRE A ETE POLI.....	28
FIGURE 6 : MINERAUX HYDRATES MIS EN EVIDENCE PAR L'INSTRUMENT OMEGA / MARS EXPRESS .....	29
FIGURE 7 : SILLON CREUSE PAR LE BRAS ARTICULE DU LANDER PHOENIX. A GAUCHE, DE LA GLACE EST VISIBLE QUI NE SE RETROUVE PAS A DROITE. DANS LE COIN SUPERIEUR DROIT DE CHAQUE PHOTOGRAPHIE EST PRESENTE UN AGRANDISSEMENT DE LA ZONE OU LA GLACE A DISPARU. ....	30
FIGURE 8 : EN HAUT : CARTE ALTIMETRIQUE DE MARS MESURE PAR L'INSTRUMENT MOLA (MARS ORBITER LASER ALTIMETER) DE MARS GLOBAL SURVEYOR. EN BAS : ALTITUDE AU NIVEAU DES POLES : SUD A GAUCHE ET NORD A DROITE. ....	31
FIGURE 9 : CALDEIRA D'OLYMPUS MONS. PLUSIEURS COULEES SONT VISIBLES DONT LES DERNIERES REMONTENT A QUELQUES MILLIONS D'ANNEES. ....	33
FIGURE 10 : CARTE DES AGES DES UNITES GEOLOGIQUES MARTIENNES. LÉGENDE : N : NAOCHIEU ; H, HESPERIEN ; A, AMAZONIEN; E, EARLY (INFERIEUR) ; L, LATE (SUPERIEUR).....	35
FIGURE 11 : ECHELLE DES TEMPS GEOLOGIQUES BASEE SUR LA MINERALOGIE (AU DESSUS) D'APRES BIBRING ET AL, (2006), COMPAREE A CELLE BASEE SUR LES CRATERES D'IMPACT (EN DESSOUS). ....	36
FIGURE 12 : FLANC D'OLYMPUS MONS, MONTRANT DES TRACES SIMILAIRES AUX TRACES LAISSEES PAR LES MORAINES TERRESTRES. ....	42
FIGURE 13 : DETECTION DES ARGILES (EN BLEU) A LA SURFACE DE MARS (MARWTH VALLIS).....	44
FIGURE 14 : DETECTION DES SULFATES A VALLES MARINERIS PAR OMEGA, MARS EXPRESS. ....	45
FIGURE 15 : GYPSE OBSERVE AU NIVEAU DE LA CALOTTE POLAIRE NORD, A OLYMPIA PLANITIA. ....	45
FIGURE 16 : VALLES MARINERIS. DE NOMBREUX SULFATES ONT ETE IDENTIFIES DANS CES CANYONS DONT LA KIESERITE. ....	46
FIGURE 17 : POSITION DES CARBONATES TROUVES A L'AFFLEUREMENT EN SURFACE DE MARS .....	47
FIGURE 18 : DIAGRAMME DE STABILITE DES ARGILES ET DES CARBONATES EN FONCTION DU pH ET DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO <sub>2</sub> . (CHEVRIER ET KECK, 2010) .....	51
FIGURE 19 : SEQUENCE DES DIFFERENTS REGIMES D'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN SOLUTION. I : DIFFUSION INITIALE. II : TAUX DE DISSOLUTION MAXIMAL. III : DIMINUTION DU TAUX DE DISSOLUTION. IV : TAUX DE DISSOLUTION RESIDUEL. V : REPRISE DE L'ALTERATION (AVEC DES CONDITIONS SPECIFIQUES) (FRUGIER ET AL., 2008).....	54
FIGURE 20 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MODELE GM2003.....	60
FIGURE 21 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MODELE GRAAL ANALYTIQUE.....	62
FIGURE 22 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MODELE PHREEQC DE SUBATECH .....	64
FIGURE 23 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MODELE GRAAL CHIMIE-TRANSPORT.....	65
FIGURE 24 : A GAUCHE : BOUTEILLE FAÇONNEE DANS UN MOULE EN GRAPHITE. LE GOULOT EST ENSUITE SCIE ET LA BOUTEILLE EST UTILISEE POUR LES EXPERIENCES EN PRESENCE D'UN RAYONNEMENT UVC. A DROITE : SERIE DE BARREAUX UTILISES POUR LES EXPERIENCES SANS IRRADIATION UVC.....	73
FIGURE 25 : EXEMPLE DE PROFIL DE COMPOSITION OBTENUE PAR ANALYSE A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE POUR UN BARREAU DE VERRE. ....	75
FIGURE 26 : CRISTAUX ET TEXTURES OBSERVES AU MEB EN ELECTRONS RETRODIFFUSES. A) CRISTAUX DE QUARTZ. B) TEXTURE DE RETRAIT DU VERRE VISIBLE SUR LES FACES INTERNES DES BOUTELLES DE VERRE. C) PLAGIOCLASE AUTOMORPHE. D) PLAGIOCLASE AVEC INCLUSIONS DE VERRE A L'INTERIEUR. W, Y ET Z ONT LA MEME COMPOSITION QUE LE VERRE. X CORRESPOND AU MINERAL. AUCUN PROFIL CARACTERISTIQUE DE LA DIFFUSION DES ELEMENTS N'EST OBSERVE A PROXIMITE DU MINERAL. E) OXYDES DE FER ET DE MAGNESIUM. F) OXYDES DE FER FERREUX. ....	77
FIGURE 27 : EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DEPUIS UN GRAIN DE QUARTZ VERS LE VERRE FRAIS. LE MINIMUM LOCAL EN SiO <sub>2</sub> A 396 MM CORRESPOND A UNE ANALYSE BOUCLANT A 87% A CAUSE D'UN TROU A PROXIMITE.....	78

FIGURE 28 : SPECTRE MÖSSBAUER DU FER CONTENU DANS LE VERRE. EN NOIR : LA COURBE TOTALE ; EN VERT : LA COURBE CORRESPONDANT A LA REPOSE DU FER FERRIQUE ; EN BLEU ET EN ROSE : COURBES CORRESPONDANT AUX REPOSES DU FER FERREUX CONTENU DANS DEUX SITES.....	80
FIGURE 29 : SPECTRE RAMAN DU VERRE ANALYSE SUR UNE BOUTEILLE NON SOUMISE A L'ALTERATION MONTRANT DES LIAISONS Si-O. ....	81
FIGURE 30 : BOITE A GANTS GP-CONCEPT TYPE 2 (JACOMEX®) D'UN VOLUME DE 800 L ENVIRON.....	82
FIGURE 31 : BOITE A GANTS DIVISEE EN DEUX PARTIES : A GAUCHE, EXPERIENCES REALISEES EN PRESENCE D'UN RAYONNEMENT UVC. A NOTER : DES FRACTURES SONT VISIBLES SUR LES PLAQUES PROTECTRICES DUES A L'ACTION DU RAYONNEMENT UVC ; A DROITE, EXPERIENCES REALISEES SANS IRRADIATION UVC. ....	83
FIGURE 32 : A) ECHANTILLONS D'UNE BOUTEILLE DE VERRE ISSUS DES EXPERIENCES AVEC RAYONNEMENT UV. L'UN DES ECHANTILLONS APPARTIENT AU HAUT DE LA BOUTEILLE, L'AUTRE VIENT DU FOND OU LA POUDRE S'EST DEPOSEE. B) ECHANTILLONS DE VERRE ISSUS DES EXPERIENCES SANS RAYONNEMENT UV. L'ECHANTILLON DU HAUT CORRESPOND A UNE SECTION OU LE BARREAU A ETE COUPE, CELUI DU BAS CORRESPOND A L'ASPECT INITIAL DU VERRE. ....	85
FIGURE 33 : CAPSULE EN OR COMPRENANT A L'INTERIEUR UN PETIT BARREAU ET DE LA POUDRE DE VERRE. ENSUITE EST AJOUTEE L'EAU PURE SUIVIE DE L'INJECTION DU GAZ. ....	86
FIGURE 34 : SCHEMA MONTRANT LES DIFFERENTS CONSTITUANTS INTRODUITS DANS UNE CAPSULE EN OR.....	87
FIGURE 35 : SYSTEME D'INJECTION DES GAZ DANS LES CAPSULES EN OR. ....	89
FIGURE 36 : SYSTEME DE PRELEVEMENT DES GAZ CONTENUS DANS UNE CAPSULE.....	90
FIGURE 37 : PHASE MINERALE NON IDENTIFIEE COMPOSEE DE SOUFRE, DE SODIUM, DE POTASSIUM, DE FER DE CALCIUM ET DE SILICIUM.....	95
FIGURE 38 : OBSERVATIONS AU MEB EN MODE ELECTRONS RETRODIFFUSES DE L'ECHANTILLON 1 - SO <sub>2</sub> - 3M20. A) CRISTAUX DE GYPSE. B) SULFATE DE FER ET D'ALUMINIUM. ....	97
FIGURE 39 : MINERAUX OBSERVES A 50°C AU MEB EN MODE ELECTRONS RETRODIFFUSES (A A E) ET EN MODE ELECTRONS SECONDAIRES (F) DANS LES EXPERIENCES AVEC UNE ATMOSPHERE COMPOSEE DE SO <sub>2</sub> . APRES 1 MOIS D'EXPERIENCE : A) PHASE PUREMENT SILICEUSE SUPPOSEE ETRE DE LA SILICE AMORPHE. B) ET C) SULFATES DE FER ET D'ALUMINIUM D) CRISTAUX D'ANHYDRITE. E) MINERAL SULFATE. APRES 3 MOIS D'EXPERIENCE : F) CRISTAUX DE GYPSE PRESENTANT 2 HABITUS (PLAQUES ET ACICULAIRES A BASE HEXAGONALE).....	98
FIGURE 40 : SPECTRE RAMAN DU MINERAL CUBIQUE PRESENTE DANS LA FIGURE 39E, MONTRANT LES BANDES CARACTERISTIQUES DES SULFATES.....	99
FIGURE 41 : COUCHES D'ALTERATION OBSERVEES AU MEB EN MODE ELECTRONS RETRODIFFUSES : A) ECHANTILLON 1 - SO <sub>2</sub> -3M20, B) ECHANTILLON 1 - SO <sub>2</sub> -3M50 .....	99
FIGURE 42 : CONCENTRATIONS EN ELEMENTS DE LA SOLUTION POUR LES EXPERIENCES REALISEES AVEC DES ATMOSPHERES CONTENANT DU CO <sub>2</sub> . A GAUCHE : EXPERIENCES A 20°C. A DROITE : EXPERIENCES A 50°C. L'ERREUR ANALYTIQUE EST FIXEE A UN MAXIMUM DE 20%. ....	103
FIGURE 43 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN ELEMENTS DANS LES SOLUTIONS ISSUS DES EXPERIENCES EN BOITE A GANTS ET EN CAPSULES AVEC UNE ATMOSPHERE COMPOSEE D'AZOTE AVEC DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> ET 10 <sup>-2</sup> BAR. ....	113
FIGURE 44 : EVOLUTION DU pH ET DES CONCENTRATIONS EN IONS DANS LA SOLUTION ISSUE DE LA SIMULATION NUMERIQUE AVEC DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. HEM : HEMATITE ; BHM : BOEHMITE ; FE-MONT-MG : FE MONTMORILLONITE-MG ; DOL : DOLOMITE ; CAL : CALCITE. ....	164
FIGURE 45 : EVOLUTION DU pH ET DES CONCENTRATIONS EN IONS DANS LA SOLUTION POUR LA SIMULATION NUMERIQUE AVEC DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. HEM : HEMATITE ; BHM : BOEHMITE ; FE-MONT-MG : FE MONTMORILLONITE-MG ; DOL : DOLOMITE ; CAL : CALCITE. ....	167
FIGURE 46 : EVOLUTION DU pH ET DES CONCENTRATIONS EN IONS DANS LA SOLUTION ISSUE DE LA SIMULATION NUMERIQUE AVEC DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. HEM : HEMATITE ; BHM : BOEHMITE ; FE-MONT-MG : FE MONTMORILLONITE-MG ; DOL : DOLOMITE ; CAL : CALCITE. ....	169
FIGURE 47 : EVOLUTION DU pH ET DES CONCENTRATIONS EN IONS DANS LA SOLUTION ISSUE DE LA SIMULATION NUMERIQUE AVEC DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. HEM : HEMATITE ; PY : PYRITE ; BHM : BOEHMITE ; FE-MONT-MG : FE MONTMORILLONITE-MG ; DOL : DOLOMITE ; CAL : CALCITE. ....	176
FIGURE 48 : EVOLUTION DU pH ET DES CONCENTRATIONS EN IONS DANS LA SOLUTION POUR LA SIMULATION NUMERIQUE AVEC DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. HEM : HEMATITE ; PY : PYRITE ; BHM : BOEHMITE ; FE-MONT-MG : FE MONTMORILLONITE-MG ; DOL : DOLOMITE ; CAL : CALCITE. ....	179
FIGURE 49 : EVOLUTION DU pH ET DES CONCENTRATIONS EN IONS DANS LA SOLUTION ISSUE DE LA SIMULATION NUMERIQUE AVEC DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. HEM : HEMATITE ; PY : PYRITE ; BHM : BOEHMITE ; FE-MONT-MG : FE MONTMORILLONITE-MG ; DOL : DOLOMITE ; CAL : CALCITE. ....	181

FIGURE 50 : EVOLUTION DU pH ET DES CONCENTRATIONS EN IONS DANS LA SOLUTION ISSUE DE LA SIMULATION NUMERIQUE AVEC DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR, DANS LE CAS OU AUCUNE OXYDOREDUCTION N'EST PRISE EN COMPTE. SID : SIDERITE ; PO : PYRRHOTITE ; BHM : BOEHMITE ; BEI-NA : BEIDELLITE-NA ; TLC : TALC ; MG-MONT-NA : MG-MONTMORILLONITE-NA ; CAL : CALCITE ; AM. SIL. : SILICE AMORPHE. DANS LE COIN SUPERIEUR GAUCHE : FIGURE COMPLETE AVEC LES CONCENTRATIONS INITIALES.....	188
FIGURE 51 : EVOLUTION DU pH ET DES CONCENTRATIONS EN IONS DANS LA SOLUTION ISSUE DE LA SIMULATION NUMERIQUE AVEC DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR, DANS LE CAS OU AUCUNE OXYDOREDUCTION N'EST PRISE EN COMPTE. SID : SIDERITE ; PO : PYRRHOTITE ; BHM : BOEHMITE ; KLN : KAOLINITE ; TLC : TALC ; CAL : CALCITE ; AM. SIL. : SILICE AMORPHE ; BEI-NA : BEIDELLITE-NA ; MG-MONT-NA : MG-MONTMORILLONITE-NA. DANS LE COIN SUPERIEUR GAUCHE : FIGURE COMPLETE AVEC LES VALEURS DES CONCENTRATIONS INITIALES.....	191
FIGURE 52 : EVOLUTION DU pH ET DES CONCENTRATIONS EN IONS DANS LA SOLUTION ISSUE DE LA SIMULATION NUMERIQUE AVEC DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR, DANS LE CAS OU AUCUNE OXYDOREDUCTION N'EST PRISE EN COMPTE. SID : SIDERITE ; PO : PYRRHOTITE ; BHM : BOEHMITE ; KLN : KAOLINITE ; DOL : DOLOMITE ; CAL : CALCITE ; AM. SIL. : SILICE AMORPHE ; BEI-NA : BEIDELLITE-NA ; MG-MONT-NA : MG-MONTMORILLONITE-NA. DANS LE COIN SUPERIEUR GAUCHE : FIGURE COMPLETE AVEC LES VALEURS DES CONCENTRATIONS EN SOLUTION INITIALES.....	193
FIGURE 53 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DE LA SOLUTION POUR LES SIMULATIONS A P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-6</sup> BAR ET P <sub>O2</sub> = 10 <sup>-6</sup> BAR. LE CADRE VERT REPRESENTE LA GAMME D'AVANCEMENT DE REACTION CORRESPONDANT A LA DUREE DES EXPERIENCES BASEE SUR LA CONCENTRATION EN LITHIUM.....	202
FIGURE 54 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DE LA SOLUTION POUR LES SIMULATIONS A P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-3</sup> BAR ET P <sub>O2</sub> = 10 <sup>-6</sup> BAR. LE CADRE VERT REPRESENTE LA GAMME D'AVANCEMENT DE REACTION CORRESPONDANT A LA DUREE DES EXPERIENCES BASEE SUR LA CONCENTRATION EN LITHIUM.....	205
FIGURE 55 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DE LA SOLUTION POUR LES SIMULATIONS A P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-2</sup> BAR ET P <sub>O2</sub> = 10 <sup>-6</sup> BAR. LE CADRE VERT REPRESENTE LA GAMME D'AVANCEMENT DE REACTION CORRESPONDANT A LA DUREE DES EXPERIENCES EN BOITE A GANTS BASEE SUR LA CONCENTRATION EN LITHIUM. LE CADRE ROUGE REPRESENTE LA GAMME D'AVANCEMENT DE REACTION CORRESPONDANT A LA DUREE DES EXPERIENCES EN CAPSULES.....	208



# Liste des tableaux

TABLEAU 1 : RESUME DES MECANISMES DE DISSOLUTION POUR PLUSIEURS MINERAUX ET UN VERRE BASALTIQUE EN CONDITIONS ACIDES (TRADUIT D'OELKERS, 2001). LA RUPTURE DES LIAISONS Si-O IMPLIQUE PREFERENTIELLEMENT UNE ABSORPTION DE H <sub>2</sub> O PLUTOT QU'UN ECHANGE Si / H (DOVE ET CRERAR, 1990)	57
TABLEAU 2 : EXEMPLES DE TAUX DE DISSOLUTION DE DIFFERENTES PHASES SOLIDES EN FONCTION DES CONDITIONS D'EXPERIENCES : LA COMPOSITION DE LA PHASE SOLIDE ALTEREE, LA TEMPERATURE, LE PH A LA TEMPERATURE D'EXPERIENCE, LA VITESSE DU FLUX DE SOLUTION AQUEUSE ET LA COMPOSITION DE LA SOLUTION.	58
TABLEAU 3 : COMPOSITION CHIMIQUE DETERMINEE A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE POUR 3 BARREAUX ET UNE BOUTEILLE (EN % POIDS D'OXYDES). LES PROPORTIONS DE FER FERREUX ET FER FERRIQUE SONT RECALCULEES A PARTIR DES RESULTATS OBTENUS PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER (CF § 1.3.1.4)	75
TABLEAU 4 : COMPOSITION MOYENNE DES POUDBRES DE VERRE ANALYSEES PAR ICP-MS ET ICP-OES ET POURCENTAGE MOLLAIRE DE CHAQUE ELEMENT CONSTITUTIF DU VERRE.	79
TABLEAU 5 : DIFFERENTES EXPERIENCES REALISEES EN BOITE A GANTS SELON LES CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES. [X] CORRESPOND A LA DUREE DE L'EXPERIENCE EN JOURS.	83
TABLEAU 6 : EXPERIENCES REALISEES EN CAPSULES EN FONCTION DES CONDITIONS.	86
TABLEAU 7 : ANALYSES SEMI QUANTITATIVES DES COMPOSITIONS DE LA COUCHE ALTEREE ET DU VERRE SAIN OBTENUES PAR MEB POUR L'ECHANTILLON 1 - SO <sub>2</sub> -3M20.	100
TABLEAU 8 : ANALYSES SEMI QUANTITATIVES DES COMPOSITIONS DE LA COUCHE ALTEREE ET DU VERRE SAIN OBTENUES PAR MEB POUR L'ECHANTILLON 1 - SO <sub>2</sub> -3M50.	100
TABLEAU 9 : RECAPITULATIF DES PHASES SECONDAIRES OBSERVEES AU MEB ET AU RAMAN POUR LES EXPERIENCES EN CAPSULES.	100
TABLEAU 10 : CONCENTRATION DES ELEMENTS EN SOLUTION ANALYSEES PAR LA-ICP-MS POUR LES EXPERIENCES EN CAPSULES AVEC UNE ATMOSPHERE CONTENANT DU CO <sub>2</sub> . L'ALUMINIUM, LE BORE ET LE CESIUM N'ONT PAS PU ETRE ANALYSES CAR LEUR CONCENTRATION ETAIT TROP FAIBLE. LE SILICIUM NE PEUT ETRE DOSE CAR LA SOLUTION EST CONTENUE DANS UN CAPILLAIRE EN VERRE DE SILICIUM.	101
TABLEAU 11 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS (MMOL/L) ANALYSEES PAR LA-ICP-MS POUR LES EXPERIENCES EN CAPSULES AVEC DES ATMOSPHERES EXCLUSIVEMENT COMPOSEES DE CO <sub>2</sub> OU DE SO <sub>2</sub> .	104
TABLEAU 12 : COMPARAISON ENTRE LES CONCENTRATIONS EN CALCIUM DES SOLUTIONS ISSUES DES EXPERIENCES EN CAPSULES AVEC CELLES CALCULEES SELON LE MODELE DE McGRIL ET AL. (2006).	108
TABLEAU 13 : COMPARAISON ENTRE LES CONCENTRATIONS EN CALCIUM DES SOLUTIONS ISSUES DES EXPERIENCES EN BOITE A GANTS AVEC CELLES CALCULEES SELON LE MODELE DE McGRIL ET AL. (2006).	108
TABLEAU 14 : DONNEES THERMODYNAMIQUES DES DIFFERENTS OXYDES UTILISES POUR LE CALCUL NUMERIQUE A 25°C ET 1 BAR.	155
TABLEAU 15 : MINERAUX UTILISES DANS LES SIMULATIONS NUMERIQUES ET VALEUR DU LOG K DE DISSOLUTION A 25°C ET 1 BAR. LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DONNENT EN REVANCHE PRINCIPALEMENT L'ENERGIE LIBRE DE FORMATION.	157
TABLEAU 16 : COMPOSITIONS DES SOLUTIONS INITIALES UTILISEES DANS LES SIMULATIONS EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO <sub>2</sub> . LES VALEURS DONNEES SONT LES LOGARITHMES DECIMAUX DES CONCENTRATIONS EN MOL/L. LE PH CORRESPONDANT A LA P <sub>CO2</sub> EST DONNE A LA DROITE DU TABLEAU.	162
TABLEAU 17 : VUE D'ENSEMBLE DES SIMULATIONS NUMERIQUES EFFECTUEES SELON LES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> ET D'O <sub>2</sub> .	162
TABLEAU 18 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR.	165
TABLEAU 19 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION CONSIDERANT L'OXYDATION TOTALE DU SOUFRE EN SULFATE, POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR CHACUNE.	165
TABLEAU 20 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR.	166
TABLEAU 21 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION CONSIDERANT L'OXYDATION TOTALE DU SOUFRE EN SULFATE, POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR.	168
TABLEAU 22 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR.	170
TABLEAU 23 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION CONSIDERANT L'OXYDATION TOTALE DU SOUFRE EN SULFATE, POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR.	170

TABLEAU 24 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 1 BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR.....	170
TABLEAU 25 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-50</sup> BAR ET DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR POUR LES SIMULATIONS CONSIDERANT LE SOUFRE EN SOLUTION EN SULFATES. ....	172
TABLEAU 26 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION CONSIDERANT L' OXYDATION TOTALE DU SOUFRE EN SULFATE, POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-50</sup> BAR. ....	172
TABLEAU 27 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-50</sup> BAR ET DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR POUR LES SIMULATIONS CONSIDERANT LE SOUFRE DE LA SOLUTION EN SULFATES. ....	172
TABLEAU 28 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION CONSIDERANT L' OXYDATION TOTALE DU SOUFRE EN SULFATE, POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-50</sup> BAR. ....	173
TABLEAU 29 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-50</sup> BAR ET DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR POUR LES SIMULATIONS CONSIDERANT LE SOUFRE DE LA SOLUTION EN SULFATES. ....	173
TABLEAU 30 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION CONSIDERANT L' OXYDATION TOTALE DU SOUFRE EN SULFATE, POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-50</sup> BAR. ....	173
TABLEAU 31 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR.....	175
TABLEAU 32 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION AVEC LES SULFURES POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR, LE SOUFRE ETANT EXCLUSIVEMENT SOUS FORME DE SULFURE (PAR ANALOGIE AVEC LA PARAGENESE MINERALE FINALE POUR LES SIMULATIONS A P <sub>O2</sub> = 10 <sup>-6</sup> BAR ET P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-2</sup> BAR).....	175
TABLEAU 33 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR.....	177
TABLEAU 34 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION AVEC LES SULFURES POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR (PAR ANALOGIE AVEC LA PARAGENESE MINERALE FINALE POUR LES SIMULATIONS A P <sub>O2</sub> = 10 <sup>-6</sup> BAR ET P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-2</sup> BAR).....	178
TABLEAU 35 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR ET D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR.....	180
TABLEAU 36 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION AVEC LES SULFURES POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR.....	180
TABLEAU 37 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-67</sup> BAR ET DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. ....	183
TABLEAU 38 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-67</sup> BAR. ....	184
TABLEAU 39 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-67</sup> BAR ET DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR. ....	184
TABLEAU 40 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION, POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-67</sup> BAR. ....	184
TABLEAU 41 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-67</sup> BAR ET DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR. ....	185
TABLEAU 42 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION, POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-67</sup> BAR. ....	185
TABLEAU 43 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE D'O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-67</sup> BAR ET DE CO <sub>2</sub> DE 1 BAR. AUCUNE VALEUR DE pH EN FIN DE SIMULATION N' A ETE OBTENUE CAR LE PAS D' AVANCEMENT DE LA REACTION EST TROP FAIBLE. ....	185
TABLEAU 44 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX LORSQUE LA CALCITE PRECIPITE, POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 1 BAR ET EN O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-67</sup> BAR. AUCUNE VALEUR EN FIN DE SIMULATION N' A ETE OBTENUE CAR LE PAS D' AVANCEMENT DE LA REACTION EST TROP FAIBLE.....	186
TABLEAU 45 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR UNE PRESSION PARTIELLE DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR, DANS LE CAS OU AUCUNE OXYDOREDUCTION N' EST PRISE EN COMPTE. ....	187
TABLEAU 46 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION AVEC LES SULFURES POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR SANS PROCESSUS D' OXYDOREDUCTION. ....	187
TABLEAU 47 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR UNE PRESSION PARTIELLE DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR, DANS LE CAS OU AUCUNE OXYDOREDUCTION N' EST PRISE EN COMPTE. ....	189

TABLEAU 48 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION AVEC LES SULFURES POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR SANS PROCESSUS D' OXYDOREDUCTION. ....	190
TABLEAU 49 : EVOLUTION DES PHASES MINERALES PRECIPITANT POUR UNE PRESSION PARTIELLE DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR, DANS LE CAS OU AUCUNE OXYDOREDUCTION N' EST PRISE EN COMPTE. ....	192
TABLEAU 50 : QUANTITES PRODUITES DE MINERAUX A LA FIN DE LA SIMULATION AVEC LES SULFURES POUR DES PRESSIONS PARTIELLES EN CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR SANS PROCESSUS D' OXYDOREDUCTION. ....	192
TABLEAU 51 : RECAPITULATIF DES PARAGENESES MINERALES OBTENUES EN FIN DE SIMULATION SELON LES PRESSIONS PARTIELLES D' OXYGENE ET DE DIOXYDE DE CARBONE, ASSOCIE A LEUR ABONDANCE RESPECTIVE. * LA SIMULATION A P <sub>CO2</sub> = 1 BAR ET P <sub>O2</sub> = 10 <sup>-67</sup> BAR N' ATTEINT PAS LA DISSOLUTION COMPLETE DU VERRE CAR LE PAS D' AVANCEMENT DE LA REACTION EST TROP FAIBLE.....	196
TABLEAU 52 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS OBTENUES POUR LES EXPERIENCES AVEC CELLES PREDITES PAR LA SIMULATION POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR ET D' O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. LIMITE DE DETECTION (L.D.) : SI = 10 <sup>-3</sup> MMOL/L ; AL = 4.10 <sup>-5</sup> MMOL/L ; FE = 5.10 <sup>-4</sup> MMOL/L.....	201
TABLEAU 53 : COMPARAISON DES PHASES SECONDAIRES ATTENDUES ET OBSERVEES POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR ET D' O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. LA CALCITE COMMENCE A PRECIPITER. * LA PYRITE N' EST PREDITE QUE POUR LES SIMULATIONS OU LE SOUFRE N' EST PAS OXYDE EN SULFATES. ....	203
TABLEAU 54 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS OBTENUES POUR LES EXPERIENCES AVEC CELLES PREDITES PAR LA SIMULATION POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET D' O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR, BASEE SUR LA CONCENTRATION EN LITHIUM. LIMITE DE DETECTION (L.D.) : SI = 10 <sup>-3</sup> MMOL/L ; AL = 4.10 <sup>-5</sup> MMOL/L . ....	204
TABLEAU 55 : COMPARAISON DES PHASES SECONDAIRES ATTENDUES ET OBSERVEES POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET D' O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. LA DOLOMITE ET LA CALCITE PRECIPITENT DANS LA GAMME DE COMPARAISON AVEC LES EXPERIENCES. * LA PYRITE N' EST PREDITE QUE POUR LES SIMULATIONS OU LE SOUFRE N' EST PAS OXYDE EN SULFATES.....	204
TABLEAU 56 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS OBTENUES POUR LES EXPERIENCES AVEC CELLES PREDITES PAR LA SIMULATION POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR ET D' O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR, BASEE SUR LA CONCENTRATION EN LITHIUM. LIMITE DE DETECTION (L.D.) : SI = 10 <sup>-3</sup> MMOL/L ; AL = 4.10 <sup>-5</sup> MMOL/L ; FE = 5.10 <sup>-4</sup> MMOL/L. ....	207
TABLEAU 57 : COMPARAISON DES PHASES SECONDAIRES ATTENDUES ET OBSERVEES POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-2</sup> BAR ET D' O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. LA DOLOMITE ET LA CALCITE PRECIPITENT DANS LA GAMME DE COMPARAISON DES DEUX TYPES DE SIMULATION. * LA PYRITE N' EST PAS PREDITE POUR LES SIMULATIONS OU LE SOUFRE EST OXYDE EN SULFATES. ....	207
TABLEAU 58 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS OBTENUES POUR LES EXPERIENCES EN BOITE A GANTS REALISEES EN PRESENCE DE RAYONNEMENT UVC, AVEC CELLES PREDITES PAR LA SIMULATION POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET D' O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR, BASEE SUR LA CONCENTRATION EN LITHIUM. LIMITE DE DETECTION (L.D.) : FE = 5.10 <sup>-4</sup> MMOL/L. ....	209
TABLEAU 59 : COMPARAISON DES PHASES SECONDAIRES ATTENDUES DANS LES SIMULATIONS AVEC CELLES OBSERVEES DANS LES EXPERIENCES EN BOITE A GANTS EN PRESENCE DE RAYONNEMENT UVC POUR DES PRESSIONS PARTIELLES DE CO <sub>2</sub> DE 10 <sup>-3</sup> BAR ET D' O <sub>2</sub> DE 10 <sup>-6</sup> BAR. ....	209
TABLEAU 60 : RECAPITULATIF DES PARAGENESES MINERALES OBSERVEES ET PREDITES EN FONCTION DE LA FRACTION DE VERRE DISSOUTE EN SOLUTION POUR UNE PRESSION PARTIELLE DE CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-6</sup> BAR. ....	213
TABLEAU 61 : RECAPITULATIF DES PARAGENESES MINERALES OBSERVEES ET PREDITES EN FONCTION DE LA FRACTION DE VERRE DISSOUTE EN SOLUTION POUR UNE PRESSION PARTIELLE DE CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-3</sup> BAR. ....	215
TABLEAU 62 : RECAPITULATIF DES PARAGENESES MINERALES OBSERVEES ET PREDITES EN FONCTION DE LA FRACTION DE VERRE DISSOUTE EN SOLUTION POUR UNE PRESSION PARTIELLE DE CO <sub>2</sub> = 10 <sup>-2</sup> BAR. ....	217



## **Introduction.**

*« La Terre est le berceau de l'Humanité mais qui veut passer sa vie entière dans  
un berceau ? »*

Constantin Tsiolkovski

Depuis plusieurs décennies, l'Homme a besoin d'aller toujours plus loin pour connaître l'Univers qui l'entoure. Les conquêtes spatiales se sont tout d'abord portées vers la Lune, puis aujourd'hui vers Mars. Depuis une quinzaine d'années, de multiples instruments de mesure ont été envoyés vers la planète rouge et explorent aujourd'hui sa surface ou y sont en orbite. Les données, renvoyées par ces sondes jusqu'à la Terre ont fourni une grande quantité d'informations sur les conditions régnant aujourd'hui sur Mars, mais aussi sur la géologie des terrains, leurs structures, leurs compositions et sur la minéralogie associée. Les minéraux découverts sur Mars se sont formés dans des conditions tout-à fait différentes de celles qui y règnent aujourd'hui. Par exemple, les argiles comme les sulfates se sont formées avec un minimum d'eau liquide, condition actuellement peu probable. De plus, des observations géologiques telles que des vallées martiennes ou des affleurements de roches stratifiés sont d'autres indices d'un passé où une hydrologie active martienne était présente.

L'ensemble des connaissances acquises sur la géologie de Mars montre que des phénomènes d'érosion et de sédimentation en présence d'une phase aqueuse liquide et d'une atmosphère ont engendré des modifications de la morphologie et de la chimie des roches martiennes, et ont conduit à son état actuel tel qu'il peut être observé aujourd'hui grâce aux différentes observations satellitaires et aux missions spatiales.

Cependant, un certain nombre de questions n'ont pas encore de réponse claire. Les conditions physico-chimiques contrôlant les réactions entre les fluides, les roches, l'atmosphère et les radiations ionisantes, et leur évolution dans le temps, sont des données essentielles pour comprendre les processus superficiels mentionnés plus haut. De plus, cela permet de déterminer si ces conditions ont pu être favorables à l'émergence de vie à la surface de la planète Mars pendant les 800 premiers millions d'années (Noachien et début Hespérien). En effet, si l'altération aqueuse semble être un processus nécessaire à la formation de phases

secondaires telles que les argiles et les sulfates, les conditions précises de formation (composition de l'atmosphère, rayonnement UV-C solaire, température) qui permettent la synthèse de ces minéraux restent encore peu connues.

Ce travail couple une approche expérimentale et une modélisation numérique des altérations des roches supposées martiennes. Il a pour but de déterminer l'influence des paramètres physico-chimiques agissant sur la dissolution des roches martiennes, en l'occurrence un verre basaltique synthétique, dans l'objectif de déterminer les paragenèses minérales issues de l'altération de ce verre pour différentes conditions initiales (atmosphère, température, présence de rayonnement UV). Une comparaison avec les assemblages minéralogiques observés à la surface de Mars permettra la confrontation des deux types de données (expérimentales et numériques) et leur sensibilité aux variations des paramètres physico-chimiques. En effet, deux grandes familles de minéraux se dessinent, correspondant à deux périodes qui semblent reliées à la chimie de l'atmosphère : tout d'abord une minéralogie caractérisée par la présence importante d'argiles (Poulet et al. 2005 ; Loizeau et al., 2007 ; Bishop et al., 2008) associée à un épisode compris entre -4.5 Ga et -4 Ga, suivi d'un épisode à minéraux sulfatés provenant de l'évaporation de fluides acides et interprétés comme associés à une atmosphère à SO<sub>2</sub> (Bibring et al., 2006).

Pour répondre à cette problématique, des expériences en atmosphère contrôlée ont été effectuées avec des concentrations de CO<sub>2</sub> différentes dans le mélange N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> étant un gaz à effet de serre possible pour l'atmosphère primitive martienne et étant, entre autre, un gaz dit acide, source d'ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> selon le pH, l'étude de l'influence de sa pression partielle est réalisée pour différentes concentrations. De plus, les carbonates semblant encore peu abondants à la surface de la planète, une gamme de pression partielle de CO<sub>2</sub> doit être discutée à partir des données expérimentales afin de pouvoir expliquer à la fois l'effet de serre supposé et la rareté des carbonates observés à la surface de Mars.

Dans ces mêmes expériences, l'influence du rayonnement UV de fortes énergies sur la dissolution du verre et sur la précipitation de phases minérales secondaires est étudiée. Des expériences avec rayonnement UV de type C (180 – 200 nm) sont conjointement menées avec des expériences sans irradiation.

La simulation chimique expérimentale de l'altération de minéraux contenant du fer dans des conditions martiennes (Chevrier et al., 2004, 2006b), la simulation numérique de l'altération chimique en présence d'une atmosphère à SO<sub>3</sub> (Berger et al., 2009) et la simulation numérique de l'évaporation de solutions aqueuses (Tosca et al., 2005) provenant

de leur altération ont été réalisées pour comprendre la précipitation des minéraux sulfatés. Une série de questions reste posée par la découverte des sulfates (jarosite, gypse, kieserite, et autres sulfates de magnésium hydratés). La question majeure concerne la genèse des fluides acides nécessaires à la formation de la jarosite. Expliqueraient-ils la dissolution des carbonates pouvant s'être formés en présence d'une atmosphère contenant du CO<sub>2</sub> ? Ainsi, ces fluides peuvent-ils être générés par simple oxydation des sulfures contenus dans les roches volcaniques en atmosphère ne contenant que de la vapeur d'eau ou un mélange H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> ? De tels fluides en présence de CO<sub>2</sub> génèrent-ils directement des carbonates ou ceux-ci sont-ils le résultat d'une évaporation d'un fluide d'altération ? Les fluides acides supposés à l'Hespérien sont-ils généralisés ou traduisent-ils des conditions locales géochimiques particulières ? Aucune expérimentation en présence de SO<sub>2</sub> n'a été jusqu'alors réalisée. C'est pourquoi, des expériences incluant une atmosphère à SO<sub>2</sub> ont été effectuées dans des capsules en or afin de déterminer la paragenèse minérale, en particulier la nature des minéraux contenant du soufre. Des études sur la cinétique de dissolution du verre et la précipitation des phases secondaires associées au soufre ont été également menées à différentes températures afin de tester l'influence de ce paramètre sur la paragenèse d'altération et la composition chimique des solutions aqueuses.

L'ensemble de ces données expérimentales a pour but de comprendre le rôle de la composition de l'atmosphère, de la cinétique des processus d'altération dans l'acquisition de la minéralogie associée (type de minéraux argileux, sulfates, carbonates), et de la chimie des solutions aqueuses issues de l'altération. L'objectif final est d'en déduire les conditions les plus probables qui ont conduit aux minéraux identifiés sur la surface martienne, soit par données orbitales, soit par analyse in situ correspondant à chacune des périodes (les minéraux argileux du Noachien, et les sulfates de l'Hespérien) et à la transition entre ces périodes. On essaiera également d'appréhender les paramètres qui peuvent expliquer la variabilité des conditions locales se traduisant par différentes minéralogies.

Les expériences au laboratoire ont été conduites dans des intervalles de temps courts (3 mois) à 20°C et 50°C. En complément, les simulations numériques ont permis de déterminer les paragenèses minérales associées à des temps d'altération plus étendus. De plus, la pression partielle de CO<sub>2</sub> est étudiée dans des conditions similaires aux expériences en atmosphère contrôlée afin de comparer les résultats de ces deux types de modélisations, mais aussi dans des conditions plus extrêmes correspondant à des expériences non réalisables en

boite à gants. La pression partielle en oxygène est également étudiée par le modèle numérique, principalement pour déterminer son influence sur la valence des éléments tels que le soufre et le fer en solution aqueuse et la minéralogie issue des réactions de précipitation. En couplant expérimentation et modélisation numérique, la composition chimique des solutions issues de l'altération dans les conditions de la surface de Mars primitive sera recherchée en fonction du temps. Enfin, on déterminera si la présence d'une atmosphère à  $\text{SO}_2$  est nécessaire pour expliquer la formation des sulfates dont la jarosite.

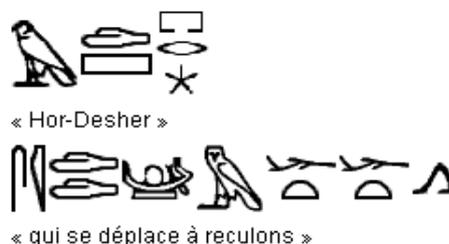
Ces résultats, issus de l'expérimentation et de la modélisation numérique, seront discutés dans l'optique de les confronter avec les données concernant l'histoire de Mars et de mieux contraindre les conditions ayant permis la formation des minéraux observés à sa surface. Un point est également fait sur les limites de cette démarche et les perspectives de recherche.

L'objectif est aussi de contribuer à la confection d'une base de données minéralogiques pour l'interprétation des données analytiques qui seront obtenues lors des prochaines missions spatiales, qu'elles soient orbitales ou in situ (ChemCam sur MSL de la NASA et EXOMARS de l'ESA). La prédiction des différentes phases minérales d'altération et d'évaporation s'appuyant sur les modélisations expérimentales et numériques fourniront des contraintes et des guides pour interpréter du point de vue géochimique et thermodynamique, les identifications de minéraux obtenues par les méthodes orbitales ou in situ.

# Chapitre 1 : Etat de l'art de la surface de Mars, des minéraux et des processus possibles à la formation de ces minéraux

## 1 - Introduction

Mars est la quatrième planète la plus proche du système solaire après Mercure, Vénus et la Terre. La magnitude de Mars (2,91 au maximum) permet aux terriens de la voir à l'œil nu dans le ciel étoilé. Sa découverte remonte à la préhistoire et les premières traces de son existence sont visibles sur des tablettes babyloniennes et égyptiennes. Son nom en hiéroglyphes signifie : « qui se déplace à reculons » (figure 1). En effet, dans notre référentiel géocentrique, l'observation de la course de Mars dans le ciel étoilé décline, à un moment donné, une orbite rétrograde (figure 2). Or, si toutes les planètes tournent autour de la Terre, pourquoi observe-t-on cette « danse martienne » ? Il faudra attendre Copernic, astronome polonais du XV<sup>ème</sup> siècle, et sa théorie de l'héliocentrisme pour expliquer ce phénomène.



**Figure 1 : Définition hiéroglyphique de Mars.**  
Source : Wikipedia.fr



**Figure 2 : Mouvement rétrograde de Mars observé depuis la Terre.**

Source : APOD, Tunc Tezel, TWAN

Les premières observations « modernes » sont réalisées au Moyen-âge, après l'invention de la lunette télescopique par Galileo Galilei <sup>1</sup>. Johannes Kepler <sup>2</sup>, par exemple, a démontré que l'apparent mouvement rétrograde de Mars s'expliquait par des orbites elliptiques de la Terre et de Mars autour du Soleil (première loi de Kepler). Les lunettes télescopiques se firent de plus en plus perfectionnées et permirent, au XIXème siècle, de mettre en évidence la présence sur Mars de « canaux »<sup>3</sup>. Ce terme fut en premier employé par Angelo Secchi <sup>4</sup> pour définir des zones ressemblant à des lacs à la surface de Mars. Puis, cette expression se répandit par l'intermédiaire de Giovanni Schiaparelli <sup>5</sup> pour définir un réseau de lignes qu'il avait observé, celles-ci étant interprétées plus tard comme des canaux d'irrigation par Percival Lowell <sup>6</sup>. C'est alors que la théorie d'une vie intelligente est évoquée et que toute la population parle des petits hommes verts venant de Mars. Sur ce sujet, on peut encore citer le célèbre roman de science-fiction de H.G. Wells <sup>7</sup>, *La guerre des mondes*, publié en 1897. Il a fallu attendre les premiers engins spatiaux au cours du XXème siècle pour obtenir des preuves rejetant cette hypothèse.

---

<sup>1</sup> Galileo Galilei (1564 – 1642): Célèbre astronome et physicien italien. Inventeur de la lunette astronomique.

<sup>2</sup> Johannes Kepler (1571 – 1630): célèbre astronome allemand. Découvreur des orbites elliptiques des planètes autour du soleil.

<sup>3</sup> canale : terme italien désignant de vastes étendues d'eau.

<sup>4</sup> père Angelo Secchi (1818 – 1878) : prêtre et astronome italien

<sup>5</sup> Giovanni Virginio Schiaparelli (1835 – 1910) : astronome italien, à l'origine de la légende des canaux martiens

<sup>6</sup> Percival Lowell (1855 – 1916) : astronome américain amateur, fervent défenseur de la réalité des canaux martiens et instigateur des recherches ayant conduit à la découverte de Pluton.

<sup>7</sup> Herbert George Wells (1866 – 1946) : Ecrivain britannique célèbre pour ces romans de science-fiction.

## 2 – Missions spatiales vers Mars

Les études de Mars depuis la Terre étant limitées, la conquête spatiale, débutée dans les années 60, a permis aux instruments de mesure de sortir de l'influence de notre atmosphère, et même d'aller jusqu'à l'orbite de la planète rouge. Depuis la première sonde qui a atteint Mars, nombre d'informations ont été collectées concernant le présent de Mars, mais aussi son évolution depuis sa formation.

### 2.1 - Les sondes Mariner

Après plusieurs essais soviétiques et américains infructueux, les sondes américaines Mariner 4, en 1965, puis Mariner 9, en 1971, se sont approchées de la planète rouge et ont pris les premiers clichés photographiques, montrant une surface recouverte de cratères d'impacts similaires à ceux de la surface lunaire.

Le passage de Mariner 4 à proximité de Mars a également permis la mesure d'une pression atmosphérique moyenne d'environ 7 mbar, une température diurne de -100 °C ainsi que la mise en évidence de l'absence de champ magnétique. Ces trois caractéristiques ont ainsi démontré que l'eau liquide ne peut pas être stable à la surface de la planète, et donc que la vie ne peut pas s'y développer comme sur Terre.

La mise en orbite de Mariner 9, la première autour d'une planète autre que la Terre, a rendu possible la première cartographie de Mars. Des photos montrant Olympus Mons, Valles Marineris, les pôles et même Deimos et Phobos, les deux satellites de la planète rouge, ont pu être envoyées sur Terre. En outre, la présence de tempêtes globales a également été mise en évidence.

### 2.2 Les sondes Viking

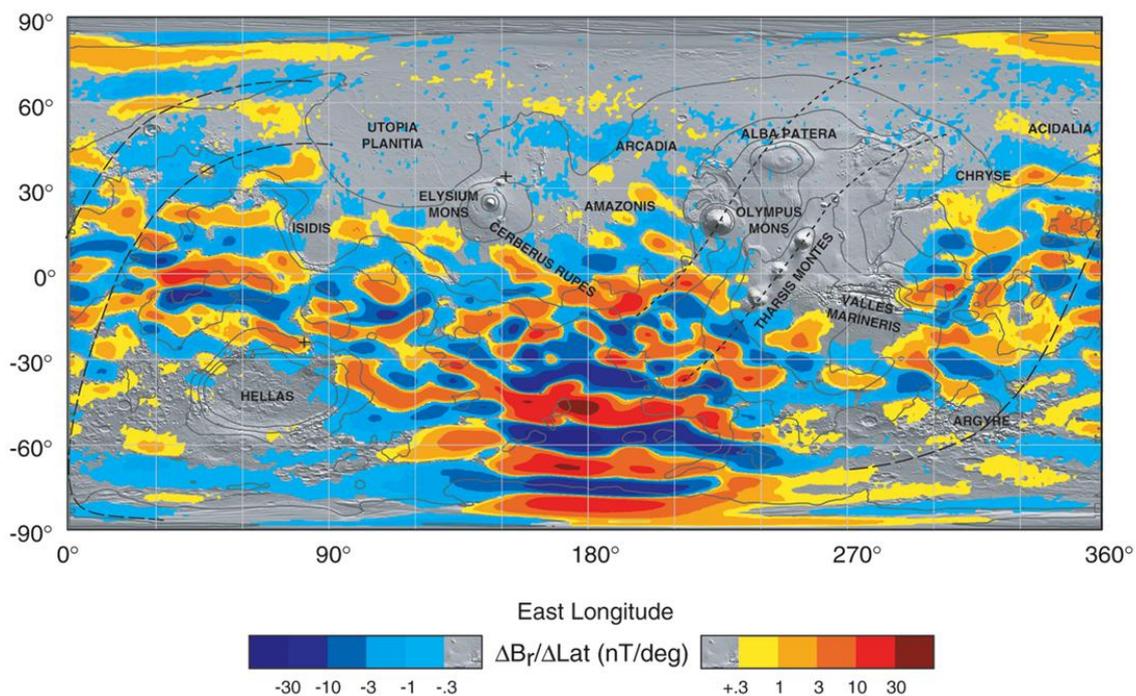
Suite aux succès de Mariner 4 et 9, les Etats-Unis ont envoyé, en 1975, deux autres engins spatiaux, les sondes Viking 1 et 2, équipées toutes deux d'une sonde orbitale et d'un atterrisseur. Les sondes orbitales ont réalisé une cartographie complète de la planète avec une résolution de 300 mètres par pixel. Les modules à la surface ont analysé la composition de l'atmosphère, principalement composée de dioxyde de carbone, la composition du sol sur le lieu où chacun s'est posé (Chrise Planitia pour Viking 1 et Utopia Planitia pour Viking 2) et ont observé la météorologie. Même si le but premier de ces sondes était l'étude d'une

éventuelle vie martienne, elles ont permis de voir que de l'eau liquide avait pu couler sur Mars, grâce à l'observation d'Ares Vallis, qui est l'un des plus importants chenaux d'inondation et qui débouche sur Chrise Planitia.

### 2.3 Mars Pathfinder et Mars Global Surveyor (MGS)

Plus de 20 ans après la réussite des missions Viking, les scientifiques américains ont relancé deux sondes vers Mars dans le but de déterminer l'état présent de la planète pour découvrir son passé. Arrivé en 1997, Mars Pathfinder a déposé le premier robot mobile à la surface de Mars : Sojourner. Cette sonde s'est posée dans Aris Vallis, à l'endroit même où Viking 1 aurait dû se poser si le terrain n'avait pas été jugé trop accidenté. MGS s'est placé en orbite la même année et a apporté des photographies montrant la présence de couches sédimentaires et d'hématite à Meridiani Planum (Glotch et al., 2004 ; Fan et al., 2010). Cette observation est un indice supplémentaire de la présence d'eau liquide dans le passé de Mars.

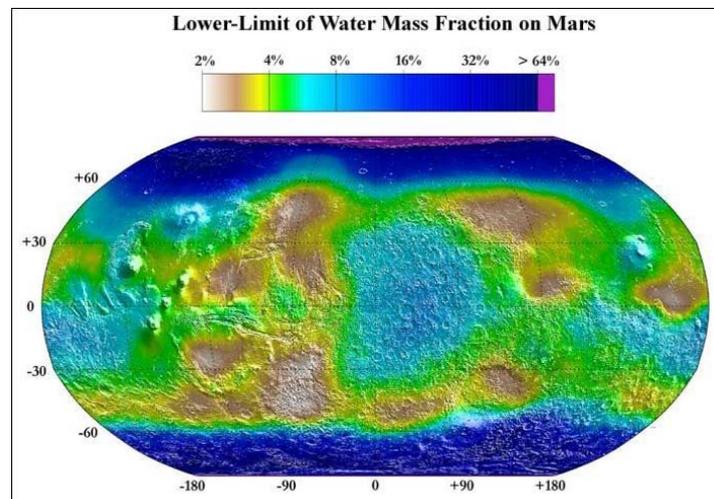
En plus d'avoir analysé plus précisément la composition de l'atmosphère, MGS a découvert les traces d'un ancien champ magnétique enregistré dans certaines roches martiennes (figure 3), laissant supposer l'existence d'une ancienne tectonique des plaques (Connerney et al., 1999 ; Fairen et al., 2002 ; Andrews-Hanna et al., 2008).



**Figure 3 : Magnétisme résiduel des roches, observé sur Mars depuis MGS. Le magnétisme est principalement circonscrit aux terrains d'âge Noachien.**  
(Connerney et al., 2005)

## 2.4 Mars Odyssey

Après MGS, la NASA a préparé plusieurs missions ayant pour but l'analyse des traces d'eau à la surface de Mars. Arrivé en 2001, Mars Odyssey a cartographié l'ensemble de la planète avec un spectromètre gamma, permettant de mettre en évidence la concentration en hydrogène sous la surface (figure 4). Ainsi, la présence d'eau gelée en sub-surface a été mise en évidence (Boynton et al., 2002). Une cartographie des éléments de la planète a également été réalisée grâce à l'instrument GRS (Gamma-Ray Spectrometer) de Mars Odyssey (Gasnault et al., 2010). Les éléments les plus abondants sont le silicium, le fer, le calcium et le soufre.



**Figure 4 : Image montrant l'analyse par un spectromètre à neutrons de la quantité d'hydrogène présent en sub-surface de la planète. L'hydrogène analysé est considéré faire partie de molécules d'eau en forte majorité.**

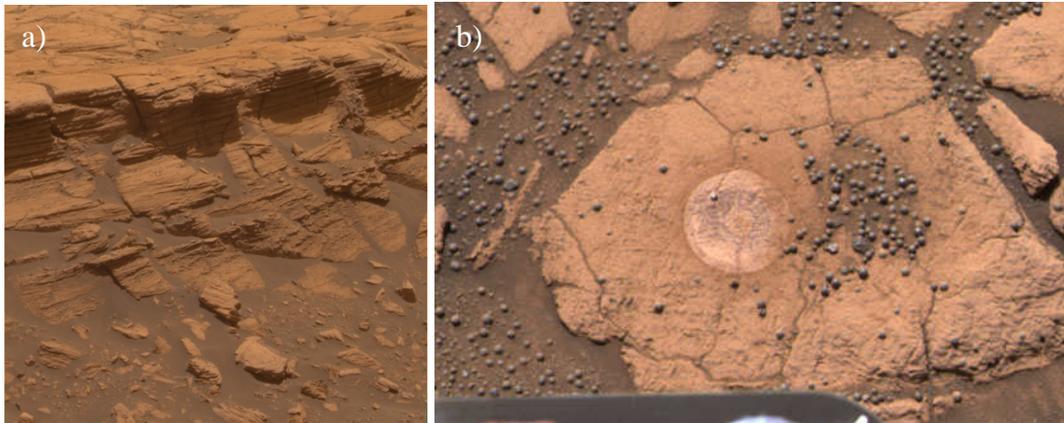
Source : [www.nasaimages.org](http://www.nasaimages.org)

## 2.5 Mars Exploration Rover

Suite à la découverte de terrains sédimentaires et d'hématite à Meridiani planum, deux missions successives ont été lancées par la NASA, en 2003 et 2004, pour envoyer des robots mobiles équipés d'instruments d'analyse. L'un d'entre eux, Opportunity, s'est posé à Sinus Meridiani et a confirmé la lithologie déjà observée par MGS (figure 5a) (Nedell et al., 1987 ; Malin et Edgett, 2000) ainsi que la présence d'hématite sous forme de billes : les « blueberries » (figure 5b) (Moore, 2004 ; Squyres et al., 2006). Opportunity a aussi identifié la jarosite grâce à son spectromètre Mössbauer embarqué (Klingelhöfer et al., 2004). Spirit

s'est posé quant à lui dans le cratère d'impact Gusev, site situé à l'embouchure d'une vallée et supposé avoir peut-être été un lac.

Ces deux robots initialement prévus pour explorer la planète quelques mois continuent encore aujourd'hui de se déplacer et d'analyser la surface de la planète rouge.

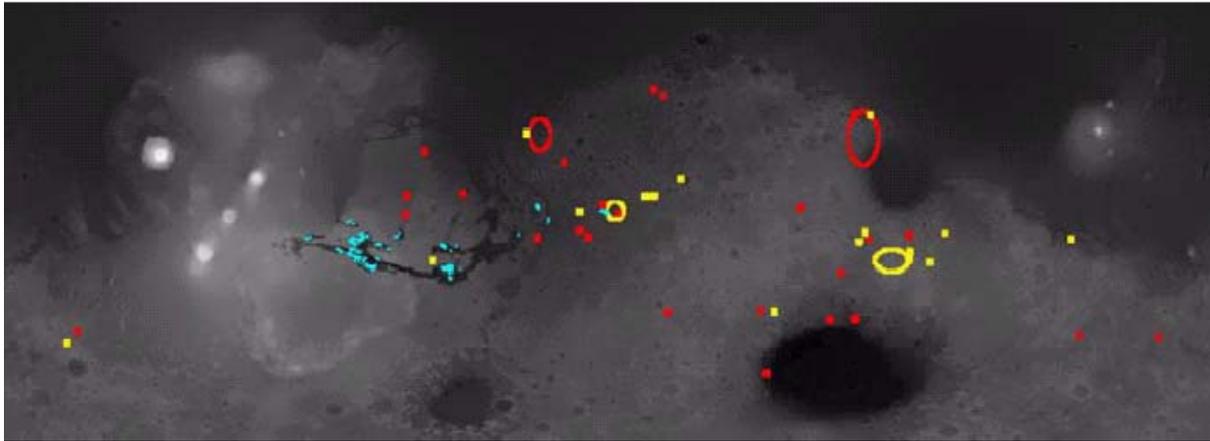


**Figure 5 : a) Terrains présentant un litage sédimentaire observés par Opportunity à Meridiani Planum. b) Billes d'hématite (« blueberries ») sur une roche martienne dans Meridiani Planum dont le centre a été poli.**

(Source : [www.nasa.gov](http://www.nasa.gov) et [www.nasaimages.org](http://www.nasaimages.org))

## 2.6 Mars Express

Pendant que les deux rovers américains exploraient la surface, l'agence spatiale européenne a lancé, en 2002, un orbiteur et un robot (Beagle 2) vers Mars. Bien que l'atterrisseur se soit écrasé à la surface de la planète, la sonde orbitale Mars Express a permis de découvrir des minéraux hydratés, ainsi que des minéraux ne se formant qu'en présence d'eau liquide comme des argiles ou des sulfates (figure 6) (Poulet et al., 2005 ; Bibring et al., 2006), parmi lesquels de la kieserite (sulfate de Mg) a été identifiée. Du méthane a été détecté dans l'atmosphère (Formisano et al., 2006) pouvant être interprété comme la marque d'une vie primitive de type bactérien et l'analyse des pôles a confirmé qu'ils étaient composés en grande partie de glace d'eau (Bibring et al., 2004, 2005 ; Langevin et al., 2005). Enfin, Mars Express a réalisé la première cartographie en trois dimensions de la planète.



**Figure 6 : Minéraux hydratés mis en évidence par l'instrument OMEGA / Mars Express**  
**En rouge : les zones à phyllosilicates, en bleu : les zones à sulfates, en vert : la kieserite et en jaune : les zones à autres minéraux hydratés.**  
 (Bibring et al., 2006)

## 2.7 Mars Reconnaissance Orbiter (MRO)

MRO est un orbiteur lancé par la NASA en 2005 qui a pour objectif de cartographier la planète rouge en très haute résolution (18 mètres à 300 km d'altitude) afin de pouvoir faire une cartographie très précise des minéraux observables à la surface, et notamment ceux qui se sont formés en présence d'eau liquide. Par exemple, Ehlmann et al. (2008) ont pu identifier des carbonates de magnésium en contact avec des argiles et des roches mafiques dans la région de Nili Fossae. De plus, MRO a mis en évidence la présence d'eau dans le sous-sol martien et sa distribution. Cet instrument a pu acquérir des données météorologiques (variations de température et de pression, intensité des vents martiens et leur évolution en fonction de la saison martienne).

## 2.8 Phoenix

Phoenix est un lander qui s'est posé en 2008 proche de la calotte polaire Nord, dans la région de Vastitas Borealis. Le but de cette mission était de confirmer la présence de glace d'eau dans ces régions (figure 7) et de réaliser l'étude des conditions météorologiques aux pôles, actuelles et passées, afin de savoir si des organismes bactériens ont pu s'y développer par le passé. Des carbonates ont également été observés sur le site (Boynton et al., 2009), ainsi que des sulfates (Kounaves et al., 2010).



**Figure 7 : Sillon creusé par le bras articulé du lander Phoenix. A gauche, de la glace est visible qui ne se retrouve pas à droite. Dans le coin supérieur droit de chaque photographie est présenté un agrandissement de la zone où la glace a disparu.**

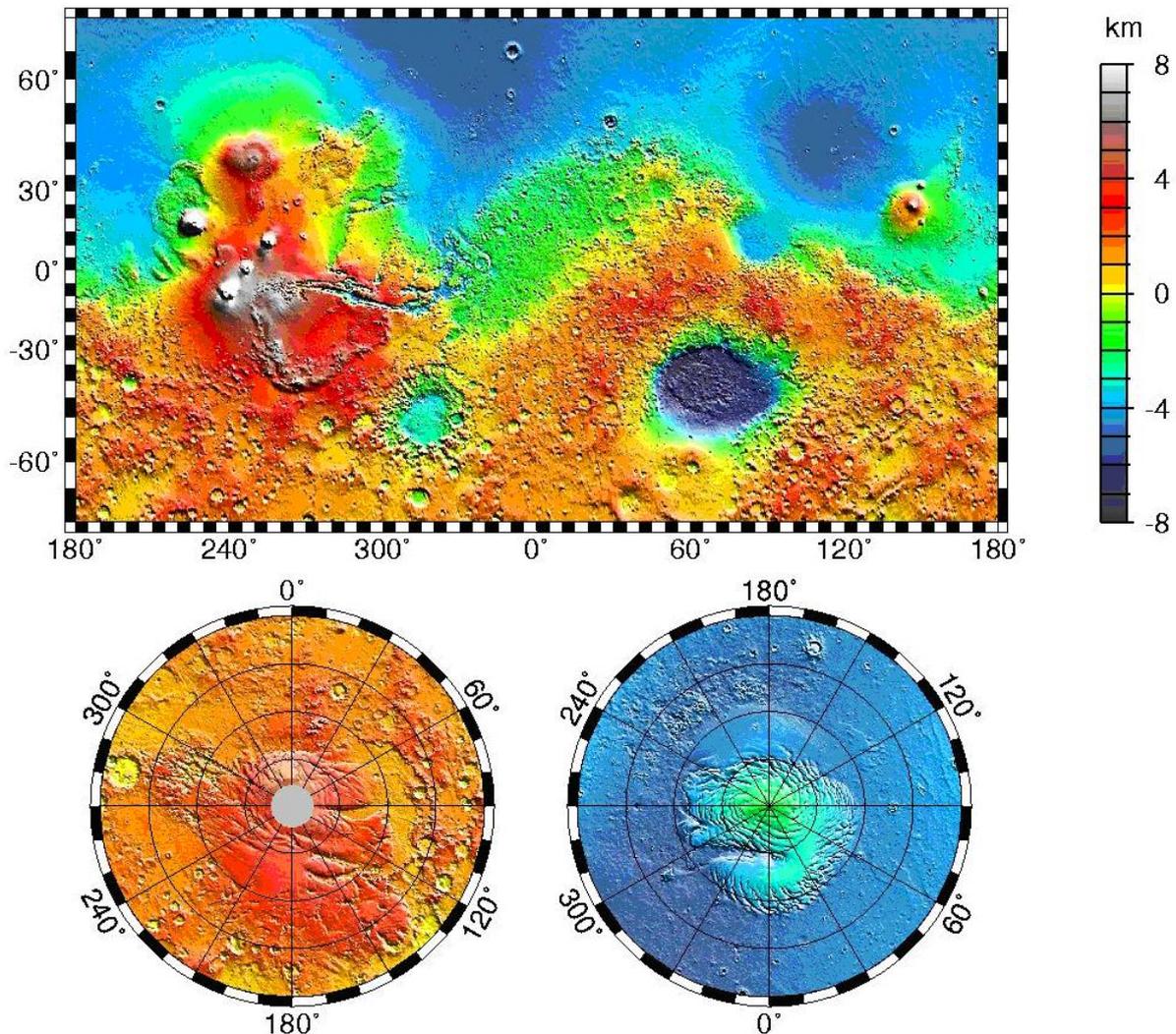
(source : Nasa/JPL-Caltech/University of Arizona/A&M University)

### 3 – Mars à l’actuel

Toutes les découvertes fournies par ces sondes durant les 50 dernières années permettent de bien définir Mars telle qu’elle est aujourd’hui, mais donnent également des informations sur son histoire passée.

#### 3.1 Sa surface

Tel qu’il est possible de l’observer aujourd’hui, Mars affiche une dissymétrie de relief entre ses deux hémisphères Nord et Sud (figure 8). Au Sud, de hauts plateaux très cratérisés dominent la planète. Ce sont les Highlands. Les Highlands occupent une majeure partie de l’hémisphère Sud et présentent une morphologie proche de la surface lunaire. De nombreux cratères d’impact sont présents avec des diamètres allant de quelques mètres à plusieurs centaines de kilomètres. Citons par exemple les cratères Gusev (160 km de diamètre), où le rover Spirit s’est posé, ou Hellas Planitia qui est le plus vaste cratère de la planète avec ces 2100 km de diamètre et est également le point le plus bas de la croûte martienne.



**Figure 8 : En haut : Carte altimétrique de Mars mesuré par l'instrument MOLA (Mars Orbiter Laser Altimeter) de Mars Global Surveyor. En bas : Altitude au niveau des pôles : Sud à gauche et Nord à droite.**

(source : [www.nasaimages.org](http://www.nasaimages.org))

La formation de ces hauts-plateaux aurait été facilitée par l'absence de tectonique des plaques. En effet, le volcanisme martien localisé dans les provinces de Tharsis et d'Elysium serait de type point chaud, permettant ainsi l'empilement des coulées magmatiques successives et l'augmentation de l'épaisseur de la croûte d'environ 60 km (McSween et al., 2003 ; Neumann et al., 2004) ainsi que la formation d'un volcan haut de plus de 27 km (Olympus Mons). Les deux grandes provinces volcaniques de Mars (Elysium et Tharsis) sont beaucoup moins cratérisées que le reste des hauts plateaux, montrant une origine beaucoup plus récente. Des datations relatives ont été effectuées sur la caldeira d'Olympus Mons (figure

9). Les dernières coulées dateraient de quelques millions d'années seulement, laissant sous-entendre que Mars n'est pas encore forcément devenu un corps inactif.

La composition des roches en surface est proche de basaltes connus sur Terre de type alcalin (avec beaucoup d'olivine), avec une grande proportion de silice, de fer et d'aluminium (Beavon et al., 2009 ; Gasnault et al., 2010) qui ont été altérés. Ce sont sur ces coulées de laves altérées que Mars Express a détecté la présence des phyllosilicates et des sulfates (Poulet et al., 2005 ; Bibring et al., 2006).

Au Nord, de vastes plaines recouvertes de laves basaltiques ne présentant que très peu de traces d'altération superficielle, sont observées. Ce sont les Lowlands. Contrairement aux Highlands, ces terrains présentent une surface assez lisse. Très peu de cratères sont visibles. L'absence de ces cratères s'explique par un âge postérieur à la formation des terrains très cratérisés du Sud qui ont subi le bombardement tardif, il y a 3,8 milliards d'années environ, comme sur la Lune. Leur formation est attribuée à un épisode volcanique tardif, intense et fluide, étendu sur une grande période de temps et ayant recouvert des terrains plus anciens. L'épaisseur de cette couche est évaluée à la moitié de l'épaisseur des Highlands, soit 30 km (McSween et al., 2003 ; Neumann et al., 2004). La chimie des roches en surface des Lowlands montre une composition proche de celle d'un basalte à olivine terrestre non altéré (McSween et al., 2009).

A chacun des pôles de la planète, une calotte glaciaire est observée. Mars Express a confirmé que de la glace d'eau est présente, en grande majorité dans les deux calottes (Bibring et al., 2004, 2005 ; Langevin et al., 2005). La calotte Nord est beaucoup plus étendue que celle du Sud (1000 km de diamètre contre 300 km). De plus, une fine couche de glace de dioxyde de carbone est visible au niveau de la calotte sud, inexistante au Nord. Ensuite, la pureté de la glace d'eau est également différente entre les deux pôles. Au Nord, l'eau est quasiment pure, alors qu'au Sud, de la poussière est prisonnière des blocs de glace. Enfin, si la calotte Nord est centrée sur le Nord martien, la calotte Sud est légèrement décalée par rapport au pôle Sud.



**Figure 9 : Caldeira d'Olympus Mons. Plusieurs coulées sont visibles dont les dernières remontent à quelques millions d'années.**

Source : [www.esa.int](http://www.esa.int)

### 3.2 Son atmosphère

Actuellement, Mars est une planète aride où la pression atteint une moyenne de 7 mbar et la température est en moyenne de  $-60^{\circ}\text{C}$  avec de fortes amplitudes selon le lieu, la saison et si la mesure est faite de jour ou de nuit. La composition moyenne de l'atmosphère est de 95,32% de  $\text{CO}_2$ , 2,7% de  $\text{N}_2$ , 1,6% d'Ar, 0,07% de CO et 0,13 % d' $\text{O}_2$  (Encrenaz et al., 2004a). Sa faible épaisseur n'empêche pas les rayons très énergétiques du soleil d'atteindre la surface permettant de former des composés très oxydants comme  $\text{H}_2\text{O}_2$  par exemple (Encrenaz et al., 2004b). Aucune trace de vie telle que nous la connaissons sur Terre n'est visible sur Mars. L'eau sous forme liquide est absente de la surface de la planète. En revanche, comme aucune étude du sous sol de Mars n'a pu être réalisée, la présence de réservoirs souterrains d'eau liquide reste possible.

### 3.3 Echelles des temps géologiques de Mars

Deux échelles de temps sont aujourd'hui proposées pour dater les épisodes successifs de l'histoire martienne. Celles-ci sont basées sur les observations faites par les sondes et landers envoyés sur place. Comme aucune datation isotopique d'échantillons prélevés n'a été réalisée, ces échelles ne donnent pas d'âges absolus mais seulement des âges relatifs. Toutes

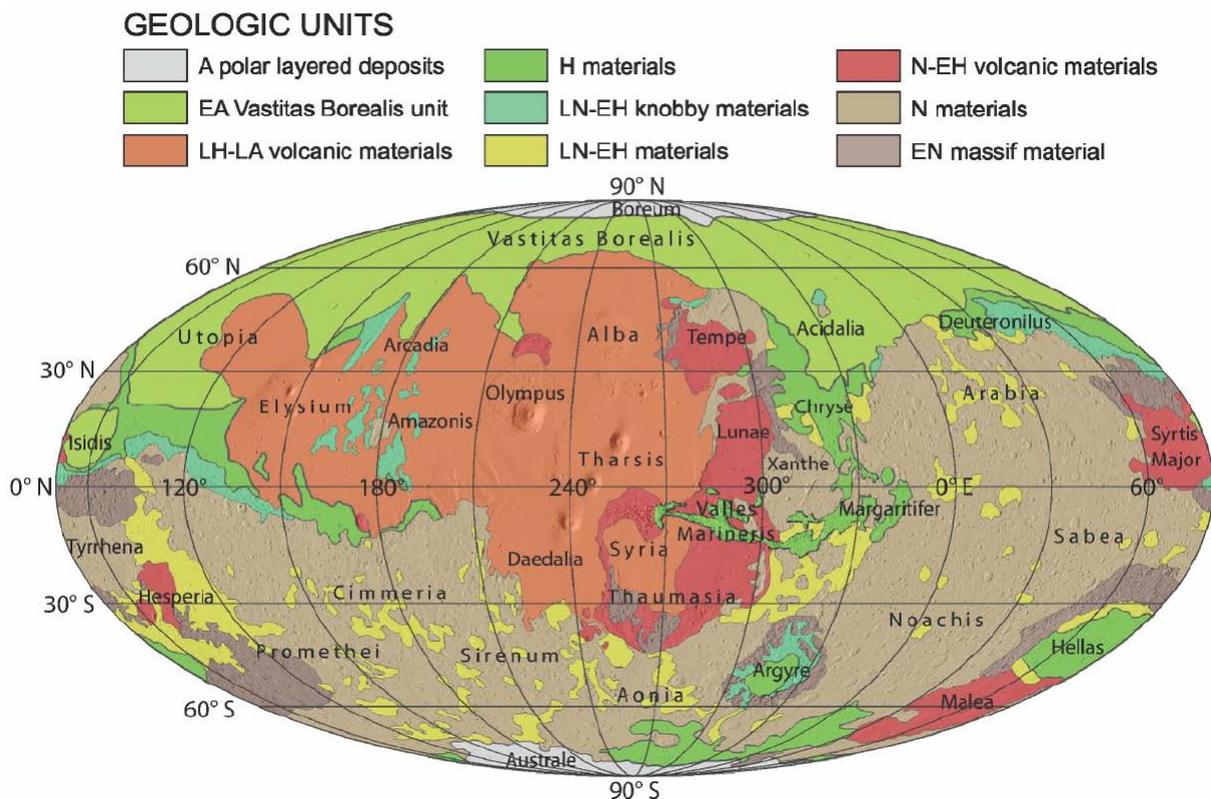
les limites de périodes géologiques s'étendent en effet sur plusieurs centaines de millions d'années. Les seules datations réalisées sur des matériaux supposés martiens ont été effectuées sur des météorites : les SNC (Sherghottites, Nakhrites, Chassignites). Néanmoins, même sur Terre, la datation reste difficile et imprécise : McSween et al. (2003), proposaient des âges compris entre 175 Ma et 1,3 Ga pour l'ensemble des SNC, mais l'âge de certaines Sherghottites a été récemment réévalué à 4 Ga (Bouvier et al, 2005).

La première échelle géologique martienne, proposée après les premières observations de Mars par les sondes Viking, utilise les cratères d'impact comme référence de temps en fonction de leur nombre et de leur taille. Les terrains les plus cratérisés sont les terrains les plus anciens. On repère ainsi trois périodes distinctes dont les noms proviennent de provinces de référence : Le Noachien (de Noachis Terra (figure 10)), datant de la formation de la croûte il y a environ 4,5 Ga jusqu'à environ 4 à 3,8 Ga, est facilement reconnaissable par la multitude de cratères de fortes tailles du fait du bombardement tardif (vers 3,8 Ga). Ensuite vient l'Hespérien (de Hesperia Planum (figure 10)), qui s'étend jusqu'à environ 3,2 Ga (Hartmann, 2005) (cette limite peut être étendue jusqu'à 2 Ga (Hartmann et Neukum, 2001)). Cette période est caractérisée par un important volcanisme de surface recouvrant une grande partie de la planète et qui est peu cratérisée. La dernière période est l'Amazonien (de Amazonis Planitia (figure 10)) allant de 3,2 Ga (ou 2 Ga) jusqu'à aujourd'hui. On date de cette période les terrains recouvrant les précédents. Il s'agit principalement des nouvelles coulées de laves issues d'Olympus Mons et d'Elysium, des couches proches des calottes polaires et des grandes plaines du Nord (figure 10). Chacune de ces trois ères est subdivisée en étage inférieur, moyen (sauf l'Hespérien) et supérieur (Tanaka, 1986).

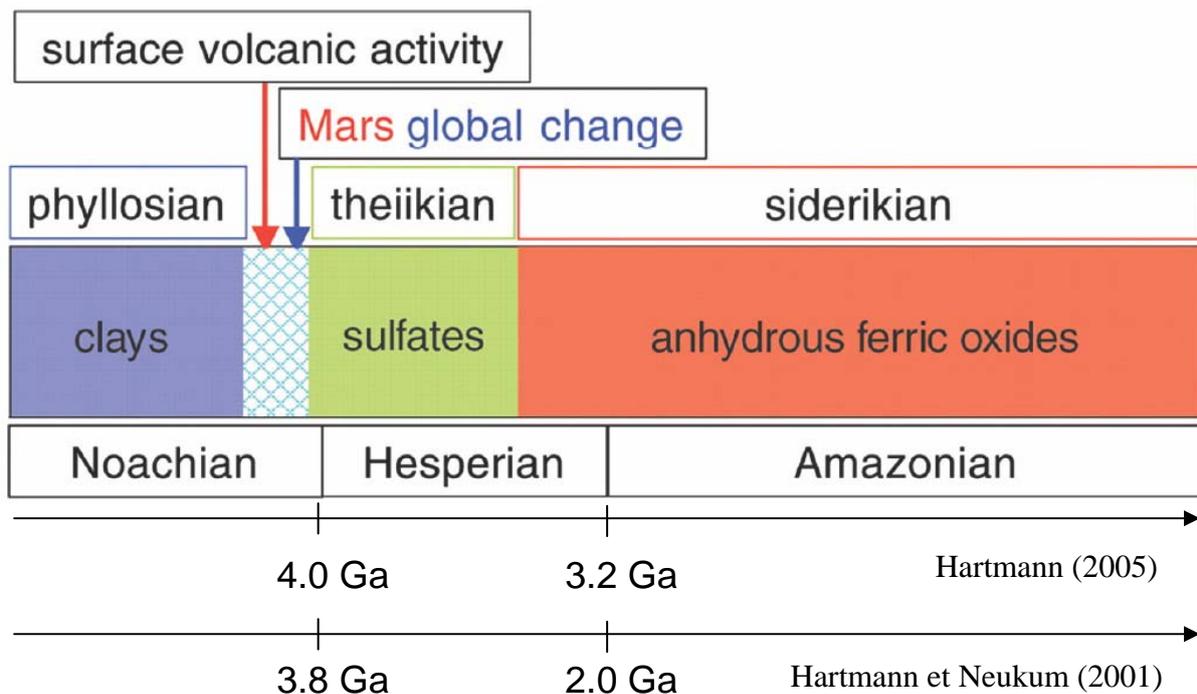
La seconde échelle (figure 11), proposée plus récemment par Bibring et al. (2006), est également composée de trois périodes. A la place des cratères d'impact, cette échelle utilise les critères minéralogiques comme indicateurs de changement de périodes géologiques. La première ère est le Phyllosien. Ce nom provient de la découverte de phyllosilicates en surface des terrains les plus élevés et les plus anciens en accord avec la première échelle géologique. Ensuite, une période assez floue intervient, pendant laquelle les conditions de surface de Mars ont été bouleversées (Mars Global Change sur la figure 11). Cet événement est sans doute lié à un intense épisode volcanique (Bibring et al., 2006 ; Halevy et al, 2007 ; Carr et Head III, 2010) et/ou à une collision catastrophique avec un corps de grande taille d'importance similaire à la collision que la Terre aurait connue lors de la formation de la Lune (Wilhelms et Squyres, 1984 ; Andrews-Hanna et al., 2008 ; Marinova et al., 2008 ; Nimmo et al., 2008).

Cette vision catastrophique vient du fait que les minéraux observés en surface dans les terrains postérieurs à ce cataclysme sont radicalement différents de ceux observés dans les terrains d'âge phyllosien. En effet, aucun phyllosilicate n'a été identifié. En revanche, des sulfates (theiikos en grec) sont observés : cette période a donc été nommée Théiikien. La dernière période se nomme le Siderikien, en relation avec la formation d'oxydes ferriques (siderikos en grec). Cette dernière ère martienne semble découler de l'évolution de l'atmosphère martienne qui aurait perdu la majeure partie de ses composants jusqu'à atteindre la composition que nous lui connaissons aujourd'hui. En mettant cette échelle en relation avec la précédente, le Phyllosien s'étendrait de 4,5Ga à 4 Ga, le Théiikien de 3,8 Ga à 3 Ga environ et le Siderikien de 3 Ga à aujourd'hui.

Ces deux échelles des temps géologiques martiens sont complémentaires dans le sens où elles ne s'appliquent pas aux mêmes critères de sélection, mais leurs limites de périodes définissent sans doute des événements majeurs similaires.



**Figure 10 : Carte des âges des unités géologiques martiennes. Légende : N : Noachien ; H, Hesperien ; A, Amazonien; E, Early (inférieur) ; L, Late (Supérieur)  
D'après Nimmo et Tanaka, 2005**



**Figure 11 : Echelle des temps géologiques basée sur la minéralogie (au dessus) d'après Bibring et al, (2006), comparée à celle basée sur les cratères d'impact (en dessous).**

#### 4 - Histoire de Mars

##### 4.1 Formation de la planète

Comme toutes les planètes de notre système solaire, Mars s'est formée par accréation de blocs de plus ou moins grandes tailles, il y a 4,55 milliards d'années environ. L'agglomération de ces blocs a provoqué un fort réchauffement au cœur de la structure, ce qui a induit du volcanisme avec éjections de matière, gaz et poussières. Comme sur Terre, une différenciation entre le noyau de la planète et son manteau a dû rapidement se réaliser, environ 30 millions d'années après sa formation (Lee et Halliday, 1997 ; Brandon et al., 2000 ; Nyquist et al., 2001 ; Borg et al., 2003). Au fur et à mesure du temps, les impacts ont diminué en nombre et en taille (Hartmann et Neukum, 2001). La surface de la planète a donc pu se refroidir et former une croûte primitive avec des calottes glacées aux pôles.

Aujourd'hui les interrogations qui persistent sur cette époque portent en premier lieu sur l'abondance et la nature des gaz libérés lors des impacts et du volcanisme primitif qui ont formé

la première atmosphère de Mars. En effet, sur Terre, comme sur Vénus, une atmosphère primitive riche en CO<sub>2</sub> est évidente (Kasting et al., 1984). Toutes ces planètes s'étant formées dans le même laps de temps à partir de matériaux similaires, l'atmosphère primitive de Mars devait contenir une large proportion de CO<sub>2</sub>.

D'autre part, il est aujourd'hui impossible de déterminer la composition de la croûte martienne d'origine, car celle-ci a été altérée pour donner les minéraux secondaires observés (Poulet et al., 2005 ; Bibring et al., 2006 ; Chevrier et al., 2007). Sur Terre par exemple, la tectonique des plaques a fait disparaître cette croûte et l'a recyclé. L'hypothèse d'une tectonique des plaques sur Mars a aussi été formulée, après la découverte par Mars Global Surveyor, d'inversions de polarité dans le magnétisme résiduel des roches de surface les plus anciennes (figure 3). Des contextes de zones de convergence (Connerney et al., 1999) et de divergence (Fairén et al., 2002) de plaques ont été envisagés, mais ces hypothèses ne présentent aucune validité géologique et géodynamique (Nimmo et Tanaka, 2005). Si jamais tectonique des plaques il y eut lors de la prime jeunesse de Mars, celle-ci s'est arrêtée très rapidement. Il a été suggéré que sa cessation soit liée à l'extension de la surface occupée par les Highlands, qui possèdent une croûte épaisse, au-delà d'un seuil critique où la tectonique des plaques se bloquerait (Lenardic et al., 2004). Toutefois, la cause la plus reconnue pour expliquer l'importance de l'épaisseur de cette croûte sous les Highlands est l'absence de tectonique des plaques... (Werner et al., 2006). Au vu des arguments avancés, il semblerait que la tectonique des plaques n'ait pas joué un rôle significatif dans la morphologie de la croûte observable aujourd'hui. Les terrains les plus vieux de Mars peuvent donc être la signature résiduelle de la première croûte.

#### 4.2 Le Phyllosien / Noachien

Les terrains d'âge phyllosien, qu'ils soient les premiers formés sur la planète ou non, sont les plus anciens aujourd'hui observables à la surface de Mars. Ils montrent de nombreux indices d'une activité passée liée au volcanisme et à l'eau, qui a aujourd'hui fortement diminué, voire cesser. Tout d'abord, la découverte d'un champ magnétique résiduel dans ces seuls terrains montre que ce champ magnétique a disparu à la fin de cette période (Connerney et al., 1999). Ce champ magnétique devait protéger l'atmosphère des vents solaires et ainsi diminuer l'échappement des particules de l'atmosphère vers l'espace. De plus, la découverte de phyllosilicates dans ces terrains suggère une ère où l'eau liquide était stable (Poulet et al., 2005 ; Bibring et al., 2006 ; Chevrier et al., 2007). La présence d'eau sous forme liquide

signifie que les conditions atmosphériques étaient suffisantes pour dépasser la température du point triple de l'eau. L'absence de tels minéraux dans les terrains plus récents, signifie que les conditions de surface de Mars ne permettaient plus la stabilité de l'eau en surface. Une dernière caractéristique distingue les terrains d'âge phyllosien des autres sols de la planète : leur cratérisation. En effet, comme sur la Lune, ces terrains sont les plus cratérisés et étaient donc présents lors du bombardement tardif il y a environ 3,8 milliards d'années, à peu près au moment où le Phyllosien / Noachien prend fin (Hartmann, 2005, Bibring et al., 2006, Carr and Head, 2010).

Certaines caractéristiques de cette période sont encore mal définies. Tout d'abord la composition et l'abondance des éléments constituant l'atmosphère sont vivement débattues (Kasting et al., 1984 ; Kahn, 1985 ; Bibring et al., 2006 ; Fairen, 2010). Néanmoins, en considérant que l'atmosphère primitive était riche en CO<sub>2</sub>, celle du Noachien ne devait pas être si différente. De plus, le CO<sub>2</sub> est un excellent gaz à effet de serre, phénomène nécessaire à l'obtention de conditions favorables à la présence d'eau liquide à la surface de Mars. Enfin, l'activité volcanique de la planète a dû libérer des gaz de compositions similaires à ceux rejetés durant la formation de la planète, en même temps que des laves enregistrant un champ magnétique existant autour de la planète. Cependant, la présence de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère de la planète en contact avec une solution aqueuse issue de l'altération chimique des laves solidifiées conduirait à la formation de roches carbonatées comme celles observées sur Terre à notre époque. Si des carbonates ont bien été identifiés dans les SNC (Gooding et al., 1988) ainsi que dans la poussière martienne (Bandfield et al., 2003), leur abondance reste minime (Christensen et al. 2001). Plus récemment, des systèmes carbonatés ont été découverts au pôle Nord de la planète par la mission Phoenix (Boynton et al., 2009) et dans des endroits profonds (Ehlmann et al. 2008, Palomba et al., 2009). Toutefois, seuls les minéraux carbonatés identifiés à Nili Fossae (Ehlmann et al., 2008), accompagnés de phyllosilicates et d'olivine, correspondent à des carbonates qui auraient pu précipiter durant le Noachien. Ehlmann et al. (2008) concluent en affirmant que les conditions qui ont suivi la fin du Noachien ont épargné la région de Nili Fossae, préservant ainsi les carbonates. Une autre hypothèse peut être envisagée selon laquelle des matériaux d'origine volcanique ont recouvert les terrains formant aujourd'hui Nili Fossae, les préservant des conditions du Théiikien ayant pu déstabiliser les carbonates, avant qu'un phénomène tel qu'un impact ou de l'activité interne vienne déchirer cette couverture pendant l'Amazonien et porte les carbonates à l'affleurement jusqu'à aujourd'hui.

La dernière caractéristique inconnue du Noachien concerne les raisons de la fin de cette époque. En effet, les terrains d'âge plus jeunes que le Noachien ne présentent aucune des caractéristiques développées précédemment, ce qui signifie qu'au moins un événement majeur a complètement réorienté l'activité martienne. Le problème vient du fait que plusieurs événements interviennent à la même époque à l'échelle de la planète. En premier lieu, le champ magnétique de la planète s'annule (Solomon et al., 2005 ; Carr et Head, 2010), ce qui laisse l'atmosphère à la merci des vents solaires. Le bombardement tardif n'intervient qu'après la fin de l'activité du champ magnétique, car la plupart des bassins d'impacts ne présente pas de champ magnétique résiduel. Ensuite il est possible que le bombardement tardif ait provoqué des pertes de matière par dégazage dans l'espace. Un puissant volcanisme aurait ensuite recouvert une partie des terrains d'âge Noachien et aurait changé la composition de l'atmosphère pour lui donner celle qu'elle aura durant les millions d'années à venir (Phillips et al., 2001 ; Carr et Head, 2010). Cette hypothèse n'est pas entièrement satisfaisante. Par exemple, l'interrogation la plus connue est relative à la présence des phyllosilicates exclusivement sur les terrains les plus élevés topographiquement. En effet, par gravité, l'eau a tendance à s'écouler vers les points les plus bas et aurait donc dû entraîner les phyllosilicates et produire des accumulations d'argiles dans les points topographiques les plus bas. Mais les terrains martiens de basse altitude ne montrent aucune évidence de la présence de phyllosilicates. Outre la question du relief entre les terrains du Phyllosien, plus hauts, et ceux des périodes postérieures, plus bas, la question du changement de minéralogie entre ces périodes induit par un changement d'atmosphère reste également inexplicée. Plusieurs études ont tenté d'expliquer ce phénomène par un volcanisme, notamment à  $\text{SO}_2$ , intense dans la durée et dans l'ampleur, qui aurait remodelé à la fois la surface et l'atmosphère (Bibring et al., 2006). Cependant, aucun mécanisme connu ne semble expliquer comment les gaz éjectés lors du volcanisme, processus présent durant le Noachien depuis la formation de la planète, ont pu changer de composition pour permettre la précipitation importante de sulfates aux dépens des phyllosilicates. De plus, compte tenu de la composition de l'atmosphère actuelle de Mars, principalement composée de  $\text{CO}_2$ , se pose la question d'un second changement.

Afin de répondre à ces interrogations, certains auteurs (Wilhelms et Squyres, 1984 ; Andrews-Hanna et al., 2008 ; Marinova et al., 2008 ; Nimmo et al., 2008) évoquent la possibilité qu'un ou plusieurs impacts géants aient percuté Mars au niveau de la calotte polaire Nord, emportant une partie de la croûte et des gaz de l'atmosphère. Cet impact ou ces impacts, d'une puissance énorme, seraient le facteur déclencheur de l'arrêt du champ magnétique

martien (Nimmo et al., 2008), ce qui expliquerait également pourquoi des résidus de champ magnétique sont encore observables dans les grandes plaines du Nord. Ensuite, peu après, le bombardement tardif a redessiné la surface martienne avec des impacts comme Hellas ou Utopia. Avec le refroidissement de la croûte, une nouvelle calotte polaire est apparue composée de glace d'eau pure alimentée par l'atmosphère.

#### 4.3 Le Théïkien / Hespérien

La fin de ces grands cataclysmes marque le début du Théïkien. Cette période est principalement caractérisée par la découverte des sulfates (Poulet et al., 2005 ; Bibring et al., 2006). Cette minéralogie, totalement différente de la précédente, indique que les grands cataclysmes ont radicalement changé les conditions de surface de la planète. Tout d'abord, la présence de sulfates est un indice d'un milieu aqueux et éventuellement acide comme le suggère la présence de jarosite (Klingelhöfer et al., 2004 ; Papike et al., 2006). L'absence d'argile dans les terrains d'âge theïkien suggère en revanche que l'eau liquide ne restait pas stable suffisamment longtemps pour permettre à l'altération des roches volcaniques de se poursuivre jusqu'à ce terme, ce qui aurait augmenté le pH, et donc favorisé la précipitation de ces argiles et la destruction de sulfates tels que la jarosite (Papike et al., 2006). Probablement, les conditions atmosphériques ne permettaient plus de dépasser la température du point triple de l'eau que lors de brèves périodes où les sulfates se sont formés. La présence d'argiles et possiblement de carbonates magnésiens dans des terrains ouverts à la surface de Mars montre que les conditions acides favorisant la précipitation de sulfates n'ont pas atteint toute la planète (Ehlmann et al., 2008). On remarque aussi facilement que les sulfates sont situés à proximité des zones volcaniques alors que les argiles et carbonates retrouvés sont assez loin de ces formations géologiques. Ce fait suggère que le volcanisme était responsable de ce changement climatique avec des éruptions de fortes intensités relâchant de grandes proportions de soufre dans l'atmosphère (Bibring et al., 2006 ; Bullock et Moore, 2006 ; Halevy et al., 2007). Deux éléments ne valident pas cette hypothèse. Le premier concerne le volcanisme en lui-même. Comme cela a déjà été suggéré précédemment, il est peu probable que l'atmosphère ait été à  $\text{CO}_2$  durant le Phyllosien, puis à  $\text{SO}_2$  durant le Théïkien et de nouveau avec du  $\text{CO}_2$  au Siderikien. Le second problème concerne le gaz  $\text{SO}_2$  et son implication dans un effet de serre. Dans le cas d'un volcanisme intensif sur Terre avec dégazage de  $\text{SO}_2$ , une chute conséquente des températures est observée, et non une augmentation de celle-ci due à une augmentation de l'effet de serre (Harris, 2008 ; Cole-Dai et al., 2009). En effet, ces auteurs montrent qu'en

présence d'eau dans une atmosphère oxydante, le  $\text{SO}_2$  va se combiner avec l'eau pour former des gouttelettes d'acide sulfurique et des aérosols qui augmentent l'albédo de la planète et donc diminuent le rayonnement solaire qui atteint la surface. Et Mars possède actuellement des composés oxydants tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_2$  qui ont probablement été présent durant la prime jeunesse de Mars. Chevrier et al. (2006b) ont proposé une solution à ce problème, en expérimentant les paragenèses issues de l'altération de minéraux soufrés dans des conditions oxydantes. Les résultats montrent la présence de sulfates dont la jarosite.

#### 4.4 Le Siderikian / Amazonien

Le déclin de l'activité volcanique a conduit Mars vers une possible période glaciaire, pendant laquelle les glaces des deux pôles ont pu descendre vers l'équateur jusqu'à environ  $30^\circ$  de latitude Nord et Sud (Schon et al., 2009). Des indices topographiques rappelant les moraines terrestres lors de leur avancée peuvent également être observés sur les parois d'Olympus Mons (figure 12). De plus, la présence d'eau dans le pergélisol martien peut être expliquée comme étant la résultante de cette période glaciaire. Ces mêmes indices morphologiques à la surface de Mars, peuvent s'expliquer par un changement d'obliquité de la planète. Lors de fortes obliquités, les glaces peuvent descendre jusqu'à des moyennes latitudes (Head et Marchant, 2003 ; Shean et al., 2005 ; Head et al., 2006 ; Milkovitch et al., 2006). De plus, les changements d'obliquité pourraient être la conséquence des impacts issus du bombardement tardif. Le refroidissement de la planète a continué pendant que les gaz de l'atmosphère, non renouvelés par un volcanisme diminuant, s'échappaient vers l'espace, entraînés par le vent solaire.

Le début du Sidérien ou Amazonien, est difficile à placer en termes de dates. En effet, Hartmann et Neukum (2001) situent la fin du Thérien il y a 2 milliards d'années alors que Hartmann (2005) semble situer cette limite vers 3,2 milliards d'années. Le Siderien est une période « morte » où seuls quelques impacts sont encore observés, ainsi qu'un volcanisme réduit. Le  $\text{SO}_2$  a disparu petit à petit lors de la formation des sulfates puis par échappement dans l'espace (Bullock et Moore, 2006), alors que le  $\text{CO}_2$  était encore produit par un volcanisme résiduel. L'absence de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère a permis au rayonnement solaire d'atteindre la surface martienne. L'observation d'oxyde de fer tel que l'hématite montre que les conditions atmosphériques devaient être oxydantes proches de celles que l'on observe aujourd'hui avec la création de composés tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Encrenaz et al., 2004b).



**Figure 12 : Flanc d'Olympus Mons, montrant des traces similaires aux traces laissées par les moraines terrestres.**

Source : [www.space4case.com](http://www.space4case.com)

## 5 - Minéralogie observée à la surface de Mars

D'après les observations effectuées par MGS et par Mars Odyssey, les roches primaires de Mars sont de nature basaltique, voire andésitique (Wyatt et McSween, 2002 ; Wyatt et al., 2003 ; Hamilton et al., 2003). La tectonique des plaques n'ayant joué qu'un rôle mineur, si elle a existé, les coulées basaltiques se sont accumulées les unes sur les autres et ont parfois été mélangées avec du matériel météoritique (Newsom et Hagerty, 1997). Néanmoins à la surface de la planète rouge, d'autres types de minéraux ont été découverts.

### 5.1 Les phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des phases typiquement observées lors de l'altération de basaltes par l'eau. Les analyses chimiques effectuées par la sonde Viking ont montré que des phyllosilicates pouvaient être présents à la surface de Mars (Toulmin et al., 1977). En comparant avec des données terrestres, des smectites telles que la nontronite ou la montmorillonite ont été évoquées (Gooding, 1978 ; Singer, 1981, 1982 ; Banin et al., 1993 ; Bishop et al., 1995). Compte tenu d'une teneur en fer d'environ 20% dans le régolithe martien (Rieder et al., 1997 ; Bell III et al., 2000 ; Foley et al., 2003), de la minesotaite ( $(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) peut être attendue. Gooding (1978) a montré que ce minéral pouvait

précipiter en conditions martiennes par l'altération de fayalite. La présence d'argiles a été confirmée après des analyses dans le visible et le proche infrarouge effectuées par l'instrument OMEGA embarqué à bord de Mars Express (Poulet et al., 2005). Ces argiles ont été observées sur les hauteurs de la planète et non dans les vallées (figure 13). Elles recouvrent de grandes surfaces mais restent localisées à l'échelle de la planète. Parmi les phyllosilicates observés sur la planète rouge, sont citées des montmorillonites principalement sodi-calciques, de la saponite et de la nontronite (Poulet et al., 2005 ; Chevrier et Mathé, 2007).

Les phyllosilicates sont uniquement présents dans les terrains les plus âgés de la planète (datés du Noachien). Ils ont donné leur nom à la période du Phyllosien, période de formation de ces argiles. Leur localisation est indépendante de celle des sulfates et des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium. Ainsi leurs conditions de formation semblent être différentes (Bibring et al., 2006 ; Chevrier et al., 2007). L'observation de petites concentrations de Fe-smectites à Nili Fossae, en contact avec de l'olivine (premier minéral altérable par l'eau), montre que ces argiles se sont formées durant une brève période de temps pendant laquelle l'eau était liquide, ou dans un climat aride, voir un climat avec des températures proches du point de fusion de la solution d'altération (Mangold et al., 2007).

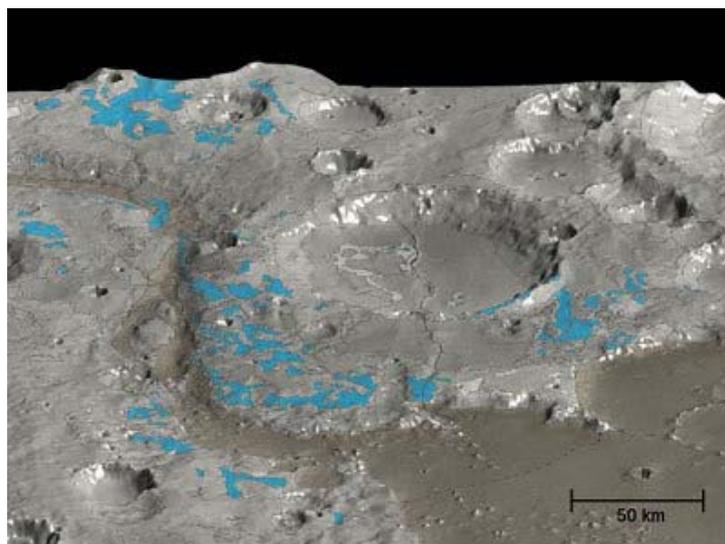
## 5.2 Les sulfates

Le soufre, contrairement à sa faible abondance à la surface terrestre, est un élément qui atteint des concentrations supérieures à 8 % poids de  $\text{SO}_3$  dans certains endroits de la planète (Rieder et al., 1997, 2004 ; Bell III et al., 2000 ; Economou, 2001 ; Foley et al. 2003 ; Gellert et al., 2004, 2006 ; Wang et al., 2006). Les sulfates ont également été découverts par l'instrument OMEGA de Mars Express. Ils se situent principalement dans Valles Marineris et Terra Meridiani (figure 14), où de la kieserite et de la jarosite (Squyres et al., 2004a et b) ont été identifiés, ainsi que sur une large bande au pôle Nord de la planète (figure 15), où du gypse a été observé (Langevin et al., 2005). Leur formation peut se faire avec un temps de contact plus court entre la roche et l'eau, comparé au temps nécessaire à la formation d'argiles (Bibring et Langevin, 2006). Ainsi des épanchements d'eau provenant de pluie ou du sous-sol martien ont pu permettre de créer des formations géologiques telles que celles observées à Valles Marineris (figure 16). La formation de sulfates en surface de la planète est une preuve de changement des conditions atmosphériques, en raison de la présence de soufre en grande quantité, ce qui n'était pas le cas lors de la formation d'argiles à l'ère précédente (Bibring et

al., 2006). Les processus liés à la formation de ces sulfates sont peu connus. Mangold et al. (2008) proposent que la kiesérite, observée à Candor Chasma, se soit formée au Thérien, durant le dépôt et la diagenèse des sédiments, ou par altération hydrothermale en profondeur. En revanche, le gypse, sur les grandes plaines du Nord, et les sulfates, observés à Noctis Labyrinthus, sont peut-être dus à des processus plus récents liés à une interaction entre de la glace d'eau et des cendres volcaniques (Langevin et al., 2005 ; Mangold et al., 2010).

### 5.3 Les oxy-hydroxydes de fer

Compte tenu de la couleur rouge ocre de Mars et de ses conditions de surface, la présence d'oxydes de fer a rapidement été proposée comme minéraux recouvrant la planète (Schwertmann, 1985, Tardy et Nahon, 1985). En effet, les seuls minéraux à être stables à la surface de Mars sont les oxydes de fer (Gooding, 1978). Parmi ces oxydes, l'hématite (Morris et al., 1993, 1997 ; Christensen et al., 2000) et la goéthite (Kirkland et Herr, 2000) ont été identifiées. Leur présence au contact d'argiles et de sulfates ainsi que sur une grande partie de la planète, suppose qu'ils se sont formés après ceux-ci. Toutefois, la forme des minéraux d'hématite, les « blueberries » (figure 5b), et la localisation de ces minéraux s'expliquent par la remobilisation du minéral par les vents martiens. L'érosion éolienne a dessiné la forme de billes et le vent les a propagées sur de grandes distances. Ceci implique donc une formation de ces minéraux plus précoce.



**Figure 13 : Détection des argiles (en bleu) à la surface de Mars (Marwth Vallis)**  
Image : HRSC, ESA

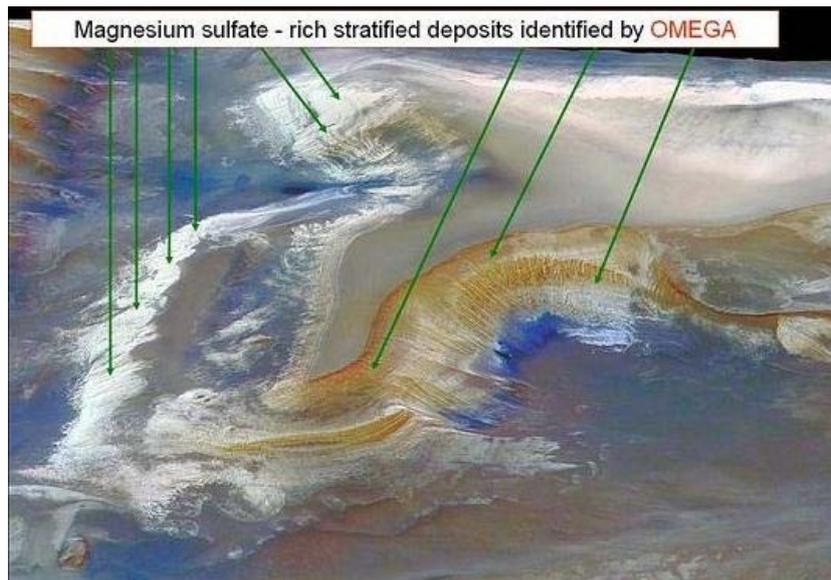


Figure 14 : Détection des sulfates à Valles Marineris par OMEGA, Mars Express.  
Image : HRSC, ESA

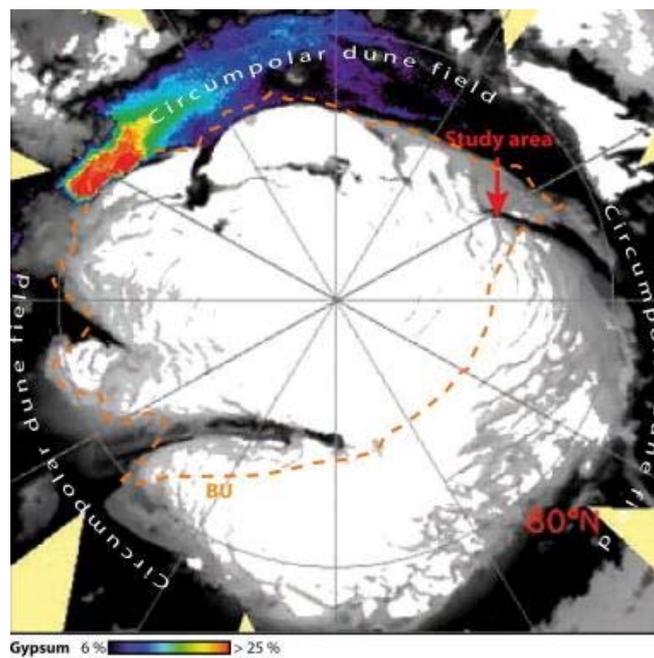
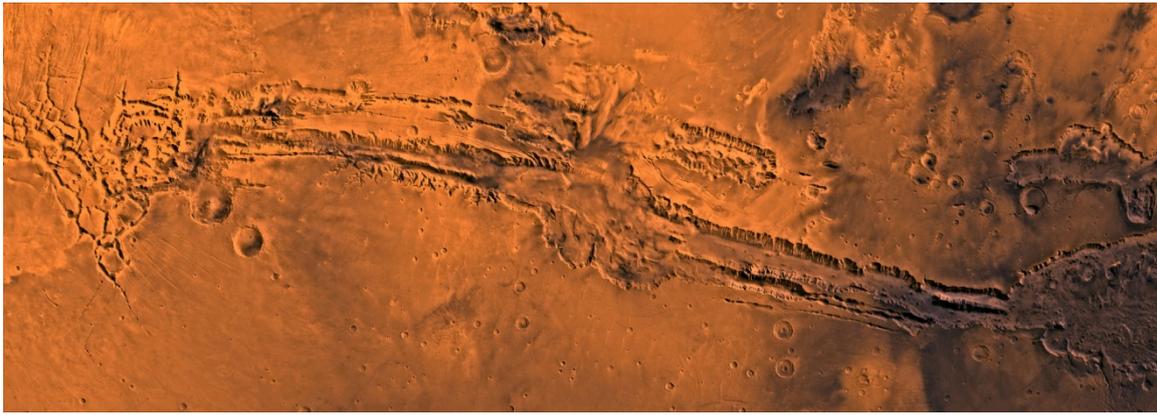


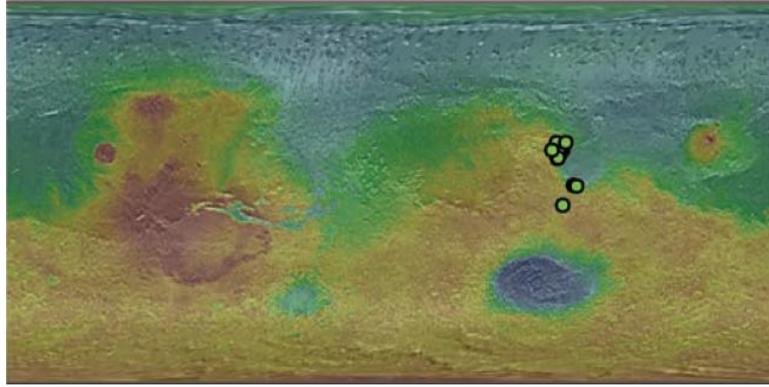
Figure 15 : Gypse observé au niveau de la calotte polaire Nord, à Olympia Planitia.  
(Langevin et al., 2005).



**Figure 16 : Valles Marineris. De nombreux sulfates ont été identifiés dans ces canyons dont la kiesérite.**  
Source : [www.nasa.gov](http://www.nasa.gov)

#### 5.4 Les carbonates

Compte tenu de la forte proportion de dioxyde de carbone dans l'atmosphère martienne présente aujourd'hui, en plus d'une hydrologie passée active, des carbonates auraient pu se former comme sur la Terre. Or, jusqu'à maintenant, très peu de carbonates ont été identifiés sur Mars ailleurs que dans les poussières martiennes (Bandfield et al., 2003), dans les régions polaires (Boynton et al., 2009) ou à proximité de cratères d'impact (Ehlmann et al., 2008 ; Palomba et al., 2009). Ces carbonates sont majoritairement des carbonates de magnésium : magnésite ou huntite (Palomba et al. 2009). Compte tenu de leur emplacement, en contact avec des phyllosilicates (Ehlmann et al., 2008), leur formation semble être associée à celle des argiles, donc à la période du Phyllosien. Des concentrations localisées de carbonates ont été observées dans la région de Nili Fossae (Ehlmann et al. (2008) (figure 17). Ils sont en partie recouverts de roches mafiques. Ceci laisse supposer que des coulées de laves ont peut-être enseveli d'autres carbonates ailleurs sur la planète.



**Figure 17 : Position des carbonates trouvés à l’affleurement en surface de Mars.**  
D’après Ehlmann et al. (2008).

## 6 - Etat de l’art sur les processus de formation des minéraux observés sur Mars

L’étude de la minéralogie de Mars a montré que les minéraux observés à la surface de Mars sont sans doute issus de l’altération de roches primaires de type volcanique. Grâce aux détecteurs des sondes orbitales et des rovers envoyés vers Mars, la composition moyenne du sol martien nous est en grande partie révélée (Rieder et al., 1997 ; McSween et al., 2009 ; Gasnault et al., 2010). La majeure partie de la planète est recouverte de roches volcaniques plus ou moins altérées dont l’abondance élémentaire est proche de celle d’une norite terrestre. Ces roches volcaniques sont principalement composées de minéraux tels que l’olivine ou les pyroxènes (Adam et Filice, 1967 ; King et Ridley, 1987 ; Soderblom, 1992), mais aussi certainement de verres de composition basaltique (Minitti et Hamilton, 2010). L’altération des roches volcaniques et des minéraux s’est effectuée selon toute vraisemblance en présence d’eau à la surface de Mars (Poulet et al., 2005). Parmi les minéraux issus de l’altération des roches primaires, les phyllosilicates, les sulfates et les oxy-hydroxydes de fer sont les plus abondants. Ces minéraux ne se forment généralement pas dans les mêmes conditions, mais des processus physico-chimiques similaires peuvent être impliqués. L’altération couplée à de l’évaporation à basse température a pu être le processus principal de la formation des minéraux observés actuellement à la surface de la planète. Cependant, l’hydrothermalisme est envisageable compte tenu de l’intense activité volcanique présente dès la fin du Phyllosien (Bibring et al., 2006). Enfin, une altération dans des conditions similaires à celles qui règnent sur Mars actuellement est également possible.

## 6.1 Hydrothermalisme

L'étude des météorites SNC a montré des assemblages minéralogiques (Bridges et al., 2001) et des signatures isotopiques (Greenwood et al., 2000) typiques de l'hydrothermalisme. Ce processus implique qu'un fluide altérant s'infiltré à l'intérieur de la roche altérée et que les réactions peuvent se dérouler à des températures supérieures à 100°C et sous des pressions supérieures à 1 bar. La cinétique de réaction y est beaucoup plus rapide qu'en surface, mais les mécanismes d'altération et les types de phases secondaires rencontrés sont souvent les mêmes (Crovisier et al., 2003). Argiles et oxydes de fer sont les principaux minéraux d'altération (Wade et al., 1999). Cependant, les processus hydrothermaux peuvent conduire à d'autres paragenèses que celles observées à la surface de Mars (Baker et al., 2000 ; Hurowitz et al., 2005) et n'expliquent pas l'abondance des oxydes de fer par rapport aux autres minéraux (Newsom et al., 1999). Les fluides hydrothermaux auraient pu dissoudre des phases riches en fer pour permettre l'apparition des billes d'hématite (Chan et al., 2004 ; Morris et al., 2005) et créer une porosité dans la roche (McLennan et al., 2005). Cependant, la jarosite, observée à Meridiani Planum est plus communément observée avec de la goethite et de la ferrihydrite qu'avec de l'hématite (Burns et Fisher, 1990 ; Arslan et Arslan, 2003 ; Catling, 2004 ; Chevrier et al., 2004). Or la goethite, également identifiée sur Mars, se forme préférentiellement par transformation de la ferrihydrite à basse température et à faible pH, alors que l'hématite est formée à haute température et fort pH (Schwertmann et al., 1999). Il semble donc que si l'hydrothermalisme a été un processus important dans la formation de certaines roches martiennes, ce n'est pas le seul processus qui soit entré en jeu.

## 6.2 Altération superficielle en conditions martiennes actuelles

Les processus d'altération dans les conditions actuelles peuvent également jouer un rôle très important. Deux mécanismes peuvent entrer en jeu : l'altération de la roche par une pellicule liquide (Burns et Fisher, 1990 ; Burns, 1993 ; Catling, 1999) ou l'altération de la roche par une phase gazeuse (Gooding, 1978). La première ressemble beaucoup à l'altération à basse température, mais se différencie vis-à-vis du rapport eau/roche qui est très faible. Avec un rapport eau/roche  $< 1$ , Berger et al. (2009) ont montré que des sulfates pouvaient précipiter dans les conditions actuelles de Mars en des temps très courts, de l'ordre d'une dizaine d'années. Sur Terre, ce phénomène est connu principalement aux niveaux des zones

arides chaudes (Tardy et Nahon, 1985 ; Tardy et al., 1988a et b, Nahon, 1991), mais aussi froides (Bender Koch, 1995 ; Dickinson et Rosen, 2003 ; Chevrier et al., 2006a). L'altération par une phase vapeur est un processus très lent comparé à l'altération par une solution aqueuse, mais correspond mieux aux conditions martiennes actuelles. En effet, en raison de l'obliquité de la planète (Levrard et al., 2004 ; Head et al., 2005), une partie de la calotte glaciaire se sublime et est distribuée alternativement entre les pôles Sud et Nord selon la saison. Ce processus a été évoqué comme étant responsable de la précipitation de gypse dans Olympia Planitia proche de la calotte Nord (Langevin et al., 2005). Lors de fortes obliquités, les glaces peuvent atteindre des moyennes latitudes comme on peut le supposer grâce aux observations de retraits de glaciers sur les pentes de certains volcans (figure 12) (Head et Marchant, 2003 ; Shean et al., 2005 ; Head et al., 2006 ; Milkovitch et al., 2006). L'altération entre une roche et une phase gazeuse peut également se faire entre les espèces oxydantes de l'atmosphère et le régolithe, même si ce processus se fait par l'intermédiaire d'une mince pellicule d'eau (Zent et Quinn, 1995 ; Zent et al., 2001). Des expériences d'altération effectuées sur la deshydratation des oxy-hydroxydes de fer avec un rayonnement UV, connu pour avoir une forte capacité oxydante (Draganic et Draganic, 1971), ont montré que ce processus était très lent. La durée de la transformation totale est évaluée à environ un milliard d'années (Morris, 1981 ; Morris et Lauer, 1981 ; Yen et al., 1999), période de temps correspondant à celle de la dernière période géologique martienne.

Un autre processus est présent actuellement à la surface de Mars : l'altération éolienne. Ce mécanisme essentiellement mécanique agit sur la distribution des minéraux et leur forme, mais pas sur leur chimie. Ce processus ne sera donc pas développé ici.

### 6.3 Altération et évaporation à basse température

L'altération aqueuse à basse température a pu être un phénomène possible à la surface de la planète rouge. Sur Terre, la formation de palagonite, issue de l'altération de basaltes, s'accompagne souvent de la formation de phyllosilicates et d'oxyde de fer (par exemple : Bell III et al., 1993 ; Bishop et Pieters, 1995 ; Bourasseau, 1996 ; Adamo et al., 1997). L'altération de basaltes et de verres basaltiques a montré la formation d'une couche appauvrie en certains éléments très mobiles sur laquelle, la précipitation de phyllosilicates est favorisée (Jégou et al., 2000 ; Techer et al., 2000 ; Valle et al., 2010). D'après ces études, les quatre paramètres jouant sur la formation des argiles sont : la température, le pH, la composition de la roche et

du fluide et le temps de contact avec le fluide. Les deux premiers paramètres sont principalement des facteurs cinétiques de la réaction, puisque des argiles peuvent précipiter dans toute la gamme de pH (figure 18) et à des températures allant de 0°C à 100°C (Crovisier et al., 1990, 2003, Daux et al., 1997, Le Gal et al., 1999). Sur Mars, les argiles présentes sont principalement des nontronites (riche en fer), saponite (riche en Mg) et montmorillonites (riche en Al) (Poulet et al., 2005), ce qui reflète la composition du régolithe martien riche en fer, aluminium et magnésium et également la composition du fluide qui a altéré ces roches. Seule la durée d'altération de la roche basaltique par le fluide est un facteur indispensable à la précipitation d'argiles.

L'altération martienne s'est déroulée en surface en contact avec l'atmosphère et non en profondeur (Bullock et al., 2004), ce qui induit nécessairement des conditions où l'eau est stable en surface. En plus des argiles produites par altération de basaltes, des études sur les météorites SNC ont montré des paragenèses minérales issues de l'évaporation : sulfates, carbonates et sels (Gooding et al., 1991 ; Treiman et al., 1993 ; Wentworth et Gooding, 1994 ; Bridges et al., 2001 ; Gillet et al., 2002). L'évaporation d'une eau d'altération semble être le processus de formation des terrains observés à Meridiani Planum (Squyres et al., 2004a et b ; Squyres et Knoll, 2005). La composition chimique (sulfates avec Br et Cl) (Rieder et al., 2004) associée à une lithologie stratifiée (figure 5a) semble indiquer une évaporation progressive. La présence de jarosite parmi les sulfates montre que les conditions lors de sa formation étaient très acides (pH = 2-3) (Papike et al., 2006). L'évaporation, pour Meridiani Planum, a été modélisée par Tosca et al. (2005) et a montré que la jarosite était parmi les premiers minéraux à précipiter. Toutefois, la précipitation de sulfates peut également s'effectuer directement par altération de minéraux riches en soufre tels que la pyrrhotite dans des conditions oxydantes (Chevrier et al., 2006b). Cette étude a même montré la précipitation d'oxyde de fer et l'absence de carbonate malgré une pression de 0,75 atm de CO<sub>2</sub>.

Les différentes observations et études liées à Mars ont permis de montrer que cette planète n'était pas une planète « morte ». Celle-ci a connu de longues périodes d'activité, à la fois interne et en surface, qui continue encore aujourd'hui à une moindre échelle.

D'un point de vue minéralogique, l'observation d'argiles dans les seuls terrains datés du Noachien et des sulfates à l'affleurement de ceux datés de l'Hespérien, a conduit à l'hypothèse de conditions de surface différente au moment de leur formation (Mars Global Change (Bibring et al., 2006)).

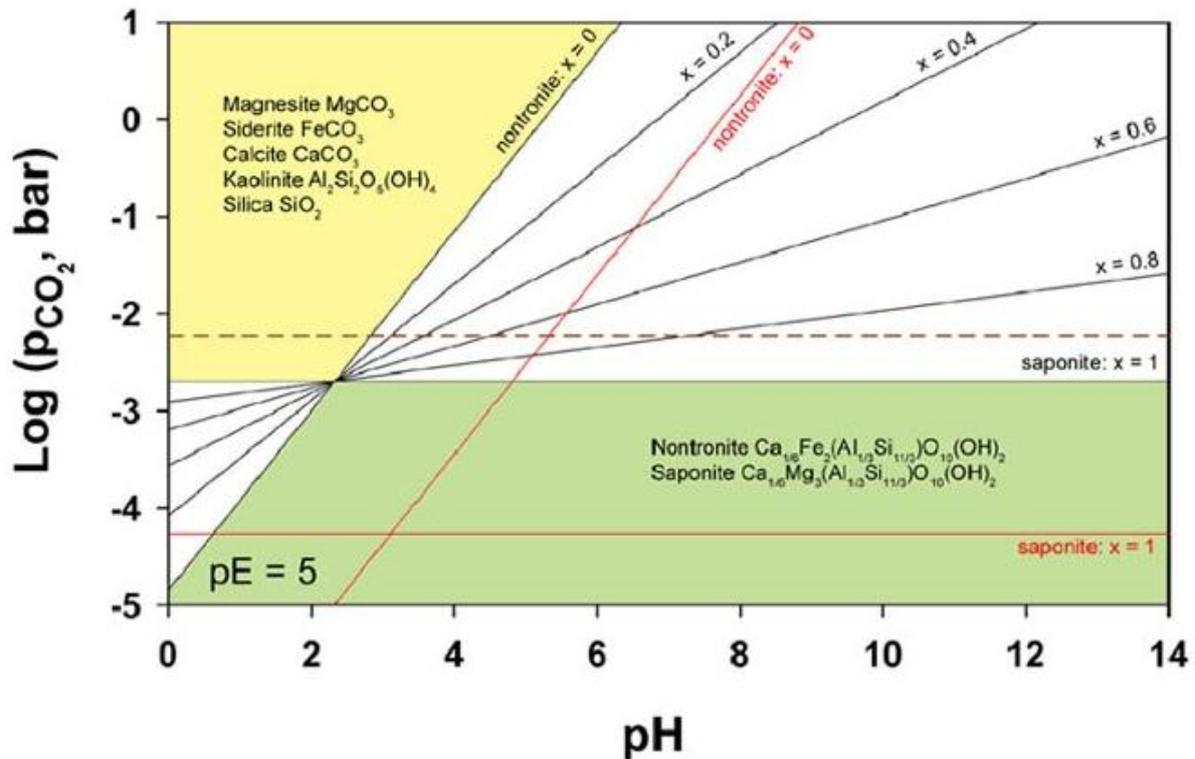


Figure 18 : Diagramme de stabilité des argiles et des carbonates en fonction du pH et de la pression partielle de  $\text{CO}_2$ . (Chevrier et Keck, 2010)

Ces changements peuvent néanmoins se traduire de différentes manières. Tout d'abord, les processus de formation de ces minéraux ont pu être différents (altération / évaporation par exemple). Ensuite, il est possible que des processus internes à la planète aient modifié à la fois la chimie de l'atmosphère (présence de  $\text{SO}_2$  par exemple (Bibring et al., 2006 ; Halevy et al., 2007)), mais aussi la chimie des laves qui se sont solidifiées en surface (Poulet et al., 2009 ; Mangold et al., 2010). Enfin, il est également possible qu'un événement extérieur tel qu'un bombardement de météorites ait provoqué des changements conséquents des conditions de surface (Nimmo et al., 2008 ; Marinova et al., 2008 ; Andrews-Hanna et al., 2008).

On sait aujourd'hui que le rayonnement solaire de fortes énergies interagit avec l'atmosphère (formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Encrenaz et al., 2004)) et atteint le sol. Il est donc envisageable que ces mêmes types de rayonnement aient pu contribuer par le passé à la formation d'espèces aqueuses, gazeuses ou minérales, autrement improbable.

## 7 - Altération d'un verre de composition basaltique

### 7.1 Point de vue expérimental

Les roches de Mars soumises à l'altération au cours du Noachien sont des roches volcaniques de composition basaltique composées essentiellement d'olivine et de pyroxènes (Adam et Filice, 1967 ; King et Ridley, 1987 ; Soderblom, 1992), et de verre (Minitti et Hamilton, 2010).

Dans le cas général d'une roche constituée d'un assemblage de minéraux et de verre, l'altération par une solution aqueuse s'effectue partout où celle-ci est en contact avec une phase de la roche et est en déséquilibre thermodynamique. La première phase à se dissoudre est la plus fragile : le verre. Ensuite, selon la perméabilité de la roche et les premières réactions de dissolution, ce phénomène gagne le cœur de la roche et les minéraux adjacents. Dans le cadre de cette thèse, on considère l'altération d'un verre de composition basaltique par l'action d'une solution aqueuse. Si le verre est homogène, la dissolution est considérée comme s'effectuant de manière identique sur toute la surface exposée à la solution.

L'altération chimique d'une phase s'effectue suivant deux types de réactions : i) des réactions de dissolution transférant les éléments chimiques du verre basaltique vers la solution et, ii) des réactions de précipitation de minéraux intervenant suivant le degré de saturation de la solution aqueuse vis-à-vis de ces minéraux.

#### 7.1.1 Processus de dissolution d'un verre

Du point de vue physico-chimique, un verre est un liquide surfondu figé (Scholze, 1980). Du point de vue thermodynamique, un verre est un matériau métastable. Il présente à l'échelle du réseau un ordre à courte distance par la constitution de tétraèdres d'oxydes d'éléments chimiques. Parmi ces éléments, certains sont formateurs de réseau comme le silicium par exemple. Ils sont considérés comme la charpente du réseau du verre. D'autres éléments, comme le sodium ou le calcium sont des modificateurs de réseau. Ils se placent entre les tétraèdres des éléments formateurs.

La dissolution d'une phase solide par une solution aqueuse est un phénomène chimique de transfert d'éléments de cette phase solide vers la solution aqueuse. Elle ne s'effectue que si la solution n'est pas saturée vis-à-vis de cette phase, auquel cas un équilibre

est atteint. Un verre silicaté basaltique est toujours en déséquilibre thermodynamique vis-à-vis d'une solution aqueuse. Deux types de dissolution s'effectuent lors la libération dans la solution aqueuse. Pour le premier type, la ou les espèces chimiques constituant la phase qui se dissout peuvent être dispersées sous forme aqueuse. C'est le cas pour la dissolution du quartz ou d'un verre de silice pure. Pour le second type, la phase est décomposée en éléments plus simples qui ont une meilleure affinité avec la solution, comme les sels (Ex :  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ). Dans le cas d'un solide complexe comme un verre de composition basaltique, la décomposition en espèces ioniques simples est le processus mis en jeu.

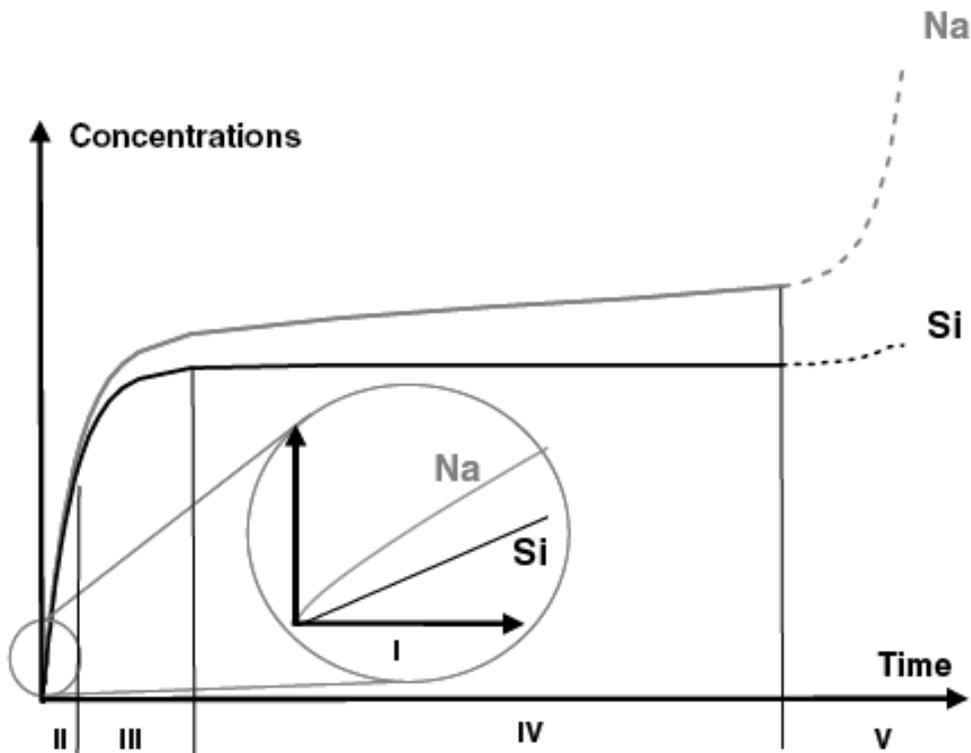
La dissolution d'un verre s'effectue par l'intermédiaire de 3 mécanismes principaux :

- L'hydrolyse du verre par la solution aqueuse, qui correspond à la pénétration des molécules d'eau dans le réseau du verre. Celles-ci cassent les liaisons formatrices du réseau (Si-O et Al-O principalement) et ouvre donc le réseau à d'autres molécules ou ions.
- L'échange cations / protons entre le verre et la solution aqueuse, qui correspond à la libération des éléments modificateurs de réseau du verre vers la solution.
- La diffusion des éléments dans le verre sain, vers la couche altérée puis vers la solution.

La libération des éléments depuis le verre vers la solution fait donc intervenir 5 actions successives (Guy, 1989) :

- 1 - Transport des réactifs vers la surface,
- 2 - Adsorption à la surface des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,
- 3 - Réaction de surface, formation de complexes activés par la libération des cations contenus dans le verre,
- 4 - Désorption des produits de la réaction
- 5 - Transport des produits loin de la surface.

La courbe typique de concentration des éléments libérés par dissolution d'un verre est donnée donnée par Frugier et al. (2008) (figure 19). Ces auteurs notent 5 étapes dans la dissolution d'un verre. Chacune de ces étapes correspond à un régime de libération des ions en solution différent (figure 19).

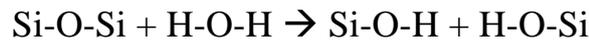


**Figure 19 : Séquence des différents régimes d'évolution des concentrations en solution. I : diffusion initiale. II : Taux de dissolution maximal. III : Diminution du taux de dissolution. IV : taux de dissolution résiduel. V : Reprise de l'altération (avec des conditions spécifiques) (Frugier et al., 2008).**

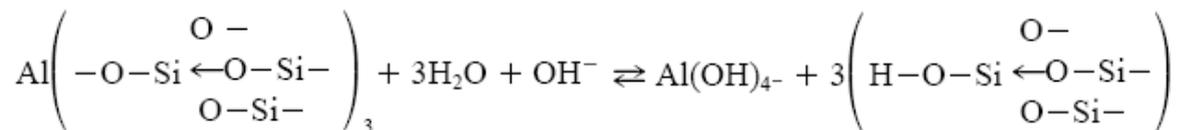
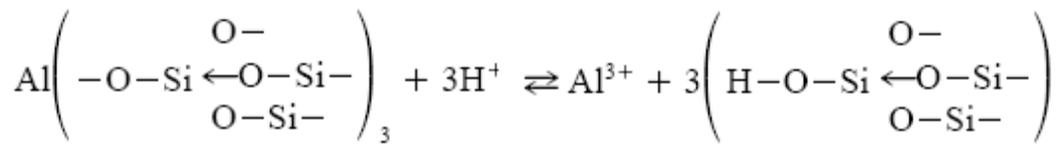
Pendant le régime I, la dissolution est contrôlée par la libération des cations modificateurs de réseau en surface du verre (alcalins principalement). Le déficit de charge de charge est alors compensé par des protons issus de la solution (Doremus, 1975 ; Thomassin et Touray, 1979; Berger et al., 1987; Guy et Schott, 1989; Crovisier et al., 1990; Schott, 1990; Oelkers et al., 1994; Gautier et al., 1994; Oelkers et Schott, 1995, Daux et al., 1997; Oelkers et Gislason, 2001; Oelkers, 2001; Advocat et al, 2001). Cette étape, contrôlée par la diffusion de ces éléments, est extrêmement courte, car rapidement, l'hydrolyse du réseau silicaté devient prépondérante. Ceci signifie que la cinétique des réactions d'hydrolyse devient plus importante que la diffusion des éléments.

La figure 19 montre que c'est durant le régime II que la libération des éléments en solution est la plus importante. Cette vitesse de libération est appelée vitesse initiale. Les molécules d'eau pénètrent dans le réseau du verre et s'attaquent aux liaisons « de la charpente » du verre selon les réactions :

Pour le silicium :



Pour l'aluminium en conditions acides et basiques (Gislason et Oelkers, 2003) :



L'ouverture du réseau silicaté permet ainsi de libérer d'autres cations contenus dans des sites plus éloignés de l'interface entre le verre et la solution (alcalins et alcalino-terreux par exemple). Dans le cas d'une dissolution d'un verre homogène en eau pure, le gradient de potentiel chimique entre le verre et la solution est la force motrice de la libération des éléments en solution proportionnellement à leur abondance dans le verre. La dissolution est alors considérée comme congruente.

Durant cette étape, une couche de verre hydraté, aussi appelée « interphase réactive passivante », se forme à l'interface verre / solution (Noguès, 1984 ; Caurel, 1990 ; Gin et Mestre, 2001 ; Gin et al., 2001 ; Gin et Frugier, 2003 ; Rebiscoul et al., 2003, 2004). La vitesse de dissolution  $r_0$  dite « initiale » est estimée à partir de la relation suivante :

$$r_0 = k[\text{H}^+]^\eta e^{(-E_a/RT)}$$

où  $k$  est une constante de dissolution,  $\eta$ , une constante liée au pH de la solution,  $E_a$ , l'énergie d'activation liée à la libération d'un élément spécifique,  $R$ , la constante des gaz parfaits et  $T$ , la température (K).  $r_0$  dépend donc principalement de la température, du pH et de la composition du verre.

Le caractère congruent de la dissolution s'arrête dès que le gradient de potentiel chimique est suffisamment faible ou qu'une phase secondaire précipite.

Le régime III correspond à une période intermédiaire durant laquelle le mécanisme de diffusion des éléments entre le verre et la solution va devenir le mécanisme limitant, car le plus lent. En effet, ce régime est gouverné par la compétition entre l'hydrolyse du réseau du verre qui continue et la formation d'une couche protectrice limitant les échanges entre la solution et le verre sain. Une partie des éléments libérés en solution, et notamment le silicium, recondense alors pour former une phase amorphe, poreuse et hydratée appelée « gel » (Ricol, 1995 ; Jegou, 1998 ; Frugier et al., 2008 ; Valle et al., 2010). Ce gel, proche de l'équilibre avec la solution, agit comme une barrière d'échanges cationiques entre le verre et la solution. L'épaisseur de la couche de gel est dictée par la compétition entre l'avancement du front de diffusion libérant les éléments du verre et la destruction du gel par dissolution.

Ce régime, très complexe, est modélisé de 2 façons distinctes. Dans la première approche, certains auteurs comme Oelkers (2001) et Oelkers et Gislason (2001) proposent d'appliquer la théorie de l'état transitoire à la dissolution d'un verre, comme l'avait proposé Aagaard et Helgeson (1982) pour les minéraux. Pour ce faire, ils considèrent la dissolution du verre comme une suite d'étapes de libération de chacun des éléments (tableau 1). L'hydrolyse des liaisons Si-O, Si étant le dernier élément libéré, est alors l'étape contrôlant l'altération des silicates. Une seconde approche, développée notamment par Lasaga et al. (1994) et Helmann (1994), considère que cette hypothèse n'est pas suffisante pour expliquer la dissolution des verres. Dans cette approche, la loi de dissolution prend en compte un terme d'affinité faisant intervenir l'intégralité des éléments (Lasaga et al., 1994 ; Frugier et al., 2008) :

$$r_{\text{tot}} = k_0 S e^{-E_a/RT} a_{\text{H}^+}^{n_g} g(I) \Pi(a_i^{n_i} f(A))$$

où  $k_0$  est une constante cinétique,  $S$  est la surface réactive du minéral,  $a_{\text{H}^+}$  est l'activité en protons de la solution,  $g(I)$  est une fonction faisant intervenir la force ionique de la solution,  $f(A)$  est la loi d'affinité dans laquelle est considéré la totalité des réactions de dissolution du minéral et le terme  $\Pi(a_i^{n_i})$  inclut toutes les espèces intervenant dans les réactions de dissolution.  $n_i$  est le coefficient stœchiométrique du réactant  $i$  faisant apparaître sa nature de catalyseur ou d'inhibiteur.

Régime IV : Avec la formation de cette couche de gel, la libération des cations contenus dans le verre est ralentie plus ou moins en fonction de leurs caractéristiques (taille, charge, type de liaison). La concentration en Si va peu évoluer (des précipitations de minéraux siliceux sont toutefois possible (argiles,...)). Outre le cas d'une précipitation de phase sodique, la concentration en Na continue à croître plus rapidement que celle de Si, même si son augmentation est beaucoup plus faible que lors du régime II. Dans le régime IV, qualifié de « stationnaire », le taux de dissolution du verre est faible et quasi constant.

La vitesse de dissolution d'un verre varie grandement selon la composition stœchiométrique du verre, mais aussi en fonction des conditions dans lesquelles la réaction s'effectue (température, pH, solution, agitation,...). Des taux de dissolution sont donnés à titre d'exemples dans le tableau 2.

Réaction	Feldspaths alcalins	Anorthite	Muscovite	Kaolinite	Enstatite	Wollastonite	Forstérite	Verre basaltique			
Echange alcalins / H	étape 1	étape 1	étape 1			étape 1		étape 1			
Echange Ca / H	étape 2							étape 2	étape 1	destruction du minéral	étape 2
Echange Mg / H	étape 2							étape 2	étape 1	destruction du minéral	destruction du minéral
Echange Al / H	destruction du minéral	étape 4									
Rupture liaisons Si-O	destruction du minéral		destruction du minéral	destruction du verre							

**Tableau 1 : Résumé des mécanismes de dissolution pour plusieurs minéraux et un verre basaltique en conditions acides (traduit d'Oelkers, 2001). La rupture des liaisons Si-O implique préférentiellement une absorption de H<sub>2</sub>O plutôt qu'un échange Si / H (Dove et Crerar, 1990)**

Solide étudié	Composants majeurs du solide étudié (% poids d'oxyde)										T (°C)	pH à la température d'expérience	Solution d'altération	Débit du flux d'eau	Taux de dissolution	Références	
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
Verre nucléaire	10,5	0	5,2	46,5	0	2,05	4,2	3,15	0	14,53	90	6,5 environ	eau pure enrichie en <sup>29</sup> Si	12 ml/jour	2,31 x 10 <sup>-10</sup> mol B/cm <sup>2</sup> /s	Valle et al. (2010)	
															3,37 x 10 <sup>-10</sup> mol Li/cm <sup>2</sup> /s		
															1,48 x 10 <sup>-11</sup> mol Cs/cm <sup>2</sup> /s		
															4,42 x 10 <sup>-11</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s		
Verre basaltique	2,56	7,57	14,37	47,67	0,2	3,9	10,73	0	10,1	0	90	8	eau pure enrichie en <sup>29</sup> Si	2 ml/min	3,86 x 10 <sup>-12</sup> mol Li/cm <sup>2</sup> /s	Daux et al. (1997)	
														0,3 ml/min	0,07 x 10 <sup>-12</sup> mol Li/cm <sup>2</sup> /s		
													eau pure	3 ml/min	7,65 x 10 <sup>-12</sup> mol Li/cm <sup>2</sup> /s		
														1,2 ml/min	6 x 10 <sup>-12</sup> mol Li/cm <sup>2</sup> /s		
														0,6 ml/min	6,18 x 10 <sup>-12</sup> mol Li/cm <sup>2</sup> /s		
														0,18 ml/min	3,56 x 10 <sup>-12</sup> mol Li/cm <sup>2</sup> /s		
														0,01 ml/min	0,59 x 10 <sup>-12</sup> mol Li/cm <sup>2</sup> /s		
Verre basaltique	2,06	9,4	15,15	49,8	0	0	12,22	1,46	9,89	0	7	7	eau pure avec acide chlorhydrique, NH <sub>4</sub> Cl ou base NH <sub>4</sub> OH selon pH	2,16 g/min	0,334 x 10 <sup>-13</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s	Gislason et Oelkers (2003)	
														11,18	2,16 g/min		1,33 x 10 <sup>-13</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s
												50		4	6 g/min		16,8 x 10 <sup>-13</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s
														6,23	5,5 g/min		7,2 x 10 <sup>-13</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s
														9,5	9,33 g/min		43,5 x 10 <sup>-13</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s
														7	5,77 g/min		19,4 x 10 <sup>-13</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s
														3	2,5 g/min		≈ 120 x 10 <sup>-15</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s
Verre basaltique	2	9	14,62	48,12	0,3	0	11,84	0	9,82	0	25	3	eau pure	0,5 g/min	de 66 à 172 x 10 <sup>-15</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s	Oelkers et Gislason (2001)	
														0,5 g/min	≈ 7 x 10 <sup>-15</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s		
												11		0,2 g/min	≈ 5,5 x 10 <sup>-15</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s		
														2,5 g/min	≈ 5,5 x 10 <sup>-15</sup> mol Si/cm <sup>2</sup> /s		
Forstérite	0	57,29	0	42,71	0	0	0	0	0	0	25	2	eau pure	0,43 g/min	1,23 x 10 <sup>-12</sup> mol Forstérite/cm <sup>2</sup> /s	Oelkers (2001)	
														8,55 g/min	1,21 x 10 <sup>-12</sup> mol Forstérite/cm <sup>2</sup> /s		
												3,28 g/min		1,57 x 10 <sup>-12</sup> mol Forstérite/cm <sup>2</sup> /s			
												50		2 g/min	10,74 x 10 <sup>-12</sup> mol Forstérite/cm <sup>2</sup> /s		
														2 g/min	10,74 x 10 <sup>-12</sup> mol Forstérite/cm <sup>2</sup> /s		
Enstatite	0	40,15	0	59,85	0	0	0	0	0	0	28	2	eau pure	0,14 g/min	0,27 x 10 <sup>-13</sup> mol Enstatite/cm <sup>2</sup> /s	Oelkers et Schott (2001)	
														1 g/min	4,38 x 10 <sup>-13</sup> mol Enstatite/cm <sup>2</sup> /s		
												70		2 g/min	4,7 x 10 <sup>-13</sup> mol Enstatite/cm <sup>2</sup> /s		
														9,6 g/min	5,66 x 10 <sup>-13</sup> mol Enstatite/cm <sup>2</sup> /s		
														8	0,7 g/min		0,35 x 10 <sup>-13</sup> mol Enstatite/cm <sup>2</sup> /s

**Tableau 2 : Exemples de taux de dissolution de différentes phases solides en fonction des conditions d'expériences : la composition de la phase solide altérée, la température, le pH à la température d'expérience, la vitesse du flux de solution aqueuse et la composition de la solution.**

Etape V : Dans certaines conditions, une reprise de la dissolution est possible lorsqu'un minéral précipite à partir de la solution d'altération et provoque une diminution importante de la concentration de certains éléments en solution. Celle-ci intervient par exemple, après la précipitation massive de zéolites dans le cas d'une altération d'un verre borosilicaté (Gin et Mestre, 2001 ; Ribet et Gin, 2004).

### 7.1.2 Précipitation des minéraux

Au cours d'une altération chimique d'une phase à chimie simple telle que NaCl ou SiO<sub>2</sub>, la dissolution se poursuit jusqu'à l'équilibre avec la solution aqueuse. Pour une phase de composition chimique plus complexe comme un verre basaltique ou une roche, la solution aqueuse peut atteindre la saturation de la solution aqueuse vis-à-vis d'une phase minérale. La précipitation du minéral devient alors possible sur le plan thermodynamique lorsque la solution devient sursaturée. Dans les faits, un important retard à la précipitation doit être envisagé dû à une énergie d'activation de nucléation élevée. Cette barrière énergétique peut être levée par des aspérités favorisant la formation d'un nucléus ou par une sursaturation importante de la solution vis-à-vis de la phase minérale considérée.

La précipitation de la phase minérale qui s'en suit permet alors un retour à l'équilibre de la solution vis-à-vis de ce minéral. La phase précipitée peut éventuellement se dissoudre ultérieurement, si une nouvelle phase minérale contenant un ou plusieurs éléments chimiques de la première phase, précipite. En effet, la nouvelle phase en cours de précipitation peut induire la sous-saturation de la solution vis-à-vis de la première phase et donc sa redissolution.

### 7.2 Point de vue numérique

De nombreux modèles concernant l'altération de roches ou de verre existent sur la base des observations expérimentales. Cependant chacun d'eux se focalise sur un aspect précis de l'altération. Des modèles de dissolution du verre ont été proposés, principalement dans le cadre du stockage de verres nucléaires à long terme, mais sont peu développés pour caractériser la chimie des minéraux secondaires. D'autre part, des modèles d'altération ont été développés mais ne prennent pas en compte les différents mécanismes qui contrôlent la cinétique de dissolution des différentes phases.

## 7.2.1 Modèle de dissolution de verre

### 7.2.1.1 Le modèle GM2003

Le modèle GM2003 (adapté du modèle GM2001 (Grambow et Muller, 2001 ; Van Iseghem, 2007) décrit l'évolution de l'interface entre le gel et le verre hydraté par l'intermédiaire de 2 processus : la dissolution du verre hydraté avec le transfert du silicium dans le gel depuis le verre hydraté vers la solution, et la diffusion de l'eau depuis le gel à travers le verre hydraté (figure 20).

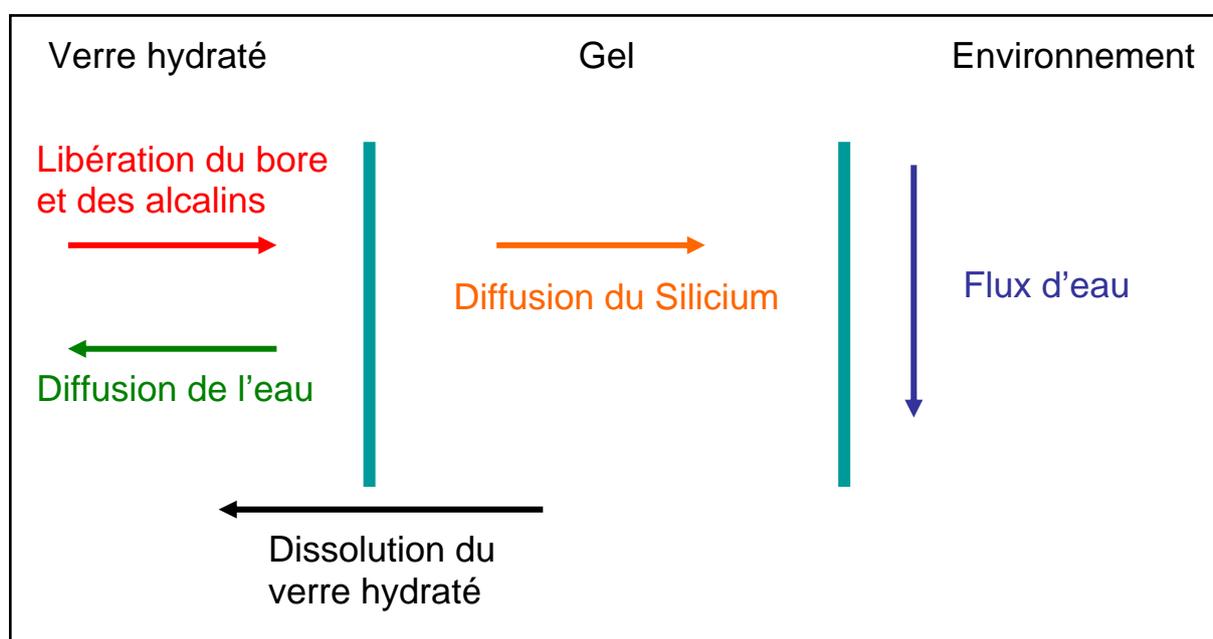


Figure 20 : Représentation schématique du modèle GM2003.

La diffusion de l'eau dans le verre hydraté combine la deuxième loi de Fick avec l'évolution du front de dissolution à une vitesse non constante :

$$(\delta C/\delta t)_x = D(\delta^2 C/\delta x^2)_t$$

et

$$x = y + V(t) t$$

d'où

$$(\delta C/\delta t)_y = D(\delta^2 C/\delta x^2)_t + V(t) (\delta C/\delta y)$$

où C représente la concentration en eau qui diffuse dans le verre, t le temps, x l'épaisseur de la couche de verre hydraté au temps t, y l'épaisseur de la couche de verre hydraté au temps t-1 et V(t) la vitesse de dissolution du verre hydraté.

L'altération du verre est pilotée par la concentration en silicium libéré. Cet élément, principal formateur de réseau, est libéré à l'interface entre le verre hydraté et le gel et diffuse à travers le gel pour être libéré en solution. Dans ce modèle, le profil de concentration en silice dans la couche de gel est considéré comme linéaire. Le silicium libéré dans la solution est en partie emporté par un flux d'eau. Avec un flux d'eau important, la vitesse de dissolution est plus importante qu'avec un flux lent. La vitesse de dissolution ne peut néanmoins être inférieure à une vitesse minimale de dissolution de verre appelée vitesse résiduelle. La dissolution du verre, contrôlé par Si, dépend donc du flux d'eau, de la sorption et des phases secondaires précipités.

Le calcul des concentrations en alcalins (et du bore) dans le verre hydraté se fait par l'intermédiaire de la quantité d'eau qui diffuse dans ce verre et libère ces éléments.

#### 7.2.1.2 Le modèle GRAAL « analytique »

Le modèle GRAAL, développé par le CEA (Frugier et al., 2008) étudie l'évolution des interfaces verre / verre hydraté et verre hydraté / gel. Il prend en compte le verre sain, le verre hydraté, le gel et la solution (figure 21). Les épaisseurs des couches de gel et de verre hydraté varient avec le temps. Le verre hydraté se forme par hydratation du verre sain et hydrolyse des liaisons B-O-Si. La formation de cette couche est donc dépendante de la diffusion de l'eau dans le verre. Le profil de diffusion de l'eau dans le verre hydraté est considéré dans le modèle comme linéaire. La destruction du verre hydraté se fait par la libération des éléments les plus mobiles et permet donc la formation du gel. La diffusion de l'eau et des éléments au travers du gel est négligée devant la diffusion au sein de la couche de verre hydraté, nettement plus longue en temps.

Le modèle prend également en compte la précipitation d'une phase secondaire, la libération du silicium par dissolution du verre hydraté et son évacuation par un flux d'eau. Le modèle GRAAL décrit la vitesse résiduelle comme un régime permanent pour lequel l'évacuation du silicium par un flux d'eau et par la précipitation d'une phase secondaire est compensée par la dissolution du verre hydraté. Le régime résiduel est atteint lorsque le verre hydraté atteint une épaisseur limite. Tous les fronts d'altération reculent alors à la même vitesse et le taux de libération des éléments devient constant.

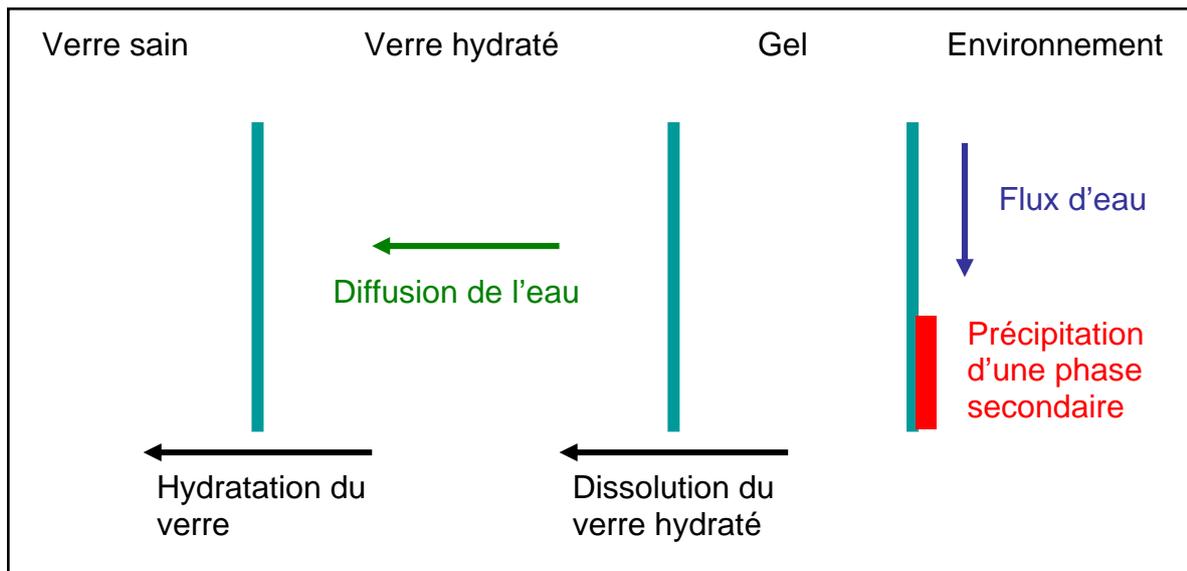


Figure 21 : Représentation schématique du modèle GRAAL analytique.

## 7.2.2 Modèle d'évaporation et d'altération

Les modèles de dissolution permettent de quantifier l'apport d'éléments en solution, surtout du silicium, via la destruction du verre, mais ne donnent pas beaucoup d'indications quant aux minéraux potentiels qui pourraient être issus de l'altération ou de l'évaporation des solutions.

### 7.2.2.1 Modèle d'évaporation de solution aqueuse

Tous les modèles simulant l'évaporation s'appuient sur les équations de Pitzer pour simuler les propriétés thermodynamiques de solutions concentrées (Pitzer, 1991). La seule information à donner au programme initialement est la composition d'une solution. Le programme simule l'évaporation de la solution par la diminution de la quantité d'eau dans la solution, ce qui a pour conséquence d'augmenter la concentration de chacun des éléments de cette solution. Pour chaque quantité d'eau retirée de la solution, le programme calcule les indices de saturation relatifs à chacun des minéraux inclus dans la base de données et donne la quantité de minéraux produits. On peut citer par exemple, le programme PHRQPITZ du modèle HMW (Harvie et al., 1984) qui utilise cet algorithme.

Ces modèles ont été utilisés dans le cadre de l'évaporation de solution issue de l'altération de roches martiennes, afin d'expliquer par exemple les formations géologiques observées à Meridiani Planum (Tosca et al., 2005). Ces auteurs ont modélisé l'évaporation

d'un fluide dont la composition était issue de l'altération d'une roche riche en olivine, minéral assez fréquent à la surface de Mars (King et Ridley, 1987). Les résultats obtenus montrent la précipitation de jarosite, minéral sulfaté très peu soluble, puis de gypse et ensuite d'autres sulfates parmi lesquels de la bilinite, de la mélangérite ou encore de la copiapite. Toutefois, toute la modélisation est seulement basée sur les sulfates et ne tient pas compte des carbonates. Marion et al. (2008) ont en revanche considéré les carbonates en plus des sulfates. Les paragenèses minérales issues de leurs simulations sont proches des résultats observés par Tosca et al. (2005), que la diminution de la quantité d'eau soit la conséquence d'une évaporation ou d'une glaciation. Cependant, ces types de mécanisme n'expliquent pas la minéralogie observée par OMEGA / Mars Express à Terra Meridiani (Poulet et al., 2008). D'après ces auteurs, celle-ci serait plutôt due à un lessivage de sulfures de fer et à leur oxydation sous forme de sulfates. De plus, la chimie des eaux ayant pu s'évaporer est très mal connue, ce qui limite la portée de ces modélisations.

#### 7.2.2.2 Modèle d'altération

Contrairement aux modèles d'évaporation qui s'appuient sur la chimie d'une solution pour reconstruire une minéralogie, les modélisations basées sur l'altération prennent en compte à la fois la composition des phases minérales et de la solution. De plus, si la minéralogie secondaire est déterminée par le calcul d'indices de saturation qui dépendent des concentrations des éléments en solution, l'augmentation de ces concentrations n'est pas induite par la diminution du volume d'eau mais par l'apport de matière issue de la dissolution des réactifs.

##### 7.2.2.2.1 Le modèle PhreeqC de Subatech

Le modèle PhreeqC de Subatech est adapté du modèle PhreeqC (Parkurst et Appelo, 1999). C'est un modèle de dissolution de verre à 2 couches qui considère le verre hydraté et le gel en plus du milieu environnant (figure 22). La couche de verre hydraté est modélisée par une constante de réaction proche de la silice amorphe. Le gel est représenté par une solution solide dont les pôles correspondent aux éléments les moins solubles contenus dans le verre Si, Al et Ca.

Les phases secondaires précipitant à partir de la solution sont prises en compte par l'intermédiaire de l'indice de saturation calculé par rapport à leur constante d'équilibre de

dissolution. Toutes ces constantes doivent être incluses dans une base de données propre à chaque simulation.

Ce modèle ne prend pas en compte le transport des éléments au sein des deux couches d'altération du verre, mais peut prendre en compte la diffusion des éléments au sein des produits de corrosion et dans l'argilite dans le cas du modèle appliqué au stockage des verres nucléaires.

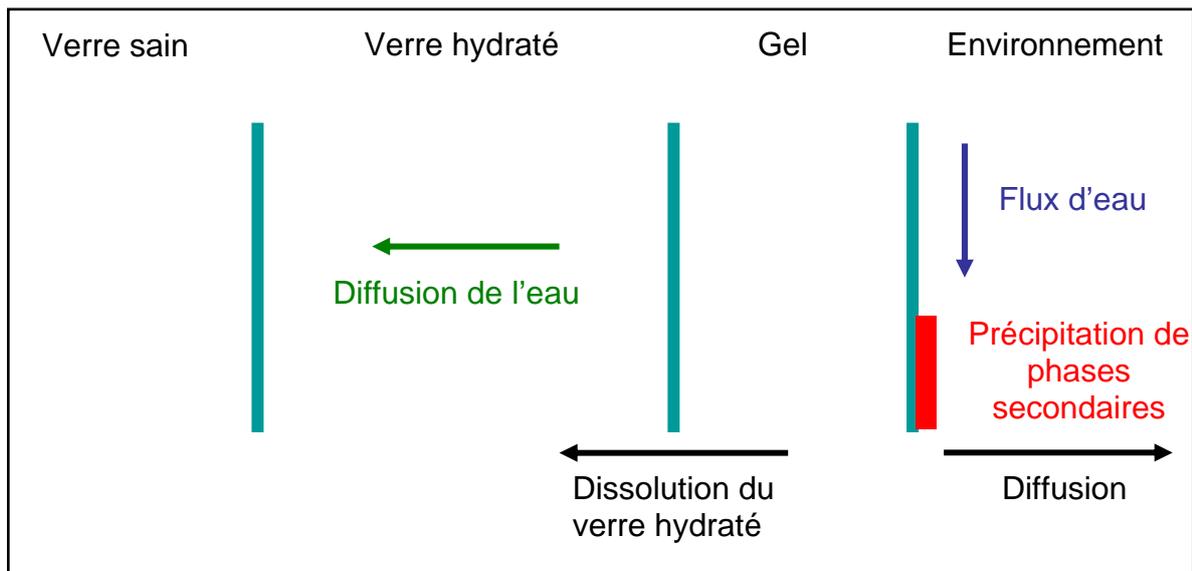


Figure 22 : Représentation schématique du modèle PhreeqC de Subatech

#### 7.2.2.2.2 Le modèle GRAAL chimie-transport

Le modèle GRAAL chimie-transport est implémenté dans le code géochimique HYTEC (Frugier et al., 2009). L'altération du verre est représentée de manière simplifiée par la dissolution du verre hydraté décrite par une loi d'affinité. Le verre hydraté est considéré comme un ensemble de phases simples ne contenant qu'un seul cation : Si, Ca, Al ou Zr. Pour les éléments mobiles, l'altération du verre est seulement dépendante de la diffusion des éléments au travers de la couche de verre hydraté et la dissolution de cette couche de verre hydraté. Seule celle-ci est prise en compte pour les éléments peu solubles. Le gel n'est pas pris en compte car la diffusion des éléments au sein du gel est considérée comme plus rapide que dans le verre hydraté (figure 23).

Les phases secondaires sont, comme dans le modèle PhreeqC, prises en compte dans une base de données thermodynamiques permettant le calcul d'indice de saturation de la solution vis-à-vis des minéraux.

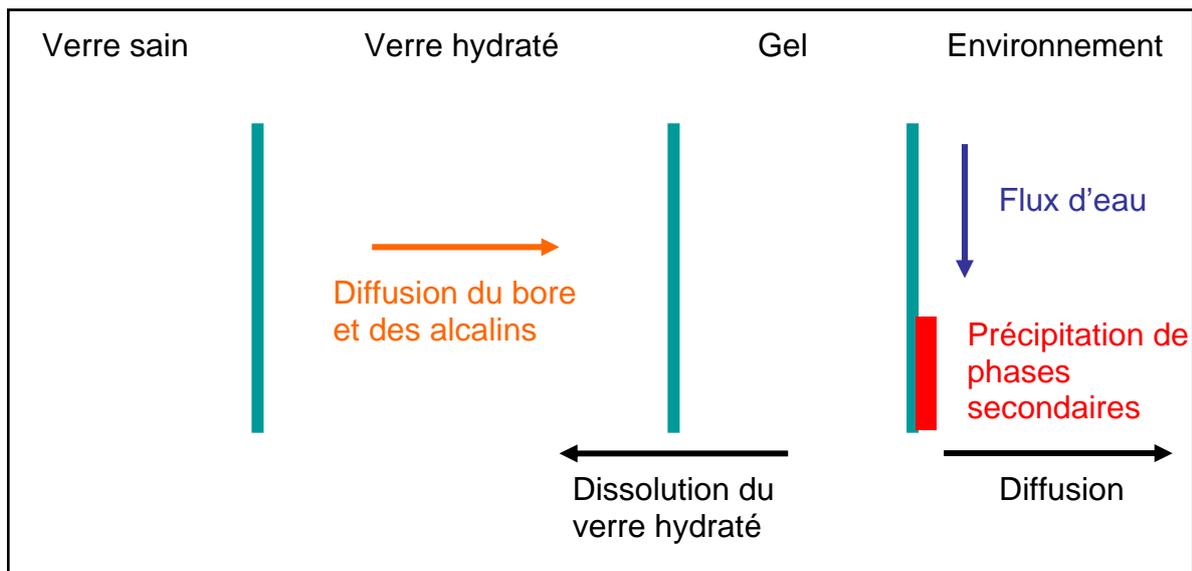


Figure 23 : Représentation schématique du modèle GRAAL Chimie-transport.

#### 7.2.2.2.3 Le modèle Kindis

Contrairement aux précédents modèles, spécifiques à la dissolution d'un verre, principalement dans le cadre de verres nucléaires, le code de calcul DISSOL inclus dans le programme Kindis (Kinetics Dissolution) se base sur une dissolution stœchiométrique des réactifs et se concentre sur l'évolution de la chimie d'une solution aqueuse et la précipitation de minéraux secondaires (Fritz, 1975, 1981 ; Made et al., 1994).

A partir de réactifs initiaux se dissolvant pas-à-pas, DISSOL calcule l'indice de saturation de la solution à chaque pas de réaction pour tous les minéraux inclus dans la base de données de la simulation. Le modèle ouvre la possibilité de prendre en compte la cinétique de dissolution des phases (Made, 1991). En revanche, il ne prend pas en compte l'existence d'une couche hydratée et d'un gel ainsi que la diffusion des éléments à travers ces couches.

## 8 - Objectifs de la thèse

Cette étude a pour objectif de contraindre divers paramètres liés à la formation des différents minéraux observés à la surface de Mars. Elle se présente à la fois de manière expérimentale et numérique.

Les expériences ont été conduites dans une enceinte fermée et ont permis de caractériser l'influence de paramètres tels que la pression partielle de CO<sub>2</sub>, le rayonnement ultraviolet de

type C (180nm-250nm), la température ou encore une atmosphère exclusivement composée de SO<sub>2</sub>.

D'un point de vue numérique, un seul modèle a été utilisé pour simuler l'interaction entre un verre de composition basaltique et une solution aqueuse, et en conséquence, la formation de minéraux secondaires. Notre étude portant essentiellement sur les conditions de formation des minéraux secondaires observés à la surface de Mars, les modèles de dissolution de verre, généralement programmés pour des verres nucléaires, n'ont pas été retenus. De plus, s'il est évident que de l'eau liquide s'est répandue à la surface de Mars, il est en revanche très difficile de connaître sa composition. De plus la composition des eaux martiennes est dépendante du substrat qu'elles rencontrent. C'est pourquoi un modèle d'altération est préféré à un modèle d'évaporation pour simuler la précipitation de phases secondaires. Parmi les trois modèles d'altération proposés, le modèle PhreeqC de Subatech n'a pas été retenu du fait de considérer à la fois, le verre hydraté comme étant un polymorphe de la silice et à la fois le gel comme une solution solide constituée de Si, Al et Ca, puisque l'altération d'un verre basaltique semble libérer le calcium avant le magnésium (tableau 1). Le modèle GRAAL chimie-transport a également été écarté car celui-ci est en premier lieu destiné à modéliser l'altération de verre nucléaire. Dans la version existante en 2009, le verre hydraté est considéré comme un ensemble de phases simples formées chacune que d'un cation. Les seules phases simples incorporées sont les formes oxydes et hydroxydes des principaux constituants des verres nucléaires : Si, Al, Ca et Zr. De la même manière que pour le modèle PhreeqC, il y a incompatibilité du à l'élément Mg.

Le modèle DISSOL a donc été choisi malgré l'absence de modélisation de la couche altérée du verre. Le verre dont nous avons introduit les caractéristiques thermodynamiques principales dans DISSOL, possède peu d'éléments très mobiles comme le sodium ou le bore. Il est donc possible d'envisager une dissolution stœchiométrique du verre vis-à-vis de ces éléments. En revanche, une attention particulière est portée à l'évolution des concentrations des éléments formateurs de réseau tels que le silicium et l'aluminium. A l'aide de ce logiciel, ont été testées l'influence des pressions partielles en O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> ainsi que la composition du verre de départ.

## **Chapitre 2 : Altération d'un verre basaltique : approches expérimentales**

Les sondes et les rovers envoyés vers Mars ont permis de mettre en évidence la présence de minéraux, comme les argiles ou les sulfates, dont la formation nécessite un contact avec de l'eau liquide. Néanmoins, les processus mis en jeu pour la formation de ces minéraux sont encore débattus, même si l'altération de roches volcaniques est un processus fortement admis. De même, les paramètres physico-chimiques agissant sur la dissolution des roches primaires martiennes, probablement des verres de composition basaltique (Minitti et Hamilton, 2010), sont en grande partie inconnus.

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres agissant sur l'altération des roches volcaniques à la surface de Mars, deux études complémentaires sont réalisées à partir d'un même verre de composition basaltique. La première est menée au sein d'une atmosphère contrôlée dans une boîte à gants. Cette étude permet de déterminer l'influence de la pression partielle de CO<sub>2</sub> par l'intermédiaire de plusieurs séries d'expériences dont l'atmosphère est composée d'un mélange N<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub>, avec différentes pressions partielles de CO<sub>2</sub>. Elle permet également de déterminer l'influence du rayonnement UV de type C et l'influence d'un réservoir de gaz considéré infini. La seconde étude est une série d'expériences réalisées en capsules en or. Elle permet de déterminer l'influence de la pression partielle de CO<sub>2</sub> à des teneurs non réalisables pour la boîte à gants, mais aussi l'influence d'une atmosphère exclusivement composée de SO<sub>2</sub>, l'influence de la température et d'un réservoir de gaz limité. Après avoir présenté les résultats de ces études, une discussion est entamée concernant le rôle de chacun de ces paramètres sur la dissolution d'un verre basaltique et sur la précipitation de phases secondaires.

## 1. Produits de départ

### 1.1 Justification du choix du matériel soumis à l'altération

#### 1.1.1 Choix du verre basaltique et composition des échantillons

Afin de pouvoir expérimenter correctement la formation des minéraux observés à la surface de Mars, il est nécessaire de se fixer un réactif initial modèle susceptible de représenter au mieux la forme et la composition moyenne des assemblages martiens soumis à l'altération pendant le Noachien.

##### 1.1.1.1 Nature du réactif initial

Des couches à la surface de Mars, interprétées comme des verres dont la composition s'approche d'un verre basaltique, ont été identifiées (Minitti et Hamilton, 2010). L'identification de ces verres de composition basaltique associés à des roches volcaniques permet d'affirmer que, si des fluides aqueux ont été présents sur toute la surface martienne, l'altération a d'abord débuté par la dissolution du verre. De plus, contrairement à une roche volcanique, un verre possède une certaine homogénéité chimique. Cet aspect permet donc de supposer que l'altération peut se dérouler sensiblement de la même manière pour toutes les expériences. Enfin, la cinétique d'altération des verres est plus rapide que celle des minéraux, paramètre essentiel pour un travail expérimental mené en partie à 20°C.

Des verres de composition basaltique ont donc été pris comme réactif initial pour les expériences.

##### 1.1.1.2 Composition du verre basaltique

Les sondes envoyées en orbite de Mars comme Mars Global Surveyor ou Mars Odyssey, ont montré que la composition des roches les plus anciennes était de type basaltique voire andésitique (Wyatt et McSween, 2002, Wyatt et al., 2003 ; Hamilton et al., 2003). Les roches martiennes sont riches en fer, silicium et calcium (Rieder et al., 1997 ; Beavon et al., 2008 ; Gasnault et al., 2010). Sur Terre, les roches les plus proches sont les norites. C'est pourquoi, dans l'étude réalisée ici, la composition du verre est très proche de celle d'une

norite. La concentration en  $\text{SiO}_2$  représente environ 51% poids,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  environ 14% poids, le  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$  environ 14% poids,  $\text{CaO}$  12% poids,  $\text{MgO}$  7% poids,  $\text{Na}_2\text{O}$  1,5% poids,  $\text{K}_2\text{O}$  0,2% poids, le reste étant des éléments mineurs. Du soufre en faible quantité (environ 0,05% poids  $\text{FeS}$ ) est introduit sous sa forme la plus réduite. De plus, des éléments traceurs de la dissolution ( $\text{Li}$ ,  $\text{B}$  et  $\text{Cs}$ ) en faible concentration (environ 0,05% poids d'oxyde chacun) ont été utilisés afin de quantifier le taux de dissolution du verre (Berger et al., 1988 ; Daux et al., 1997 ; Munier et al., 2004).

### 1.1.2 Solution initiale

Afin de déterminer les taux de libération des éléments en solution, l'eau pure, déminéralisée (18M $\Omega$ ) et débactérialisée (placée pendant deux jours sous irradiations UVC) a été choisie comme solution de départ. Chaque expérience en boîte à gants a été menée avec une quantité d'eau d'environ 100 cm<sup>3</sup>. Pour les expériences en capsules, seulement 1,5 ml d'eau est utilisé pour chaque capsule.

## 1.2 Synthèse du verre basaltique.

Compte tenu de la composition spécifique du verre utilisé dans nos expériences, celui-ci a été synthétisé. Afin de garantir une composition la plus homogène possible pour toutes les expériences, le verre a été synthétisé en une seule fois. Le laboratoire n'étant pas équipé pour synthétiser une grande quantité de verre (environ 15 kg), nous avons fait appel au CERFAV (Centre Européen de Recherche et de Formations aux Arts Verriers), une plate-forme professionnelle localisée à Vannes-le-Châtel (Lorraine).

### 1.2.1 Essais préliminaires

Une étude expérimentale préalable à petite échelle a été réalisée au sein du laboratoire G2R dans un four à chauffage électrique afin de déterminer le degré d'homogénéité du verre ainsi que l'état d'oxydation des éléments fer et soufre. La fusion des composants qui a donné le liquide silicaté à partir duquel le verre a été synthétisé, a été réalisée dans un four ouvert à l'atmosphère donc dans des conditions oxydantes. Or le soufre doit être maintenu à un état redox de -II et le fer, de +II. Différentes quantités de carbone ont donc été introduites dans les

creusets afin que l'oxygène de l'atmosphère réagisse avec cet élément plutôt qu'avec le fer et le soufre.

#### 1.2.1.1 Fusion en creuset en graphite

Les premiers tests ont été réalisés dans des creusets en graphite afin de tester si le graphite du creuset était suffisant pour limiter l'action du dioxygène de l'atmosphère et maintenir le degré d'oxydation du soufre et du fer à -II et +II respectivement. Environ 10 g du mélange des composés chimiques, sous forme d'oxydes et de carbonates, sont introduits dans le creuset et portés à une température de 1450°C pendant 30 minutes. Des analyses du fer par spectroscopie Mössbauer et du soufre par XPS sont réalisées sur la bille de verre issue de cette fusion. Les résultats obtenus montrent que ces deux composés sont sous forme oxydée et que la distribution du soufre est très hétérogène avec une concentration élémentaire de presque 20% sur les parois externes de la bille de verre, alors que l'intérieur du verre en contient moins de 0,01%.

Dans un second temps, 1g de graphite en poudre (granulométrie inférieur à 100 µm) a été mélangé avec les oxydes et carbonates dans le creuset. Les résultats montrent que le soufre et le fer sont oxydés. De plus, la majeure partie du carbone a été retrouvée dans le verre à des concentrations allant jusqu'à 10% poids.

#### 1.2.1.2 Fusion avec du noir de carbone dans un creuset en graphite

Au vu des résultats précédents avec l'utilisation d'un creuset en graphite, la réaction entre le graphite et l'oxygène de l'atmosphère semble trop lente pour empêcher l'oxydation du fer et du soufre dans le liquide silicaté. C'est pourquoi la seconde série de tests a été réalisée en présence de noir de carbone (Neyco S.A.), composé très réactif avec l'oxygène. Cette poudre est en fait du graphite dont certaines liaisons C-C ont été rompues. La poudre de noir de carbone contient du carbone à environ 97 % poids. Le reste est partagé entre divers éléments dont 1% poids de silicium, 0,5 % poids d'aluminium, de calcium et de fer. Parmi les autres éléments restants on trouve du cuivre, du zinc et de l'argent à l'état de trace. Plusieurs tests comprenant différentes proportions de noir de carbone, allant de 1 g à 10<sup>-6</sup> g de noir de carbone pour 10 g de verre ont été réalisés dans le laboratoire. Les creusets ont été comme précédemment, placés à 1450°C dans le four pendant 30 minutes.

Toutes les analyses effectuées sur ces expériences montrent que des gouttelettes de fer métal se sont formées. Le fer a donc été réduit quelle que soit la proportion de noir de carbone incorporée. En revanche, aucune donnée sur la valence du soufre n'a pu être recueillie en raison de sa faible concentration.

#### 1.2.1.3 Fusion avec du noir de carbone dans un creuset en platine

Sachant que la fusion du verre basaltique de nos expériences sera réalisée dans un creuset réfractaire, les derniers tests dans un creuset en platine ont été effectués afin de déterminer la quantité de noir de carbone à incorporer pour que le fer ne soit ni trop réduit, ni trop oxydé. Compte tenu des résultats précédents, la quantité de noir de carbone a été ajustée à la gamme de concentration entre 1000 ppm et 0.1 ppm. Après analyse à la microsonde électronique, il s'avère que les billes de fer disparaissent pour une concentration de noir de carbone de 1 ppm. C'est pourquoi, une concentration de 1 ppm de noir de carbone est intégrée au mélange des produits utilisés pour synthétiser le verre au CERFAV.

#### 1.2.1.4 Etude de la contamination du creuset sur la composition du verre

Dans les premières expériences avec les creusets en graphite, les résultats ont montré une hétérogénéité chimique du verre, parfois très forte notamment en ce qui concerne le soufre. De plus, avant la synthèse du verre final, un essai de fusion des produits de départ a été réalisé avec un petit creuset de 2 kg. Les analyses faites sur le verre issu de cette fusion ont montré également une hétérogénéité de la plupart des éléments, mais uniquement à proximité des parois du creuset. Pour cette raison, le verre utilisé pour nos expériences, a été recueilli au centre du creuset.

#### 1.2.2 Synthèse du verre basaltique utilisé dans les expériences.

Les éléments nécessaires à la synthèse du verre sont sous forme d'oxydes ou de carbonates. Avant le début de la fusion, le four, chauffé par une flamme issue de la combustion du méthane par de l'oxygène, est préchauffé par paliers successifs avec le creuset à l'intérieur. Ce creuset est principalement composé de matériaux réfractaires contenant de

l'aluminium et de la silice. La flamme est réglée de telle sorte que l'intégralité du méthane (gaz réducteur) permette de consommer l'oxygène apporté. L'oxygène résiduel lors de la fusion devrait être compensé par l'ajout de noir de carbone dans les produits de départ, comme lors des tests préliminaires. Lorsque la température du four atteint 1350°C, la fusion peut alors être réalisée.

Dans un premier temps, une petite proportion du mélange d'oxydes et de carbonates avec le noir de carbone, est déposée dans le creuset pour réaliser un « enverrage ». « L'enverrage » du creuset consiste à faire une première fusion à blanc pour que le creuset soit recouvert d'une pellicule de verre. Celle-ci comble la porosité du réfractaire du creuset et limite la contamination du liquide silicaté par des éléments issus du creuset. Ensuite, on charge le creuset par fournées successives avec le mélange d'oxydes, de carbonates et de noir de carbone. La fusion du liquide silicaté dure 24 heures.

### 1.2.3 Forme des échantillons

Une fois le liquide silicaté visiblement homogène, le verre basaltique est façonné sous trois formes différentes afin de répondre aux contraintes expérimentales : bouteilles, barreaux et poudre. La figure 24 présente les bouteilles et les barreaux.

#### 1.2.3.1 Bouteilles en verre basaltique

Certaines de nos expériences étant réalisées sous irradiations UV de type C (180 - 250nm), le matériel utilisé doit résister à ce rayonnement. De plus, des béchers en verre borosilicaté sont prohibés pour éviter toute contamination de la solution par le verre (B et Si). C'est pour cette raison qu'une partie du verre basaltique synthétisé a été soufflée et moulée sous forme de bouteilles légèrement coniques. Celles-ci peuvent contenir 100 ml d'eau. Elles font environ 8 cm de haut pour un rayon à la base de 2,5 cm.

#### 1.2.3.2 Barreaux en verre basaltique

Dans les expériences sans irradiation UVC, des béchers en nalgène ont été utilisés. Afin de pouvoir observer la surface des échantillons, leurs modifications et les phases

secondaires, des barreaux ont été façonnés à la place des bouteilles utilisées pour les expériences avec irradiations. Ces grands barreaux sont initialement d'un volume de 5 cm x 1 cm x 2 cm. Certains d'entre eux ont été sciés pour atteindre un volume de 0,5 x 1 cm x 2 cm. Deux de ces petits barreaux en plus d'un grand sont placés dans chaque béccher pour les expériences sans irradiation UVC.



**Figure 24 : A gauche : bouteille façonnée dans un moule en graphite. Le goulot est ensuite scié et la bouteille est utilisée pour les expériences en présence d'un rayonnement UVC. A droite : série de barreaux utilisés pour les expériences sans irradiation UVC.**

#### 1.2.4 Poudre de verre basaltique

Afin d'augmenter la surface d'échange entre le verre et la solution, une partie du verre est broyée sous forme de poudre avec une granulométrie comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ . Des agrégats de grains plus fins sont néanmoins présents dans la poudre. Leur proportion représente environ 10% de la totalité de la poudre. La surface spécifique de cette poudre a été mesurée par la méthode BET au Kr et équivaut à 0,32  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette valeur s'approche des valeurs d'Oelkers et Gislason (2001) qui obtenaient des surfaces spécifiques pour leur poudre de verre naturel de 0.23  $\text{m}^2/\text{g}$  pour une granulométrie comprise entre 40 et 120  $\mu\text{m}$ .

#### 1.2.5 Recuit du verre basaltique

Après avoir synthétisé le verre et l'avoir mis en forme, celui-ci est recuit afin de diminuer ses contraintes internes. Les baguettes, les bouteilles et la poudre sont placées dans un four à 705°C, température de recuit calculée par le maître verrier correspondant à la

composition de notre verre. La température est ensuite diminuée par paliers successifs : 4h à 705 °C, 2 heures à 650°C, 600°C, 520°C, 480°C et 320°C. Enfin le verre est laissé se refroidir jusqu'à la température ambiante dans le four.

### 1.3 Caractérisation chimique du verre

#### 1.3.1 Analyses des produits de départ : barreaux et bouteilles

Différentes analyses ont été effectuées sur le verre fabriqué au CERFAV. D'une part, des analyses MEB et microsonde électronique réalisées sur quelques micromètres ont permis de tester l'homogénéité de la composition à des échelles de l'ordre du centimètre. Des analyses Mössbauer ont également été réalisées afin de déterminer les degrés d'oxydation du fer présent dans le verre. D'autre part, la composition du verre a été déterminée au SARM par ICP-MS sur des poudres issues du broyage du verre synthétisé.

##### 1.3.1.1 Analyse de la composition du verre par microsonde électronique.

Afin de tester l'homogénéité du verre synthétisé sous forme de barreaux et de bouteilles, des analyses à la microsonde électronique du Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses (SCMEM) de l'Université Henri Poincaré ont été réalisées sur des échantillons provenant de 3 barreaux et d'une bouteille. La microsonde électronique permet d'obtenir des mesures de composition à l'échelle du micromètre. Deux types de mesures ont été effectués. Des profils commençant au bord de l'échantillon (barreau ou bouteille) et se terminant au cœur de celui-ci ont été réalisés sur des distances de 0,5 mm avec des analyses tous les 50  $\mu\text{m}$  (figure 25). De plus, des surfaces carrées de 25 x 25 microns sont analysées avec un point de mesure tous les 5 micromètres à la fois au cœur et aux bords de chacun des 4 échantillons. Ces analyses ont pour but de caractériser localement l'homogénéité de l'échantillon.

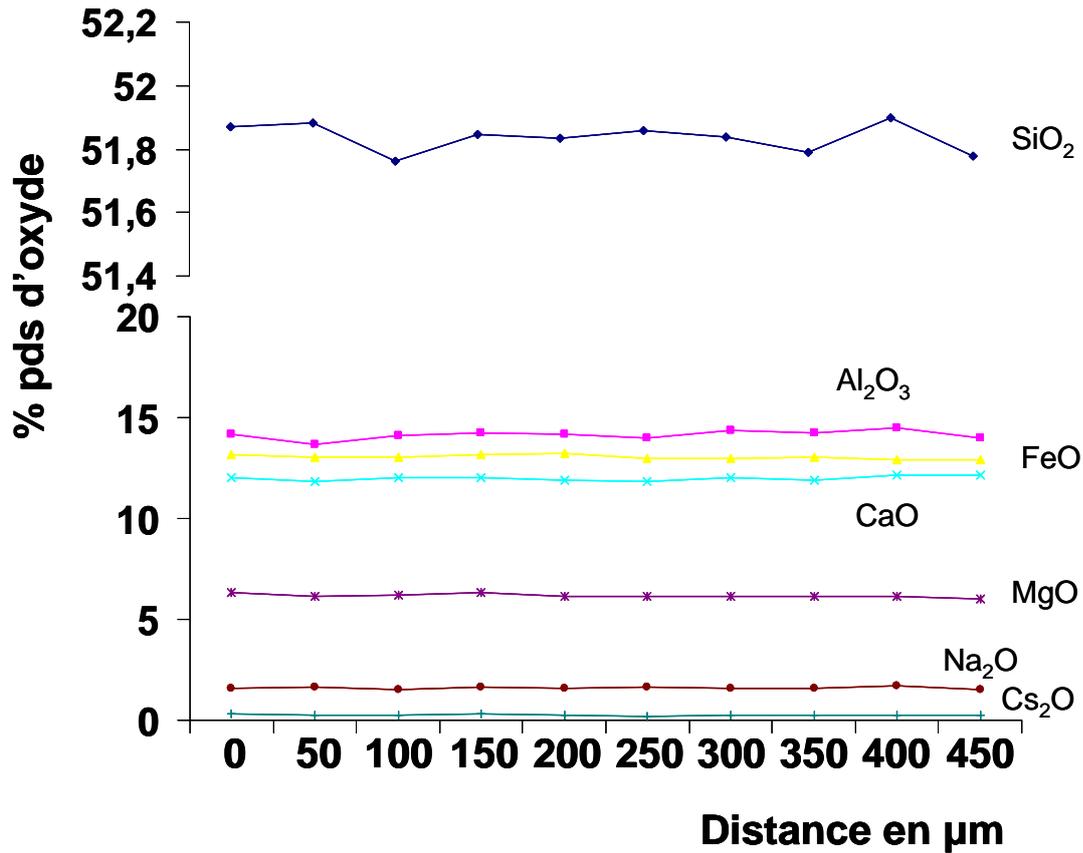


Figure 25 : Exemple de profil de composition obtenue par analyse à la microsonde électronique pour un barreau de verre.

Les résultats obtenus (tableau 3) montrent une bonne homogénéité de la composition chimique des échantillons avec un écart type maximal des valeurs inférieur à 0,82 pour le silicium. De même, la comparaison de ces valeurs avec celles globales obtenues sur poudre au SARM montre une composition similaire (cf. § 1.3.1.3).

		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Total
Bar. 1 Nbre ech = 36	Moyenne	1,58	6,03	14,05	52,44	0,09	0,04	0,27	11,83	5,71	7,71	99,75
	Ecartype	0,1	0,11	0,23	0,43	0,03	0,03	0,04	0,12	0,22	0,22	
Bar. 2 Nbre ech = 12	Moyenne	1,62	6,15	14,1	51,97	0,1	0,03	0,26	11,99	5,78	7,81	99,81
	Ecartype	0,08	0,12	0,24	0,37	0,03	0,03	0,03	0,11	0,15	0,15	
Bar. 3 Nbre ech = 12	Moyenne	1,54	7,02	15,07	49,36	0,13	0,03	0,23	12,29	6,04	8,15	99,86
	Ecartype	0,13	0,32	0,5	0,7	0,03	0,03	0,03	0,25	0,32	0,32	
Bout. Nbre ech = 12	Moyenne	1,57	6,08	13,98	51,94	0,13	0,03	0,29	11,94	5,8	7,85	99,61
	Ecartype	0,12	0,4	0,58	0,82	0,03	0,02	0,05	0,32	0,4	0,4	

Tableau 3 : Composition chimique déterminée à la microsonde électronique pour 3 barreaux et une bouteille (en % poids d'oxydes). Les proportions de fer ferreux et fer ferrique sont recalculées à partir des résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer (cf §1.3.1.4)

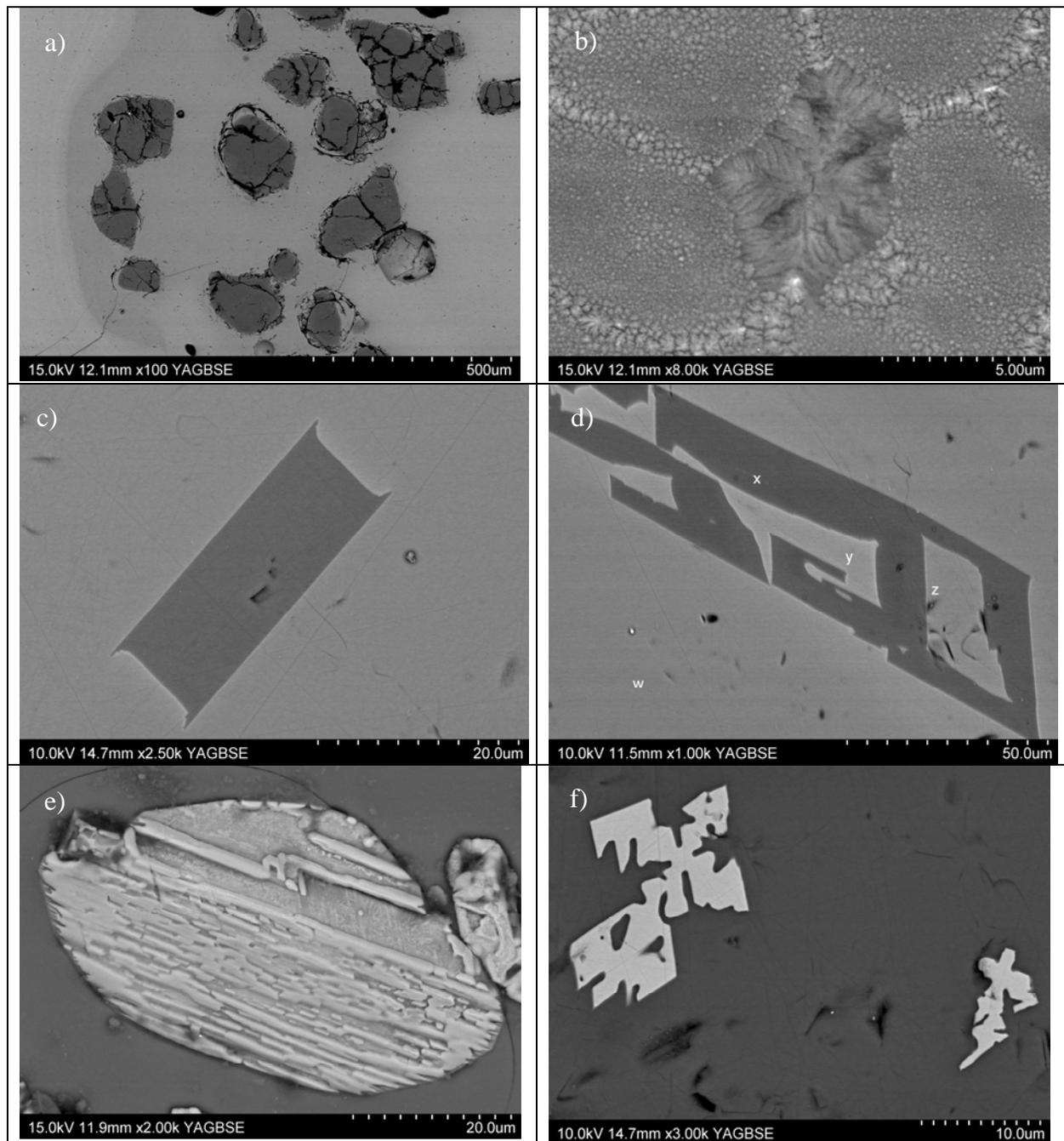
### 1.3.1.2 Analyses MEB et Microsonde électronique des hétérogénéités observées dans le verre

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées avec un instrument de marque Hitachi FEG S4800 couplé avec un système d'analyse chimique EDS. Les photographies ont été prises avec un courant de 15 kV. Ces observations ont pour objectif de caractériser la morphologie de la surface du verre. Les analyses effectuées à l'aide de la microsonde électronique permettent quant à elles de déterminer l'évolution de la composition chimique entre les minéraux annexes et le verre.

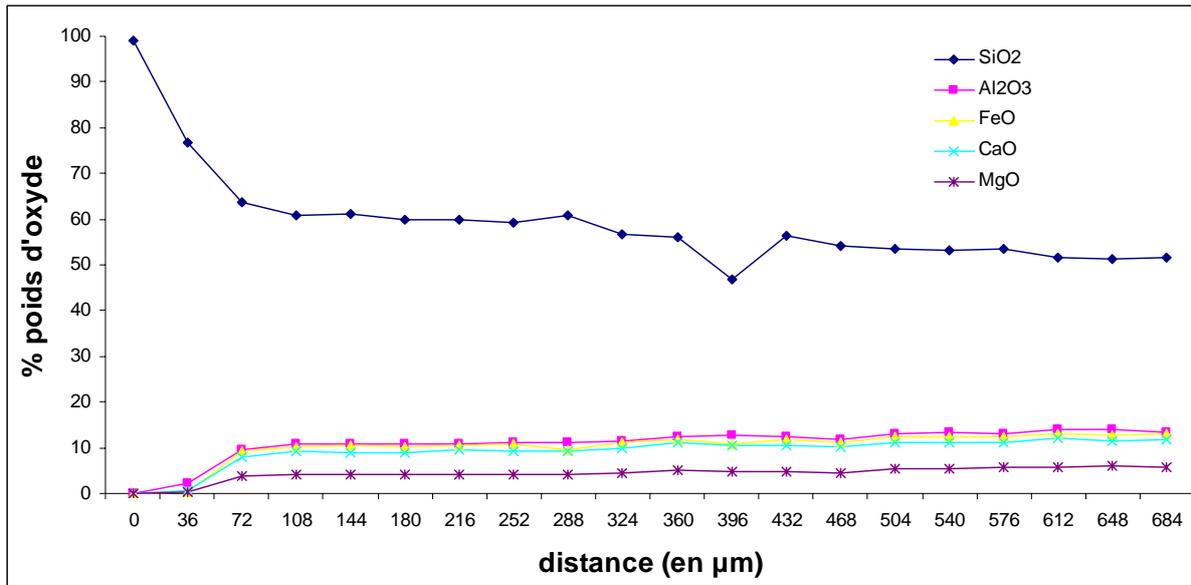
Quelques cristaux de quartz (figure 26a) sur une bouteille sont identifiables à l'œil nu. Ces cristaux de quartz ne sont présents que dans une zone spécifique de la bouteille. Ils représentent moins de 1% du volume de matière de la bouteille. Les analyses effectuées dans le verre autour de ces minéraux sont présentées dans la figure 27. On remarque un enrichissement progressif en silice à proximité du cristal de quartz. De plus, la diminution des proportions pour tous les autres éléments est identique. Le profil chimique indique que le quartz est une restite de fusion et non un produit de précipitation. De plus, la morphologie de ces cristaux, très ronde, confirme que la fusion du quartz était incomplète à certains endroits. Le fait que le quartz n'ait été observé qu'une seule fois sur tous les lots d'échantillons suggère qu'il résulte d'une petite accumulation locale de silice dans les produits de départ soumis à la fusion.

D'autres hétérogénéités, minéralogiques et texturales, sont observées à l'intérieur du verre. Les minéraux sont rares parmi tous les échantillons observés. Ils apparaissent aléatoirement au cœur de l'échantillon ou sur son bord et aucune hétérogénéité chimique du verre situé autour n'est observée.

Des textures de retrait avec des motifs de refroidissement rapide, au centre desquels est visible une texture dendritique, sont observables sur la face interne des bouteilles moulées (figure 26b). Ces motifs ne sont pas présents sur les barreaux. L'hypothèse la plus probable concernant leur formation est qu'ils se soient formés lors du soufflage du verre par le maître-verrier, amenant un gaz froid au contact du verre chaud. Toutefois ces structures n'altèrent en rien l'homogénéité chimique du verre.



**Figure 26 : Cristaux et textures observés au MEB en électrons rétrodiffusés. a) Cristaux de quartz. b) Texture de retrait du verre visible sur les faces internes des bouteilles de verre. c) Plagioclase automorphe. d) Plagioclase avec inclusions de verre à l'intérieur. W, Y et Z ont la même composition que le verre. X correspond au minéral. Aucun profil caractéristique de la diffusion des éléments n'est observé à proximité du minéral. e) Oxydes de fer et de magnésium. f) Oxydes de fer ferreux.**



**Figure 27 : Evolution de la composition chimique depuis un grain de quartz vers le verre frais. Le minimum local en SiO<sub>2</sub> à 396 µm correspond à une analyse bouclant à 87% à cause d'un trou à proximité.**

Un plagioclase automorphe a été observé (figure 26c). Quelques millimètres plus loin, le même minéral est rencontré (X sur la figure 26d). En revanche, sa cristallisation n'est pas complète et présente des inclusions de verre (Y et Z sur la figure 26d) dont la composition est identique à celle du verre sain (W sur la figure 26d). Sa composition indique qu'il est principalement formé de calcium, d'aluminium et de silicium. Sa formule stœchiométrique est très proche de CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> : l'anorthite. Sa morphologie indique que ce minéral a été formé lors d'un refroidissement du liquide silicaté. La composition du verre autour de ce minéral est très proche de la composition moyenne du verre.

Des minéraux apparaissant très clairs ont été observés (figure 26e et 26f). Les analyses effectuées sur ce minéral indiquent qu'il est majoritairement constitué d'oxyde de fer (de 75 à 90 %), d'aluminium et de magnésium pour le reste. La présence de ce minéral dans nos échantillons est un indicateur du degré d'oxydoréduction du milieu. En effet, la stœchiométrie de l'analyse montre que le fer est ferreux (FeO). Ceci implique que la flamme utilisée dans le four pour la synthèse du verre et l'ajout de noir de carbone ont permis d'éviter, au moins en partie, l'oxydation du fer ferreux.

### 1.3.1.3 Composition en roche totale

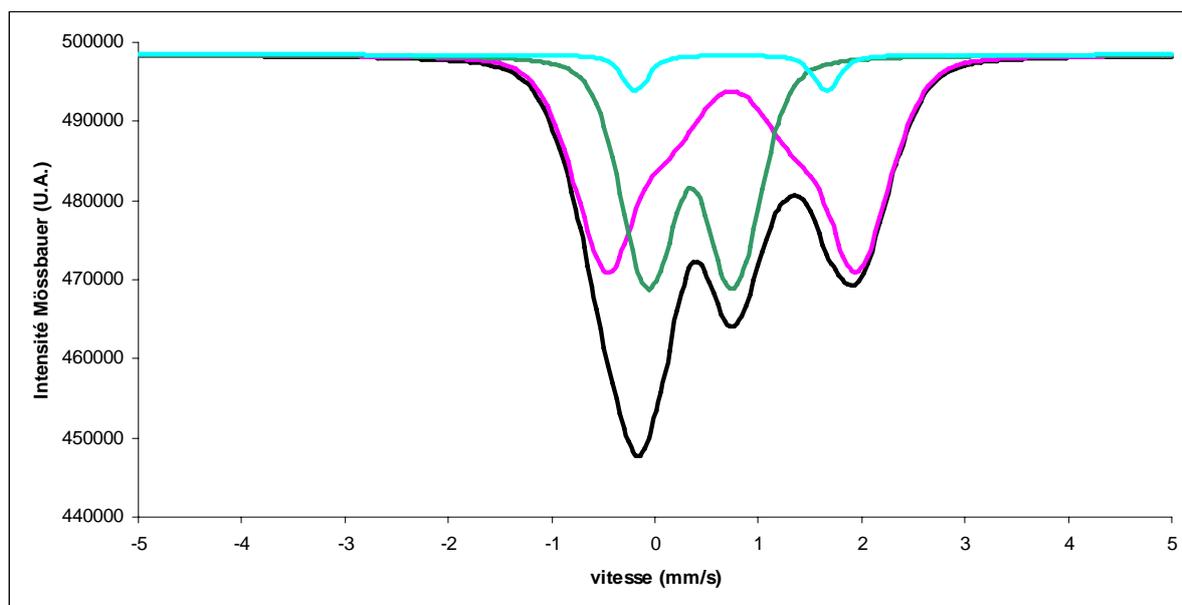
L'analyse en roche totale, effectuée au SARM, permet de vérifier la composition moyenne du verre sur des masses de plus de 10 g de verre réduit en poudre. Dans le tableau 4 sont représentées les teneurs en oxydes des différents éléments contenus dans le verre. En comparant ces résultats avec les compositions analysées à l'aide de la microsonde électronique (tableau 4), on remarque que celles-ci sont très proches. La comparaison des résultats sur la composition en éléments des verres, entre les analyses à la microsonde électronique (tableau 3) et celles réalisées par ICP-MS et ICP-OES au SARM (tableau 4) montre que le silicium reste proche d'une valeur de 51,5 % avec un minimum à 49% et un maximum à 52,5 %. L'aluminium et le fer restent proches d'une valeur de 14%, le magnésium autour de 6,5 %, le calcium de 12 %, et le sodium de 1,4 %. La composition pour les autres éléments est identique pour les deux méthodes d'analyses.

Oxydes	Composition moyenne (% poids)	Eléments	Pourcentage molaire par élément (x100)
SiO <sub>2</sub>	51.1	Si	0.18820
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.9	Al	0.06023
FeO –Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.6	Fe	0.04043
MgO	6.4	Mg	0.03509
CaO	12	Ca	0.04735
K <sub>2</sub> O	0.1	K	0.00047
Na <sub>2</sub> O	1.3	Na	0.00927
FeS	0.02	S	0.00005
Li <sub>2</sub> O	0.1	Li	0.00146
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	B	0.00064
Cs <sub>2</sub> O	0.1	Cs	0.00016
		O	0.61665
total	99.72	total	1

**Tableau 4 : Composition moyenne des poudres de verre analysées par ICP-MS et ICP-OES et pourcentage molaire de chaque élément constitutif du verre.**

### 1.3.1.4 Analyse Mössbauer des échantillons de départ

Afin de déterminer précisément le degré d'oxydoréduction des éléments Fe et S dans le verre, une analyse par spectroscopie Mössbauer a été réalisée. L'analyse du verre sur poudre (figure 28) montre qu'environ 40% du fer présent est sous forme ferrique et le reste se trouve sous forme ferreuse.



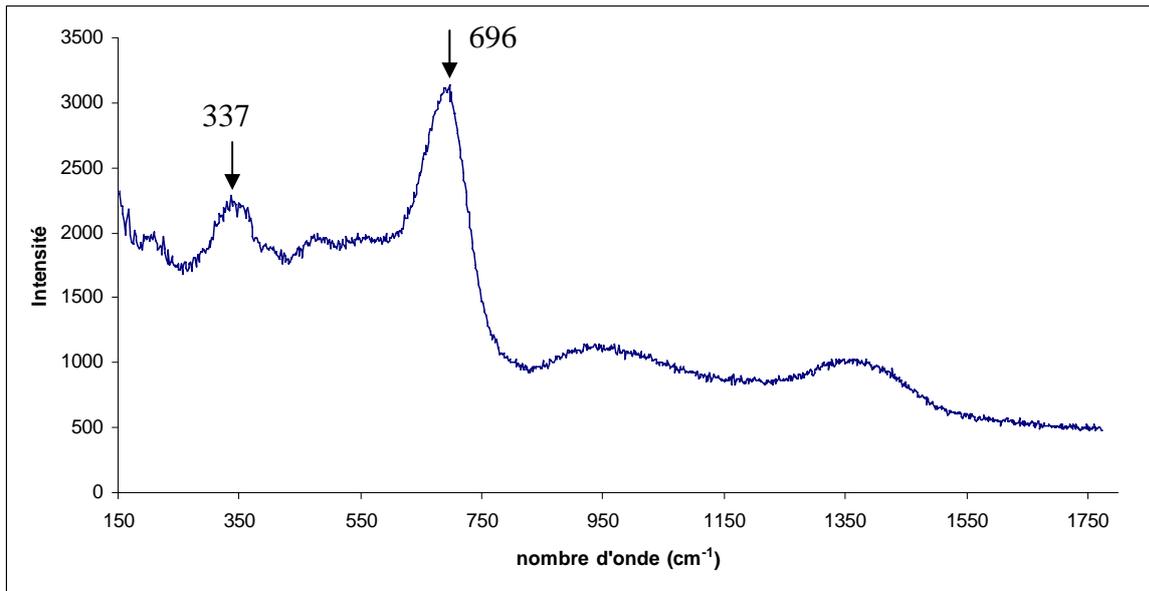
**Figure 28 : Spectre Mössbauer du fer contenu dans le verre. En noir : la courbe totale ; en vert : la courbe correspondant à la réponse du fer ferrique ; en bleu et en rose : courbes correspondant aux réponses du fer ferreux contenu dans deux sites.**

En revanche la proportion de soufre étant très faible (inférieur à 0.5% poids), aucun spectre n'a pu être réalisé. Pour les mêmes raisons, aucun résultat sur le soufre n'a pu être obtenu par XPS.

#### 1.3.1.5 Analyse par spectroscopie Raman du verre sain

La spectroscopie Raman est utilisée afin d'identifier les différentes bandes spectrales du verre qui peuvent contribuer au spectre Raman des minéraux de petite taille déposés sur le verre. Ces analyses sont effectuées à l'aide d'un spectromètre Labram Jobin Yvon (détecteur Symphony CCD refroidit à l'azote liquide) couplé à un microscope optique (300 mm de distance focale). La source excitatrice est un laser à  $\text{Ar}^+$  (Spectraphysics,  $\lambda = 514,532 \text{ nm}$ ) dont la puissance est réglée entre 1 et 3 mW au niveau de l'échantillon.

Afin de bien identifier les bandes spectrales des minéraux issus de l'altération et de la matrice vitreuse, des spectres sont réalisés sur les bouteilles (figure 29) et sur les barreaux. La figure 29 montre deux pics à  $337 \text{ cm}^{-1}$  et  $696 \text{ cm}^{-1}$  de  $100 \text{ cm}^{-1}$  de largeur à mi-hauteur. Ces deux bandes correspondent à des liaisons de type Si-O .



**Figure 29 : Spectre Raman du verre analysé sur une bouteille non soumise à l'altération montrant des liaisons Si-O.**

### 1.3.2 Caractérisation de la poudre

La granulométrie de la poudre dans nos expériences doit permettre une surface d'échange assez grande afin qu'une libération importante d'éléments chimiques dans la solution puisse se faire. Toutefois, cette libération doit pouvoir au moins durer plusieurs mois. Il est donc nécessaire d'avoir une surface spécifique du verre suffisante sans toutefois ajouter des particules trop fines qui se dissoudraient trop rapidement. La granulométrie souhaitée pour la poudre de verre a donc été choisie entre 100 et 200 microns, dans la gamme de valeurs choisie par Oelkers et Gislason (2001), Daux et al. (1997) ou Perret et al. (2003). Lors du broyage du verre pour former cette poudre, des agrégats de grains plus fins se sont formés et n'ont donc pas traversé le tamis de 100 microns. Afin de diminuer la quantité de ces agrégats, de l'éthanol a été utilisé pour séparer les grains. La proportion de poudre de bonne granulométrie a ainsi été améliorée même si quelques agrégats restent encore présents (environ 10 %).

## 2 Protocoles expérimentaux et analytiques

Deux études ont été menées dans le but de déterminer l'influence de paramètres physico-chimiques qui ont pu contribuer au processus d'altération et à la précipitation des

minéraux observés sur Mars. La première étude est réalisée dans une boîte à gants (figure 30) et permet de caractériser la pression partielle de CO<sub>2</sub>, l'influence d'un rayonnement UVC et l'influence d'un réservoir de gaz considéré « infini ». Dans la seconde étude, des expériences avec réservoir de gaz limité sont réalisées en capsules en or pour déterminer l'influence de paramètres tels qu'une atmosphère à SO<sub>2</sub>, la pression partielle de CO<sub>2</sub> et la température sur les processus de dissolution d'un verre basaltique et sur la précipitation de phases secondaires.



**Figure 30 : Boîte à gants GP-Concept type 2 (Jacomex©) d'un volume de 800 L environ.**

## 2.1 Expériences en boîte à gants

### 2.1.1 Conditions expérimentales

Si l'on peut considérer que la chimie des roches magmatiques martiennes est assez documentée, l'influence de la chimie de l'atmosphère et le rôle des radiations UVC sont en revanche mal connus. Des expériences sont donc réalisées dans une boîte à gants GP-Concept type 2 (Jacomex©) (figure 30) afin de déterminer l'influence de ces deux paramètres sur la dissolution d'un verre basaltique et sur la précipitation de phases secondaires. Le tableau 5 montre les différentes expériences réalisées selon l'atmosphère dans la boîte à gants et la présence ou non de rayonnement UVC. Pendant chaque série d'expériences (une série correspondant à des expériences avec une atmosphère spécifique), des flacons ont été prélevés de la boîte à gants pour analyses après des temps d'altération d'environ 3, 14, 30 et 90 jours. Ces analyses concernent les solides et les liquides, la composition du gaz étant imposée par le balayage de la bouteille raccordée à la boîte à gants.

	Nom de la série d'expérience	Durée maximale de l'expérience	T (°C)	Atmosphère	Présence de rayonnement UVC
Expériences en boîte à gants	[X] - 6 -	3 mois	20	Mélange N <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub> avec p <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-6</sup> bar	non
	[X] - 6 UV	3 mois	20		oui
	[X] - 3 -	3 mois	20	Mélange N <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub> avec p <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-3</sup> bar	non
	[X] - 3 UV	3 mois	20		oui
	[X] - 2 -	3 mois	20	Mélange N <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub> avec p <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-2</sup> bar	non
	[X] - 2 UV	3 mois	20		oui

**Tableau 5 : Différentes expériences réalisées en boîte à gants selon les conditions expérimentales utilisées. [X] correspond à la durée de l'expérience en jours.**

### 2.1.1.1 Le rayonnement UVC

La boîte à gants a été divisée en 2 parties correspondant chacune aux expériences sans rayonnement UV et avec rayonnement UV (figure 31). Des lampes germicides à rayonnement ultraviolet de type C (Naturallighting©) sont utilisées dans nos expériences. Le rôle de ces lampes est de modéliser à moindre échelle le rayonnement du soleil lors de la formation du système solaire. Le soleil émettait alors des rayonnements UV-C plus intenses qu'aujourd'hui (Ribas et al., 1998). Ces lampes émettent à des longueurs d'ondes allant de 180 nm jusqu'à 400 nm.



**Figure 31 : Boîte à gants divisée en deux parties : à gauche, expériences réalisées en présence d'un rayonnement UVC. A noter : des fractures sont visibles sur les plaques protectrices dues à l'action du rayonnement UVC ; à droite, expériences réalisées sans irradiation UVC.**

### 2.1.1.2 Les atmosphères :

L'atmosphère martienne a certainement contenu du CO<sub>2</sub>. Toutefois, comme la pression partielle de ce gaz est inconnue dans l'atmosphère primitive de Mars (Noachien),

plusieurs expériences ont été réalisées à diverses pressions partielles de CO<sub>2</sub> : 10<sup>-6</sup> bar, 10<sup>-3</sup> bar, 10<sup>-2</sup> bar et 1 bar.

## 2.1.2 Protocole expérimental

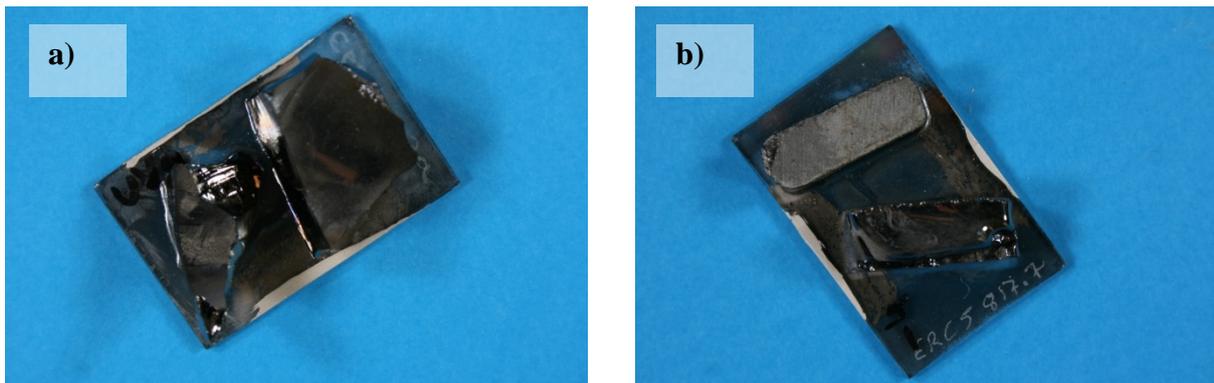
### 2.1.2.1 Mise en place des expériences

Afin de garantir le même traitement pour chacun des échantillons dans chacune des séries de manipulations, un même protocole expérimental a été suivi. Tout d'abord, tous les échantillons, tous les instruments de mesure et de prélèvements ainsi que l'eau déminéralisée ont été placés en atmosphère contrôlée sous la lampe germicide à irradiations UVC pendant 48 heures afin d'éliminer les bactéries dans la boîte à gants. Ensuite, les bouteilles moulées en verre basaltique ont été placées à l'intérieur d'un bécher en nalgène pour éviter que la solution ne se répande dans la boîte à gants en cas de fuite de la bouteille. Puis, celles-ci ont été remplies avec 100 ml d'eau pure et 2 g de verre basaltique sous forme de poudre, de granulométrie comprise entre 100 et 200 microns. Enfin, ces échantillons ont été placés sous la lampe à rayonnements UV. Des parois en polyméthacrylate de méthyle d'environ 1 cm d'épaisseur protègent l'utilisateur et les autres échantillons contre les radiations UV. En ce qui concerne les expériences sans rayonnement UV, les béchers en nalgène ont été placés de l'autre côté de la boîte à gants remplis de 100 ml d'eau déminéralisée et débactérialisée. Ensuite, 2 g de poudre de verre ont été ajoutés et enfin deux petits barreaux de verre de taille d'environ 2 cm x 1 cm x 0,5 cm, ainsi qu'un grand barreau de taille d'environ 5 cm x 2 cm x 1 cm.

### 2.1.2.2 Prélèvements

Un protocole de prélèvements simple et rapide a été mis en place afin d'éviter toute perturbation sur les autres échantillons encore dans la boîte à gants. Quatre prélèvements sont réalisés à environ 3 jours, 14 jours, 30 jours et 90 jours après le début des expériences. La solution est prélevée à l'aide d'une seringue et d'un bouchon filtrant à 10 µm. La solution est conservée au réfrigérateur, à 4°C, dans un flacon fermé en Nalgène, avec l'atmosphère de la boîte à gants. Les poudres et solides restant dans les béchers sont sortis de la boîte à gants et placés à l'étuve (55°C) jusqu'à évaporation de la pellicule d'eau résiduelle au fond du bécher (de 6 à 12h). Ensuite, la poudre et le verre sont séparés. Les bouteilles sont cassées en

morceaux pour leur analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microspectroscopie Raman. Deux échantillons de verre sont choisis, l'un correspondant au fond de la bouteille où la poudre s'est déposée, l'autre vers le haut de la bouteille, au niveau de l'interface entre le verre, la solution et l'atmosphère (figure 32a). Les deux petits barreaux issus des expériences sans UV sont analysés, l'un au niveau du profil de coupe, l'autre au niveau de l'aspect lisse de l'extérieur. Les restes de poudre et de verre sont remis sous atmosphère contrôlée en conditions de stockage (figure 32b).



**Figure 32 :** a) Echantillons d'une bouteille de verre issus des expériences avec rayonnement UV. L'un des échantillons appartient au haut de la bouteille, l'autre vient du fond où la poudre s'est déposée. b) Echantillons de verre issus des expériences sans rayonnement UV. L'échantillon du haut correspond à une section où le barreau a été coupé, celui du bas correspond à l'aspect initial du verre.

## 2.2 Expériences en capsules en or

### 2.2.1 Conditions expérimentales

Des expériences dans des capsules en or (figure 33) ont été conjointement réalisées aux expériences en boîte à gants afin de déterminer quelle a pu être l'influence d'un réservoir de gaz limité dont la composition a pu être amenée à varier. D'autre part, outre des atmosphères à  $\text{CO}_2$ , une atmosphère à  $\text{SO}_2$  a également été testée, de même qu'une élévation de température. Pour chaque gaz, 3 ou 4 capsules sont réalisées (tableau 6).

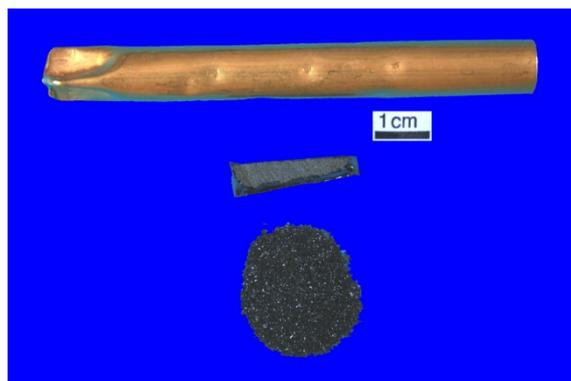


Figure 33 : Capsule en or comprenant à l'intérieur un petit barreau et de la poudre de verre. Ensuite est ajoutée l'eau pure suivie de l'injection du gaz.

Les gaz, la solution et le solide à l'intérieur de chacune de ces capsules ont été prélevés après expériences pour analyse.

Expériences	Gaz	Temp. en °C	Temps de réaction en mois	Pression dans la capsule en bars	Pression dans le capillaire en mbar
1 - SO <sub>2</sub> - 1M50	100% SO <sub>2</sub>	50	1	1,8	435
1 - SO <sub>2</sub> - 3M50	100% SO <sub>2</sub>	50	3	1,5	70
1 - SO <sub>2</sub> - 3M20	100% SO <sub>2</sub>	20	3	1,5	170
1 - CO <sub>2</sub> - 2M50	100% CO <sub>2</sub>	50	2	1,5	595
1 - CO <sub>2</sub> - 3M50	100% CO <sub>2</sub>	50	3	1,5	537
1 - CO <sub>2</sub> - 3M20	100% CO <sub>2</sub>	20	3	1,8	Aucun capillaire
10 <sup>-3</sup> - CO <sub>2</sub> - 1M50	0,1% CO <sub>2</sub>	50	1	1,3	526
10 <sup>-3</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M50	0,1% CO <sub>2</sub>	50	3	1,3	403
10 <sup>-3</sup> - CO <sub>2</sub> - 1M20	0,1% CO <sub>2</sub>	20	1	1,3	Aucun capillaire
10 <sup>-3</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M20	0,1% CO <sub>2</sub>	20	3	1,3	508
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 1M50	1% CO <sub>2</sub>	50	1	1,3	Aucun capillaire
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M50	1% CO <sub>2</sub>	50	3	1,3	351
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 1M20	1% CO <sub>2</sub>	20	1	1,3	313
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M20	1% CO <sub>2</sub>	20	3	1,3	521

Tableau 6 : Expériences réalisées en capsules en fonction des conditions.

### 2.2.1.1 La température

Les expériences en capsules ont été réalisées à deux températures différentes. Les capsules placées à 20°C sont installées dans un bac d'eau à la température de la pièce, alors que les expériences à 50°C sont placées dans un bain thermostaté (VWR©) réglé à +/- 1°C.

### 2.2.1.2 Les atmosphères

Les atmosphères à l'intérieur des capsules sont composées d'un mélange  $N_2 / CO_2$  avec des pressions partielles de  $CO_2$  de 0,1 % volume, 1 % volume et 100 %. Des capsules avec une atmosphère exclusivement composée de  $SO_2$  ont aussi été réalisées. Les deux dernières compositions ( $CO_2$  pur et  $SO_2$  pur) ne peuvent être modélisées dans la boîte à gants pour raison de sécurité et de préservation du système de purification en oxygène. Après des périodes de temps de 1 mois et 3 mois, une capsule est retirée de son environnement.

### 2.2.2 Protocole expérimental

#### 2.2.2.1 Mise en place des expériences

##### 2.2.2.1.1 Matériel utilisé

Le verre utilisé est un verre de composition identique à celui utilisé dans les expériences sans UV en boîte à gants. Afin d'insérer les barreaux dans les capsules en or, leurs dimensions sont de  $2 \times 0,5 \times 0,5 \text{ cm}^3$ . Chaque capsule a une longueur de 10 cm à l'origine avec un diamètre interne de 0,8 cm et une épaisseur de 1 mm. Avec le barreau est ajouté 1 g de poudre dont la surface spécifique est  $0,32 \text{ m}^2$ . La surface d'échange entre le verre et la solution est en majorité contrôlée par la poudre, car la surface du barreau ne représente que  $4,5 \text{ cm}^2$ . Enfin, 1,5 ml d'eau sont ajoutés. La figure 34 montre schématiquement la composition d'une capsule avant l'injection du gaz.

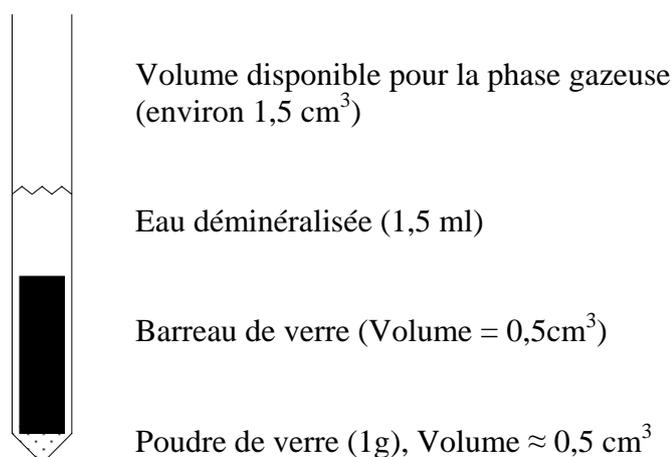


Figure 34 : Schéma montrant les différents constituants introduits dans une capsule en or.

#### 2.2.2.1.2 Système d'injection des gaz (Jacquemet et al., 2005)

Après avoir chargé la capsule en or avec le verre et l'eau déminéralisée, la capsule est fixée à la sortie du système d'injection des gaz (figure 35). A l'autre extrémité de la ligne, la bouteille de gaz est reliée au circuit par un manodétendeur réglé pour imposer une pression maximale de 2 bars. Avant de charger la capsule en gaz, l'atmosphère présente dans la capsule est évacuée. Pour ce faire, la capsule est préalablement immergée dans un bain d'azote liquide. Un vide primaire est alors maintenu quelques secondes dans l'ensemble du système ce qui permet aussi de vérifier son étanchéité. Une fois le vide primaire atteint, la vanne 4 reliant le circuit d'injection à la pompe à vide est fermée ainsi que celle reliant la capsule au reste du système. Le bain d'azote liquide est retiré et la température revient à l'ambiant. Le volume de 3,858 cm<sup>3</sup> de la ligne, compris entre les vannes 1 et 3, est rempli de gaz avec une pression de 2 bars. Une fois la pression stabilisée dans le système, la vanne 1 reliant la bouteille au circuit d'injection est fermée, et celle reliant la capsule avec le réservoir de gaz est ouverte. Le gaz est alors aspiré par la faible pression au niveau de la capsule. Une fois l'équilibre des pressions atteint, toutes les vannes sont refermées et la capsule est alors pincée puis sectionnée et séparée du système avant d'être soudée à froid à l'arc électrique. La longueur de la capsule n'est plus que de 7 cm environ sur les 10 cm initiaux.

#### 2.2.2.2 Système de prélèvement des gaz

Après expériences, les capsules sont retirées de leur enceinte et placées au congélateur dans l'attente d'être ouvertes. Lors de l'ouverture, le gaz, le barreau et la solution sont prélevés pour analyses. Afin d'échantillonner le gaz et diminuer au mieux l'oxydation du système par l'air, un système de prélèvement de la phase gazeuse (figure 36), similaire au système d'injection, a été mis au point par A. Randi, ingénieur au laboratoire G2R. Le système est divisé en 3 parties : i) le système de perçage de la capsule, ii) le volume de stockage du gaz, et iii) le système de prélèvement équipé à son extrémité d'un capillaire en verre de silice pure (PolymicroTechnology©) d'un diamètre externe de 320 µm et interne de 200 µm. Chacune des trois parties est séparée par une vanne. La pompe à vide est isolée de l'ensemble du système par une autre vanne. La capsule est introduite dans le système de perçage puis celui-ci est ensuite fermé hermétiquement. Un vide primaire est maintenu dans tout le système quelques minutes avant que toutes les vannes ne soient fermées exceptée celle

reliant le système de perçage au volume de stockage. La capsule est ensuite percée dans sa partie supérieure libérant ainsi le gaz dans ces deux sections du système. Un piège froid d'azote liquide (-190°C) est placé autour du réservoir de la partie centrale afin de condenser le gaz dans le volume V2. La vanne ouverte est alors fermée et celle reliant le volume de stockage au système de prélèvement est ouverte. Le piège froid est retiré du volume de stockage pour être placé autour du capillaire. Après quelques minutes durant lesquelles l'équilibre des pressions s'établit, toutes les vannes sont fermées et un vide progressif est réalisé dans le système de prélèvement. Enfin, le capillaire est soudé à l'aide d'un micro-chalumeau. Un second capillaire remplace alors le premier dans le système et après un vide primaire au niveau du système de prélèvement, un second prélèvement des gaz condensables dans le capillaire en silice est réalisé selon le même protocole.

Deux prélèvements de gaz sont effectués pour chaque capsule. Ils sont ensuite analysés par micro-spectroscopie Raman. Une fois le gaz prélevé, la capsule est extraite du système pour être ouverte afin de prélever le maximum de solution qui sera conservée au réfrigérateur avant d'être analysée par une ablation laser couplée avec un ICP-MS (LA-ICP-MS). Le barreau est aussi retiré de la capsule pour être observé au MEB et analysé par spectroscopie Raman afin d'identifier les phases secondaires.

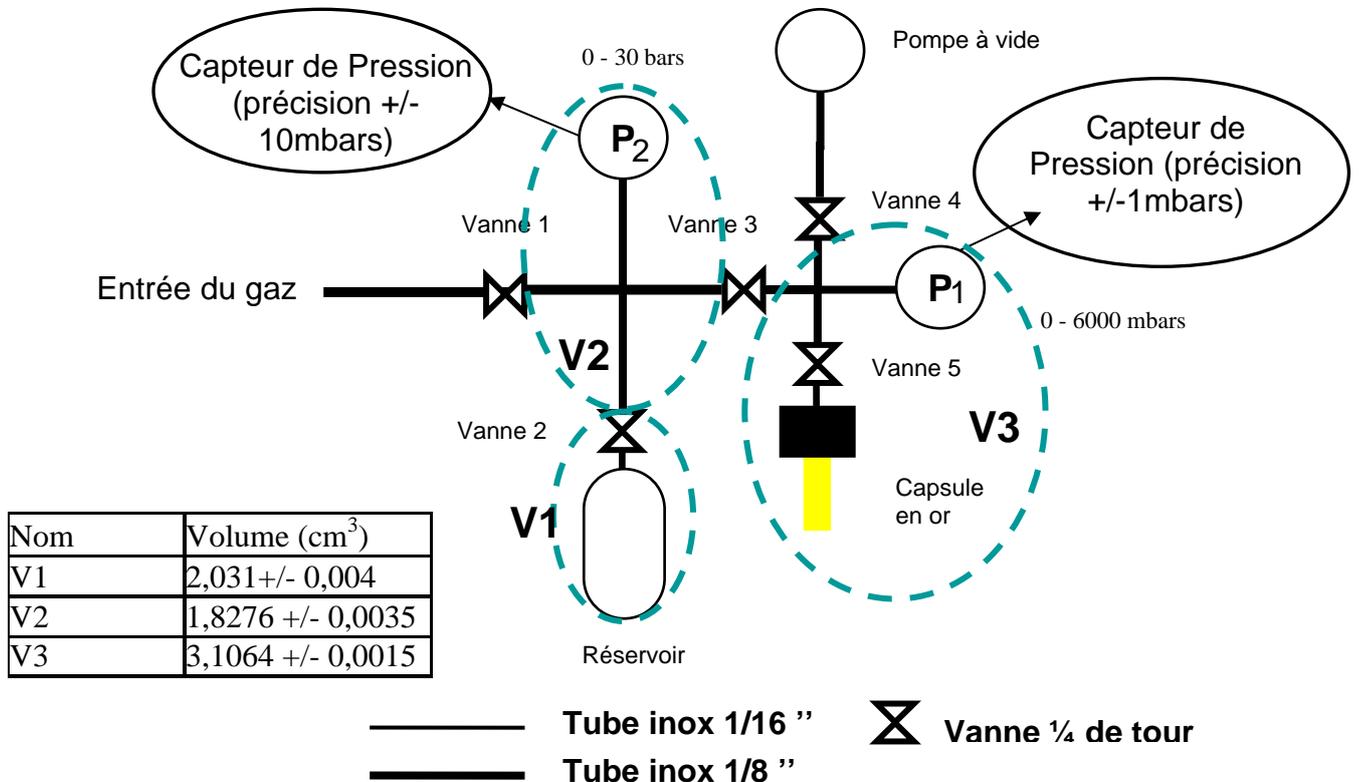


Figure 35 : Système d'injection des gaz dans les capsules en or.

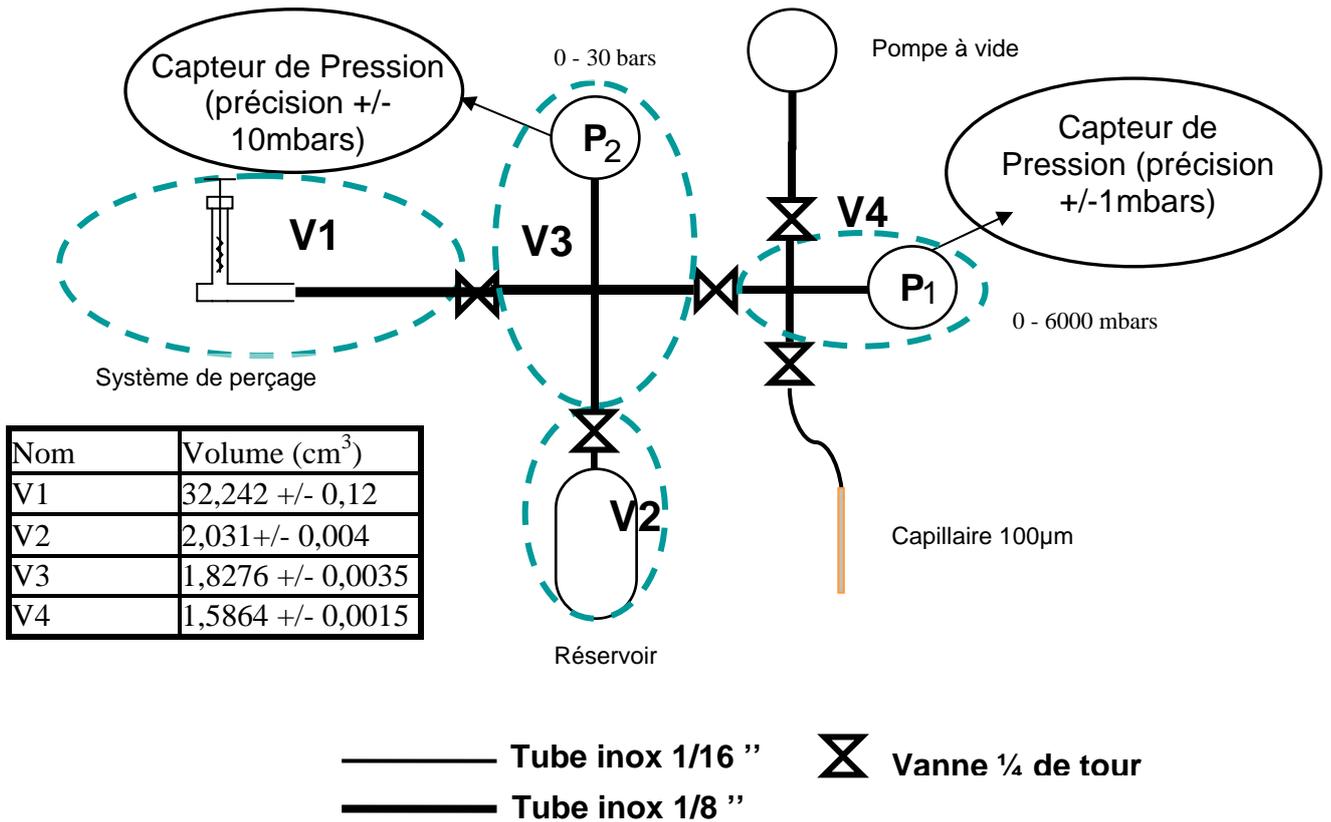


Figure 36 : Système de prélèvement des gaz contenus dans une capsule.

## 2.3 Protocole analytique

### 2.3.1 Echantillon solide

La caractérisation des échantillons solides s'effectue suivant deux méthodes. La première technique d'analyse est le MEB qui permet de caractériser la surface des échantillons de manière optique et chimique par l'intermédiaire d'analyses semi-quantitatives. La seconde technique analytique pour les solides est la spectroscopie Raman. Cette technique permet d'identifier les phases minéralogiques présentes à la surface du verre. Il est toutefois difficile de coupler les deux méthodes compte tenu de la petite taille et de la faible abondance des minéraux sur les échantillons.

### 2.3.1.1 MEB

Les observations des échantillons ont été effectuées à l'aide d'un Hitachi FEG S4800 couplé avec un système d'analyse chimique EDS. Les photographies ont été prises avec un courant de 15 kV.

### 2.3.1.2 Raman

Les analyses par spectroscopie Raman sont effectuées à l'aide d'un spectromètre Labram Jobin Yvon (détecteur Symphony CCD refroidit à l'azote liquide) couplé avec un microscope optique (300 mm de distance focale). La source excitatrice est un laser à Ar<sup>+</sup> (Spectraphysics,  $\lambda = 514.532$  nm) dont la puissance est réglée entre 1 et 3 mW au niveau de l'échantillon

### 2.3.2 Echantillon de solution

Une fois le prélèvement effectué dans la capsule ou dans la boîte à gants, les flacons contenant la solution sont placés au réfrigérateur en attente d'analyses. Les solutions issues des expériences en boîtes à gants sont analysées par ICP-MS et ICP-OES au SARM.

En revanche, compte tenu du faible volume de solution pour les expériences en capsules (environ 0,5 ml), les solutions ont été analysées par LA-ICP-MS au laboratoire G2R. La solution est chargée dans un capillaire de silice pure (PolymicroTechnology©) de 200  $\mu$ m de diamètre interne. Le laser à excimère (Geolas© ;  $\lambda = 193$  nm : 15 ns) est focalisé dans une cellule d'ablation à l'aide d'un objectif Cassegrain. Le pulse laser vaporise un microvolume de solution qui est transportée par un flux d'hélium dans la torche ICP du système ICP-MS (Agilent©)

### 2.3.3 Echantillon de gaz

Le gaz étant rechargé en continu dans la boîte à gants, aucun prélèvement de gaz n'a été effectué. En revanche, pour les expériences en capsules, deux prélèvements de gaz sont réalisés pour chaque expérience.

Ces gaz sont contenus dans un capillaire de verre de silice pure (PolymicroTechnology©) et analysés par LA-ICP-MS au G2R.

### 3. Résultats

#### 3.1 Expériences en boîte à gants sous atmosphère contrôlée

Les résultats obtenus pour les expériences d'altération d'une roche de composition supposée martienne en boîte à gants en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub> et de la présence ou non de rayonnement UVC sont présentés dans la publication jointe ci-après. Un résumé des résultats et de la discussion est présenté ci-dessous.

##### 3.1.1 Minéraux observés

###### 3.1.1.1 Expériences sans irradiation UVC

Les expériences en boîtes à gants réalisées en l'absence de rayonnement UVC ont presque toutes montré la présence de minéraux secondaires.

Avec une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar, les expériences d'altération montrent la précipitation d'hématite tout au long des trois mois d'expérience, compte tenu de la libération en solution de fer ferrique issu des expériences. Aucune trace de carbonates n'est visible. En revanche, l'évaporation de la solution issue de ces expériences d'altération révèle la présence de calcite pour les expériences qui ont duré 15 jours.

Pour une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar, l'hématite est toujours observée dès 15 jours d'expérience. De l'aragonite est aussi présente après 1 mois d'expérience.

Lorsque la pression partielle de CO<sub>2</sub> est de 10<sup>-2</sup> bar, l'hématite et la calcite sont observés dès les premiers jours d'expérience et de l'aragonite apparaît ensuite à 15 jours, coexistant avec la calcite.

###### 3.1.1.2 Expériences avec irradiations UVC

Les expériences en présence de rayonnement UVC dans la boîte à gant présentent une minéralogie différente de celle observée pour les expériences sans irradiation.

Pour une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar, les expériences d'altération ne montrent aucune précipitation de phases secondaires. En revanche, pendant ces expériences, de la calcite précipite par évaporation des solutions dès 15 jours.

Avec une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar, de la pyrite est observée à partir de 15 jours d'expérience. La présence de pyrite est due à l'oxydation préférentielle du soufre devant celle du fer facilitée par le rayonnement UVC. De l'aragonite puis de la huntite précipitent respectivement après 1 mois et 3 mois d'expérience au niveau de l'interface entre la solution, le verre et l'atmosphère. Des minéraux magnésiens nommés « Mg-flower » ont également été observés après 3 mois d'expérience, mais n'ont pas pu être identifiés.

Pour une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar, de la huntite, de la calcite et de l'aragonite sont observés dès les trois premiers jours d'expérience. Les minéraux magnésiens (« Mg-flower ») précipitent à partir de 15 jours. Aucun cristal de pyrite n'a en revanche été observé.

### 3.1.2 Solutions aqueuses

Les concentrations en éléments dans les solutions aqueuses issues des expériences sans irradiation présentent le même profil que les expériences réalisées en présence de rayonnement UVC. Quelle que soit la pression partielle de CO<sub>2</sub>, l'évolution des concentrations montre une augmentation rapide dans les 3 premiers jours. Ensuite, la libération des éléments semble de plus en plus difficile jusqu'à atteindre un plateau après environ 1 mois. Toutefois, la présence de rayonnement UVC semble permettre une libération des éléments plus importante dans la solution pour un laps de temps identique. De même, l'augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> semble favoriser la libération des éléments en solution. Seul le césium voit sa concentration diminuer avec l'augmentation de la pCO<sub>2</sub>.

### 3.1.3 Evolution de la dissolution

Les taux de dissolution sont en général calculés à partir d'un élément traceur de la dissolution ou par rapport au silicium qui est l'élément le plus difficile à libérer en solution pour des verres basaltiques (tableau 1). Les taux de dissolution des expériences en boîte à gants, basés sur le silicium montre que celui-ci est d'environ 2x10<sup>-12</sup> mol/cm<sup>2</sup>/s pour 3 jours d'expérience avec une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar en présence ou non de

rayonnement UVC. L'augmentation de la  $p_{\text{CO}_2}$  à  $10^{-3}$  bar multiplie ce taux par environ 3. Pour un élément traceur comme le Li, le taux de dissolution augmente d'environ  $50 \times 10^{-12}$  mol/cm<sup>2</sup>/s pour une  $p_{\text{CO}_2}$  de  $10^{-6}$  bar après 3 jours, à une valeur de  $100 \times 10^{-12}$  mol/cm<sup>2</sup>/s pour une  $p_{\text{CO}_2}$  de  $10^{-3}$  bar après 5 jours d'expérience puis une valeur de  $200 \times 10^{-12}$  mol/cm<sup>2</sup>/s pour une  $p_{\text{CO}_2}$  de  $10^{-2}$  bar après 5 jours d'expérience. Ainsi, il paraît évident que l'augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> augmente la libération des éléments en solution pour un laps de temps identique, à l'exception du Cs.

L'influence du rayonnement UVC sur les taux de dissolution n'est pas franchement visible, indiquant que ce phénomène agit peu voir pas du tout sur le taux de dissolution dans les 3 premiers jours d'expériences.

## 3.2 Résultats des expériences en capsules

### 3.2.1 Analyses des gaz

A l'aide du système de prélèvement, deux capillaires ont été réalisés pour chaque expérience. L'analyse des capillaires issus des expériences avec des atmosphères composées d'azote avec du CO<sub>2</sub> à 0,1 % et 1% en volume par spectroscopie Raman, ne donne aucun spectre autre que celui de l'azote. Le CO<sub>2</sub> n'est donc pas assez concentré pour être identifié à l'aide de la spectroscopie Raman. En revanche, lorsque la phase vapeur est à CO<sub>2</sub> pur, le spectre Raman montre les pics caractéristiques du CO<sub>2</sub> à 1286 et 1388 cm<sup>-1</sup>. Aucune autre espèce n'est en revanche assez concentrée pour être identifiée par cette technique.

De même, pour les expériences avec une atmosphère exclusivement composée de SO<sub>2</sub>, seul le SO<sub>2</sub> a été identifié dans les capillaires.

### 3.2.2 Analyses des solides

Les barreaux issus des expériences en capsules avec une atmosphère comprenant du CO<sub>2</sub>, ont été observés à l'aide du Microscope électronique à balayage (MEB) et analysés par spectroscopie Raman.

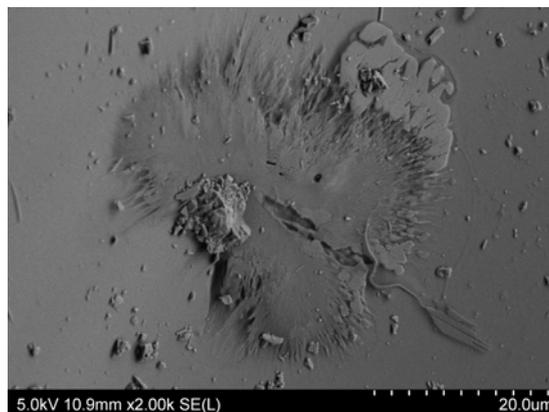
### 3.2.2.1 Capsules avec une atmosphère initiale à 0,1% volume de CO<sub>2</sub>

Très peu de minéraux ont été observés sur les échantillons issus des expériences avec 0,1% volume de CO<sub>2</sub>, que la température soit de 20°C ou de 50°C. Le seul minéral à avoir été identifié à la surface des échantillons est l'hématite qui est observée au bout de 3 mois à la fois à 20°C et à 50°C. Elle est rare et mal cristallisée. L'identification par spectroscopie Raman, ne montre en effet que les deux bandes caractéristiques situées à 213 et 276 cm<sup>-1</sup>. Aucun autre minéral n'a été observé, ni carbonate, ni sulfate.

Une section de barreau pour chacune des expériences a été observée au MEB, mais aucune n'a fait apparaître une couche d'altération.

### 3.2.2.2 Capsules avec une atmosphère initiale à 1 % volume de CO<sub>2</sub>

A 20°C, un minéral observé au MEB (figure 37) présente une chimie particulière composée de soufre, de potassium, de fer, de calcium, de sodium, de silicium et d'oxygène. Des petits cristaux de calcite ont été également identifiés par spectroscopie Raman sur les poudres issues de l'expérience 10<sup>-2</sup> - CO<sub>2</sub> - 3M20. Leur taille est d'environ 2 à 3 micromètres. Des oxydes de fer, vraisemblablement de l'hématite, sont présents sur les échantillons. Cette phase est très mal cristallisée, aucun spectre Raman n'a permis d'identifier clairement l'hématite. Toutefois, l'aspect et la couleur de cette phase sont proches de l'hématite précédemment caractérisée. Aucune autre phase n'a été observée dans les échantillons à 20°C, poudre ou barreau.



**Figure 37 : Phase minérale non identifiée composée de soufre, de sodium, de potassium, de fer de calcium et de silicium.**

Dans l'expérience réalisée à 50°C, de nombreux petits cristaux de calcite sont observables dès 1 mois d'expérience. Ces cristaux, de forme hexagonale, peuvent atteindre plus de 5 µm de longueur après 3 mois de réaction. Des oxydes de fer et de magnésium sont visibles sur l'échantillon 10<sup>-2</sup> - CO<sub>2</sub> - 3M50, ainsi que des oxydes de fer seuls. Les premiers sont des minéraux précipités durant la synthèse du verre (cf. § 1.3.1.2), les seconds en revanche peuvent être issus de l'altération de l'échantillon. La spectroscopie Raman n'a pas permis d'obtenir un spectre qui puisse identifier ces oxydes mais leur aspect et leur couleur rougeâtre permettent de supposer qu'il s'agit d'hématite. Une section de barreau pour chacune des expériences a été observée au MEB, mais aucune couche d'altération n'a été observée.

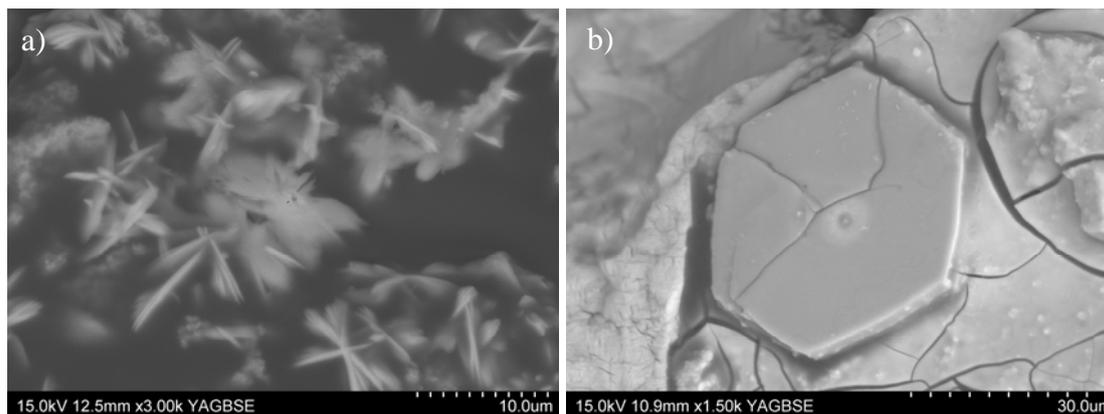
### 3.2.2.3 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à pCO<sub>2</sub> = 1 atm

Avec une atmosphère exclusivement composée de CO<sub>2</sub>, les échantillons ne montrent que très peu de minéraux néoformés. A 20°C, aucun minéral n'a été observé. A 50°C, la calcite a été identifiée pour l'expérience 1 - CO<sub>2</sub> - 3M50, mais en faible quantité et les cristaux sont de petite taille. De plus, un unique cristal de shortite a été identifié par spectroscopie Raman.

Des éclats de verre pris dans la tranche des barreaux des expériences 1 - CO<sub>2</sub>-3M20 et 1 - CO<sub>2</sub>-3M50, n'ont montré aucune couche d'altération visible avec le MEB.

### 3.2.2.4 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à pSO<sub>2</sub> = 1 atm

A 20°C, le gypse a été identifié par spectroscopie Raman en faible quantité et avec des tailles de cristaux de l'ordre de la dizaine de micromètres. Le gypse se présente sous forme de petits flocons fibro-radiés montrant des aiguilles partant dans toutes les directions (figure 38a). Un minéral de fer, aluminium et soufre avec des rapports S/Fe = S/Al = 3 a été observé au MEB avec une morphologie hexagonale (figure 38b). La présence de minéraux sulfatés tels que le gypse suggère qu'il puisse s'agir d'un sulfate de nature encore non déterminée.

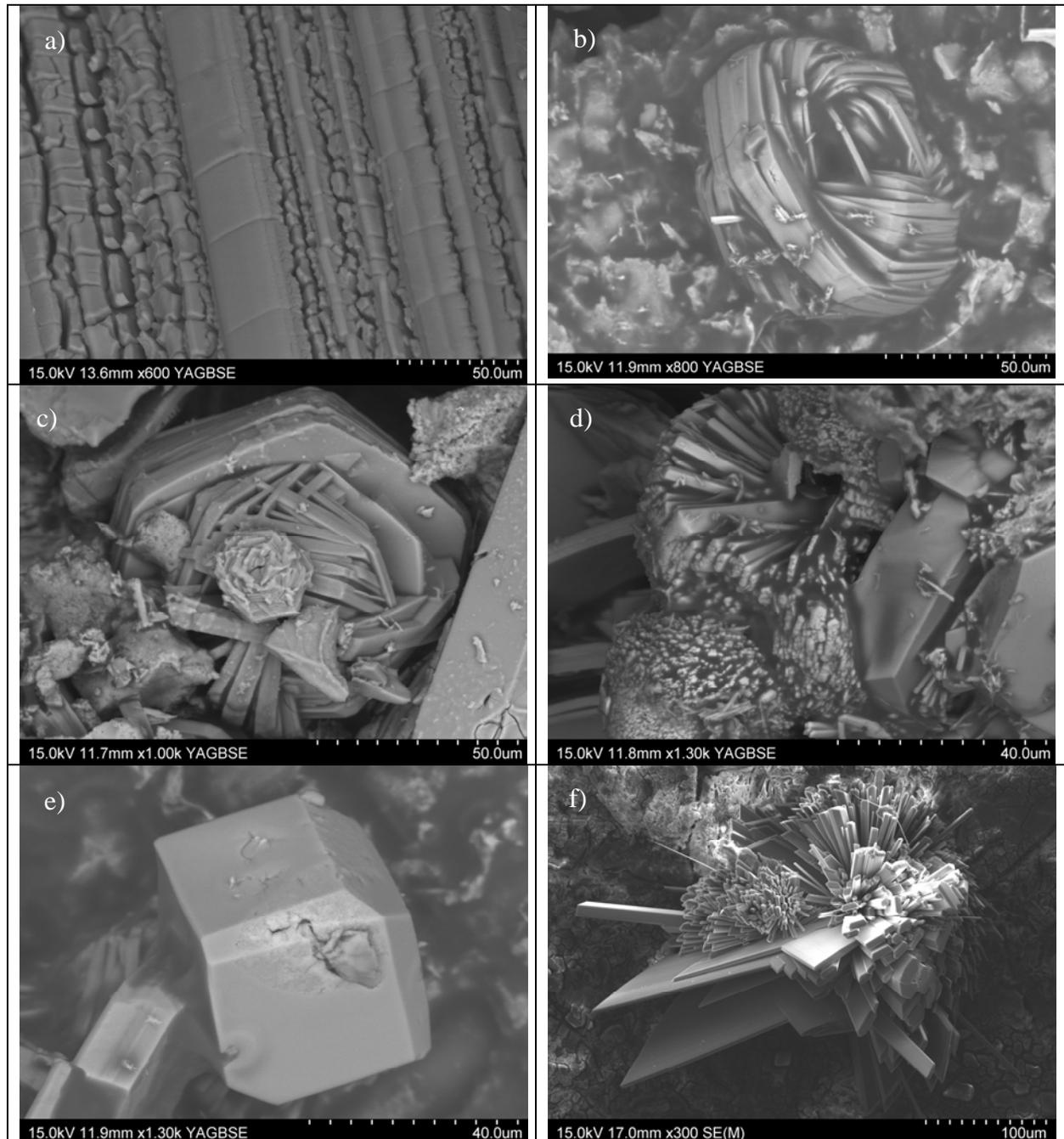


**Figure 38 : Observations au MEB en mode électrons rétrodiffusés de l'échantillon 1 - SO<sub>2</sub> - 3M20. a) Cristaux de gypse. b) Sulfate de fer et d'aluminium.**

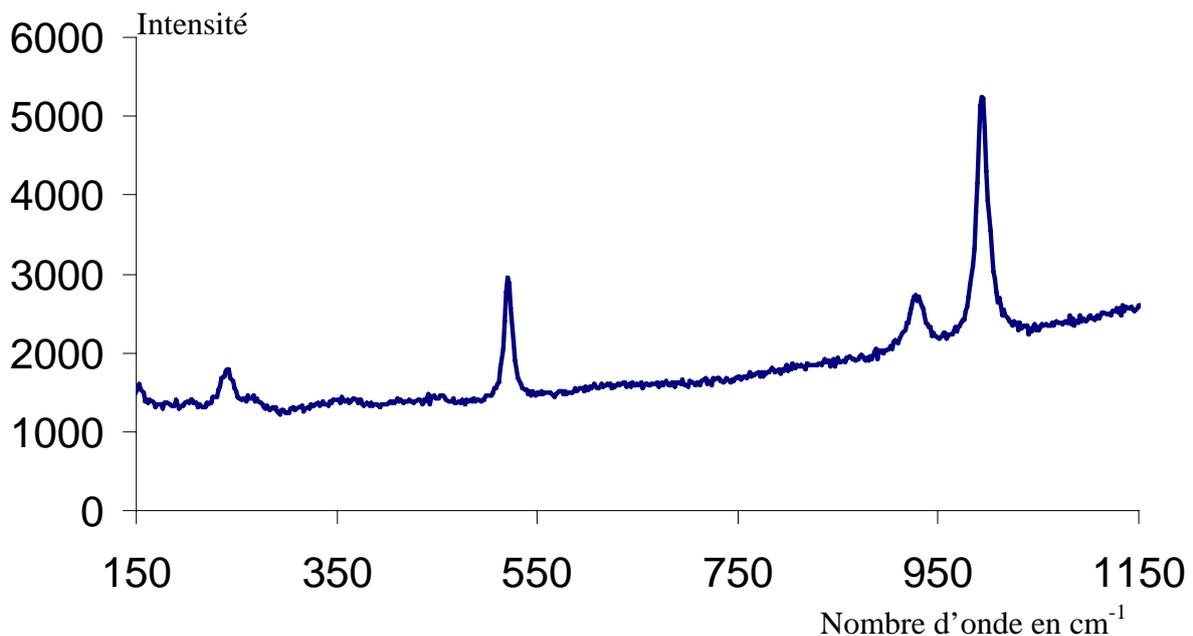
A 50°C, du gypse et de l'anhydrite ainsi que des sulfates de fer et d'aluminium, et une phase exclusivement composée de silicium sont observés dans les échantillons après 1 mois d'expérience. La phase siliceuse (figure 39a) est localisée sur barreau où la poudre n'est pas agglomérée en surface. La spectroscopie Raman n'a pas permis l'identification de cette phase, mais la présence de silice amorphe est proposée. Elle présente une morphologie en plaques de différentes tailles suivant la même direction. Les sulfates de fer et d'aluminium, de stœchiométrie identique aux précédents, ont une morphologie qui ressemble à une pelote de laine (figure 39b et c) et sont abondamment dispersés à la surface de l'échantillon. Leur taille peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Une solution solide jarosite/alunite a été proposée pour identifier ces sulfates mais aucune preuve de cette identification n'a été observée. Le gypse et l'anhydrite sont dispersés à la surface de l'échantillon et ont une taille pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaine de micromètres. La morphologie de l'anhydrite est plutôt aciculaire (figure 39d), alors que le gypse se présente en petites plaques. Un minéral cubique a également été observé. Son spectre Raman présenté dans la figure 40 montre des bandes caractéristiques de celles des sulfates, mais n'ayant pas permis d'identifier précisément le minéral sulfaté. De plus, ce minéral présente une bande attribuée aux elongations des groupes OH. L'échantillon 1 - SO<sub>2</sub> - 1M50 possède une épaisse couche gélatineuse, différente de celle observable dans les expériences 1 - CO<sub>2</sub> - 3M50. L'analyse chimique de cette couche montre qu'elle est constituée en majorité d'aluminium, de fer, de magnésium, de sodium et de soufre.

Après 3 mois à 50°C, les sulfates de fer et d'aluminium ont pratiquement disparu alors que les cristaux de gypse et d'anhydrite, bien formés, sont abondants sur toute la surface du barreau. La morphologie des sulfates de fer et d'aluminium est restée la même, de même que celle de l'anhydrite. En revanche, le gypse s'est développé de deux manières distinctes : en

grandes plaques et en aiguilles formant une structure fibro-radiée (figure 39f). La taille de ces structures atteint 200  $\mu\text{m}$ . La couche gélatineuse est encore présente à 3 mois d'expérience mais en quantité beaucoup plus faible que celle qui est observée dans l'échantillon 1 -  $\text{SO}_2$ -1M50.

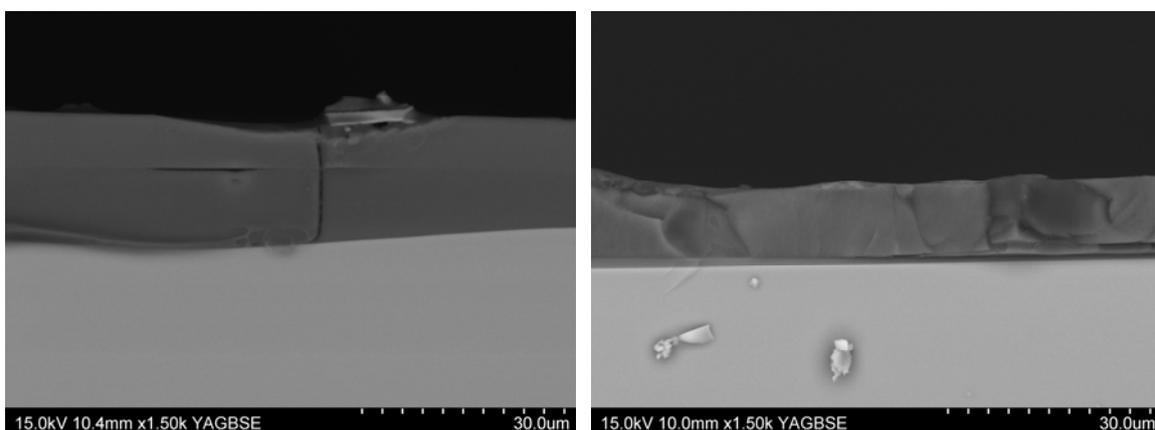


**Figure 39 : Minéraux observés à 50°C au MEB en mode électrons rétrodiffusés (a à e) et en mode électrons secondaires (f) dans les expériences avec une atmosphère composée de  $\text{SO}_2$ . Après 1 mois d'expérience : a) phase purement siliceuse supposée être de la silice amorphe. b) et c) sulfates de fer et d'aluminium d) Cristaux d'anhydrite. e) Minéral sulfaté. Après 3 mois d'expérience : f) Cristaux de gypse présentant 2 habitus (plaques et aciculaires à base hexagonale).**



**Figure 40 : Spectre Raman du minéral cubique présenté dans la figure 39e, montrant les bandes caractéristiques des sulfates.**

Des sections de barreaux ont été observées au MEB pour les expériences 1 - SO<sub>2</sub>-3M20 et 1 - SO<sub>2</sub>-3M50. Ces sections ont montré la présence de couches d'altération (figure 41a et b). L'épaisseur de ces couches varie selon la section observée, mais l'épaisseur maximum atteint 20 µm pour les deux échantillons. Les tableaux 7 et 8 montrent l'évolution des concentrations entre le verre sain et la couche d'altération pour ces deux échantillons. Les compositions chimiques sont similaires dans les deux cas et montrent un enrichissement de la couche d'altération en silice et en soufre, et un appauvrissement en sodium, magnésium, aluminium, fer et calcium.



**Figure 41 : Couches d'altération observées au MEB en mode électrons rétrodiffusés : a) échantillon 1 - SO<sub>2</sub>-3M20, b) échantillon 1 - SO<sub>2</sub>-3M50**

	Verre sain (% poids)	Couche d'altération (% poids)
Na <sub>2</sub> O	0,53	0,13
MgO	6,2	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,35	6,29
SiO <sub>2</sub>	50,19	87,93
SO <sub>3</sub>	0,15	3,43
CaO	15,53	0,28
FeO	13,05	1,78

**Tableau 7 : Analyses semi quantitatives des compositions de la couche altérée et du verre sain obtenues par MEB pour l'échantillon 1 - SO<sub>2</sub>-3M20.**

	Verre sain (% poids)	Couche d'altération (% poids)
Na <sub>2</sub> O	2,47	1,57
MgO	8,44	1,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,25	3,55
SiO <sub>2</sub>	51,58	86,31
SO <sub>3</sub>	0,54	4,97
CaO	11,27	0,49
FeO	9,45	1,75

**Tableau 8 : Analyses semi quantitatives des compositions de la couche altérée et du verre sain obtenues par MEB pour l'échantillon 1 - SO<sub>2</sub>-3M50.**

Un résumé des phases minérales observées dans toutes ces expériences est donné dans le tableau 9.

	20°C		50°C	
	1 ou 2 mois	3 mois	1 ou 2 mois	3 mois
100% CO <sub>2</sub>	Non réalisée	Aucun minéral observé	Aucun minéral observé	Calcite, Shortite
P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-2</sup> bar	Aucun minéral observé	Calcite, Hématite	Calcite	Calcite, Hématite
P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-3</sup> bar	Aucun minéral observé	Hématite	Aucun minéral observé	Hématite
100% SO <sub>2</sub>	Non réalisée	Gypse, Sulfates de fer et d'aluminium	Gypse, Anhydrite, Sulfates de fer et d'aluminium, Silice amorphe	Gypse, Anhydrite, Sulfates de fer et d'aluminium

**Tableau 9 : Récapitulatif des phases secondaires observées au MEB et au Raman pour les expériences en capsules.**

### 3.2.3 Composition chimique des solutions

Compte tenu du faible volume de solution utilisée pour les expériences en capsules, les solutions issues de ces expériences ont été analysées par ICP-MS couplé avec une ablation laser au laboratoire G2R. Pour ces analyses, la solution est introduite dans un capillaire de silice pure (PolymicroTechnology©) de 200 µm de diamètre interne. Compte tenu de cette méthode, le silicium en solution ne peut pas être dosé. De plus, l'aluminium, le césium, et le bore sont trop peu concentrés pour être détectés. Les seuls éléments à avoir été mesurés sont le lithium, le sodium, le magnésium, le calcium et le fer.

La figure 42 et le tableau 10 montrent les résultats obtenus pour chacune des expériences réalisées avec une atmosphère contenant du CO<sub>2</sub>. La solution issue de l'expérience 10<sup>-3</sup> - CO<sub>2</sub> - 1M20 n'a pas pu être analysée car la solution a été perdue à la suite d'un problème expérimental lors du prélèvement du gaz de cette capsule.

	Li mmol/l	Na mmol/l	Mg mmol/l	Ca mmol/l	Fe mmol/l
1 - CO <sub>2</sub> - 3M20	0,002	0,058	0,026	0,06	0,004
1 - CO <sub>2</sub> - 2M50	0,008	0,055	0,055	0,072	0,016
1 - CO <sub>2</sub> - 3M50	0,013	0,129	0,081	0,041	0,04
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 1M50	0,015	0,185	0,023	0,007	0,026
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M50	<L.D.	0,69	0,004	0,24	0,03
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 1M20	0,005	0,065	0,021	0,005	0,039
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M20	0,003	0,11	0,022	0,005	0,043
10 <sup>-3</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M20	<L.D.	0,04	0,012	0,001	0,023
10 <sup>-3</sup> - CO <sub>2</sub> - 1M50	0,01	0,096	0,03	0,008	0,05
10 <sup>-3</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M50	<L.D.	0,178	0,002	0,09	0,015

**Tableau 10 : Concentration des éléments en solution analysées par LA-ICP-MS pour les expériences en capsules avec une atmosphère contenant du CO<sub>2</sub>. L'aluminium, le bore et le césium n'ont pas pu être analysés car leur concentration était trop faible. Le silicium ne peut être dosé car la solution est contenue dans un capillaire en verre de silicium.**

#### 3.2.3.1 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à p CO<sub>2</sub> = 10<sup>-3</sup> atm

Après 3 mois d'expérience à 20°C, la concentration en chacun des éléments est inférieure à 10<sup>-1</sup> mmol/l. La concentration en lithium est inférieure à la limite de détection. La concentration la plus élevée est celle du sodium et atteint la valeur de 4x10<sup>-2</sup> mmol/l. La

concentration en fer atteint 0,023 mmol/l, celle en magnésium, 0,012 mmol/l et celle de calcium ne dépasse pas  $10^{-3}$  mmol/l.

Pour les expériences réalisées à 50°C, les concentrations sont deux à trois fois plus élevées que celles qui ont été mesurées pour les expériences à 20°C. Par ailleurs, après 3 mois d'expérience, on constate que les concentrations en magnésium, fer et lithium ont diminué.

### 3.2.3.2 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ atm

A 20°C, la concentration en lithium après un mois d'expérience est de  $5 \times 10^{-3}$  mmol/l, puis diminue légèrement après 3 mois d'expérience pour atteindre  $3 \times 10^{-3}$  mmol/l. En revanche la concentration des autres éléments reste stable ou augmente légèrement au cours du temps.

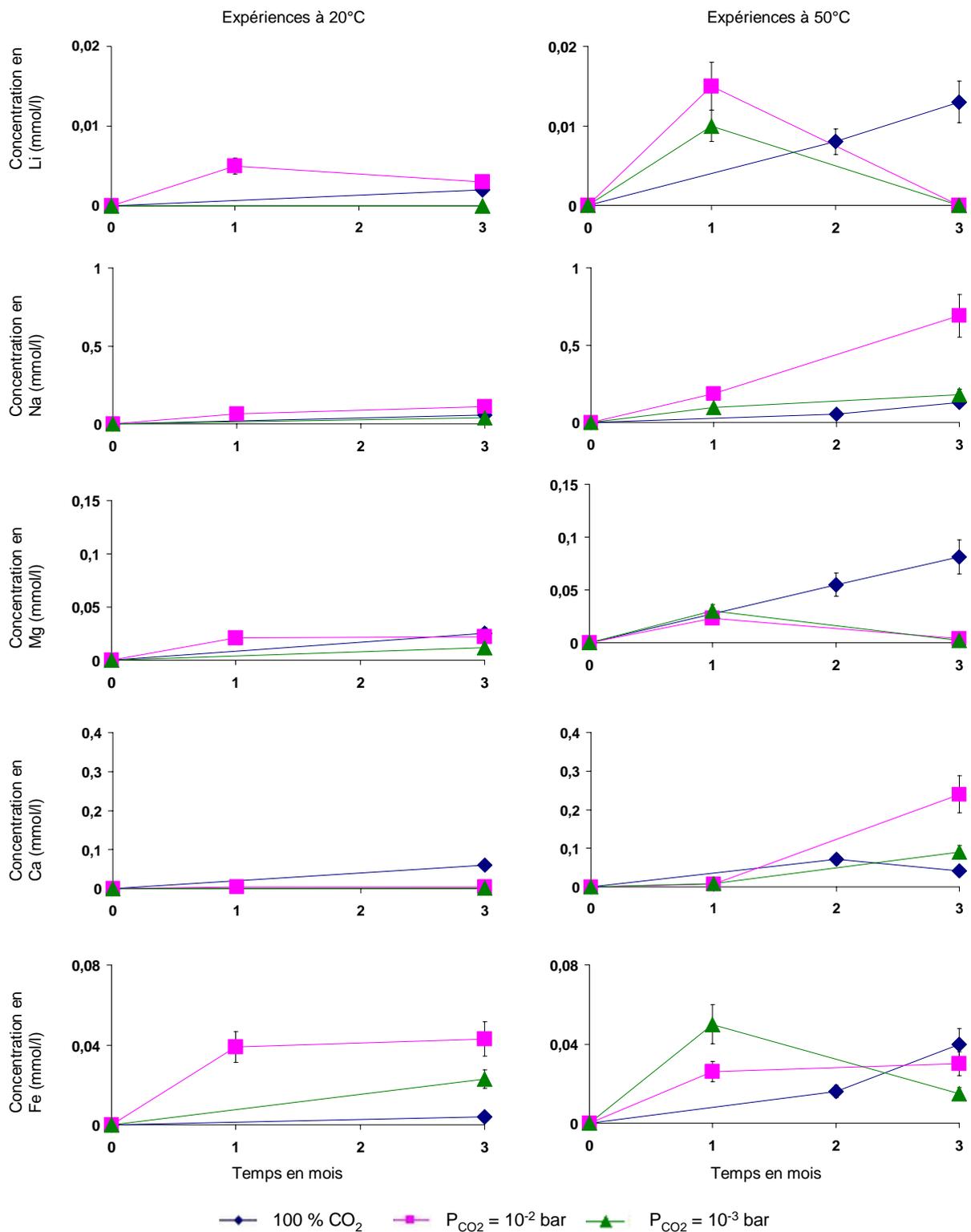


Figure 42 : Concentrations en éléments de la solution pour les expériences réalisées avec des atmosphères contenant du CO<sub>2</sub>. A gauche : expériences à 20°C. A droite : expériences à 50°C. L'erreur analytique est fixée à un maximum de 20%.

A 50°C, le même comportement des éléments est observé. La concentration en lithium diminue avec le temps alors que celle des autres éléments augmente. La seule exception est le magnésium dont la concentration diminue après 3 mois d'expérience. D'une manière générale, les concentrations mesurées après 1 mois d'expérience à 50°C sont plus élevées que celles à 20°C. Cependant, à 3 mois d'expérience, les concentrations en lithium, magnésium et fer diminuent avec l'augmentation de température.

### 3.2.3.3 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à $p \text{ CO}_2 = 1 \text{ atm}$

Après 3 mois d'expérience à 20°C, la concentration en lithium atteint  $2 \times 10^{-3} \text{ mmol/l}$  alors que celle des autres éléments avoisine les  $5 \times 10^{-3} \text{ mmol/l}$ . A 50°C, les concentrations en éléments sont supérieures aux concentrations obtenues à 20°C pour tous les éléments, excepté pour le calcium. Cet élément est également le seul à présenter une baisse de concentration entre 1 mois et 3 mois.

### 3.2.3.4 Expériences en capsules avec une atmosphère initiale à $p \text{ SO}_2 = 1 \text{ atm}$

Le tableau 11 présente une comparaison de la composition chimique des solutions avec des atmosphères exclusivement composées de  $\text{CO}_2$  ou de  $\text{SO}_2$ . Les concentrations sont supérieures d'au moins un ordre de grandeur dans les expériences avec du  $\text{SO}_2$ . L'écart maximal est d'environ 3 ordres de grandeur pour le fer. Le magnésium et le calcium sont 100 fois plus concentrés dans la solution issue des expériences à  $\text{SO}_2$  que dans celles à  $\text{CO}_2$ .

	Li	Na	Mg	Ca	Fe
1 - $\text{CO}_2$ - 3M50	0,013	0,129	0,081	0,041	0,04
1 - $\text{SO}_2$ - 3M50	0,64	2,98	7,45	3,08	13,7

**Tableau 11 : Comparaison des concentrations (mmol/l) analysées par LA-ICP-MS pour les expériences en capsules avec des atmosphères exclusivement composées de  $\text{CO}_2$  ou de  $\text{SO}_2$ .**

Les expériences réalisées à 50°C montrent toutes les deux la présence d'une substance gélatineuse qui entoure l'échantillon. On constate aussi une diminution de la quantité de solution après 1 mois d'expérience. Après 3 mois d'expérience, la substance gélatineuse est moins développée et la solution plus abondante.

## 4. Discussion

Dans cette partie, l'influence des différents paramètres ayant été impliqués (atmosphère, rayonnement UVC, température, rapport eau/ roche, réservoir de gaz limité) dans les processus d'altération du verre basaltique sera discutée pour les deux types d'expériences (boîte à gants et capsules).

### 4.1 Altération du verre basaltique : couche d'altération et taux de dissolution

#### 4.1.1 La couche d'altération

Les observations réalisées au MEB sur l'interface verre-solution des expériences en boîte à gants avec une atmosphère à  $\text{CO}_2$  ne montrent pas la présence d'une couche d'altération. En revanche, celle-ci a été clairement identifiée pour les expériences en capsules avec une atmosphère à  $\text{pSO}_2$  de 1 atm (figures 41). L'épaisseur de cette couche est comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m}$  à  $20^\circ\text{C}$  comme à  $50^\circ\text{C}$ . Il apparaît donc que le type d'atmosphère joue un rôle majeur sur son développement.

En comparant les profils de concentrations des éléments majeurs avec le profil type cité par Frugier et al. (2008) (figure 19), on remarque que la dissolution du verre doit se situer dans l'étape 4. Or durant cette étape, une couche d'altération doit se former à l'interface verre solution. L'épaisseur de cette couche est de moins de 50 nm après 1 mois d'expérience pour des verres nucléaires tel que SON68 (Rebiscoul et al., 2004). Cette couche n'a pas été observée à l'aide du MEB car la limite de résolution de cet appareil est d'environ 100 nm.

La couche observée pour les expériences avec du  $\text{SO}_2$ , est environ 4 fois plus épaisse que celle observée pour des études sur l'altération de verres borosilicatés à  $90^\circ\text{C}$  et 3 mois d'expérimentation (Valle et al., 2010), et est environ 10 fois plus épaisse que celles observées par Crovisier et al. (1987), dans le cadre d'une altération d'un verre basaltique par une eau de mer à  $50^\circ\text{C}$  pendant 120 jours.

Les analyses semi-quantitatives effectuées sur les sections de verre issues des expériences à  $\text{SO}_2$  montrent une diminution importante de la concentration (% poids) de tous les éléments à l'exception du silicium et du soufre. Le rapport de concentration  $\text{SO}_3/\text{SiO}_2$  augmente de 1/100 à 1/20. En l'absence de source de soufre autre que le verre, cette augmentation du rapport  $\text{SO}_3/\text{SiO}_2$  résulterait d'une libération du silicium dans la solution qui

reste néanmoins inférieure à celle de l'aluminium, du calcium et du fer. Toutefois dans ces expériences contenant une atmosphère à SO<sub>2</sub>, le rapport SO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> suggère un enrichissement en soufre de la couche d'altération, dont la source serait le SO<sub>2</sub> dissous dans la solution aqueuse.

#### 4.1.2 Estimation des taux de dissolution

La quantification des processus d'altération du verre peut être estimée par le calcul du taux de dissolution du verre. En principe, on utilise comme base de calcul la concentration de l'élément le plus abondant qui compose le réseau de la phase considérée et qui est le plus difficile à solubiliser. Dans le cas d'un verre basaltique, la dissolution du verre est fonction de la libération du silicium. Ainsi un taux de dissolution peut se définir comme la quantité de Si libéré par unité de temps et par unité de surface d'échange entre la solution et le verre selon l'équation :

$$C_i(t) = r_i * f_i * S * t / V \quad (1)$$

où C<sub>i</sub> est la concentration de l'élément i à un instant donné dans la solution (g/l), r<sub>i</sub> est le taux de libération de l'élément i du verre vers la solution en (g/m<sup>2</sup>/jour), f<sub>i</sub> est la fraction massique de l'élément i dans le verre initial (sans unité), S est la surface de contact entre le verre et la solution (m<sup>2</sup>), t est le temps d'expérience (en jour) en considérant une concentration nulle au départ de la réaction et V est le volume de la solution (l).

Or le taux de libération d'un élément i peut se calculer en fonction du pH, d'une énergie d'activation et de la température selon l'équation de McGrail et al. (2006) et Schaeff et McGrail (2009) :

$$r_i = k_0 * 10^{\eta * \text{pH}} * \exp(-E_{a,i}/RT) \quad (2)$$

où r<sub>i</sub> est le taux de libération de l'élément i (Si ou Ca par exemple), k<sub>0</sub> est une constante intrinsèque liée au taux de libération (k<sub>0</sub> = 3,93 +/- 3,09 x 10<sup>4</sup> g/m<sup>2</sup>/jour pour Si (Schaeff et McGrail, 2009) et k<sub>0</sub> = 1,17 +/- 1,9 x 10<sup>4</sup> g/m<sup>2</sup>/jour pour Ca (McGrail et al., 2006)), η est un coefficient lié au pH (η = -0.15 +/- 0.01 pour Si (Schaeff et McGrail, 2009) et η = -0.18 +/-

0.02 pour Ca (McGrail et al., 2006)),  $E_{a,i}$  est l'énergie d'activation lié à l'élément  $i$  (kJ/mol),  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température en K.

Il est à rappeler que l'équation (1) ne s'applique que dans les premiers temps de la réaction puisqu'elle ne prend pas en compte la formation d'une couche d'altération, ni la précipitation des minéraux. D'autre part, le pH de la solution augmente rapidement au cours de premiers jours d'expérience et doit engendrer la diminution de  $r_i$ . Néanmoins, le pH de la solution a été choisi à la valeur initiale imposée dans l'eau pure par l'atmosphère. En prenant un modèle linéaire d'évolution du pH sur trois jours, les calculs montrent que la concentration donnée par le modèle n'est pas sensiblement modifiée. Si l'augmentation du pH vers sa valeur finale a lieu en un jour, la concentration est seulement diminuée de 25%.

Dans le cas des expériences en capsule en or, les prélèvements ont été effectués à 1, 2 ou 3 mois. Les valeurs de vitesse de libération sont donc sous-estimées pour les éléments soumis aux lois de diffusion à l'intérieur du verre. De plus, le silicium n'a pas pu être dosé compte tenu de la méthode d'analyse par LA-ICP-MS. La comparaison des taux de dissolution entre les expériences en boîte à gants et celles réalisées en capsules porteront donc plutôt sur la concentration en Ca.

Les concentrations obtenues à partir de l'équation et des données de McGrail et al. (2006) sont présentées dans le tableau 12 et comparées avec les concentrations mesurées dans les expériences en capsules et dans le tableau 13 en ce qui concerne les concentrations mesurées en boîte à gants.

Expériences en capsules en or				
Expériences	Temps (jours)	[Ca] calculée (mmol/l)	[Ca] mesurée (mmol/l)	[Ca] calculée (mmol/l/ 3jrs)
1 - CO <sub>2</sub> - 3M20	90	4628,8	0,06	154
1 - CO <sub>2</sub> - 2M50	60	8309,5	0,072	415
1 - CO <sub>2</sub> - 3M50	90	12464,2	0,041	415
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 1M20	30	1020,2	0,005	102
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M20	90	3060,5	0,005	102
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 1M50	30	2745,8	0,007	275
10 <sup>-2</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M50	90	8237,5	0,24	275
10 <sup>-3</sup> - CO <sub>2</sub> - 1M20	30	680	N.A.	68
10 <sup>-3</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M20	90	2036,2	0,001	68
10 <sup>-3</sup> - CO <sub>2</sub> - 1M50	30	1810	0,008	181
10 <sup>-3</sup> - CO <sub>2</sub> - 3M50	90	5430	0,09	181
1 - SO <sub>2</sub> - 3M50	90	43240	3,08	441

**Tableau 12 : Comparaison entre les concentrations en calcium des solutions issues des expériences en capsules avec celles calculées selon le modèle de McGrail et al. (2006).**

Expériences en boîte à gants				
Expériences	Temps (jours)	[Ca] calculée (mmol/l)	[Ca] mesurée (mmol/l)	[Ca] calculée (mmol/l/ 3jrs)
P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-6</sup> bar ; sans UVC	3	0,984	0,072	0,984
P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-6</sup> bar ; avec UVC	3	0,984	0,044	0,984
P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-3</sup> bar ; sans UVC	5	2,26	0,044	1,35
P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-3</sup> bar ; avec UVC	5	2,26	0,07	1,35
P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-2</sup> bar ; sans UVC	5	3,4	0,088	2,1
P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-2</sup> bar ; avec UVC	5	3,4	0,064	2,1

**Tableau 13 : Comparaison entre les concentrations en calcium des solutions issues des expériences en boîte à gants avec celles calculées selon le modèle de McGrail et al. (2006).**

Les calculs montrent que la concentration en Ca calculée est d'un à deux ordres de grandeur plus élevée que celle mesurée pour les expériences en boîte à gants. Cet écart entre le calcul et la mesure peut s'expliquer du fait que le modèle de McGrail et al., (2006) et de Schaef et McGrail, (2009) est élaboré à partir d'expérience en flux continu avec renouvellement permanent de la solution. Ceci peut expliquer une cinétique de dissolution plus rapide. Les UVC ne semblent pas influencer la libération du Ca dans les 3 à 5 premiers jours d'expérience.

Pour les expériences réalisées en capsules, on ne dispose de la mesure de la concentration que pour des temps de un et trois mois. Les expériences en boîte à gants ayant montré que les taux de libération des éléments décroissaient après 3 à 5 jours, on considèrera qu'il en est de même pour les expériences en capsules. Les concentrations mesurées à 30 jours d'expérience sont considérées représentatives de celles qui ont été mesurées de 3 à 5 jours. C'est pourquoi la concentration en Ca calculée à l'aide du modèle de McGrail et al., (2006) et de Schaeff et McGrail, (2009) a été effectuée pour un temps de trois jours. La comparaison de ces deux informations montre un écart compris entre quatre et cinq ordres de grandeur en faveur du modèle mathématique. Cet écart important entre les données du modèle et les mesures indiquerait que le renouvellement de la solution au contact du verre dans la capsule est bien moindre que dans le cas de la boîte à gants, ce qui nous éloigne encore plus d'une altération sous un flux continu. La concentration estimée dans les capsules à S/V constant à partir des mesures réalisées en boîte à gants ( $p_{CO_2} = 10^{-2}$  et  $10^{-3}$  bar) montre une différence de deux à trois ordres de grandeur en faveur des données obtenues pour les expériences en boîte à gants.

Dans les expériences en capsules, l'effet de la température est peu marqué. Ceci peut s'expliquer par les nombreux cristaux de calcite observés à 50 °C dans les expériences à  $p_{CO_2} = 10^{-2}$  bars et beaucoup moins abondant à 20°C. On observe ici un effet lié à la précipitation de calcite qui fixe la concentration en calcium de la solution pour cet intervalle de température.

#### 4.2 Influence de la pression partielle de $CO_2$

Les expériences en boîte à gants à 20°C, décrites dans le manuscrit joint, présentent pour une majorité d'éléments une évolution de leur concentration en fonction du temps avec un plateau au-delà de quelques jours. Ce profil d'évolution des concentrations peut également être observé pour les expériences en capsules.

Les deux types d'expériences à 20°C ont mis en évidence l'influence de la pression partielle de  $CO_2$  dans la dissolution du verre. La concentration de la plupart des éléments en solution est plus élevée dans les expériences conduites avec une  $p_{CO_2}$  plus élevée. Cette observation est à relier à la diminution du pH de la solution initiale lorsque la pression partielle de  $CO_2$  augmente. Néanmoins, cette tendance est inversée pour les concentrations en fer.

L'augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> favorise la précipitation des carbonates (calcite, aragonite, huntite). Cependant dans l'expérience à pCO<sub>2</sub> = 1 atm, on constate l'absence de carbonate à 20°C ou la présence de faible quantité de calcite et de shortite à 50°C.

Pour les expériences en capsules, on note un effet moindre de la pression partielle de CO<sub>2</sub> sur les variations des concentrations en Li, Na et Mg. L'augmentation de la concentration en Ca semble corrélée à l'augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub>. A 50°C, les concentrations en Na et Ca décroissent avec la pression partielle de CO<sub>2</sub>. Cette tendance peut s'expliquer par la précipitation d'une phase contenant Na et Ca comme la shortite et la calcite qui ont été observées dans ces expériences.

Aucun oxyde de fer n'a été observé dans les échantillons issus des capsules avec une atmosphère exclusivement composée de CO<sub>2</sub>, contrairement à celles qui ont été réalisées avec des atmosphères contenant 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-2</sup> bar de CO<sub>2</sub>. De plus, les concentrations en fer en solution diminuent avec l'augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> et la diminution du pH. Ces observations semblent contradictoires avec l'augmentation de la solubilité de l'hématite à pH plus acide. La question de l'existence d'une phase contenant du fer et non observée reste ouverte.

#### 4.3 Influence d'une atmosphère à SO<sub>2</sub>

Les expériences en atmosphère à SO<sub>2</sub> montrent une altération du verre très supérieure à celle observée en présence d'une atmosphère à CO<sub>2</sub> comme en témoigne : i) une augmentation de la concentration des éléments libérés en solution de 1 à 3 ordres de grandeur ; ii) une augmentation de l'épaisseur de la couche d'altération (10 à 20 μm) et iii) l'abondance de minéraux précipités. Cette augmentation des processus d'altération est liée au fait que le pH de la solution en équilibre avec l'atmosphère à SO<sub>2</sub> est de l'ordre de 1. L'abondance de protons favorise ainsi le départ des alcalins et alcalino-terreux du verre vers la solution (Gisslason et Oelkers, 2003 ; Wolff-Boenich et al., 2004). D'autre part, les minéraux précipités sont essentiellement du gypse, de l'anhydrite et un minéral sulfaté de fer et d'aluminium. La source du soufre de ces minéraux sulfatés provient probablement des sulfures contenus dans le verre et du SO<sub>2</sub> en phase liquide ou gazeuse. Dans ces deux cas, il y a nécessairement oxydation du soufre et donc un agent oxydant est nécessaire. En l'absence

d'oxygène dans l'atmosphère des expériences en capsules, l'agent oxydant est probablement le couple  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  dont le potentiel d'oxydoréduction est de 0,77V, supérieur à celui du couple  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$  ( $E^\circ = 0,14 \text{ V}$ ) (Kahn et Koenig, 1975 ; Charlot, 1963).

La libération des éléments en présence de  $\text{SO}_2$  ne s'effectue pas de la même manière que pour le  $\text{CO}_2$ . En effet, d'après le tableau 11, la libération du sodium n'augmente que d'un facteur 20, alors que le magnésium augmente d'un facteur d'environ 100 comme le calcium. Le lithium voit sa concentration augmenter 50 fois et le fer plus de 300 fois. De plus, les analyses présentées dans les tableaux 7 et 8 montrent que la quasi-intégralité des ions sodium, magnésium, calcium et fer a été extraite de la couche d'altération. Il apparaît donc que l'acidité due à la dissolution du  $\text{SO}_2$  a favorisé la libération des éléments y compris les moins mobiles (Al) dans la solution aqueuse.

#### 4.4 Influence de la température

La comparaison entre les résultats des expériences à 20°C et 50°C présentés dans la figure 42 montre systématiquement des concentrations plus élevées pour les expériences réalisées à 50°C en accord avec les travaux montrant le rôle de la température (Berger et al., 1987 ; Guy, 1989 ; Oelkers et Schott, 2001 ; Gislason et Oelkers, 2003). Les rapports de concentration varient de 2 à 10 fois selon l'élément. Seuls le magnésium et dans une moindre mesure, le fer ne suivent pas cette tendance pour les expériences à  $p\text{CO}_2$  de  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  bar. La concentration plus basse du magnésium dans les expériences à 50°C n'est observable qu'à partir de 3 mois d'expérience. Cette diminution peut s'expliquer par la précipitation d'une phase contenant du magnésium même si celle-ci n'a pas été observée. En ce qui concerne les concentrations en fer, la différence peut s'expliquer par la précipitation d'une phase secondaire telle que l'hématite observée dans ces expériences. Cependant, pour une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de 1 bar, tous les éléments voient leur concentration augmenter d'un facteur 3 à 10 avec l'élévation de la température.

Les minéraux secondaires identifiés dans les expériences en capsules pour chaque atmosphère sont très souvent les mêmes quelle que soit la température de réaction. Néanmoins, leur taille, leur abondance et parfois leur habitus changent avec la température. En effet, à 50°C, les minéraux sont généralement de plus grande taille et mieux cristallisés. Dans les expériences à 50°C avec  $\text{SO}_2$ , un cristal de gypse peut atteindre une taille de plus de 200  $\mu\text{m}$  avec un double habitus (en plaques et en aiguilles à branches fibro-radiées

(figure 39f)) alors qu'à 20°C, les cristaux observés sont nombreux, mais leur taille n'atteint pas 10 µm (figure 38a).

Si l'on compare les couches d'altération entre les expériences à SO<sub>2</sub> à 20°C et celles à 50°C, on remarque que l'épaisseur de cette couche ainsi que sa composition sont très similaires pour les deux expériences.

#### 4.5 Influence de la quantité de gaz disponible.

Une quantité de carbonates plus importante est observée dans les expériences en boîte à gants par rapport aux expériences en capsules. Un réservoir infini de CO<sub>2</sub> dans la boîte à gants par rapport à la solution peut contribuer à expliquer cette différence d'abondance de carbonates précipités, sachant par ailleurs que la concentration en calcium dans les solutions est plus élevée dans les expériences en boîtes à gants.

Notons également que dans les expériences en capsules, seule la calcite précipite alors que pour les expériences en boîte à gants de l'aragonite est observée après 1 mois à l'interface solution-atmosphère où des processus d'évaporation peuvent se produire. La combinaison d'une concentration plus élevée de magnésium en solution pour les expériences en boîte à gants et de l'évaporation à l'interface explique cette inhibition de la cristallisation de la calcite (Berner, 1975) et donc la précipitation de l'aragonite. Dans le cas des expériences en capsules, le système est maintenu fermé durant toute la durée de l'expérience et n'est donc pas soumis à l'évaporation. La calcite a donc été privilégiée devant l'aragonite.

Les expériences avec des atmosphères contenant 0,1 % volume et 1% volume de CO<sub>2</sub> ont été réalisées à la fois au sein d'une boîte à gants et dans des capsules, à 20°C et sans irradiations UVC. La différence entre les deux types d'expérience intervient au niveau du réservoir de gaz, considéré infini pour le système réactionnel de la boîte à gants et limité pour les expériences en capsules, mais aussi au niveau du rapport eau / roche, environ 50 fois plus élevé dans les expériences en boîte à gants. Les résultats, présentés dans la figure 43, montrent que les concentrations en cations dans les expériences en capsules sont très différentes des concentrations dans la boîte à gants en fonction du cation. La comparaison des concentrations pour le lithium, le sodium, le calcium et le magnésium sont beaucoup plus élevées dans les expériences en boîte à gants. Cette observation, déjà commentée précédemment, est contraire à ce qui pourrait être attendu en considérant la surface accessible du verre par rapport au volume de solution, pour les deux types d'expériences.

En revanche, les concentrations en fer sont toujours plus élevées dans les solutions issues des expériences en capsules.

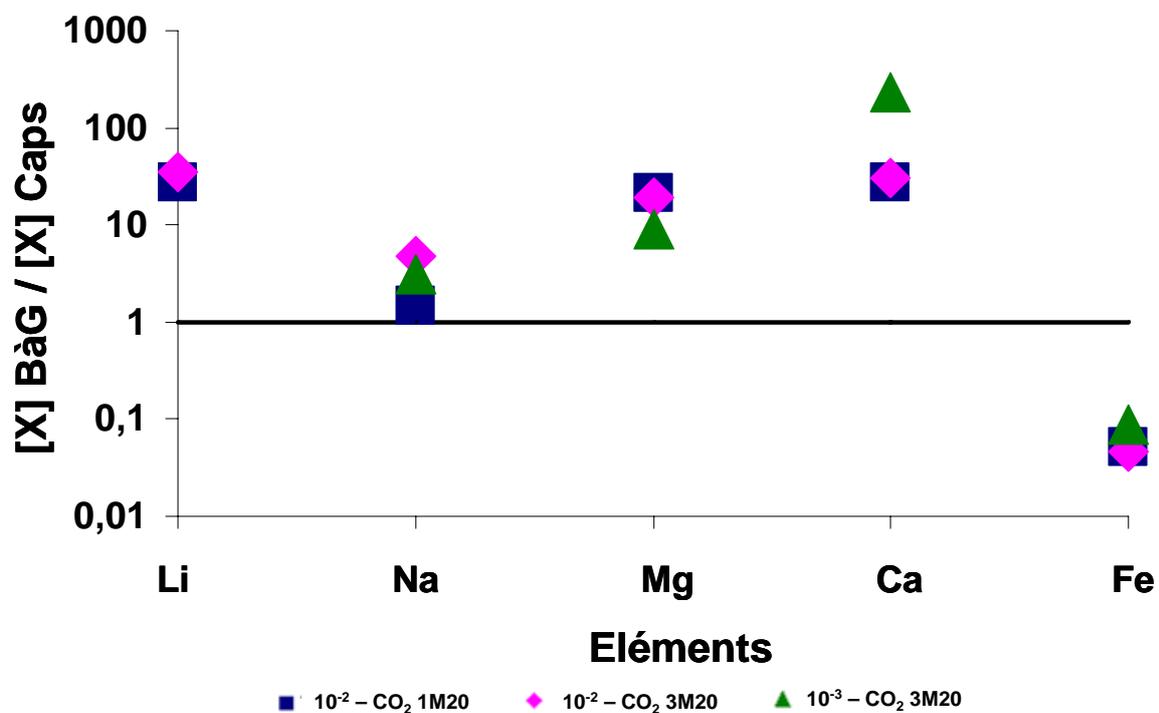


Figure 43 : Comparaison des concentrations en éléments dans les solutions issues des expériences en boîte à gants et en capsules avec une atmosphère composée d'azote avec des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-2</sup> bar.



# Article

*A soumettre à Geochimica et Cosmochimica Acta.*

## **Experimental alteration of synthetic martian basalt : influences of CO<sub>2</sub> and UVC irradiations**

Vincent GIRARD, Jean DUBESSY, Marie-Christine BOIRON

G2R, Nancy Université, CNRS, BP 70239, 54506 Vandoeuvre les Nancy, France

### Abstract

In situ and orbital observations of Noachian terrains of the Mars surface have shown the presence of sulphate minerals, clays, and oxy-hydroxide minerals. These observations question the environmental conditions on Mars which could allow the formation of these minerals. Experimental and numerical modelling have been carried out to understand the formation of such minerals by alteration of synthetic glass of noritic basaltic composition. Experiments have been conducted to understand the influence of the partial pressure of CO<sub>2</sub> and UVC irradiations on the dissolution of the synthetic basaltic glass and on the precipitation of reaction products.

Presence of UVC irradiations plays an important role regarding the oxidation state of iron and sulphur. UVC rise the kinetics of oxidation and iron does not reach their higher oxidation state before most part of sulphur has been oxidized into sulphates. This permits pyrite to precipitate instead of hematite.

P<sub>CO<sub>2</sub></sub> favours the dissolution of basaltic glass thanks to acidification of solution. Increase of p<sub>CO<sub>2</sub></sub> favours the precipitation of carbonates. The lack of this carbonate is only observed during weathering of basaltic glass at p<sub>CO<sub>2</sub></sub> < 10<sup>-3</sup> bar. Moreover, observation of calcite during evaporation of the solutions shows that carbonates can appear at low partial pressure of CO<sub>2</sub>. Implications on the observed mineralogy of Mars points out the followings: i) sulphates have reached saturation before carbonates; ii) acidic environment could have destroyed the carbonate layers; iii) CO<sub>2</sub> partial pressure

in the martian atmosphere has never been upper than  $10^{-6}$  bar. We also suggest that carbonates observed today at the surface of Mars could have a more recent formation than during the Noachian.

## 1 - Introduction

In situ and orbital observations of Noachian terrains of the Mars surface have shown the presence of sulphate minerals, clays, and oxy-hydroxide minerals so-called “blueberries” (Christensen et al., 2000 ; Bibring et al., 2005 ; Wang et al., 2006 ; Mustard et al., 2008 ; Roach et al., 2008, Wiseman et al., 2008, Shröder et al., 2008). These observations question the environmental conditions on Mars which could allow the formation of these minerals (Catling and Moore, 2003; Christensen and Ruff, 2004 ; Poulet et al., 2005 ; Chevrier et al., 2007 ; Bish et al., 2008 ; Ruff et al., 2008). Formation of the hydroxide minerals, sulphates and clays is a strong evidence of the presence of liquid water during the Noachian period and implies atmospheric conditions able to keep stable liquid water. Presence of CO<sub>2</sub> in the primordial atmosphere of Mars could be responsible of a greenhouse effect large enough to allow the stability of liquid water (Pollack et al., 1987; Forget and Pierrehumbert, 1997). Furthermore, according to Zorzano et al. (2009), perchlorate salts, discovered by Phoenix lander in arctic soil, and chloride salts, discovered on the Meridiani and Gusev sites, suggest that highly saline aqueous solutions have been sporadically stable.

Several experimental or modelling studies have been carried out to understand the formation of such minerals by alteration of primary mafic rocks by aqueous solutions and by evaporation of these resulting aqueous solutions (Tosca et al., 2004, 2005 ; Chevrier et al., 2006 ; Marion et al., 2007 ; Berger et al., 2008 ; 2009) Altheide et al., 2008). Some traces of carbonates have been observed in SNC by Gooding et al. (1988) and has been reported in the study of martian dust (Bandfield et al., 2003) but the amount found is only few weight % (Christensen et al, 2001). Carbonates have been identified in close association with both phyllosilicate-bearing and olivine-rich rock units in Nili Fossae. These carbonates have been probably formed during the Noachian or early Hesperian era from the alteration of olivine by either hydrothermal fluids or near-surface water (Ehlmann et al., 2008).

Recently, other carbonates have been discovered near the north polar cap by the phoenix mission (Boynton et al, 2009). Indeed, interaction between saline water and CO<sub>2</sub>-bearing atmosphere is expected to produce quantity of carbonate minerals such as calcite or magnesite. Bullock et al (2006) proposed that the disappearance of some carbonates would result from interaction with sulphate acid solutions, originating from SO<sub>2</sub>-volcanic eruptions. Sulphate deposition and absence of carbonates are explained by an initial CO<sub>2</sub>-rich atmosphere during the Phyllosian period followed by a SO<sub>2</sub> atmosphere during the Theiikian period (Bibring et al., 2006). In addition, Yung et al. (1997) have demonstrated that SO<sub>2</sub> in the atmosphere above 0.1ppmv inhibits the CO<sub>2</sub> condensation, allowing a greenhouse effect which could maintain liquid water at the Mars surface. However, SO<sub>2</sub> is expected to have an opposite effect on the mean surface temperature: in a water-bearing atmosphere, it would produce sulphuric acid droplets in clouds, increasing the albedo of the upper atmosphere of the planet and thus decreasing the solar energy reaching the surface of the planet (Harris, 2008; Cole-Dai et al, 2009). So, only volcanism could locally bring enough heat to stabilize liquid water at the surface of Mars.

Moreover, no experiment has been carried to understand the influence of the partial pressure of CO<sub>2</sub> on the dissolution of basaltic glasses and on alteration minerals. Furthermore, ultraviolet irradiations influence is poorly documented. According to Ribas et al. (2005), even if the solar luminosity was not as intense as today (Kasting, 1991), high-energy irradiances from sun were stronger than today (10-30 % for UV-A, B and C). In addition, no ozone layer protected the Mars surface from UV irradiations below 254 nm which could play an important role in the weathering of volcanic rocks by the radicals produced in aqueous solutions.

The aim of this paper is to determine the influence of partial pressure of CO<sub>2</sub> (from 10<sup>-6</sup> to 10<sup>-2</sup> bar) and UVC irradiations ( $\lambda=180 - 400$  nm) on the dissolution of glass and on the mineral precipitation. Results obtained in these experiments could help on the interpretation of rock analyses and mineral identifications carried out from satellites or from rovers missions on the Martian surface.

## 2 - Methods

### 2.1 Analytical methods

Major and trace elements in experimental solutions were analysed by ICP–MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) in the SARM at CRPG in Nancy. Carbonate and sulphate concentrations were determined by ion chromatography. Composition of the glass were analysed by electron microprobe at SCMEM in Nancy. Solid samples were observed using the scanning electron microscope (SEM). SEM observations were performed using a Hitachi FEG S4800 with EDS system for semi-quantitative chemical analyses. SEM pictures were acquired with an accelerating voltage of 15 kV. Alteration minerals were identified by Raman spectroscopy using a Labram Jobin Yvon spectrometer (Symphony CCD detector cooled at liquid N<sub>2</sub>) coupled with an optical microscope (300 mm focal distance). The exciting radiation is provided by an Ar<sup>+</sup> laser (Spectraphysics,  $\lambda = 514.532$  nm.). Laser power was between 1 and 3 mW onto the sample. Identification of minerals with Raman spectroscopy and confrontations of the results with SEM observations were very difficult due to small size of these minerals. Oxidation state of iron and sulphur in the basaltic glass was analysed by Mössbauer spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectrometry (XPS) in the LCPME laboratory in Nancy (France).

### 2.2 Starting materials description

In all experiments, starting samples consist in synthetic basaltic glass. With the aim of using the same glass composition for all experiments, only one glass synthesis was done. Furthermore, as several kilograms of glass were necessary, its synthesis was made in the CERFAV (Centre Européen de Recherche et de Formation aux Arts Verriers), a professional platform, in Vannes-le-Châtel (France). Chemical composition of this basaltic glass is similar to a norite (Table 1). This composition was chosen in agreement with the composition of major volcanic rocks observed at the surface of Mars

from orbital and in-situ analyses. Three trace elements, lithium, boron and cesium (about 0.1 % wt oxides for the three elements) have been added to follow the kinetics of glass dissolution (Berger et al., 1988; Daux et al., 1997; Munier et al, 2004). Sulphur is incorporated with FeS because sulphide is the stable valence of sulphur in basaltic glass if oxygen partial pressure is below  $10^{-8}$  bar (Katsura and Nagashima, 1974). Reducing atmosphere in the oven during glass synthesis is controlled by adjusting the gas flows. One ppm of black carbon is added to the chemical products in order to maintain sulphur as  $S^{2-}$  and iron as  $Fe^{2+}$  during the glass synthesis in the oven. Valence determinations of sulphur and iron in the glass were determined using Mossbauer spectroscopy and XPS. No satisfactory results about the oxidation state of sulphur in the glass could be obtained because sulphur concentration in the glass is too low (0.02%). Mossbauer spectroscopy has shown that the glass contains the two forms of iron (figure 1), with about 40% of the ferric iron and 60% of ferrous iron.

Homogeneity of the glass has been controlled by electronic microprobe. Quartz, ferrous oxide, diopside, albite and orthoclase were identified occasionally at the surface of the glass and are considered to have grown during the synthesis of the glass.

Synthetic glass was prepared with 3 types of habitus. As Nalgene beaker could react with UVC irradiations, first part of glass was shaped to form basaltic beakers with dimensions about 8 cm high, a diameter of 6 cm and a thickness of 0.2 cm each (figure 2a). The second part was shaped into bars with dimension about 5cm x 2cm x 1cm (figure 2b). Basaltic beakers and bars were used in the experiments for the study of glass alteration and the associated minerals precipitation growth at their surface. The last part of starting glass material was a powder with a diameter size ranging between 100 and 200  $\mu\text{m}$ . Smaller grains (about 10%) are present and stuck to larger grains.

Specific surface of the basaltic powder is  $0.32 \pm 0.06 \text{ m}^2/\text{g}$  and was measured by Kr adsorption using the 3 point B.E.T. method (Sing et al., 1985). Basaltic powder has reactive surface of  $0.64 \text{ m}^2$  compared to  $3.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  for the bars and to  $2.25 \times 10^{-2} \text{ m}^2$  for the beaker surface. This shows that powder is more reactive than beakers and bars.

## 2.3 Experimental protocol

Experiments consisted in the weathering of the synthetic basaltic glass with deionised pure water (18 M $\Omega$  resistivity) in different atmosphere with or without UVC irradiations produced by Germicidal Lamps (Naturallighting©,  $\lambda=180 - 400$  nm). Experiments were carried out in a glove box (©Jacomex GP concept type 2) with a volume about 800 l. Atmospheres in the glove box are mixtures of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> with different partial pressures of CO<sub>2</sub> (10<sup>-6</sup> bar, 10<sup>-3</sup> bar and 10<sup>-2</sup> bar). Before starting the alteration experiments, glass, water and sampling devices were irradiated with the UVC lamp (Naturallighting©,  $\lambda=180 - 400$  nm) during two days to eliminate bacteria.

Glove box was separated in two parts by a Plexiglas plate with thickness about 1 cm: the first one is dedicated to experiments with UVC, and the second one without UVC. One basaltic bar, 2 g of basaltic powder and 100 ml of water were used for each experiments with 4 sampling times: about 5, 15, 30 and 90 days. Beakers were often completed by pure water to correct water loss by evaporation. Solutions were not stirred to make easier the observation and identification of alteration products. At the end of experiments, aqueous solutions were filtered with a syringe equipped with a filter with pores of 10  $\mu$ m. pH was measured in each solution. Three Vial tubes of 20 ml were completed for: i) analyses of major and traces elements, ii) specific chemistry of Li and B, and iii) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations. Basaltic beakers, bars and glass powder were dried at 55 °C during 6 to 12 hours. Each material is thus stored in a Nalgene bottle filled with the experimental atmosphere to avoid the influence of air.

## 3 - Results

### 3.1 Solids

Raman spectroscopy and SEM observations of most of minerals observed at the surface of the basaltic beakers and/or bars are illustrated in figures 3 and 4. Tables 3a and 3b summarize the evolution of the mineralogy observed in all experiments.

### 3.1.1 Experiments with a partial pressure of $\text{CO}_2 = 10^{-6}$ bar

Hematite was observed by SEM and characterized by Raman spectroscopy (figure 3a). It appears only in the experiment without UVC irradiations at time of 15 days and 90 days. At the interface of the solution with the atmosphere where some evaporation may occur, carbonates are observed on the bars and beakers with or without UVC after 15 days of reaction. Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) (figures 3b) and shortite ( $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ ) (with UVC irradiations only) were characterized by Raman spectroscopy. Observations with SEM suggest that calcite is more abundant in the experiment with UVC than without UVC irradiations.

### 3.1.2 Experiments with a partial pressure of $\text{CO}_2 = 10^{-3}$ bar

Hematite has been observed in the experiments without UVC irradiations after 15 days and in the experiments with UVC irradiations only at 90 days. Calcite (figure 4a and 4b) and aragonite (figures 3c, 4c, 4d, 4e and 4f) and another carbonate mineral with a Raman spectrum typical of huntite ( $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ ) (Edwards et al., 2005) were identified. Calcite was observed only in the experiment with UVC irradiations after 15 days. After 30 and 90 days, aragonite precipitates instead of calcite and is observed in the experiments with and without UVC. Abundance of calcite and aragonite increases with time. Huntite is only present in the sample after 90 days experiment with UVC irradiations. Micrometric octahedral pyrite crystals (figure 4g), were observed in the experiments with UVC after 15 and 30 days. Furthermore, in the experiment with UVC irradiations, several crystals of an unknown mineral called here “Mg-flower” (figure 4h) were observed. Their semi-quantitative analysis by EDS shows the presence of Mg only, and Si, Al, Fe, Ca, Na, K and S are absent. Although elemental analysis suggested brucite or magnesite, no Raman spectrum was obtained which could support such identification.

### 3.1.3 Experiments with a partial pressure of $\text{CO}_2 = 10^{-2}$ bar

Hematite was identified for 3 days and at 90 days experiments without UVC irradiations, whereas it was not found in experiments with UVC irradiations. Carbonates observed in the

experiments with UVC irradiations are calcite, aragonite and huntite. Only calcite and aragonite were observed at the beginning of the experiments if UVC irradiations are absent. In the experiments with UVC, coexistence of calcite with aragonite was observed after 15 and 90 days of reaction and huntite was observed for 3 days experiment. Other “Mg-Flower” minerals are present in the experiment with UVC irradiations after 15 days.

### 3.2 Solutions

Chemical compositions of the solutions are given in table 2 and illustrated in figures 5a and 5b. Potassium is not included in the table because its concentration is too low to be determined by ICP-MS. Concentrations of some elements (especially Si, Al and Fe) are sometimes below the detection limit of the instrument (<L.D. table 2).

For all experiments, concentrations increase greatly during the three first days between 1 to 100  $\mu\text{mol/l}$ . After these first days, element concentrations display two behaviours: either concentrations continue to increase or concentrations reach a plateau. The second case means that elements are removed from the solution by the precipitation of new phases or the dissolution rate of the glass decreases. For example, at  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$  bar, Cs concentration increases at the beginning of the experiment and reach a plateau after 30 days of experiment. Other elements have the same behaviour than Cs except Si and Na which show a slight decrease after 30 days. At  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$  bar, Li and B show a continuous increase during the whole experimental time, indicating a quasi constant release rate of Li and B from the glass to the solution. At higher  $p_{\text{CO}_2}$  ( $10^{-2}$  bar), boron and lithium concentrations reaches a plateau as the majority of the elements.

With and without UVC irradiations, element concentrations at the same  $p_{\text{CO}_2}$  display similar behaviour, but values of concentrations change. Indeed, concentrations are often higher in experiments with UVC than without. Changing the partial pressure of  $\text{CO}_2$  has few effects on the behaviour of major elements. Concentrations of several elements are mostly influenced by mineral precipitation. Ca, Mg and Fe decreases are respectively linked to calcite/aragonite, huntite/“Mg-flower” and, pyrite

and hematite precipitations. Finally,  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration is often higher in experiments with UVC irradiations (table 2), suggesting that UVC irradiations favour the oxidation of sulphide into  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Solutions pH for all experiments increased rapidly from pH = 5 – 7 (function of the initial partial pressure of  $\text{CO}_2$ ) to about pH = 8 – 8.5 after the first sampling at 3 or 5 days. Then, it remained at this value until the end of experiments whatever the initial pH.

## 4 – Discussion

### 4.1 Effect of $p_{\text{CO}_2}$ and UVC on the precipitation of secondary phases.

#### 4.1.1 Iron minerals: hematite or pyrite

The type of minerals resulting from alteration processes in the experiments depends on UVC exposure. Hematite was principally observed in samples without irradiations. Experiments with UVC irradiations at  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  bar show pyrite as another iron sink, even if hematite crystals were found in the last sample for experiment with UVC irradiations at  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  bar. UVC are known to have oxidative power (Draganic and Draganic, 1971) in aqueous solution through the radicals they form. This could explain the oxidation of  $\text{S}^{2-}$  to  $\text{S}^-$  and thus the precipitation of pyrite. In addition, the oxidation of  $\text{S}^{2-}$  in experiments with UVC radiations also explains why sulphates in solution are often more abundant in experiment with UVC irradiations than without (table 2).

#### 4.1.2 Magnesian minerals: huntite and “Mg-flower”

A difference between experiments with or without UVC concerns “Mg-flower minerals” and huntite observed only in the experiment with UVC irradiations. Comparison between Mg concentrations with and without UVC (figure 6) shows that, despite the precipitation of Mg phases, Mg concentrations in experiments with irradiations are double of those without UVC irradiations. This indicates that Mg

release from the glass into the solution is higher in presence of UVC radiations and thus could explain the precipitation of Mg-phases.

Thermodynamic calculations (Table 4) show that solution is close to saturation with respect to huntite. In our experiments, this mineral is only observed at the solution /atmosphere interface where small evaporation could occur and increases the salt concentration in solution. This feature has to be compared with huntite occurrences in Earth, mainly observed during evaporation of weathering solution. So even if evaporation is small in our experiments, it is sufficient to concentrate enough solution to reach huntite saturation in an evaporating remaining liquid above the bulk solution.

In the absence of identification of the “Mg-flower” minerals, the saturation state of solution is checked with respect to different Mg-bearing minerals. Table 4 shows that brucite is highly undersaturated, but precipitation of magnesite is possible. However, no Raman spectrum confirms magnesite. In addition, the known morphology of magnesite is not consistent with the one observed in the experiments. Morphology of these Mg – crystals is consistent with the hydromagnesite habitus, but the solution is undersaturated with respect to this mineral ( $\Omega = -7.29$ ). As huntite, “Mg-flower” minerals were also observed at the solution /atmosphere interface, evaporation could be responsible of local presence of these minerals.

#### 4.1.3 Calcium minerals: calcite and aragonite.

Calcite and aragonite appear in both experiments with or without UVC irradiations ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3}$  and  $10^{-2}$ ). These polymorphs of  $\text{CaCO}_3$  are more abundant in experiments with UVC radiations due to higher Ca release from the glass (table 2). Calcite occurs in the glass surface completely immersed in the solution. Aragonite has been observed at the interface solution atmosphere, although aragonite is unstable with respect to calcite (Hobbs and Reardon, 1998). Berner (1975) has shown that  $\text{Mg}^{2+}$  decreases the kinetics of calcite precipitation but not that of aragonite, when its concentration is around  $10^{-3}$  mol/l. In our study,  $\text{Mg}^{2+}$  concentration is 10 times lower than this value in the bulk

solution. However at the interface where evaporation of thin films could occur would enhance Mg concentration in the solution and thus aragonite precipitation instead of calcite.

Furthermore, with irradiations,  $Mg^{2+}$  as  $Ca^{2+}$  ions are released more rapidly in solution. The higher saturation index of the solution with respect to calcite could overcome the energetic barrier of calcite growth due to  $Mg^{2+}$  in the solution. This can explain why some calcites are observed sometimes at the end of experiments.

Table 4 shows that calcite or aragonite are observed during experiments with  $p_{CO_2} \geq 10^{-3}$  bar and are absent from experiment at  $p_{CO_2} = 10^{-6}$  bar. Partial pressure of  $CO_2$  displays a great role on carbonate formation. When  $p_{CO_2}$  increases, quantity of carbonate precipitated increases. At  $p_{CO_2} = 10^{-3}$  bar, calcite, aragonite and huntite are found after 15 days, whereas, at  $p_{CO_2} = 10^{-2}$  bar, carbonates are observed at 5 days. This is explained by increase of  $CO_3^{2-}$  and  $HCO_3^-$  concentrations in solution, together with higher release ratios of  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  at pH around 7 - 8.

#### 4.1.4 Si-phase precipitation

Figure 5 shows that Si concentration in solution decreases after 15 days, indicating the precipitation of a Si-bearing phase. Even if no minerals containing Si was observed in all experiments, this Si-phase might be amorphous silica. According to Table 4, calculations of saturation index of the solution indicate that the solution is close to saturation with respect to amorphous silica.

### 4.2 Effect of $p_{CO_2}$ and UVC on solution chemistry

#### 4.2.1 Major elements.

Although UVC irradiations form some active species in solution by radiolysis of water (Draganic and Draganic, 1971), these radicals have few effects on the release of major elements. Table 2 and figures

5a and 5b show that element concentration are often higher in experiments with UVC than without. Nevertheless, difference is very weak (less than 2 for 1). Only Mg concentration increases with a factor 5 at  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  bar compared to experiments without UVC radiations.

Except for iron, the increase of partial pressure of  $\text{CO}_2$  increases the concentration of elements, especially in the first days of experiments (figure 5a). Indeed, higher  $p_{\text{CO}_2}$  acidifies solution and increases weathering by metal/proton exchange typical of glass dissolution mechanisms (Thomassin and Touray, 1979; Berger et al., 1987; Guy and Schott, 1989; Crovisier et al., 1990; Schott, 1990; Oelkers et al., 1994; Gautier et al., 1994; Oelkers and Schott, 1995, Daux et al., 1997; Oelkers and Gislason, 2001; Oelkers, 2001; Advocat et al, 2001). As pH reaches 8, after 15 days, for all experiments,  $p_{\text{CO}_2}$  has no more effects.

#### 4.2.2 Trace elements.

The concentration curves of lithium, boron and cesium trace elements in solution versus time show a plateau although no precipitation mineral containing these elements was identified. This behaviour could result from their absorption on the glass, or on precipitated minerals and / or decrease of dissolution rate. These elements do not show any change with presence or not of UVC irradiations. As major elements, release of Li is favoured by increase of  $p_{\text{CO}_2}$  (figure 5b).

Contrary to Li, in all experiments, cesium reaches a plateau after 1 month. As no mineral containing Cs was identified, presence of plateau may be explained by a lower  $\text{Cs}^+$  release rate into the solution. Release of  $\text{Cs}^+$  depends on partial pressure of  $\text{CO}_2$  but contrary to major element behaviour, the higher is the partial pressure of  $\text{CO}_2$ , the lower is the concentration of  $\text{Cs}^+$  in solution (Fig. 5b). Thus, increases of  $p_{\text{CO}_2}$  seem to inhibit the release of  $\text{Cs}^+$  in solution with or without UVC.

According to Curti et al. (2006), boron is commonly used as tracer of glass dissolution. Figure 5b shows that boron has the same behaviour of concentration versus time than sodium. Boron is known to be incorporated in calcite and aragonite during their precipitation (Hobbs and Reardon, 1998). However, according to the data of Hemming et al. (1994), more than 10 g of aragonite should be

necessary to explain the variation of the B concentrations in the solutions. This value is much higher by several orders of magnitude than carbonate quantity found in the experiments. As Cs, plateau reached by B concentration may be explained by a lower release rate into the solution.

The behaviour of the concentration in solution of these 3 trace elements versus time suggests a decrease of the dissolution rate of glass after one month.

### 4.3 Dissolution rates

The element concentration (mol/l) in solution could be calculated by the following equation:

$$C_i(t) - C_i(0) = \int (r_i(t) * f_i * S / V) dt$$

where  $C_i(t)$  is the concentration (mol/l) of element  $i$  in solution at a given time  $t$  (day),  $C_i(0)$  is the initial concentration,  $r_i(t)$  is the normalized release rate of the element  $i$ ,  $f_i$  is the molar fraction of the element  $i$  in the glass (calculated with table 1),  $S$  is the total reactive surface ( $m^2$ ) and  $V$  is the volume of solution (l). In this study,  $C_i(0) = 0$ . If the dissolution rate is constant with time, previous equation is simplified into:

$$C_i(t) = r_i * f_i * S * t / V$$

The release rate of each element can be calculated using experimental data for the experimental times of 3 or 5 days (table 5). For experiments at  $p_{CO_2} = 10^{-6}$  bar, the release rate of Cs is roughly 2 times lower than the release rate of Li. At higher  $p_{CO_2}$ , difference between release rates grow up to 50 times, which could result from the large ionic radius of  $Cs^+$  compared to that of  $Li^+$ . Release rate of B seems to be quite constant with increase of  $p_{CO_2}$  except for experiments at  $p_{CO_2} = 10^{-3}$  bar. It is roughly up to 8 times higher than the release rate of Li. At  $p_{CO_2} = 10^{-2}$  bar, the release rate of  $Li^+$  is 4 times higher than the release rate of  $Na^+$  but is similar for experiment with a partial pressure of  $CO_2$  equal to  $10^{-3}$  bar. Our experimental results are not in agreement with those of Garofalini and Levine (1985), who interpreted the higher release rate of  $Na^+$  and  $K^+$  with respect to  $Li^+$  due to the fact that  $Li^+$  was involved in the glass network contrary to  $Na^+$  and  $K^+$ . Release rate of S with its oxidation to

sulphate ions is very high too compared to release rate of Ca (about 10 times higher). Release rate of Si is similar during the first days for the three types of simulations. On the other hand, Mg release rate seems to increase with  $p_{\text{CO}_2}$  with value up to 40 times higher at  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$  bar compared to those at  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$  bar.

For Basaltic as well as nuclear glass alteration, dissolution mechanisms occur principally during the first step of dissolution by metal / proton exchange (Thomassin and Touray, 1979; Berger et al., 1987, 1994 ; Guy and Schott, 1989; Crovisier et al., 1990; Schott, 1990; Oelkers et al., 1994; Gautier et al., 1994; Oelkers and Schott, 1995, Daux et al., 1997; Jégou et al., 2000 ; Oelkers and Gislason, 2001; Oelkers, 2001; Advocat et al, 2001). First elements to be removed from glass are alkaline and alkaline-earth elements. Depletion of these element yields to formation of a hydrated layer (Boksay et al., 1968). During this step, dissolution appears congruent. At a more advanced stage of dissolution, dissolution rate decreases and becomes incongruent. Then dissolution of the glass consists of equilibrium between two phenomena: diffusion of proton and breaking bond in the depleted layer. Protons in solution diffuse into the gel and hydrated layer to release alkaline and alkaline earth contained in the bulk and bonds between element as Fe or Al and the glass network could be broken. This second depletion yields to formation of a protective gel layer (Gin and Mestre, 2001; Gin et al., 2001, 2003; Rebiscoul et al., 2003, 2004), known as palagonite for basaltic glasses, essentially composed by Si-O bonds. The last step of dissolution is the breaking of Si-O bonds by solution. In our experiments, as the gel layer has not been observed using SEM technique, this suggests that the advance of dissolution process has not reach the formation of a visible gel layer.

There is no obvious effect of UVC radiations on the dissolution rates, except for sulphate ions (certainly due to oxidation process), in agreement with the data from Advocat et al. (2001) who studied the  $\alpha\beta\gamma$ -radiation field on radioactive borosilicate glass. Dissolution rate depends on pH of solution, thus depends on  $p_{\text{CO}_2}$ . Indeed, dissolution releases (table 5) for all elements with low partial pressure of  $\text{CO}_2$  ( $10^{-6}$  bar) are often lower than dissolution rates with high partial pressure of  $\text{CO}_2$  ( $10^{-3}$  and  $10^{-2}$  bar).

As Si is involved in the glass network, the activation energy required for its transfer to the solution requires to break different bonds and is expected to be higher than for other elements such as alkaline and alkaline earth elements. Aagard and Helgeson (1982) proposed a kinetics rate law for dissolution of silicates minerals:

$$r_i = k_0 * 10^{\eta[\text{pH}]} * \exp(-E_a / RT) \quad (1)$$

where  $r_i$  is the normalized release rate of element  $i$  (g/m<sup>2</sup>/day),  $k_0$  is the intrinsic rate constant (g/m<sup>2</sup>/day),  $\eta$  is the pH power law coefficient,  $E_a$  is the activation energy (kJ/mol),  $R$  is the ideal gas constant (kJ/mol/K) and  $T$  is the absolute temperature (K).  $k_0$ ,  $\eta$  and  $E_a$  parameters were derived from experimental data of basalt dissolution for Si and Ca (McGrail et al., 2006 ; Schaef and McGrail, 2009) and predicts concentration higher by one order of magnitude than concentrations measured in the present study (table 6). One reason of this discrepancy could be the different experimental conditions: stirring and flow during experiments (McGrail et al., 2006) versus experiments in a closed system without any stirring (present work).

#### 4.4 Implications for the weathering mineralogy of Mars.

*Iron oxides:* In agreement with the observations of the surface of Mars in Meridiani Planum (Christensen et al., 2000), ferric iron oxides were found in the experiments. Whatever the partial pressure of CO<sub>2</sub> and the presence or not of UVC irradiations, hematite is expected to reach saturation.

*Phyllosilicates :* Phyllosilicates identified on Mars surface (Bibring et al., 2005; Wang et al., 2006) were not observed as secondary phases in our experiments. Nevertheless, Thomassin and Touray (1979), Thomassin et al. (1985) and Crovisier et al. (1987) have shown that (Mg, OH) formed minerals favour the fast formation of phyllosilicates from basaltic glasses (Perret et al., 2003). So, considering “Mg-flower” minerals as possible (Mg, OH) formed minerals, phyllosilicates could be expected as secondary products with longer experiments at  $p_{\text{CO}_2} \geq 10^{-3}$  bar.

*Carbonates:* Calcite, aragonite and huntite have been observed in our experiments resulting from precipitation of alteration solution and evaporation. Carbonates have been observed locally on Mars (northern polar cap, in the dust, in the impact crater, Nili Fossae,... (Christensen et al, 2001; Bandfield et al., 2003; Ehlmann et al., 2008 ; Boynton et al, 2009; Palomba et al., 2009)). Discovery of Mg-rich carbonates such as huntite and magnesite at Nili Fossae Region (Palomba et al. (2009) is in agreement with minerals observed in this study when  $p_{\text{CO}_2} \geq 10^{-3}$  bar. Formation of these martian carbonates is considered as the weathering product of olivine minerals during Noachian period because carbonates are closely associated with phyllosilicate-bearing and olivine rich rocks (Ehlmann et al., 2008). Furthermore, as carbonates could reach saturation from evaporation of solution issue to weathering of basalts at  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$  bar, precipitation of some carbonates observed today could be explained by evaporation of groundwater in current atmosphere.

*Sulphates and sulphides:* Sulphate minerals have not been observed in our experiments because S concentration in the glass is too weak, however sulphide (pyrite) and dissolved sulphate in the aqueous solution have been found. Chevrier et al. (2006) have demonstrated that weathering of pyrrhotite (FeS) in a  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  (compound produced in the current atmosphere of Mars by photoreaction with UV solar radiations) atmosphere yields to the precipitation of some iron sulphates such as jarosite after 500 days of reaction. Furthermore, in the study of Chevrier et al. (2006), no iron carbonates have been observed despite the presence of 0.75 bar of  $\text{CO}_2$  because the pH of the solution was too low. In our study, the low amount of sulphide in the glass and its incomplete oxidation into sulphate did not allow the solution to reach its saturation with respect to iron sulphate minerals and did not produce acid fluids since the pH increases as a result to basalt alteration. Therefore, instead of sulphate minerals, carbonates reach saturation with a partial pressure of  $\text{CO}_2$  up to  $10^{-3}$  bar. Nevertheless, considering (Ca-Mg) sulphates are mainly more soluble than their carbonate analogs (table 4), in an atmosphere close to the current one, carbonates would precipitate and no sulphate should be observed at the surface of Mars. Alteration of basaltic glass with the low sulphide concentration (0.02 weight %) does not seem to allow the formation of sulphate minerals. Only evaporation of the solutions formed during

the alteration process would result in the formation of sulphate minerals. However, experiments with higher sulphide concentrations in the basaltic glass should be done to check if i) the glass dissolution could be faster as a result of lower pH due to the sulphide oxidation; ii) if the solution could reach saturation with sulphate minerals during the glass alteration process.

With a sufficient  $p\text{SO}_2$  in the atmosphere, as suggested by Bibring et al. (2006) and Bullock et al. (2006), sulphate minerals should precipitate instead of carbonates. Halevy et al. (2007) have shown that, with  $\text{SO}_2$  in the atmosphere, sulphides, and not sulphates, would be the first minerals to reach saturation. These authors explained this oxidation by a sporadic groundwater at the surface with oxidative atmosphere. However, if a  $\text{SO}_2$ -rich atmosphere succeeded in Hesperian times, this may explain why carbonates are not abundant on the Mars surface (Bullock and Moore, 2006) and be preserved only if they were not in direct contact with an aqueous solution at equilibrium with the atmosphere.

## 5 – Conclusion

Experiments of basaltic glass of norite composition have been done at  $20^\circ\text{C}$  at different  $p\text{CO}_2$  ( $10^{-6}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  bar) and at low  $f_{\text{O}_2}$  ( $10^{-6}$  bar) under or without UVC radiations. UVC irradiations favoured the formation of pyrite, as a result of the limited oxidation of sulphur of valency -2 to valency -1. UVC radiations increase slightly the dissolution rate of the glass. Increase of  $p\text{CO}_2$  enhances too the dissolution of basaltic glass as a result of the lower pH of the initial solutions and favours the precipitation of calcite. Aragonite and huntite were found at the interface between solution and the atmosphere where slight evaporation of a remaining film of solution occurred. Hematite is present in all the experiments. Clay minerals have not been found, probably because of a too small experimental time combined with a too small rate of glass dissolution at  $20^\circ\text{C}$ . Therefore, these experiments probably represent the first steps of basalts alterations in the presence of a  $\text{CO}_2$ -bearing atmosphere and leading to the formation of carbonates. Carbonates have been found in association with

phyllosilicate bearing rocks which contain water (Ehlmann et al., 2008). Such conditions could have prevailed during Noachian times but also recently.

Although not demonstrated in our experiments, this study suggests that only evaporation of the alteration solutions could produce sulphate minerals. However, experiments with higher sulphide concentrations in the basaltic glass should be done to control to determine if higher sulphide concentration could produce the formation of sulphate as alteration products and similar as those identified on the Mars surface. If not, the existence of a SO<sub>2</sub> or SO<sub>3</sub>-rich atmosphere is probably required to allow their formation. However, such atmospheres will produce acidic aqueous solutions, which question the stability of carbonate minerals and the conditions of their preservation.

Acknowledgements – We would like to thank Chantal Peiffert and Aurélien Randi for their helpful to experimental system installation, analyses and discussions. We are grateful to the CERFAV for their helpful and constancy for glass synthesis. This study was supported by grants from PNP (Programme National de Planétologie), from OPV program (Origine des Planètes et de la Vie), and from Nancy Université and Lorraine region.

## 6 - References:

Advocat, T., Jollivet, P., Crovisier, J.-L., Del Nero, M. 2001. Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass. *Journal of Nuclear Materials*, **298**, 55-62.

Altheide, T.S., Chevrier, V.F., Denson, J. 2008. Evaporation Kinetics of liquid magnesium sulfate brines under martian surface pressure. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #2493.

Bandfield, J.L., Glotch, T.D., Christensen, P.R. 2003. Spectroscopic Identification of Carbonate Minerals in the Martian Dust. *Science*, **301**, 1084-1087.

Berger, G., Shott, J., Loubet, M. 1987. Fundamental processes controlling the first stage of alteration of a basalt glass by seawater: An experimental study between 200 and 320°C. *Earth Planetary Science Letters*, **84**, 431-445.

Berger, G., Schott, J., Guy, C. 1988. Behavior of Li, Rb and Cs during basalt glass and olivine dissolution and chlorite, smectite and zeolite precipitation from seawater: experimental investigations and modelization between 50° and 300°C. *Chemical Geology*, **71**, 297-312.

Berger, G., Claparols, C., Guy, C., Daux, V. 1994. Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions: Implications for long term alteration. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **58**, 4875-4886.

Berger, G., Treguier, E., d'Uston, C., Pinet, P., Toplis, M.J. 2008. The role of volcanic sour gas on the alteration of martian basalt : insights from geochemical modelling. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #1809.

Berger, G., Toplis, M. J., Treguier, E., D'Uston, C., Pinet, P. 2009. Evidence in favour of small amounts of ephemeral and transient water during alteration at Meridiani Planum, Mars. *American Mineralogist*, **94**, 1279-1282.

Berner, R.A. 1975. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **39**, 489-504.

Bibring, J.-P., Langevin Y., Gendrin, A., Gondet, B., Poulet, F., Berthé, M., Soufflot, A., Arvidson, R.E., Mangold, N., Mustard, J.F., Drossart, P. and the OMEGA Team. 2005. Mars surface diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations. *Science*, **307**, 1576-1581.

Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, F., Arvidson, R.E., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., Forget, F., the OMEGA team Berthé, M., Bibring, J.-P., Gendrin, A., Gomez, C., Gondet, B., Jouglet, D., Poulet, F., Soufflot, A., Vincendon, M., Combes, M., Drossart, P., Encrenaz, T., Fouchet, T., Merchiorri, R., GianCarlo Belluci, Altieri, F., Formisano, V., Capaccioni, F., Cerroni, P., Coradini, A., Fonti, S., Korablev, O., Kottsov, V., Ignatiev, N., Moroz, V., Titov, D., Zasova, L., Loiseau, D., Mangold, N., Pinet, P., Douté, S., Schmitt, B., Sotin, C., Hauber, E., Hoffmann, H., Jaumann, R., Keller, U., Arvidson, R., Mustard, J.F., Duxbury, T., Forget, F., Neukum, G. 2006. Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science*, **312**, 400-404.

Bish, D.L., Vaniman, D.L., Blake, D., Sarrazin, P., Chipera, S. 2008. X-Ray Diffraction Analysis of Clay Minerals Associations to determine Alteration Environments on Mars. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #1256.

Boksay, Z., Bouquet, G., Dobos, S. 1968. The kinetic of the formation of leached layers on glass surfaces. *Physics and Chemistry of Glasses*, **9**, 69-71.

Boynton, W.V., Ming, D.W., Kounaves, S.P., Young, S.M.M., Arvidson, R.E., Hecht, M.H., Hoffman, J., Niles, P.B., Hamara, D.K., Quinn, R.C., Smith, P.H., Sutter, B., Catling, D.C., Morris, R.V. 2009. Evidence for calcium carbonate at the mars phoenix landing site. *Science* **325** (5936), 61-64.

Bullock, M.A. and Moore, J.M. 2006. Atmospheric conditions on early Mars and the missing layered carbonates. *Geophysical Research Letters*, **vol 34**.

Catling, D.C. and Moore, J.M. 2003. The nature of coarse-grained crystalline hematite and its implications for the early environment of Mars. *Icarus* **165**, 277-300.

Chevrier, V., Mathé, P-E., Rochette, P. Grauby, O., Bourrié, G., Trolard, F. 2006. Iron weathering products in a CO<sub>2</sub> + (H<sub>2</sub>O or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) atmosphere : Implications for weathering processes on the surface of Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 4295-4317.

Chevrier, V., Poulet, F., Bibring, J-P. 2007. Early geochemical environment of Mars as determined from thermodynamics of phyllosilicates. *Nature*, **448**, 60-63.

Christensen, P.R., Bandfield, J.L., Clark, R.N., Edgett, K.S., Hamilton, V.E., Hoefen, T., Kieffer, H.H., Kuzmin, R.O., Lane, M.D., Malin, M.C., Morris, R.V., Pearl, J.C., Pearson, R., Roush, T.L., Ruff, S.W., Smith, M.D. 2000. Detection of crystalline hematite mineralization on Mars by the thermal emission spectrometer: evidence for near-surface water. *J. Geophys. Res.* **105** (E4), 9623-9642.

Christensen, P.R., Bandfield, J.L., Hamilton, V.E., Ruff, S.W., Kieffer, H.H., Titus, T.N., Malin, M.C., Morris, R.V., Lane, M.D., Clark, R.N., Jakosky, B.M., Mellon, M.T., Pearl, J.C., Conrath, B.J., Smith, M.D, Clancy, R.T., Kuzmin, R.O., Roush, T.L., Mehall, G.L., Gorelick, N., Bender, K., Murray, K., Dason, S., Greene, E., Silverman, S., Greenfield, M. 2001. Mars Global Surveyor Thermal Emission Spectrometer experiment: investigation description and surface science results. *J. Geophys. Res.* **106**, 23823-23871.

Christensen, P.R. and Ruff, S.W. 2004. Formation of the hematite-bearing units in Meridiani Planum: evidence for deposition in standing water. *J. Geophys. Res.* **109** (E08003).

Cole-Dai, J., D. Ferris, A. Lanciki, J. Savarino, M. Baroni, and M. H. Thiemens (2009), Cold decade (AD 1810-1819) caused by Tambora (1815) and another (1809) stratospheric volcanic eruption, *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L22703, doi:22710.21029/22009GL040882.

Crovisier, J.-L., Honnorez, J., Eberhart, J.-P. 1987. Dissolution of basaltic glass in seawater: mechanism and rate. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **51**, 2977-2990.

Crovisier, J.-L., Atassy, H., Daux, V., Eberhart, J.-P. 1990. Hydrolyse d'un verre basaltique tholeiitique à 60°C. Dissolution selective puis congruente par élévation de pH. *C.R. Acad. Sci. Paris* **310**, 941-946.

Curti, E., Crovisier, J.L., Morvan, G., Karpoff, A.M. 2006. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study. *Applied Geochemistry* **21**, 1152-1168.

Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.-L., Stille, M. 1997. Kinetics aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: Role of silicon and aluminium. *Chem. Geol.* **142**, 109-128.

- Draganic, I.G. and Draganic, Z.D. 1971. The radiation chemistry of water. *Physical Chemistry*, **26**, 1-242.
- Edwards, H.G.M., Jorge Villar, S.E., Jehlicka, J., Munshi, T. 2005. FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals. *Spectrochimica Acta Part A* **61**, 2273-2280.
- Ehlmann, B., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Poulet, F., Bishop, J.L., Brown, A.J., Calvin, W.M., Clark, R.N., Des Marais, D.J., Milliken, R.E., Roach, L.H., Rouch, T.L., Swayze, G.A., Wray, J.J. 2008. Orbital identification of carbonate-bearing rocks on Mars. *Science*, **322**, 1828-1832.
- Forget, F. and Pierrehumbert, R. 1997. Warming early mars with Carbon Dioxide clouds that scatter infrared radiation. *Science*, **278**, 1273-1276.
- Garofalini, S.H., Levine, S.M. 1985. Differences in surface behavior of alkali in  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.3\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.3\text{SiO}_2$  glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 376-379.
- Gautier, J.-M., Oelkers, E.H., Schott, J. 1994. Experimental study of K-Feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **58**, 4549-4560.
- Gin, S. and Mestre, J.P. 2001. SON68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *Journal of Nuclear Materials*, **295**, 83-96.
- Gin, S., Ribet, I, Couillard, M. 2001. Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions. *Journal of Nuclear Materials*, **298**, 1-10.
- Gin, S. and Frugier, P. 2003. SON68 glass dissolution kinetics at higher reaction progress: Experimental evidence of the residual rate. *Materials Research Society Symposium – Proceedings*, **757**, 175-182.
- Gooding, J.L., Wentworth, S.J., Zolensky, M.E. 1988. Calcium carbonate and sulphate of possible extraterrestrial origin in the EETA 79001 meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 909-915.
- Guy, C. and Schott, J. 1989. Multisite surface reaction versus transport controlling during the hydrolysis of a complex oxide. *Chem. Geol.* **78**, 181-204.
- Halevy, I., Zuber, M.T., Shrag, D.P. 2007. A sulphur dioxide climate feedback on early Mars. *Science*, **318**, 1903-1907.
- Hemming, N.G., Reeder, R.J., Hanson, G.N. 1994. Mineral fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **59**, 371-379.
- Hobbs, M.Y. and Reardon, E.J. 1999. Effect of pH on boron coprecipitation by calcite: Further evidence for nonequilibrium partitioning of trace elements. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **63**, 1013-1021.
- Janzen, M.P., Nicholson, R.V., Scharer, J.M. 2000. Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for non oxidative dissolution. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **64**, 1511-1522.
- Jégou, C., Gin, S., Larché, F. 2000. Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium : effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate. *Journal of Nuclear Materials*, **280**, 216-229.

Kasting, J.F. 1991. CO<sub>2</sub> condensation and the climate of early Mars. *Icarus*, **94**, 1-13.

Katsura, T. and Nagashima, S. 1974. Solubility of sulphur in some magmas at 1 atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 517-531.

Marion, G.M., Kargel, J.S., Catling, D.C. 2007. Modeling ferrous ferric iron chemistry with application to martian surface geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 242-266.

McGrail, B. P., Schaef, H. T., Ho, A. M., Chien, Y.-J., Dooley, J. J., Davidson, C. L. 2006. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *Journal of Geophysical Research*, 111, B12201, doi:10.1029/2005JB004169.

Munier, I., Crovisier, J.-L., Grambow, B., Fritz, B., Clément, A. 2004. Modelling the alteration gel composition of simplified borosilicate glasses by precipitation of an ideal solid solution in equilibrium with the leachant. *Journal of Nuclear Materials*, **324**, 97-115.

Mustard, J.F., Murchie, S.L., Pelkey, S.M., Ehlmann, B.L., Miliken, R.E., Grant, J.A., Bibring, J.-P., Poulet, F., Bishop, J., Noe Dobrea, E., Roach, L., Seelos, F., Arvidson, R.E., Wiseman, S., Green, R., Hash, C., Humm, D., Malaret, E., McGovern, J.A., Seelos, K., Clancy, T., Clark, R., Des Marais, D., Izenberg, N., Knudson, A., Langevin, Y., Martin, T., McGuire, P., Morris, R., Robinson, M., Roush, T., Smith, M., Swaize, G., Taylor, H., Titus, T., Wolff, M. 2008. Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument. *Nature*, **454**, 305-309.

Oelkers, E.H., Schott, J., Devidal, J.-L. 1994. The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **58**, 2011-2024.

Oelkers, E.H. and Schott, J. 1995. Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **59**, 5039-5053.

Oelkers, E.H. and Gislason, S.R. 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution; I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH = 3 and 11. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **65**, 3671-3681.

Oelkers, E.H. 2001. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **65**, 3703-3719.

Palomba, E., Zinzi, A., Cloutis, E.A., D'Amore, M., Grassi, D., Maturilli, A. 2009. Evidence for Mg-rich carbonates on Mars from a 3.9 µm absorption feature. *Icarus*, **203**, 58-65.

Perret, D., Crovisier, J.-L., Stille, P., Shields, G., Mäder, U., Advocat, T., Schenk, K., Chardonens, M. 2003. Thermodynamic stability of waste glasses compared to leaching behaviour. *Applied Geochemistry*, **18**, 1165-1184.

Pollack, J.B., Kasting, J.F., Richardson, S.M., Poliakov, K. 1987. The case for a wet, warm climate on early Mars. *Icarus* **71** (2), 203-224.

Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J.F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin Y., Arvidson, R.E., Gondet, B., Gomez, C. and the OMEGA Team. 2005. Phyllosilicates on Mars and Implications for the early martian climate. *Nature*, **438**, 623-627.

Rebiscoul, D., van der Lee, A., Frugier, P., Ayrat, A., Gin, S. 2004. X-ray reflectometry characterization of SON68 glass alteration films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **235**, 113-123.

- Rebiscoul, D., van der Lee, A., Rieutord, F., Né, F., Spalla, O., El-Mansouri, A., Frugier, P., Gin, S. 2004. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration : New evidence of a gel as a diffusive barrier. *Journal of Nuclear Materials*, **326**, 9-18.
- Ribas, I., Guinan, E.F., Güdel, M., Audard, M. 2005. Evolution of the solar activity over time and effects on planetary atmospheres. I. High-energy irradiances (1-1700Å).
- Roach, L.H., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Aharonson, O., Lowenstein, T., Weitz, C.M., Arvidson, R.E., Bishop, J.L., Lewis, K., Lichtenberg, K., Seelos, F. and the CRISM Science Team. 2008. Sulfate mineral stratigraphy in Valles Marineris Interior Layered Deposits. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #1891.
- Robie, R.A. and Hemingway, B.S. 1995. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geological Survey Bulletin* **2131**, 1-461.
- Ruff, S.W., Farmer, J.D., Arvidson, R.E., Squyres, S.W., Christensen, P.R. and the Athena Science Team. 2008. The nature and distribution of silica at Home Plate at Gusev Crater, Mars : Evidence for a hydrothermal system. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #2213.
- Schaefer, H. T. and McGrail, B. P. 2009. Dissolution of Columbia river basalt under mildly acidic conditions as a function of temperature: Experimental results relevant to the geological sequestration of carbon dioxide. *Applied Geochemistry*, **24**, 980-987.
- Schott, J. 1990. Modeling of the dissolution of strained and unstrained multiple oxide: the surface speciation approach. In *Aquatic Chemical Kinetics* (ed. W. Stumm) pp. 337-366. New York, John Wiley and Sons.
- Schröder, C., Arvidson, R.E., Schmidt, M.E., Gellert, R., Klingelhöfer, G., Ming, D.W., Morris, R.V., Rice, J.W., Yen, A.S., De Souza Jr, P.A. and the Athena Science Team. 2008. pervasively altered Hematite-rich deposits southeast of Home Plate, Gusev Crater, Mars. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #2444.
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W. 2000. *Chimie des milieux aquatiques; Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. 3<sup>ème</sup> édition. Dunod.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. 1985. *Pure and Appl. Chem.*, **57**, 603.
- Thomassin, J.-H. and Touray, J.-C. 1979. Etude des premiers stades eau – verre basaltique: données de la spectroscopie de photoelectrons et de la microscopie électronique à balayage. *Bull. Mineral.* **102**, 594-599.
- Thomassin, J.-H., Crovisier, J.-L., Touray, J.-C., Juteau, T., Boutonnat, F. 1985. L'apport de la géochimie expérimentale à la compréhension des interactions eau de mer – verre basaltique entre 3 et 90°C : données de l'analyse ESCA, de la microscopie et de la micro diffraction électroniques. *Bull. Soc. Fr.* **2**, 217-222.
- Tosca, N.J., McLennan, S.M., Lindsley, D.H., Shoonen, M.A.A. 2004. Acid-sulfate weathering of synthetic Martian basalt : The acid fog model revisited. *Journal of Geological Research*, **109**, E05003, doi:10.1029/2003JE002218.

Tosca, N.J., McLennan, S.M., Clark, B.C., Grtzinger, J.P., Hurowitz, J.A., Knoll, A.H., Schröder, C., Squyres, S.W. 2005. Geochemical Modeling of evaporation processes on Mars : Insight from the sedimentary record at Meridiany Planum. *Earth and Planetary Science Letters*, **240**, 122-148.

Wang, A., Korotev, R.L., Jolliff, B.L., Haskin, L.A., Crumpler, L., Farrand, W.H., Herkenhoff, K.E., De Souza Jr, P., Kusack, A.G., Hurowitz, J.A., Tosca, N.J. 2006. Evidence of phyllosilicates in Woolly Patch, an altered rock encountered at West Spur, Columbia Hills, by the Spirit rover in Gusev crater, Mars. *Journal of Geological Research*, **111**, E02S16, doi:10.1029/2005JE002516.

Wiseman, S.M., Arvidson, R.E., Murchie, S., Poulet, F., Andrews-Hanna, J.C., Morris, R.V., Seelos, F.P. and the CRISM Team. 2008. Phyllosilicate and hydrated sulphate deposits in Meridiani. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #1806.

Yung, Y.L., Nair, H., Gerstell, M.F. 1997. CO<sub>2</sub> greenhouse effect in the early martian atmosphere: SO<sub>2</sub> inhibits condensation. *Icarus*, **130**, 222-224.

Zorzano, M.-P., E. Mateo-Martí, O. Prieto-Ballesteros, S. Osuna, and N. Renno (2009), Stability of liquid saline water on present day Mars, *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L20201, doi:10.1029/2009GL040315.

oxides	Average composition of terrestrial norite (%)	Average composition analysed by electron microprobe and ICP-MS (%)	Elements	Mole percentage by element
SiO <sub>2</sub>	48	51.1	Si	0.18820
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	13.9	Al	0.06023
FeO –Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	14.6	Fe	0.04043
MgO	9	6.4	Mg	0.03509
CaO	12	12	Ca	0.04735
K <sub>2</sub> O	0.1	0.1	K	0.00047
Na <sub>2</sub> O	1.2	1.3	Na	0.00927
FeS	0.5	0.02	S	0.00005
Li <sub>2</sub> O	0	0.1	Li	0.00146
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.1	B	0.00064
Cs <sub>2</sub> O	0	0.1	Cs	0.00016
			O	0.61665
total	99.8	99.72	total	1

Table 1: Comparison between the average composition of a terrestrial norite and the average composition of the glass included in our experiments analysed by electron microprobe and bulk analysis of powder by ICP-MS. Molar fraction is given for each element

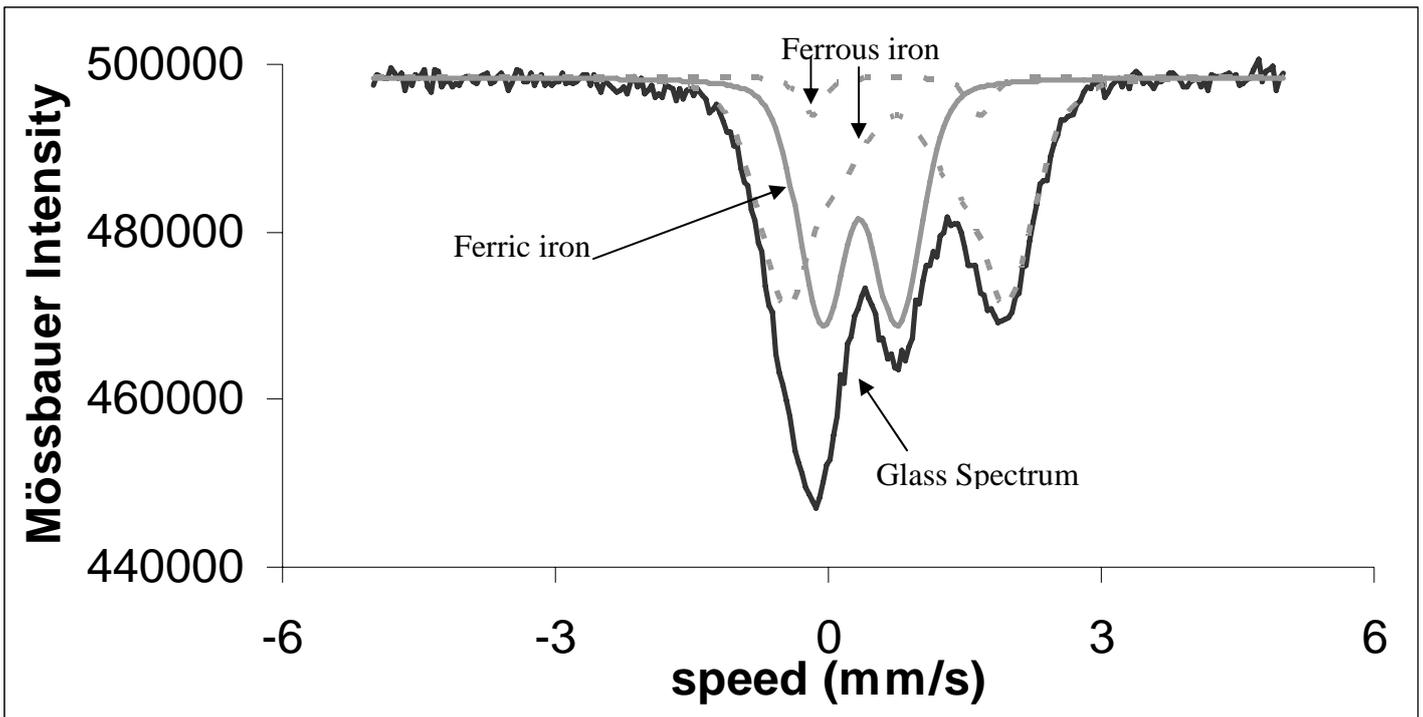


Figure 1: Mössbauer spectrum of the glass (black line) with details of the contributions of the ferric iron (grey line) and of the two sites of the ferrous iron (dashed lines). About 40% of iron is ferric and 60% ferrous.



**Figure 2: a) Basaltic glass beakers included in experiments with UVC irradiations. b) Basaltic glass bars included in Nalgène beaker for experiments without UVC irradiations.**

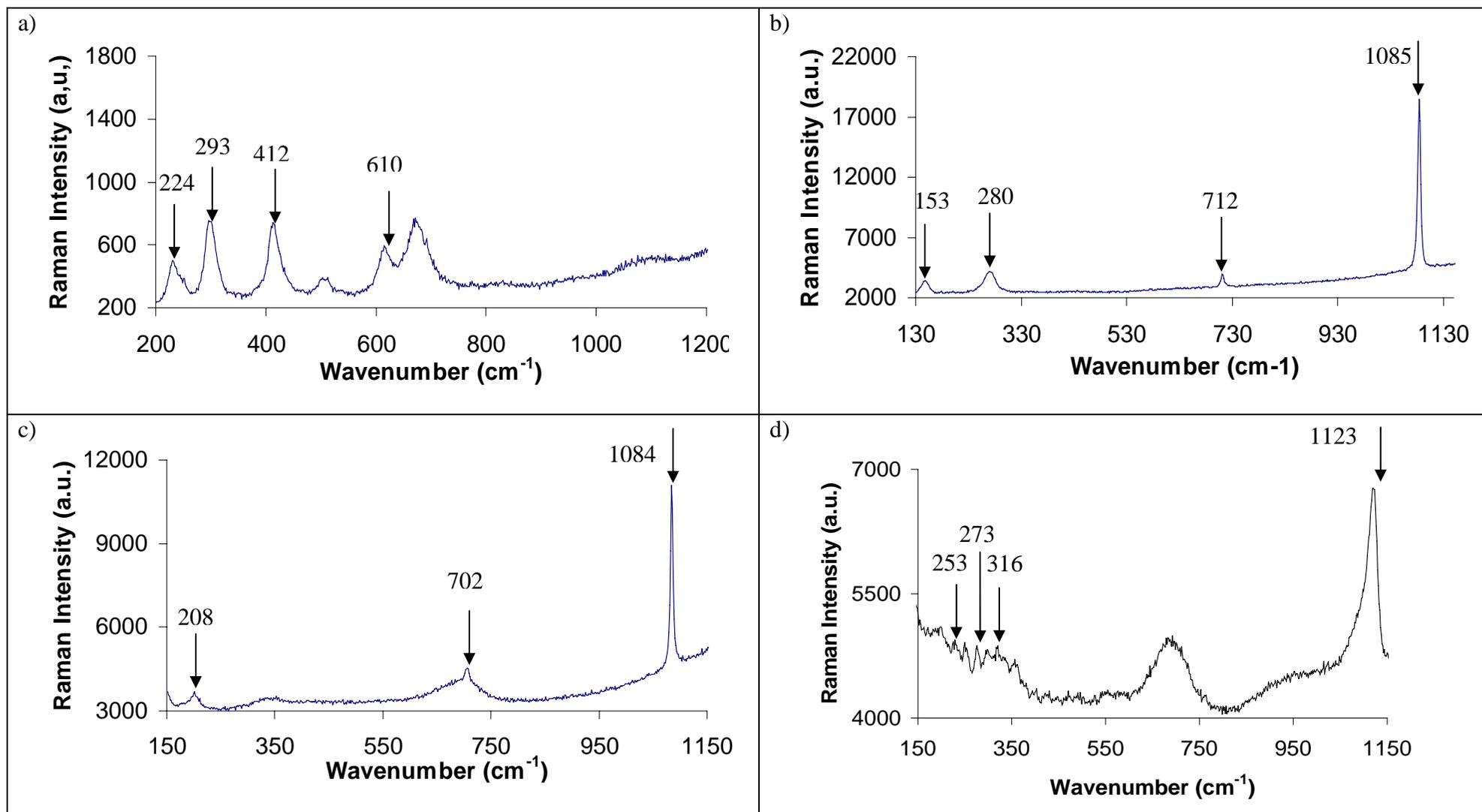


Figure 3. Raman spectrum of minerals observed after experiments: a. hematite observed in experiment without UVC irradiations and  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$  bar. b. calcite observed in experiment with UVC irradiations and  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$  bar. c. aragonite observed in experiment with UVC irradiations and  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  bar. d. Huntite observed in experiment with UVC irradiations and  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$  bar.

**Table 2. Chemical composition of the solutions after experiments.**

Concentration ( $\mu\text{mol/l}$ )		Al	Si	Fe	Mg	Ca	Na	Li	B	Cs	$\text{SO}_4^{2-}$	pH	
		L.D. = 0.04 $\mu\text{mol/l}$	L.D. = 1 $\mu\text{mol/l}$	L.D. = 0.5 $\mu\text{mol/l}$	L.D. = 1 $\mu\text{mol/l}$	L.D. = 1.5 $\mu\text{mol/l}$	L.D. = 2 $\mu\text{mol/l}$	L.D. = 5 $\mu\text{mol/l}$	L.D. = 5 $\mu\text{mol/l}$	L.D. = 0.001 $\mu\text{mol/l}$			
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$ bar	without UVC												
	3D-6-	< L.D.	49	< L.D.	5	72	17	11	157	0.66	7.29	8.15	
	13D-6-	< L.D.	38	< L.D.	2	20	21	17	222	0.78	5.21	8.15	
	29D-6-	0.51	< L.D.	10	142	25	< L.D.	38	323	1.18	9.38	8.15	
	89D-6-	1.02	< L.D.	17	199	40	9	57	639	1.25	12.5	8.15	
	with UVC												
	3D-6UV	< L.D.	31	< L.D.	3	44	11	9	123	0.42	8.33	8.15	
	13D-6UV	< L.D.	56	< L.D.	5	47	20	24	179	0.48	9.38	8.1	
	29D-6UV	0.24	< L.D.	11	115	21	< L.D.	55	349	0.82	9.38	8.1	
	89D-6UV	0.36	< L.D.	26	104	25	< L.D.	145	401	1.06	17.71	8.1	
	$p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ bar	without UVC											
		5D-3-	19.40	221	1	37	44	120	8	< L.D.	0.12	7.29	8.1
		14D-3-	21.29	161	2	67	90	113	13	< L.D.	0.18	7.29	8.1
		33D-3-	15.66	260	2	84	69	156	18	< L.D.	0.26	6.25	8.3
89D-3-		10.48	204	2	108	232	125	20	209	0.33	12.5	7.9	
with UVC													
5D-3UV		20.96	247	< L.D.	151	70	127	31	< L.D.	0.10	7.29	8.5	
14D-3UV		5.66	340	8	295	139	172	59	< L.D.	0.32	10.42	8.5	
33D-3UV		16.55	331	< L.D.	364	191	193	117	< L.D.	0.45	17.71	8.5	
89D-3UV		8.66	240	< L.D.	320	322	148	114	212	0.53	36.46	8	
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ bar	without UVC												
	5D-2-	< L.D.	144	< L.D.	299	88	92	84	209	0.13	12.5	7.8	
	20D-2-	< L.D.	192	11	486	215	91	97	180	0.39	13.54	7.6	
	46D-2-	5.37	175	2	454	135	94	137	198	0.27	13.54	7.9	
	89D-2-	4.45	154	< L.D.	415	154	531	106	163	0.36	21.88	7.9	
	with UVC												
	5D-2UV	< L.D.	128	< L.D.	304	64	93	54	183	0.10	16.67	7.9	
	20D-2UV	< L.D.	148	2	383	102	89	74	181	0.25	11.46	8.2	
	46D-2UV	6.24	204	< L.D.	591	187	99	174	194	0.39	25	7.9	
	89D-2UV	5.59	213	< L.D.	512	197	303	139	194	0.54	18.75	8.4	

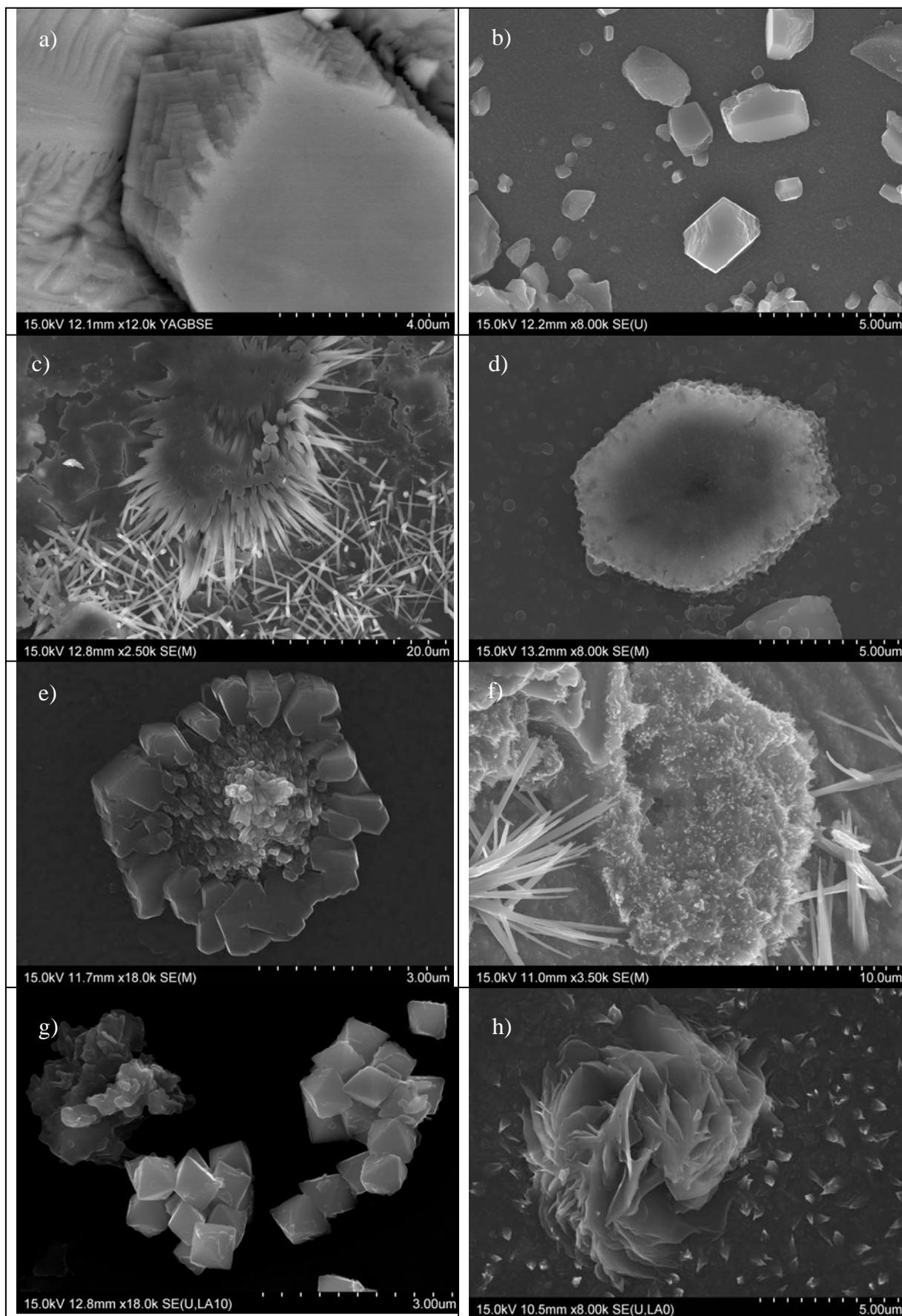


Figure 4. SEM observations of secondary phases on the surface of weathered glass. a and b. calcite observed in experiment with irradiations for  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$  bar at a) 30 days and b) 90 days. c, d, e and f. aragonite observed in experiment with irradiations c) and d) for  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  bar at 90 days, e) for  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$  bar at 15 days and f) for  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$  bar at 90 days (tubular and spongy forms). g.  $\text{FeS}_2$  crystals observed in experiment with irradiations for  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  bar at 15 days. h. “Mg-flower” mineral observed in experiment with irradiations for  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$  bar at 15 days.

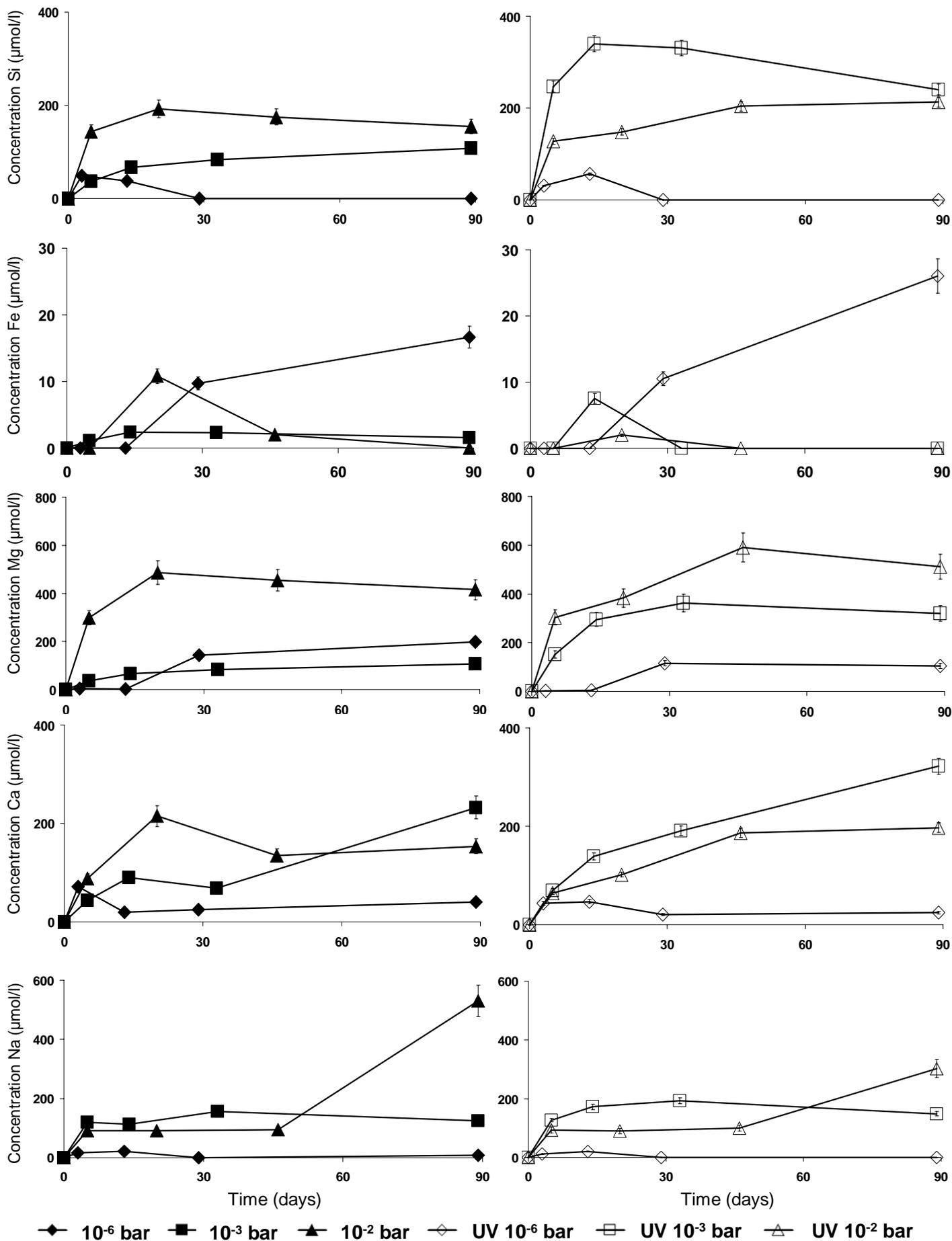


Figure 5a : Evolution of concentrations with time depending on the presence or not of UVC irradiations and the partial pressure of  $\text{CO}_2$  for elements : Si, Fe, Mg, Ca and Na.

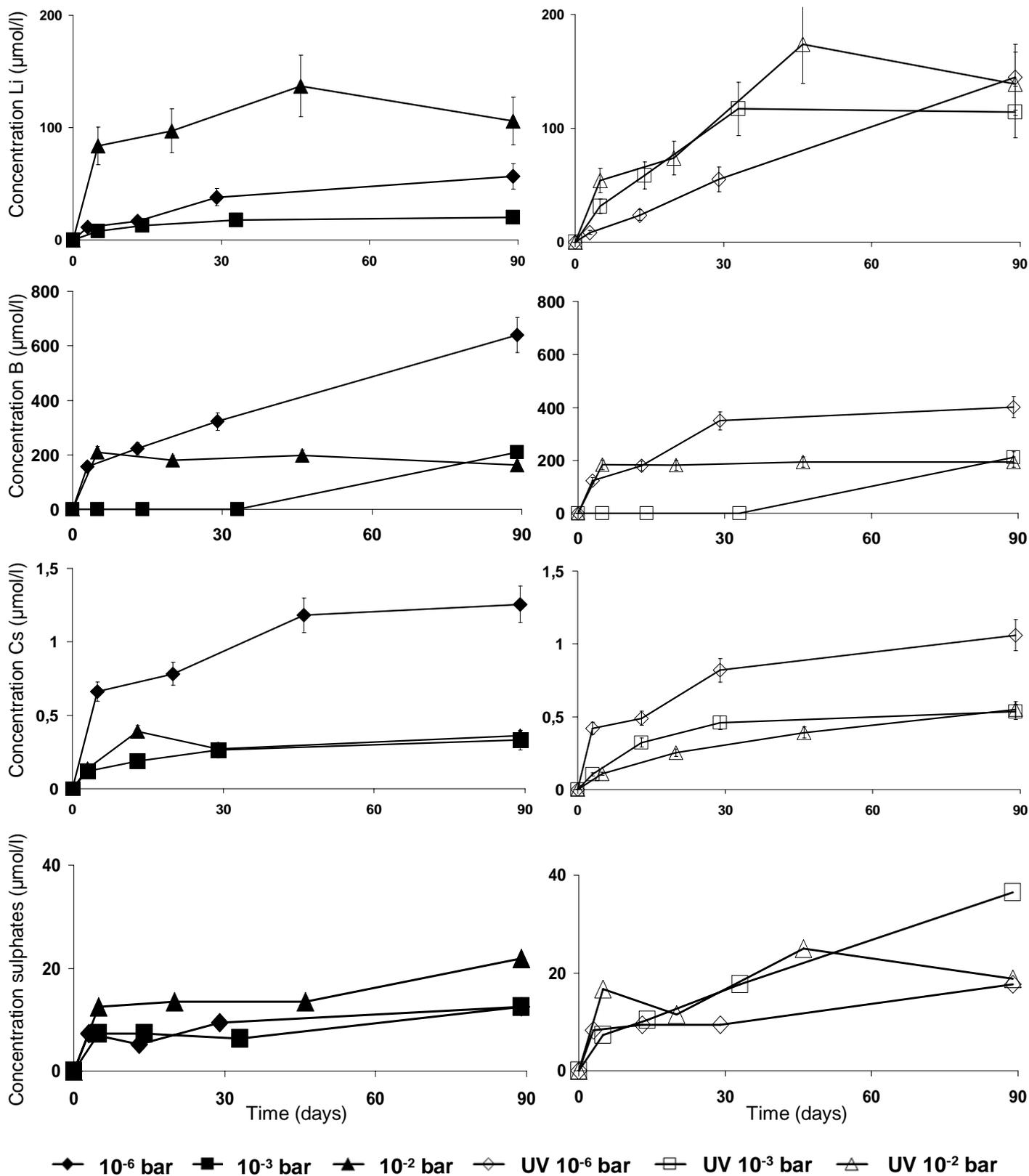


Figure 5b : Evolution of concentrations with time depending on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in experiments with and without UVC irradiations for trace elements: Li, B and Cs, and for sulphates.

	3 days	15 days	30 days	90 days
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$ bar (1 ppm)				
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ bar (1000 ppm)		Calcite Pyrite	Aragonite Pyrite	Hematite Aragonite Huntite Mg-flower
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ bar (10 000 ppm)	Huntite Calcite	Aragonite Calcite Mg-flower Pyrite	Calcite	Calcite Aragonite

**Table 3a: Summary of secondary phases observed by SEM or Raman spectroscopy during all experiments with UVC irradiations.**

	3 days	15 days	30 days	90 days
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$ bar (1 ppm)	Fe/Mg oxides	Hematite	Fe/Mg silicate	Hematite
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ bar (1000 ppm)		Hematite	Hematite Aragonite	
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ bar (10 000 ppm)	Hematite Calcite	Aragonite		Hematite

**Table 3b: Summary of secondary phases observed by SEM or Raman spectroscopy during all experiments without UVC irradiations**

**Table 4: Thermodynamical calculations of saturation index  $\Omega$  for some minerals expected to precipitate in the experiments.**

Minerals		reaction of dissolution	Log K	$\Omega = \log (Q/K)$	Experiment of reference for calcul of $\Omega$
Oxide-hydroxide	Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	0.05	$\Omega > 0$ if $[\text{Fe}^{3+}] > 10^{-24}$ mol/l	All experiments at pH = 8
	Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	-11.12	$\Omega = -4.19$	20D-2UV
Carbonates	Calcite	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.48	at $p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$ bar, $\Omega = -2.81$	89D-6- and 89D-6UV
				at $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ bar, $\Omega = +0.19$	33D-3-
				at $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ bar, $\Omega = +0.19$	5D-2UV
	Aragonite	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.34	at $p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$ bar, $\Omega = -2.67$	89D-6- and 89D-6UV
				at $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ bar, $\Omega = +0.33$	33D-3-
				at $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ bar, $\Omega = +0.33$	5D-2UV
	Huntite	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 3 \text{Mg}^{2+} + 4 \text{CO}_3^{2-}$	-30.175	$\Omega = -0.235$	89D-3UV
	Hydromagnesite	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Mg}^{2+} + 4 \text{CO}_3^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	-9.91	$\Omega = -7.29$	89D-3UV
Magnesite	$\text{Mg}(\text{CO}_3) \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.25	$\Omega = +0.78$	89D-3UV	
Siderite	$\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-11.5	$\Omega > 0$ if $[\text{Fe}^{2+}] > 10^{-7.35}$ mol/l	at $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ bar	
Si-Minerals	Quartz	$\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4$	-3.7	$\Omega = +0.2$	Max Si : 14D-3UV
	Amorphous Silica	$\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4$	-2.7	$\Omega = -0.8$	Max Si : 14D-3UV
SO <sub>4</sub> -Minerals	Natrojarosite	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Fe}^{3+} + \text{Na}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	-8.38	$\Omega > 0$ if $[\text{Fe}^{3+}] > 10^{-15}$ mol/l	Max Na : 33D-3UV
	Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-4.45	$\Omega = -3.5$	89D-3UV
	Anhydrite	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4.25	$\Omega = -3.7$	89D-3UV
	Melanterite	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7 \text{H}_2\text{O}$	-2.84	$\Omega > 0$ if $[\text{Fe}^{2+}] > 10^{+8.5}$ mol/l	Max SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : 89D-3UV
	Coquimbite	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$	1.93	$\Omega > 0$ if $[\text{Fe}^{3+}] > 10^{+20}$ mol/l	Max SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : 89D-3UV
	Kieserite	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0.25	$\Omega = -7.75$	89D-3UV
	Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7 \text{H}_2\text{O}$	-2.09	$\Omega = -5.9$	89D-3UV

**Table 5: Average release rate ( $\times 10^{-12}$  mol/cm<sup>2</sup>/s) of each element at 3 or 5 days.**

	Al	Si	Fe	Mg	Ca	Na	Li	B	Cs	SO4	
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$ bar	without UVC 3 days	unknown	2,127	unknown	1,183	12,442	15,382	64,123	2014,753	33,876	87,891
	with UVC 3 days	unknown	1,358	unknown	0,635	7,568	9,724	48,092	1576,248	21,557	100,429
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ bar	without UVC 5 days	1,584	5,769	0,137	5,159	4,536	63,487	26,451	unknown	3,696	52,734
	with UVC 5 days	1,711	6,445	unknown	21,166	7,225	67,314	105,803	unknown	3,234	52,734
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ bar	without UVC 5 days	unknown	3,757	unknown	41,887	9,158	48,526	281,341	1605,071	4,171	90,422
	with UVC 5 days	unknown	3,350	unknown	42,540	6,633	49,540	180,347	1405,397	3,322	120,587

**Table 6: Comparison between concentration ( $\mu\text{mol/l}$ ) calculated from McGrail et al. (2006) equations for glass dissolution and concentration measured in our experiments.**

		Si <sub>calc</sub>	Si <sub>exp</sub>	Ca <sub>calc</sub>	Ca <sub>exp</sub>	pH
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$ bar	without UVC 3 days	473	49	331	72	8.15
	with UVC 3 days	473	31	331	44	8.15
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ bar	without UVC 5 days	803	221	563	44	8.1
	with UVC 5 days	699	247	77	70	8.5
$p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ bar	without UVC 5 days	890	144	637	88	7.8
	with UVC 5 days	860	128	611	64	7.9

## **Chapitre 3 : modélisation numérique de l'altération d'une roche de composition supposée martienne.**

L'altération d'une roche ou d'un verre par une solution est un processus très complexe faisant intervenir schématiquement deux grands types de mécanismes : l'augmentation de la charge minérale dissoute de la solution par les éléments provenant des réactants solides et la précipitation de phases minérales. Les expérimentations sont souvent longues, plus ou moins lourdes à mettre en œuvre et ne peuvent couvrir qu'un nombre limité de paramètres. C'est pourquoi, la modélisation numérique de ces processus est essentielle. En raison du grand nombre de variables et du caractère non linéaire de certaines équations, la modélisation ne peut se faire que par ordinateur. Le modèle numérique fait des hypothèses également sur le mécanisme de dissolution et les processus physiques en jeu. Par conséquent, la comparaison des simulations numériques avec les résultats expérimentaux peut permettre de tester la validité du modèle de dissolution. L'intérêt de la simulation numérique est de pouvoir faire varier plusieurs paramètres et d'atteindre des degrés d'altération difficiles ou impossibles à obtenir au niveau expérimental afin de pouvoir comparer avec les objets naturels.

Le code de calcul a été choisi pour ces simulations parmi plusieurs modèles possibles et présente l'avantage de considérer la chimie des réactifs et celle de la solution d'altération, tant en permettant d'obtenir des informations sur les différentes phases secondaires qui sont susceptibles de précipiter.

## 1 - Programme

Afin de modéliser les phénomènes d'altération d'un verre par une solution aqueuse, il est nécessaire d'avoir un programme qui puisse prendre en compte à la fois la chimie de la solution et la chimie des réactants. Le programme utilisé pour simuler les expériences d'altération est donc le programme KINDIS (KINetic DISsolution) développé au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (Made et al, 1994) dont on a utilisé seulement la partie DISSOL (Fritz, 1975, 1981), purement thermodynamique.

Ce programme est conçu pour interagir selon deux modes : dissolution ou évaporation. Seul le mode dissolution sera présenté et utilisé dans cette thèse, les processus d'évaporation n'ayant pas été étudiés lors des expériences.

Le mode dissolution utilise deux sous-programmes : EquiT qui est un programme de tests thermodynamiques statiques de l'équilibre de la solution aqueuse avec une base choisie de minéraux ; et Kindis, qui est le programme de simulation dynamique pour la dissolution.

Le logiciel KINDIS est adapté du programme PATH I de Helgeson et al. (1971), développé à partir des travaux de Helgeson (1968, 1969) et Helgeson et al. (1970). Les bases thermodynamiques et le modèle mathématique ont été intégrés par Fritz (1975, 1981), l'aspect cinétique par Madé (1991) et Madé et al. (1994).

### 1.1 Principe

Le programme fonctionne par étapes qui correspondent aux calculs successifs d'un nouvel état d'équilibre thermodynamique entre la solution et les minéraux précipités, faisant suite à la dissolution d'une fraction du réactif.

La première étape, avant de simuler la dissolution, consiste à calculer un état d'équilibre initial pour la solution aqueuse en fonction de tous les paramètres souhaités par l'utilisateur (température, pH, pression, composition de la solution, espèces minérales en présence,...). Cette étape permet de contrôler le degré de saturation de la solution vis-à-vis des minéraux choisis, et de calculer les concentrations et les activités des espèces aqueuses au départ de la simulation.

Dans le cas, où la solution n'est pas sursaturée vis-à-vis d'un minéral lors de la première étape, le programme va dissoudre numériquement une certaine quantité de matière

de réactifs dans la solution. Cette quantité de matière est fixée par l'utilisateur par kilogramme d'eau. La dissolution dans ce modèle correspond à une dissolution congruente des éléments en solution, c'est-à-dire que la quantité d'éléments libérés est directement fonction de la stoechiométrie des éléments dans le verre.

Cet apport de matière en solution modifie les concentrations en éléments. Le programme calcule alors la nouvelle spéciation ionique et les indices de saturation pour chacun des minéraux susceptibles de précipiter dans le processus d'altération qui sont choisis par l'utilisateur.

Suite à ce calcul, deux possibilités sont envisageables :

- Si la solution n'est sursaturée vis-à-vis d'aucun minéral inclus dans la base de données de l'utilisateur, la simulation numérique poursuit la dissolution et le programme retourne à l'étape de test de saturation de la solution aqueuse.

- Si la solution est sursaturée vis-à-vis d'un ou plusieurs minéraux, le programme calcule la quantité de matière de cette phase qui doit précipiter pour le retour de la solution à l'état de saturation vis-à-vis de ces phases minérales secondaires. Puis, il détermine les nouvelles concentrations des espèces aqueuses. Ensuite le programme poursuit la dissolution. Le programme peut dissoudre une phase secondaire si la solution devient sous-saturée vis-à-vis de celle-ci. En effet, la précipitation d'un second minéral contenant un ou plusieurs éléments qui constituaient la première phase peut engendrer la sous-saturation de la solution vis-à-vis de cette première phase et donc entraîner sa dissolution. Dans ce cas, le programme va recalculer les concentrations en solutions et va considérer cette phase comme étant un réactif.

Quel que soit le nombre de boucles effectuées par le programme lors de la simulation, celle-ci se termine sur commande par l'utilisateur ou, lorsque les réactifs initiaux ont été dissous dans la solution ou sont tous à saturation en solution.

## 1.2 Paramètres mis en jeu :

Le logiciel DISSOL met à disposition de l'utilisateur une feuille de commande, permettant de faire varier les paramètres initiaux lors de la simulation. Ces paramètres peuvent être constants tout au long d'une simulation (ex : température,...) ou variables (ex : pH,...).

### 1.2.1 Paramètres constants :

Les paramètres constants sont les paramètres qui ne varient pas pendant l'exécution d'une simulation. En revanche, il est tout à fait possible de les modifier d'une simulation à l'autre.

#### 1.2.1.1 Température :

La température est la première donnée prise en compte dans la simulation puisque c'est elle qui va déterminer la valeur des constantes thermodynamiques pour faire les tests de saturation de la solution par rapport aux minéraux. Les températures possibles sont 0°C, 25°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C et 300°C. Dans notre cas, afin de correspondre au mieux aux modélisations expérimentales présentées dans le chapitre précédent, la température est fixée à 25 °C.

#### 1.2.1.2 Minéraux :

Les minéraux pour lesquels le programme va calculer les indices de saturation sont ceux qui sont inclus dans la base de données du fichier de commande. Si le nombre de minéraux ne peut pas varier, leur statut de réactif ou de produit peut changer dans le sens où un minéral précipité peut se dissoudre en cours d'avancement de la réaction de dissolution du produit initial.

#### 1.2.1.3 Pressions partielles des gaz

Les pressions partielles de CO<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub> sont fixées et gardées constantes, ou peuvent varier tout au long de la simulation selon le choix de l'utilisateur. Dans notre étude, la première solution a été prise afin de modéliser une atmosphère « infinie » de gaz, correspondant à une interaction fluide /roche en contact avec l'atmosphère.

#### 1.2.1.4 Avancement de la réaction :

L'avancement de la réaction,  $\Delta\xi$ , est le facteur clé du système puisqu'il permet de modéliser l'évolution des concentrations en solutions et les précipitations de phases minérales dans les simulations. Ce facteur est proportionnel à la quantité de réactif total insérée dans les simulations qui se dissout en solution à chaque incrément de la simulation. Cet avancement de réaction sera donné en logarithme décimal ( $\text{Log } \xi$ ) dans les figures suivantes.

### 1.2.2 Paramètres variables

#### 1.2.2.1 pH

Le pH de la solution peut être fixé arbitrairement par l'utilisateur pour le début de la simulation. Une option du logiciel permet également de déterminer par calcul une valeur du pH, en prenant en compte la pression partielle de  $\text{CO}_2$ . Ensuite, au cours de la simulation, le pH est laissé libre. Il varie en fonction des minéraux précipités et de l'évolution de la composition chimique de la solution.

#### 1.2.2.2 Concentration des espèces aqueuses

La dissolution des réactifs augmente la concentration des espèces aqueuses en solution. Celles-ci sont donc variables tout au long des simulations. De plus, la précipitation d'une phase minérale secondaire peut également entraîner une diminution de la concentration des ions en solution qui entrent dans la composition de la phase précipitée.

#### 1.2.2.3 Indice de saturation des minéraux

L'augmentation des concentrations en ions fait que l'indice de saturation ( $\Omega_{\text{min}} = \log(Q_{\text{min}}/K_{\text{min}})$ ) évolue en fonction de l'apport de matière en solution. Si ce nombre est inférieur à 0, la solution est sous-saturée vis-à-vis du minéral, s'il est égal à 0, la solution est saturée et si l'indice de saturation est supérieur à 0 alors, la solution est sursaturée vis-à-vis du minéral et donc le programme calcule la quantité de minéral à précipiter de telle sorte que l'indice de saturation  $\Omega_{\text{min}}$  soit égal à zéro.

## 1.3 Base de données thermodynamiques

### 1.3.1 Calcul des données thermodynamiques pour un verre

Afin de pouvoir modéliser la dissolution du verre dans les simulations numériques, l'énergie libre de Gibbs de dissociation de ce verre doit être connue. Pour ce faire, le verre est supposé être un enchainement de tétraèdres d'oxydes sans aucune liaison les uns avec les autres. L'énergie libre de Gibbs de formation pour chacun des oxydes à 25°C a été calculée à partir des enthalpies ( $\Delta H$ ) et des entropies ( $\Delta S$ ) de formation selon la formule suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{form } i} = \Delta H^{\circ}_{\text{form } i} - T \times \Delta S^{\circ}_{\text{form } i}$$

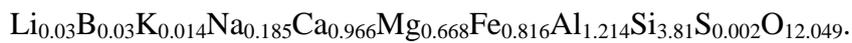
où  $i$  représente un assemblage cation / oxygènes comme par exemple :  $\text{Na}_2\text{O}$ , ou  $\text{MgO}$ .

A partir de cette hypothèse, la capacité calorifique du verre a été calculée à partir des capacités calorifiques de chacun des oxydes sous forme de verre (Techer et al, 2001). Puis, enthalpies et entropies de formation sont calculées si nécessaires pour des températures plus élevées à partir des capacités calorifiques. Dans le tableau 14, sont présentées les valeurs des différentes données thermodynamiques utilisées pour le calcul. Aucune valeur pour le soufre n'a été prise en compte dans ce tableau car d'une part, sa composante est négligeable devant les autres éléments et d'autre part, aucune valeur n'a été trouvée dans la littérature pour la formation d'un oxyde de soufre. De plus, dans le code de calcul du programme, le césium n'est pas pris en compte, c'est pourquoi aucune valeur n'est également fournie. Cet élément n'est pas comptabilisé pour la formule stœchiométrique du verre. Les faibles concentrations de ces éléments dans le verre fait que cela n'aura qu'une très faible incidence sur la valeur de la constante thermodynamique de dissolution du verre.

	$\Delta H$ verre (kJ/mol)	$\Delta S$ verre (J/K/mol)	$\Delta G$ verre (kJ/mol)
SiO <sub>2</sub>	-903,2	47,4	-917,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1654,96	69,1	-1675,56
FeO	-272	56,1	-288,73
MgO	-606,96	30,7	-616,11
CaO	-697,84	42,8	-710,60
Na <sub>2</sub> O	-683,26	85	-708,60
K <sub>2</sub> O	-331,18	108	-363,38
LiBO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	-1627,46	121,68	-1663,74

**Tableau 14 : Données thermodynamiques des différents oxydes utilisés pour le calcul numérique à 25°C et 1 bar.**

Suite aux différentes analyses effectuées lors des expériences, la composition du verre a été calculée en soustrayant le césium, élément non pris en compte dans DISSOL. La formule stœchiométrique retenue est :



D'après l'hypothèse de départ, on a :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{form verre}} = \sum (\Delta G^{\circ}_{\text{oxydes } i})$$

où i représente un assemblage cation / oxygènes comme par exemple : Na<sub>2</sub>O, ou MgO.

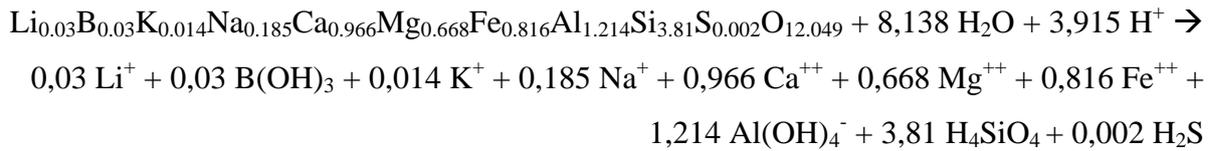
A partir des valeurs du tableau 14 dans l'équation précédente, on obtient :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{form verre}} = 0.03\Delta G^{\circ}_{\text{LiBO}_2} + 0.014\Delta G^{\circ}_{\text{K}_2\text{O}} + 0.185\Delta G^{\circ}_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.966\Delta G^{\circ}_{\text{CaO}} + 0.668\Delta G^{\circ}_{\text{MgO}} + 0.816\Delta G^{\circ}_{\text{FeO}} + 1.214\Delta G^{\circ}_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3.81\Delta G^{\circ}_{\text{SiO}_2}$$

Soit :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{form verre}} = -5489.508 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Notons qu'avec le lithium et le bore du tableau 14, était inclus une petite quantité d'eau qui a été soustraite avant le calcul du  $\Delta G^{\circ}_{\text{form verre}}$ . Le logiciel DISSOL incorpore dans sa base de données, le logarithme des constantes de dissolution, calculées à partir des énergies libres de dissociation et non de formation. L'équilibre chimique qui rentre en jeu est donc :



D'où :

$$\Delta G^\circ_{\text{diss verre}} = (0.03 \Delta G^\circ_{\text{Li}^+} + 0.03 \Delta G^\circ_{\text{B}(\text{OH})_3} + 0.014 \Delta G^\circ_{\text{K}^+} + 0.185 \Delta G^\circ_{\text{Na}^+} +$$

$$0.966 \Delta G^\circ_{\text{Ca}^{++}} + 0.668 \Delta G^\circ_{\text{Mg}^{++}} + 0.816 \Delta G^\circ_{\text{Fe}^{++}} + 1.214 \Delta G^\circ_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} + 3.81 \Delta G^\circ_{\text{H}_4\text{SiO}_4} +$$

$$0.002 \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{S}}) - (\Delta G^\circ_{\text{form verre}} + 8,137 \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + 3,915 \Delta G^\circ_{\text{H}^+})$$

avec :

$$\Delta G^\circ_{\text{diss verre}} = \Sigma (\Delta G^\circ_{\text{espèces aq } j}) - \Delta G^\circ_{\text{form verre}}$$

où j représente les éléments de dissolution du verre.

En utilisant les valeurs de  $\Delta G^\circ_{\text{form } j}$  donné par Robie et Hemingway (1995), on obtient :

$$\Delta G^\circ_{\text{diss verre}} = -5639.118 - (-5489.508)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{diss verre}} = -149.608 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

D'où :

$$\text{Log } K_{\text{verre}} = -\frac{\Delta G^\circ_{\text{diss verre}} \times 1000}{2.3 \times RT}$$

$$\underline{\text{Log } K_{\text{verre}} = 26,24.}$$

Cette valeur du log K du verre correspond à une température de 25°C. Pour calculer le log K à des températures plus élevées, les énergies libres des constituants doivent être recherchées dans la littérature ou recalculées à partir de leur capacité calorifique et de leur enthalpie à 25°C.

### 1.3.2 - Base des données thermodynamiques pour les minéraux :

Tous les minéraux inscrits dans la base de données sont donnés dans le tableau 15. La base thermodynamique utilisée pour nos simulations comprend plusieurs types de minéraux parmi lesquels ceux observés sur Mars : sulfates, carbonates, argiles et oxy-hydroxydes. Parmi les carbonates, sont entre autres possibles la calcite, l'aragonite, la magnésite, l'hydromagnésite, la huntite, la sidérite et la dolomite. Parmi les sulfates, les 3 pôles de la jarosite sont représentés ainsi que les formes plus ou moins hydratées de sulfates de fer, de calcium et de magnésium. La muscovite, le talc, la kaolinite ainsi que plusieurs formes de montmorillonites constituent les phyllosilicates et parmi les oxydes se trouvent, l'hématite, la goethite, la boehmite et la silice amorphe.

Nom	Réaction de dissolution	log K <sub>diss</sub>	Références
Anhydrite	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4,25	Helgeson et al.(1978)
Aragonite	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8,34	Helgeson et al.(1978)
Artinite	$\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	-18,35	Robie et Hemingway (1995)
Beidellite (Ca)	$\text{Ca}_{0,17}\text{Al}_{2,34}\text{Si}_{3,66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,17 \text{Ca}^{2+} + 2,34 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,66 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{H}^+$	-49,77	Vieillard (2007)
Beidellite (Mg)	$\text{Mg}_{0,17}\text{Al}_{2,34}\text{Si}_{3,66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,17 \text{Mg}^{2+} + 2,34 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,66 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{H}^+$	-49,93	Vieillard (2007)
Beidellite (Na)	$\text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,33 \text{Na}^+ + 2,33 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,67 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{H}^+$	-53,77	Vieillard (2007)
Beidellite (FeCa)	$\text{Ca}_{0,17}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,66}\text{Al}_{1,68}\text{Si}_{3,66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 9,36 \text{H}_2\text{O} + 0,64 \text{H}^+ + 0,66 \text{e}^- \rightarrow 0,17 \text{Ca}^{2+} + 0,66 \text{Fe}^{2+} + 1,68 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,66 \text{H}_4\text{SiO}_4$	-27,15	Vieillard (2007)
Beidellite (FeMg)	$\text{Mg}_{0,17}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,66}\text{Al}_{1,68}\text{Si}_{3,66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 9,36 \text{H}_2\text{O} + 0,64 \text{H}^+ + 0,66 \text{e}^- \rightarrow 0,17 \text{Mg}^{2+} + 0,66 \text{Fe}^{2+} + 1,68 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,66 \text{H}_4\text{SiO}_4$	-27,9	Vieillard (2007)
Beidellite (FeNa)	$\text{Na}_{0,33}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,66}\text{Al}_{1,67}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 9,36 \text{H}_2\text{O} + 0,64 \text{H}^+ + 0,66 \text{e}^- \rightarrow 0,33 \text{Na}^+ + 0,66 \text{Fe}^{2+} + 1,67 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,67 \text{H}_4\text{SiO}_4$	-28,11	Vieillard (2007)
Boehmite	$\text{AlO}(\text{OH}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-15,32	Pokrosky et Helgeson (1995)
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	16,3	Helgeson et al.(1978)
Calcite	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8,48	Helgeson et al.(1978)
Copiapite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 5 \text{Fe}^{2+} + 6 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{OH}^- + 20\text{H}_2\text{O}$	-0,14	Hemingway et al.(2002)
Coquimbite	$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 3 \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}_2\text{O}$	51,76	Hemingway et al.(2002)
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-}$	-18,14	Helgeson et al.(1978)
Ferrihydrite	$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3 \text{OH}^-$	-25,7	Majzlan et al.(2004)

**Tableau 15 : Minéraux utilisés dans les simulations numériques et valeur du log K de dissolution à 25°C et 1 bar. Les références bibliographiques donnent en revanche principalement l'énergie libre de formation.**

Nom	Réaction de dissolution	log K <sub>diss</sub>	Références
Ferrosilite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	7,45	Helgeson et al.(1978)
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-15,25	Pokroskii et Helgeson (1995)
Goethite	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH}) + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	13,55	Majzlan et al.(2003)
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-4,45	Robie et al.(1989) ; Robie et Hemingway (1995)
Hématite	$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3 + 2 \text{e}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	26,13	Helgeson et al.(1978)
Huntite	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 3 \text{Mg}^{2+} + 4 \text{CO}_3^{2-}$	- 29,41	Walling et al. (1995)
Hydromagnésite	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{Mg}^{2+} + 4 \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	-37,9	Helgeson et al.(1978)
Illite (Al)	$\text{K}_{0,75}\text{Al}_{2,75}\text{Si}_{3,25}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,75 \text{K}^+ + 2,75 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,25 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{H}^+$	-53,3	Chermack et Rimstidt (1989)
Illite (Mg)	$\text{K}_{0,75}\text{Al}_{2,25}\text{Mg}_{0,25}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 11 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,75 \text{K}^+ + 0,25 \text{Mg}^{2+} + 2,25 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,5 \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}^+$	-40,82	Chermack et Rimstidt (1989)
Illite (Fe <sup>2+</sup> )	$\text{K}_{0,75}\text{Al}_{2,25}\text{Fe}^{\text{II}}_{0,25}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 11 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,75 \text{K}^+ + 0,25 \text{Fe}^{2+} + 2,25 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,5 \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}^+$	-41,69	Chermack et Rimstidt (1989)
Illite (Fe <sup>3+</sup> )	$\text{K}_{0,75}\text{Al}_{2,35}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,4}\text{Si}_{3,25}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10,4 \text{H}_2\text{O} + 0,4 \text{e}^- \rightarrow 0,75 \text{K}^+ + 0,4 \text{Fe}^{2+} + 2,35 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,25 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,4 \text{H}^+$	-42,2	Chermack et Rimstidt (1989)
Jarosite-K	$\text{KFe}^{\text{III}}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 3 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+} + \text{K}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{OH}^-$	-57,06	Gaboreau et Vieillard (2004)
Jarosite-Na	$\text{NaFe}^{\text{III}}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 3 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+} + \text{Na}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{OH}^-$	-53,88	Gaboreau et Vieillard (2004)
Jarosite-H	$(\text{H}_3\text{O}^+)\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 3 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{OH}^-$	-53,89	Gaboreau et Vieillard (2004)
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{H}^+$	-40,7	Robie et Hemingway (1991)
Kiesérite	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,24	Grevel et Majzlan (2009)

**Tableau 15 (suite) : Minéraux utilisés dans les simulations numériques et valeur du log K de dissolution à 25°C et 1 bar. Les références bibliographiques donnent en revanche principalement l'énergie libre de formation.**

Nom	Réaction de dissolution	log K <sub>diss</sub>	Références
Lausénite	$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	18,39	Hemingway et al.(2002)
Magnésite	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8,04	Helgeson et al.(1978)
Magnétite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	36,49	Helgeson et al.(1978)
Mélanterite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-2,46	Hemingway et al.(2002)
Montmorillonite (Al)	$\text{K}_{0,3}\text{Al}_{1,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 11,6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,3\text{K}^+ + 1,9\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,6\text{H}^+$	-41,83	Chermack et Rimstidt (1989)
Montmorillonite (Mg)	$\text{K}_{0,3}\text{Al}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10,8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,3\text{K}^+ + 0,3\text{Mg}^{2+} + 1,7\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,8\text{H}^+$	-34,9	Chermack et Rimstidt (1989)
Montmorillonite (Fe <sup>2+</sup> )	$\text{K}_{0,3}\text{Al}_{1,7}\text{Fe}^{\text{II}}_{0,3}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10,8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,3\text{K}^+ + 0,3\text{Fe}^{2+} + 1,7\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,8\text{H}^+$	-35,97	Chermack et Rimstidt (1989)
Montmorillonite (Fe <sup>3+</sup> )	$\text{K}_{0,3}\text{Al}_{1,5}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,4}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}_2\text{O} + 0,4\text{e}^- \rightarrow 0,3\text{K}^+ + 0,4\text{Fe}^{2+} + 1,5\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$	-30,7	Chermack et Rimstidt (1989)
Fe-Montmorillonite-Na	$\text{Na}_{0,33}\text{Mg}_{0,33}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,67}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 0,67\text{e}^- \rightarrow 0,33\text{Na}^+ + 0,33\text{Mg}^{2+} + 0,67\text{Fe}^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$	-12,94	Vieillard (2007)
Fe-Montmorillonite-Ca	$\text{Ca}_{0,17}\text{Mg}_{0,33}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,67}\text{Al}_{1,01}\text{Si}_{3,99}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 0,67\text{e}^- \rightarrow 0,17\text{Ca}^{2+} + 0,33\text{Mg}^{2+} + 0,67\text{Fe}^{2+} + 1,01\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,99\text{H}_4\text{SiO}_4$	-11,85	Vieillard (2007)
Fe-Montmorillonite-Mg	$\text{Mg}_{0,17}\text{Mg}_{0,33}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,67}\text{Al}_{1,01}\text{Si}_{3,99}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 0,67\text{e}^- \rightarrow 0,17\text{Mg}^{2+} + 0,33\text{Mg}^{2+} + 0,67\text{Fe}^{2+} + 1,01\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,99\text{H}_4\text{SiO}_4$	-28,99	Vieillard (2007)
Mg-Montmorillonite-Na	$\text{Na}_{0,33}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10,68\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,33\text{Na}^+ + 0,33\text{Mg}^{2+} + 1,67\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,68\text{H}^+$	-38,25	Blanc et Gailhanou (2007)

**Tableau 15 (suite) : Minéraux utilisés dans les simulations numériques et valeur du log K de dissolution à 25°C et 1 bar. Les références bibliographiques donnent en revanche principalement l'énergie libre de formation.**

Nom	Réaction de dissolution	log K <sub>diss</sub>	Références
Mg-Montmorillonite-Ca	$\text{Ca}_{0,17}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,68}\text{Si}_{3,99}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10,68 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,17 \text{Ca}^{2+} + 0,33 \text{Mg}^{2+} + 1,68 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,99 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,68 \text{H}^+$	-34,15	Blanc et Gailhanou (2007)
Mg-Montmorillonite-Mg	$\text{Mg}_{0,17}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,68}\text{Si}_{3,99}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10,68 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,17 \text{Mg}^{2+} + 0,33 \text{Mg}^{2+} + 1,68 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,99 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,68 \text{H}^+$	-34,15	Blanc et Gailhanou (2007)
Nontronite-Na	$\text{Na}_{0,33}\text{Al}_{0,33}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 0,33 \text{Na}^+ + 2 \text{Fe}^{2+} + 0,33 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,67 \text{H}_4\text{SiO}_4$	12,02	Gailhanou et Blanc (2006)
Nontronite-Ca	$\text{Ca}_{0,17}\text{Al}_{0,34}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Si}_{3,66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 0,17 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} + 0,34 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,66 \text{H}_4\text{SiO}_4$	13,21	Gailhanou et Blanc (2006)
Nontronite-Mg	$\text{Mg}_{0,17}\text{Al}_{0,34}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Si}_{3,66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 0,17 \text{Mg}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} + 0,34 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,66 \text{H}_4\text{SiO}_4$	12,53	Gailhanou et Blanc (2006)
Pyrite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{S}$	-2,26	Helgeson et al.(1978)
Pyrrhotite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{S} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$	3,27	Helgeson et al.(1978)
Rozénite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	-2,24	Hemingway et al.(2002)
Saponite (MgCa)	$\text{Ca}_{0,17}\text{Mg}_3\text{Al}_{0,34}\text{Si}_{3,66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 0,17 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{Mg}^{2+} + 0,34 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,66 \text{H}_4\text{SiO}_4$	21,87	Vieillard (2007)
Saponite (MgMg)	$\text{Mg}_{0,17}\text{Mg}_3\text{Al}_{0,34}\text{Si}_{3,66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 0,17 \text{Mg}^{2+} + 3 \text{Mg}^{2+} + 0,34 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,66 \text{H}_4\text{SiO}_4$	21,84	Vieillard (2007)
Saponite (MgNa)	$\text{Na}_{0,33}\text{Mg}_3\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 0,33 \text{Na}^+ + 3 \text{Mg}^{2+} + 0,33 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,67 \text{H}_4\text{SiO}_4$	18,42	Vieillard (2007)

**Tableau 15 (suite) : Minéraux utilisés dans les simulations numériques et valeur du log K de dissolution à 25°C et 1 bar. Les références bibliographiques donnent en revanche principalement l'énergie libre de formation.**

Nom	Réaction de dissolution	log K <sub>diss</sub>	Références
Saponite (FeCa)	$\text{Ca}_{0,17}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}_{0,34}\text{Si}_{3,66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 0,17 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{Fe}^{2+} + 0,34 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,66 \text{H}_4\text{SiO}_4$	17,45	Vieillard (2007)
Saponite (FeMg)	$\text{Mg}_{0,17}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}_{0,34}\text{Si}_{3,66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 0,17 \text{Mg}^{2+} + 3 \text{Fe}^{2+} + 0,34 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,66 \text{H}_4\text{SiO}_4$	17,45	Vieillard (2007)
Saponite (FeNa)	$\text{Na}_{0,33}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 0,33 \text{Na}^+ + 3 \text{Fe}^{2+} + 0,33 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,67 \text{H}_4\text{SiO}_4$	13,58	Vieillard (2007)
Sidérite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10,52	Helgeson et al.(1978)
Silice Amorphe	$\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	-2,71	Helgeson et al.(1978)
Szomolnokite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-1,77	Hemingway et al.(2002)
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Mg}^{2+} + 4 \text{H}_4\text{SiO}_4$	21,14	Helgeson et al.(1978)
Zoisite	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + 11 \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$	-29,43	Helgeson et al.(1978)

**Tableau 15 (suite) : Minéraux utilisés dans les simulations numériques et valeur du log K de dissolution à 25°C et 1 bar. Les références bibliographiques donnent en revanche principalement l'énergie libre de formation.**

## 2 Résultats

### 2.1 Conditions initiales imposées aux simulations

Dans l'objectif de simuler l'altération chimique résultant de la précipitation d'eaux météoriques et les expériences, la solution initiale est une eau pure. La concentration des éléments est arbitrairement fixée à  $10^{-20}$  mol/l pour toutes les espèces dissoutes à l'exception de celle du carbone ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), fonction de la pression partielle de dioxyde de carbone ( $10^{-6}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  bar) (tableau 16). Trois types de simulations sont réalisés par rapport aux réactions d'oxydoréduction. Compte tenu de la valeur de la constante de l'équilibre :  $\text{HS}^- + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$  ( $\log K = 132.5$ ), le soufre libéré depuis le verre s'oxyde en ions sulfates pour des fugacités en oxygène supérieures à  $10^{-60}$  bar environ. Le premier type de simulation

considère donc que tout le soufre en solution est sous forme de sulfates. Un second type de simulation est réalisé en considérant l'espèce  $\text{HS}^-$  dans le système, puisque les observations effectuées expérimentalement ont montré que de la pyrite pouvait précipiter. Enfin un dernier type de simulation est réalisé en ne prenant en compte aucun processus d'oxydoréduction, limitant alors le fer à sa valence II et le soufre à sa valence -II. Le tableau 17 donne les conditions initiales imposées en termes de pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$ . Le pH de la solution est fixé par la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans la solution initiale, puis varie en fonction de l'avancement de la réaction. La température est laissée constante à  $25^\circ\text{C}$  pour toutes les simulations. La liste des minéraux utilisés dans les simulations est la même pour chacune des simulations ainsi que le réactif de départ qui est toujours le verre. La quantité initiale de verre au départ de la simulation est fixée à 10 moles pour 1 kg d'eau. Le rapport verre / eau pour les expériences en boîte à gants est de  $10^{-2}$  moles pour 0,1 kg d'eau (100 fois moins que pour les simulations) et pour les expériences en capsules, de  $5 \cdot 10^{-3}$  moles pour  $10^{-3}$  kg d'eau (2 fois moins que pour les simulations).

Composition initiale											
$P_{\text{CO}_2}$	$\text{Al}^{3+}$	Espèces carbonatées	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Fe}_{\text{total}}$	$\text{Li}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{S}^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Si}^{4+}$	pH
$10^{-6}$	-20	-6,88	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20	6,8
$10^{-3}$	-20	-4,3	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20	6
$10^{-2}$	-20	-3,45	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20	-20	5

**Tableau 16 : Compositions des solutions initiales utilisées dans les simulations en fonction de la pression partielle de  $\text{CO}_2$ . Les valeurs données sont les logarithmes décimaux des concentrations en mol/l. Le pH correspondant à la  $p_{\text{CO}_2}$  est donné à la droite du tableau.**

Soufre sous forme de sulfate									
$P_{\text{O}_2}$	$10^{-6}$ bar			$10^{-50}$ bar			$10^{-2}$ bar		
$P_{\text{CO}_2}$	$10^{-6}$ bar	$10^{-3}$ bar	$10^{-2}$ bar	$10^{-6}$ bar	$10^{-3}$ bar	$10^{-2}$ bar	$10^{-6}$ bar	$10^{-3}$ bar	$10^{-2}$ bar

Soufre sous forme de sulfures									
$P_{\text{O}_2}$	$10^{-6}$ bar			$10^{-67}$ bar			$10^{-2}$ bar		
$P_{\text{CO}_2}$	$10^{-6}$ bar	$10^{-3}$ bar	$10^{-2}$ bar	$10^{-6}$ bar	$10^{-3}$ bar	$10^{-2}$ bar	$10^{-6}$ bar	$10^{-3}$ bar	$10^{-2}$ bar

Sans oxydoréduction			
$P_{\text{CO}_2}$	$10^{-6}$ bar	$10^{-3}$ bar	$10^{-2}$ bar

**Tableau 17 : Vue d'ensemble des simulations numériques effectuées selon les pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$ .**

## 2.2 Simulations avec le soufre exclusivement sous forme de sulfates en solution aqueuse

### 2.2.1 Simulations avec une pression partielle en oxygène égale à $10^{-6}$ bar

#### 2.2.1.1 Pression partielle de $\text{CO}_2 = 10^{-6}$ bar

La première simulation réalisée avec des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  bar, ( $E_h = 728,5$  mV à pH=7) correspond aux conditions utilisées pour les premières expériences en boîte à gants, si ce n'est que l'intégralité du soufre libéré est considéré sous forme de sulfates.

L'évolution des concentrations des éléments en solution en fonction de la dissolution du verre est présentée dans la figure 44. La concentration en espèces carbonatés en solution est une fonction croissante du pH. La concentration en ions sulfates est dépendante de la concentration initiale en sulfates dans la solution et de la libération du soufre par le verre, dont l'oxydation est considérée comme totale. Toutes les autres concentrations augmentent, au début de la simulation, dans des proportions liées à la stœchiométrie du réactif qui se dissout. Très rapidement, la concentration en fer va atteindre un plateau, lié à la précipitation d'hématite ( $\log \xi = -15,66$  et  $\text{taux} = 2,17 \cdot 10^{-17}$ ) (tableau 18). Ensuite, l'évolution de la concentration en aluminium se traduit par une diminution de la pente dans le diagramme  $\log X - \log \xi$  (figure 44) du fait de la précipitation de la boehmite. De plus, le pH de la solution augmente jusqu'à la dissolution totale du verre. Parallèlement, la concentration totale en carbone dissous augmente ainsi que l'alcalinité de la solution. Dans le même temps, l'augmentation du pH entraîne une augmentation de la précipitation en hématite, caractérisée par une diminution de la concentration en fer en solution. L'augmentation de la concentration en silicium et en aluminium dans la solution induit ensuite la saturation de celle-ci vis-à-vis de la Fe-montmorillonite-Mg pour une fraction de verre dissoute de  $8,9 \cdot 10^{-9}$  environ ( $\log \xi = -7,05$ ).

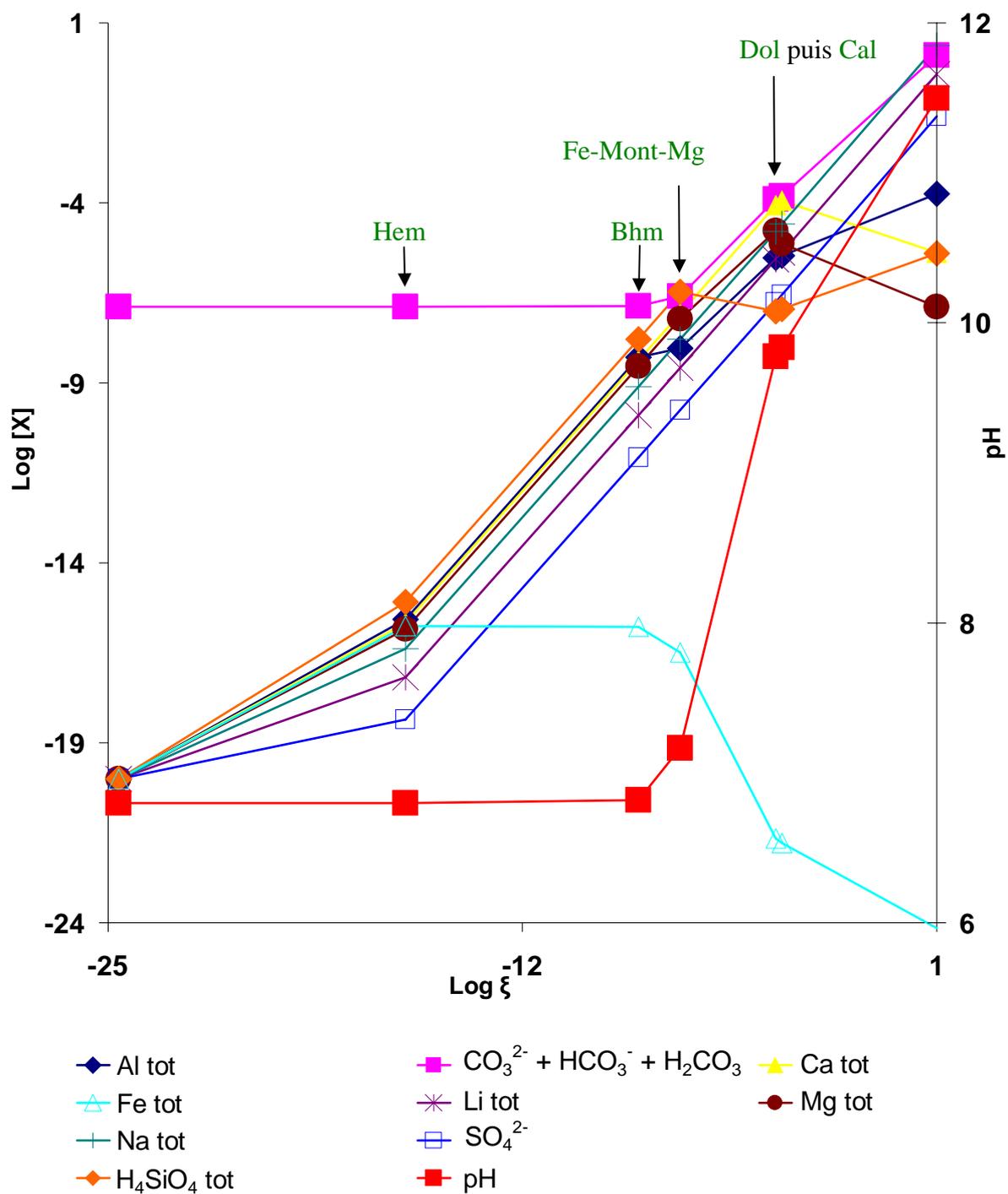


Figure 44 : Evolution du pH et des concentrations en ions dans la solution issue de la simulation numérique avec des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-6}$  bar et de  $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  bar. Hem : Hématite ; Bhm : Boehmite ; Fe-Mont-Mg : Fe Montmorillonite-Mg ; Dol : Dolomite ; Cal : Calcite.

Puis le modèle prédit la précipitation de la dolomite et de la calcite lorsque le pH atteint une valeur de l'ordre de 9,8 ( $\log \xi = -4,06$  et  $-3,86$  ;  $\tau = 8,8 \cdot 10^{-6}$  et  $1,38 \cdot 10^{-5}$ ). Pour la dissolution totale du verre, le pH est de 11,5 et la composition du fluide est carbonatée –sodique.

L'assemblage minéralogique en fin de simulation est composé d'hématite, boehmite, Fe-montmorillonite-Mg, dolomite et calcite. Les quantités de minéraux présentes à la fin de la simulation sont données dans le tableau 19.

$\log \xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-24,67	0	0		6,80
-15,66	2,17E-17	2,17E-16	Hématite	6,80
-8,37	4,30E-10	4,30E-09	Boehmite	6,82
-7,05	8,89E-09	8,89E-08	Fe Mont Mg	7,17
-4,06	8,80E-06	8,80E-05	Dolomite	9,77
-3,86	1,38E-05	1,38E-04	Calcite	9,84
1	1	10		11,50

**Tableau 18 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-6}$  bar et d' $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  bar.**

Minéraux	Quantité de minéraux précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Dolomite	1,9	8,4
Hématite	0,88	3,9
Calcite	7,75	34,3
Boehmite	2,5	11,1

**Tableau 19 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation considérant l'oxydation totale du soufre en sulfate, pour des pressions partielles en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  bar chacune.**

La modélisation ne prédit la précipitation d'aucun sulfate. Le sulfate le plus proche de l'équilibre est le gypse avec un indice de saturation de -6,5 au moment où la calcite précipite. Les argiles de type nontronite, beidellite ou saponite sont loin de l'équilibre avec un indice de saturation de la solution inférieur à -5,2 au moment où l'intégralité du verre est dissous ( $\xi = 1$ ).

### 2.2.1.2 Pressions partielles de CO<sub>2</sub> = 10<sup>-3</sup> bar

Les résultats observés pour pCO<sub>2</sub> = 10<sup>-3</sup> bar sont très proches de ceux observés précédemment avec une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar. L'évolution des concentrations des éléments en solution en fonction de la dissolution du verre pour des pO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar (Eh = 728,5 mV à pH=7) et de pCO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar, est présentée dans la figure 45. Au début de la simulation, toutes les concentrations, autres que celles des espèces carbonatées, augmentent dans des proportions liées à la stœchiométrie du réactif qui se dissout. Dès le début de la dissolution du verre, la concentration du fer atteint un plateau, lié à la précipitation d'hématite (log ξ = -14,05 ; τ = 8,8.10<sup>-16</sup>) (tableau 20). Ensuite, l'évolution de la concentration en aluminium en solution atteint un plateau, du fait de la précipitation de la boehmite (log ξ = -8,55 ; τ = 2,8.10<sup>-10</sup>).

La précipitation de Fe-montmorillonite-Mg à partir d'un taux de dissolution du verre de 1,6 10<sup>-8</sup> (log ξ = -6,8) entraîne une diminution des concentrations en silicium et de nouveau une augmentation de la concentration en aluminium. La concentration en sulfate dans la solution augmente continuellement en fonction de l'avancement de la réaction de dissolution du verre. Comme dans la simulation précédente, le pH de la solution augmente fortement à partir de la précipitation de la Fe-montmorillonite-Mg. Enfin, précipitent deux carbonates : la dolomite (τ = 5,17.10<sup>-5</sup>) puis la calcite (τ = 7,8.10<sup>-5</sup>) lorsque le pH atteint des valeurs de 7,91 et 7,97 respectivement. Le fluide, à la fin de la simulation, montre une composition carbonatée-sodique.

log ξ	Fraction de verre dissoute (τ)	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-22,28		0		6,00
-14,05	8,83E-16	8,83E-15	Hématite	6,00
-8,55	2,83E-10	2,83E-09	Boehmite	6,00
-6,80	1,60E-08	1,60E-07	Fe Mont Mg	6,01
-3,29	5,17E-05	5,17E-04	Dolomite	7,91
-3,11	7,80E-05	7,80E-04	Calcite	7,97
1	1	10		9,99

**Tableau 20 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar.**

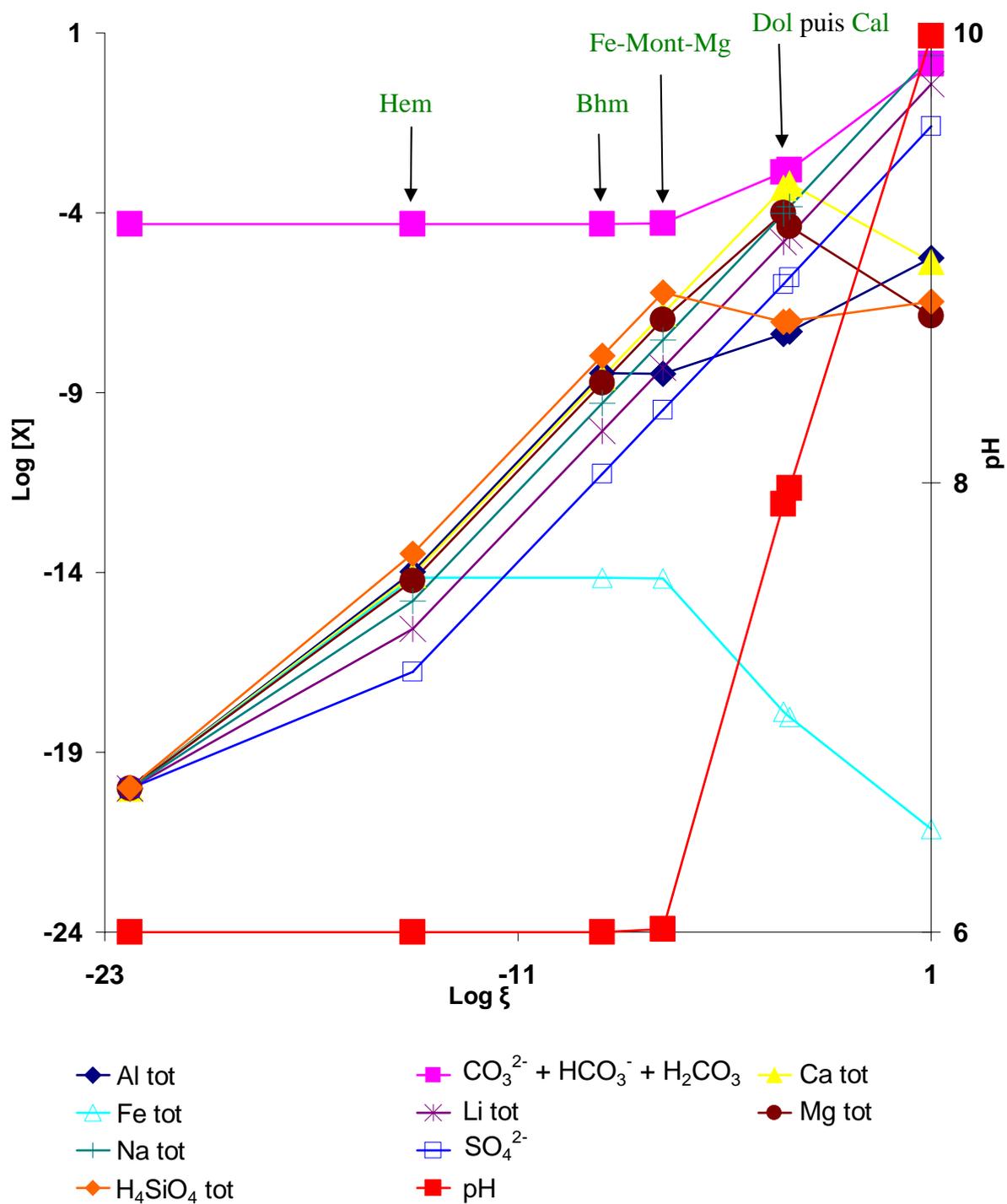


Figure 45 : Evolution du pH et des concentrations en ions dans la solution pour la simulation numérique avec des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-3}$  bar et d' $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  bar. Hem : Hématite ; Bhm : Boehmite ; Fe-Mont-Mg : Fe Montmorillonite-Mg ; Dol : Dolomite ; Cal : Calcite.

L'assemblage minéralogique en fin de simulation est composé d'hématite, boehmite, Fe-montmorillonite-Mg, dolomite et calcite. Le tableau 21 présente les quantités respectives de ces minéraux calculées lorsque la simulation prend fin. Aucun mineral sulfaté ne précipite dans cette simulation.

Minéraux	Quantité de minéraux précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Dolomite	1,9	8,4
Hématite	0,88	3,8
Calcite	7,75	34,3
Boehmite	2,5	11,1

**Tableau 21 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation considérant l'oxydation totale du soufre en sulfate, pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar.**

### 2.2.1.3 Pressions partielles de CO<sub>2</sub> = 10<sup>-2</sup> bar et p CO<sub>2</sub> = 1 bar

Les simulations réalisées pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar sont similaires à celles réalisées pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar. Les phases secondaires prédites et leur quantité sont les mêmes (tableau 22 et 23). Les résultats des simulations pour des pressions partielles d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar (Eh = 728,5 mV à pH=7) et de CO<sub>2</sub> d'un minimum de 10<sup>-2</sup> bar sont présentées dans la figure 46. Le premier minéral à précipiter est l'hématite, suivie de la boehmite, de la Fe-montmorillonite-Mg, de la dolomite et de la calcite.

L'assemblage minéralogique en fin de simulation est composé d'hématite, boehmite, Fe-montmorillonite-Mg, dolomite et calcite. Le tableau 23 présente les quantités respectives de ces minéraux calculées lorsque la simulation prend fin. Le fluide est encore carbonaté-sodique. Aucun mineral sulfaté ne précipite dans cette simulation.

Pour les simulations à  $p\text{CO}_2$  de 1 bar, la séquence des minéraux précipités est similaire à celle obtenue pour la simulation à  $p\text{CO}_2$  de  $10^{-2}$  bar. Les quantités de minéraux sont également les mêmes. En revanche, la fraction de verre dissoute nécessaire à leur précipitation est plus élevée (tableau 24).

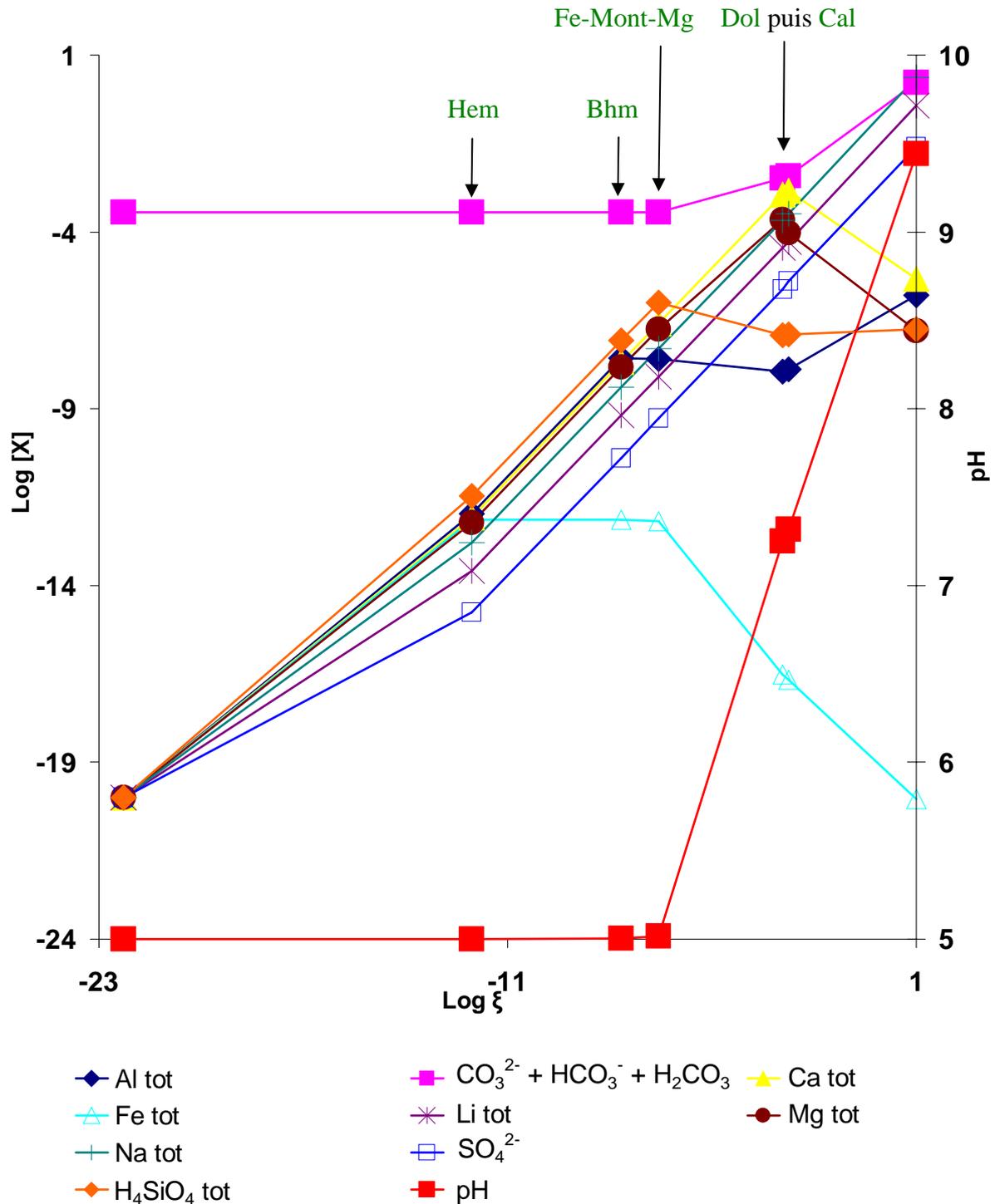


Figure 46 : Evolution du pH et des concentrations en ions dans la solution issue de la simulation numérique avec des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-2}$  bar et d' $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  bar. Hem : Hématite ; Bhm : Boehmite ; Fe-Mont-Mg : Fe Montmorillonite-Mg ; Dol : Dolomite ; Cal : Calcite.

log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-22,28		0		5,00
-12,05	8,83E-14	8,83E-13	Hématite	5,00
-7,65	2,22E-09	2,22E-08	Boehmite	5,00
-6,57	2,67E-08	2,67E-07	Fe Mont Mg	5,02
-2,93	1,17E-04	1,17E-03	Dolomite	7,25
-2,75	1,76E-04	1,76E-03	Calcite	7,32
1,00	1	10		9,44

Tableau 22 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar.

Minéraux	Quantité de minéraux précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Dolomite	1,9	8,4
Hématite	0,88	3,8
Calcite	7,75	34,3
Boehmite	2,5	11,1

Tableau 23 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation considérant l'oxydation totale du soufre en sulfate, pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar.

log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-22,28		0		4,00
-10,03	9,36E-12	9,36E-11	Hématite	4,00
-6,12	7,54E-08	7,54E-07	Fe Mont Mg	4,01
-4,72	1,89E-06	1,89E-05	Boehmite	4,10
-2,19	6,45E-04	6,45E-03	Dolomite	5,95
-2,00	9,94E-04	9,94E-03	Calcite	6,02
1,00	1	10		9,44

Tableau 24 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 1 bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar.

### 2.2.2 Simulations avec une pression partielle en oxygène de $10^{-50}$ bar

Des simulations numériques sont réalisées avec des pressions partielles d'oxygène plus faibles, de l'ordre de  $10^{-50}$  bar ( $E_h = 79,5$  mv à  $pH=7$ ).

Les résultats obtenus sont quasiment identiques à ceux obtenus alors que la  $p_{O_2}$  était égale à  $10^{-6}$  bar. Les seules différences apparaissent au niveau des minéraux sujets à l'oxydation que sont l'hématite et dans une moindre mesure la Fe-montmorillonite-Mg. En effet, les tableaux 25, 27 et 29 montrent qu'une plus forte dissolution de verre est nécessaire pour que l'oxydation du fer soit suffisante pour précipiter ces minéraux. Les tableaux 26, 28 et 30 montrent respectivement l'assemblage minéral final obtenu pour des simulations avec des pressions partielles de  $CO_2$  de  $10^{-6}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  bar.

Les valeurs de concentrations en éléments dans la solution sont en tout point identiques aux simulations numériques précédentes hormis pour celle du fer qui voit sa valeur augmenter de sept ordres de grandeur, avant le début de la précipitation de l'hématite, quelle que soit la valeur de la pression partielle de  $CO_2$ . Une  $p_{O_2}$  plus faible retarde la précipitation de ce minéral contenant du  $Fe^{III}$ .

### 2.2.3 Simulations avec une pression partielle en oxygène égale à $10^{-2}$ bar

L'atmosphère actuelle de Mars contient environ 0,13% d' $O_2$ . Des simulations numériques sont donc réalisées à une pression partielle d' $O_2$  de  $10^{-2}$  bar, ( $E_h = 787,5$  mv à  $pH=7$ ), qui est légèrement supérieure à la concentration actuelle.

Les résultats obtenus sont quasiment identiques à ceux issus des simulations à  $p_{O_2}$  de  $10^{-6}$  bar. En revanche, les minéraux à  $Fe^{III}$ , hématite et Fe-montmorillonite-Mg, précipitent pour des taux de dissolution du verre inférieurs.

$P_{CO_2} = 10^{-6}$				
log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-24,67		0		6,80
-8,74	1,81E-10	1,81E-09	Hématite	6,80
-8,37	4,30E-10	4,30E-09	Boehmite	6,82
-7,05	8,89E-09	8,89E-08	Fe Mont Mg	7,17
-4,06	8,80E-06	8,80E-05	Dolomite	9,77
-3,86	1,38E-05	1,38E-04	Calcite	9,84
1,00	1	10		11,50

Tableau 25 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-50</sup> bar et de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar pour les simulations considérant le soufre en solution en sulfates.

Minéraux	Quantité de minéraux précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Dolomite	1,9	8,4
Hématite	0,88	3,9
Calcite	7,75	34,3
Boehmite	2,5	11,1

Tableau 26 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation considérant l'oxydation totale du soufre en sulfate, pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-50</sup> bar.

$P_{CO_2} = 10^{-3}$				
log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-22,28		0		6,00
-8,55	2,83E-10	2,83E-09	Boehmite	6,00
-7,13	7,43E-09	7,43E-08	Hématite	6,00
-6,80	1,60E-08	1,60E-07	Fe Mont Mg	6,01
-3,29	5,17E-05	5,17E-04	Dolomite	7,91
-3,11	7,80E-05	7,80E-04	Calcite	7,97
1,00	1	10		9,99

Tableau 27 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-50</sup> bar et de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar pour les simulations considérant le soufre de la solution en sulfates.

Minéraux	Quantité de minéraux précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Dolomite	1,9	8,4
Hématite	0,88	3,8
Calcite	7,75	34,3
Boehmite	2,5	11,1

**Tableau 28 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation considérant l'oxydation totale du soufre en sulfate, pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-50</sup> bar.**

P <sub>CO2</sub> = 10 <sup>-2</sup>				
log ξ	Fraction de verre dissoute (τ)	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-22,28		0		5,00
-7,66	2,22E-09	2,22E-08	Boehmite	5,00
-6,40	4,02E-08	4,02E-07	Fe Mont Mg	5,00
-5,11	7,70E-07	7,70E-06	Hématite	5,02
-2,93	1,17E-04	1,17E-03	Dolomite	7,25
-2,75	1,76E-04	1,76E-03	Calcite	7,32
1,00	1	10		9,44

**Tableau 29 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-50</sup> bar et de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar pour les simulations considérant le soufre de la solution en sulfates.**

Minéraux	Quantité de minéraux précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Dolomite	1,9	8,4
Hématite	0,88	3,8
Calcite	7,75	34,3
Boehmite	2,5	11,1

**Tableau 30 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation considérant l'oxydation totale du soufre en sulfate, pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-50</sup> bar.**

Les valeurs de concentrations en éléments dans la solution sont identiques aux expériences précédentes hormis celles du fer. La concentration en fer en solution diminue d'environ un demi-ordre de grandeur au moment de la précipitation de l'hématite.

## 2.3 Simulations avec le soufre sous forme de sulfures en solution aqueuse.

### 2.3.1 Simulations avec une pression partielle en oxygène égale à $10^{-6}$ bar

Dans cette simulation, bien que les sulfures en solution ne soient pas stables pour cette pression partielle d'oxygène, on considèrera qu'ils ne sont pas oxydés en sulfates pour des raisons cinétiques.

#### 2.3.1.1 Pression partielle de $\text{CO}_2 = 10^{-6}$ bar

La première simulation réalisée avec des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  bar, correspond aux conditions utilisées pour les premières expériences en boîte à gants.

L'évolution des concentrations des éléments en solution en fonction de la dissolution du verre, pour la simulation réalisée avec des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  bar, est présentée dans la figure 47. La simulation a été arrêtée à un taux de dissolution du verre de 22,7% ( $\log \xi = 0,36$ ) en raison d'un pas d'avancement de dissolution du verre extrêmement faible.

La séquence des minéraux (tableau 31) et leur abondance relatives à la fin des simulations sont similaires à celles pour lesquelles le soufre en solution est sous forme de sulfate. En revanche, la pyrite est le seul minéral contenant du soufre qui précipite.

L'assemblage minéralogique en fin de simulation est alors composé d'hématite, pyrite, boehmite, Fe-montmorillonite Mg, dolomite et calcite. Les quantités de minéraux présentes à la fin de la simulation sont données dans le tableau 32.

log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-24,67		0		6,80
-15,66	2,17E-17	2,17E-16	Hématite	6,80
-14,38	4,15E-16	4,15E-15	Pyrite	6,80
-8,37	4,30E-10	4,30E-09	Boehmite	6,82
-7,05	8,89E-09	8,89E-08	Fe-Mont-Mg	7,17
-4,06	8,80E-06	8,80E-05	Dolomite	9,77
-3,86	1,38E-05	1,38E-04	Calcite	9,84
0,36	2,27E-01	2,27E+00		11,31

**Tableau 31 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar.**

Minéraux	Quantité de minéral précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Pyrite	0,01	4,4E-04
Boehmite	2,5	11,1
Dolomite	1,9	8,4
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Calcite	7,75	34,3
Hématite	0,88	3,9

**Tableau 32 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation avec les sulfures pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar, le soufre étant exclusivement sous forme de sulfure (par analogie avec la paragenèse minérale finale pour les simulations à p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-6</sup> bar et p<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-2</sup> bar).**

Les argiles de type beidellite, nontronite ou saponite sont très loin de l'équilibre avec un indice de saturation inférieur à -5,5 au moment où l'intégralité du verre est dissout ( $\xi = 1$ ).

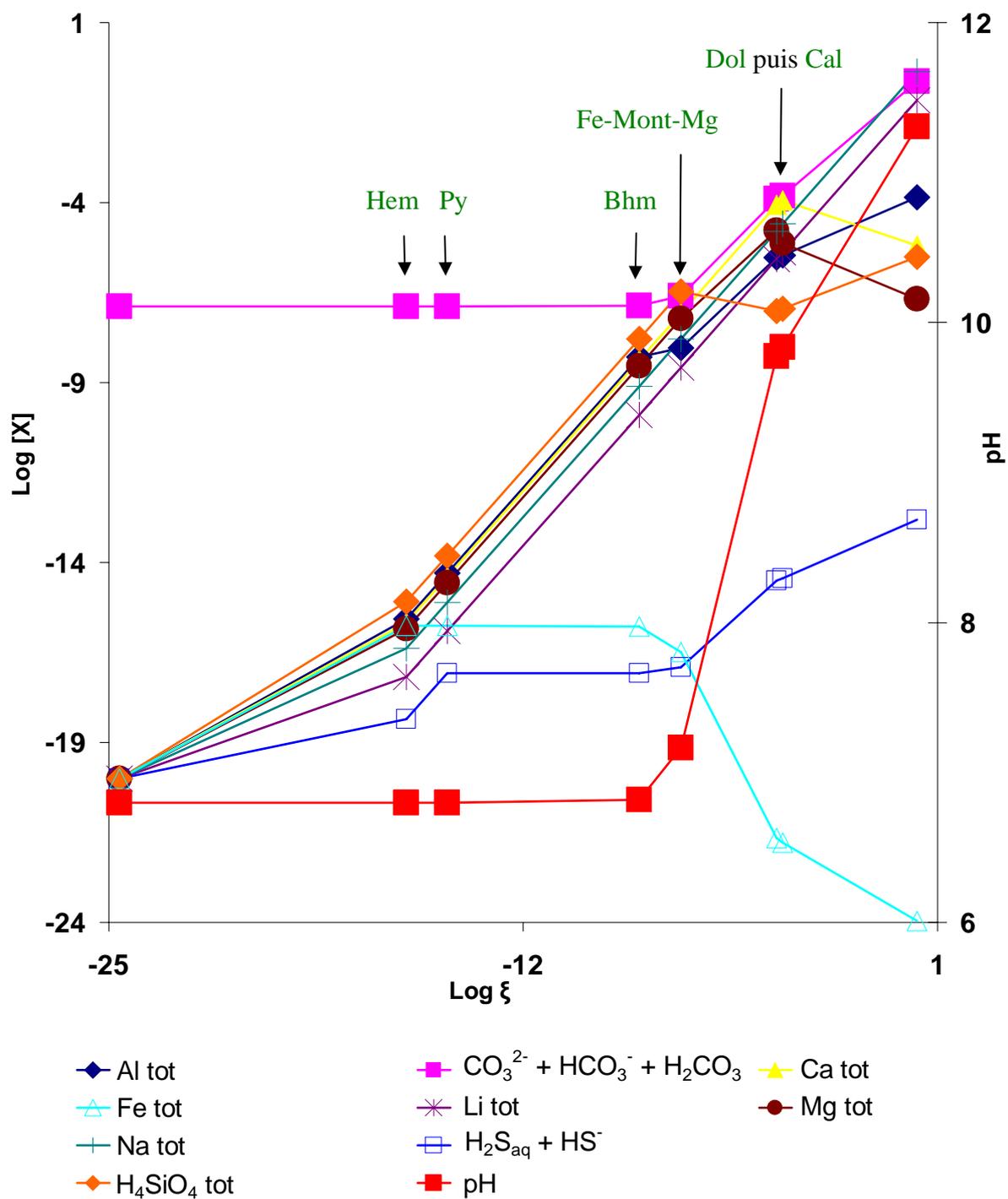


Figure 47 : Evolution du pH et des concentrations en ions dans la solution issue de la simulation numérique avec des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-6}$  bar et d' $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  bar. Hem : Hématite ; Py : Pyrite ; Bhm : Boehmite ; Fe-Mont-Mg : Fe Montmorillonite-Mg ; Dol : Dolomite ; Cal : Calcite.

### 2.3.1.2 Pressions partielles de CO<sub>2</sub> = 10<sup>-3</sup> bar

Les résultats observés pour cette atmosphère sont très proches de ceux observés précédemment avec une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar. L'évolution des concentrations des éléments en solution en fonction de la dissolution du verre pour des pressions partielles en O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar et de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar, est présentée dans la figure 48. Pour des taux de dissolution du verre très faible, les concentrations des espèces sulfurées et du fer restent peu élevées en raison de la précipitation de pyrite ( $\tau = 4,08 \cdot 10^{-16}$  et  $\log \xi = -14,39$ ) et d'hématite ( $\tau = 8,83 \cdot 10^{-16}$  et  $\log \xi = -14,05$ ) (tableau 33). Ensuite, l'évolution de la concentration en aluminium diminue, en raison de la précipitation de la boehmite ( $\tau = 2,83 \cdot 10^{-10}$  et  $\log \xi = -8,55$ ). Comme dans la simulation précédente, le pH de la solution augmente à partir de cette étape. La solution atteint ensuite la saturation vis-à-vis de la Fe-montmorillonite-Mg ( $\tau = 1,60 \cdot 10^{-8}$  et  $\log \xi = -8$ ). Ensuite, précipitent la dolomite ( $\tau = 5,17 \cdot 10^{-5}$  et  $\log \xi = -3,29$ ) puis la calcite ( $\tau = 7,8 \cdot 10^{-5}$  et  $\log \xi = -3,11$ ) lorsque le pH atteint des valeurs de 7,91 et 7,97 respectivement.

L'assemblage minéralogique en fin de simulation est alors composé d'hématite, pyrite, boehmite, Fe-montmorillonite Mg, dolomite et calcite. Les quantités de minéraux présentes à la fin de la simulation sont données dans le tableau 34.

log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-22,28		0		6,00
-14,39	4,08E-16	4,08E-15	Pyrite	6,00
-14,05	8,83E-16	8,83E-15	Hématite	6,00
-8,55	2,83E-10	2,83E-09	Boehmite	6,00
-6,80	1,60E-08	1,60E-07	Fe-Mont-Mg	6,01
-3,29	5,17E-05	5,17E-04	Dolomite	7,91
-3,11	7,80E-05	7,80E-04	Calcite	7,97
0,18	1,50E-01	1,50E+00		9,68

**Tableau 33 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar.**

Minéraux	Quantité de minéral précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Pyrite	0,01	4,4E-04
Boehmite	2,5	11,1
Dolomite	1,9	8,4
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Calcite	7,75	34,3
Hématite	0,88	3,9

**Tableau 34 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation avec les sulfures pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar (par analogie avec la paragenèse minérale finale pour les simulations à p<sub>O2</sub> = 10<sup>-6</sup> bar et p<sub>CO2</sub> = 10<sup>-2</sup> bar).**

Les beidellites, saponites et nontronites sont également loin de la saturation et leur indice de saturation est au plus proche de zéro lorsque la simulation s'arrête ( $\Omega = -6$ ).

### 2.3.1.3 Pressions partielles de CO<sub>2</sub> = 10<sup>-2</sup> bar

Les résultats des simulations pour des pressions partielles d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar et de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar sont présentées dans la figure 49. Ceux-ci montrent que l'évolution des concentrations ainsi que la séquence de précipitation des phases minérales est similaire à la simulation précédente (tableau 35).

De plus, des simulations effectuées pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 1 bar, montrent que la paragenèse minérale finale et les abondances relatives des minéraux précipités, sont strictement identiques à celles des simulations avec une p<sub>CO2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar (tableau 36).

A partir de la précipitation de la Fe-montmorillonite-Mg, le pH de la solution augmente, permettant ainsi une augmentation des concentrations en espèces carbonatées et sulfurées. A partir de la précipitation de l'hématite, la concentration en fer en solution reste constante jusqu'à la précipitation de la Fe-montmorillonite-Mg, pour ensuite diminuer jusqu'à la dissolution totale du verre. Ensuite, la dolomite précipite lorsque la fraction de verre dissoute est de l'ordre de 10<sup>-4</sup> ( $\log \xi = -2,93$ ). Enfin, la solution atteint la saturation vis-à-vis de la calcite, dernier minéral à précipiter ( $\tau = 1,76 \cdot 10^{-4}$  et  $\log \xi = -2,75$ ). Le pH augmente constamment dans cette simulation pour atteindre une valeur en fin de réaction, de 9,44.

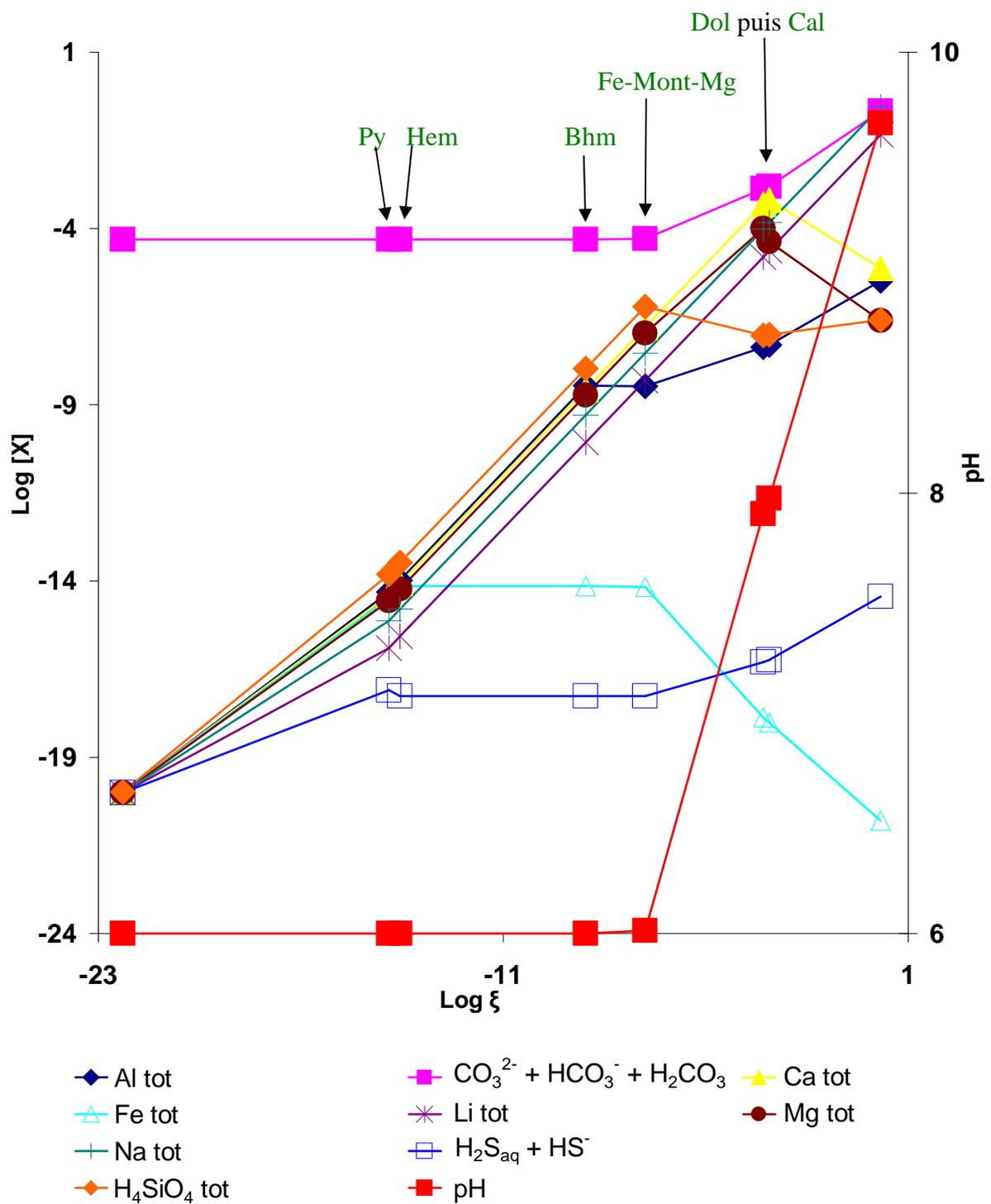


Figure 48 : Evolution du pH et des concentrations en ions dans la solution pour la simulation numérique avec des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-3}$  bar et d' $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  bar. Hem : Hématite ; Py : Pyrite ; Bhm : Boehmite ; Fe-Mont-Mg : Fe Montmorillonite-Mg ; Dol : Dolomite ; Cal : Calcite.

L'assemblage minéralogique attendu lorsque l'intégralité du verre est dissoute contient de l'hématite, pyrite, boehmite, Fe-montmorillonite Mg, dolomite et calcite. Les quantités produites de ces minéraux sont présentées dans le tableau 36.

Les beidellites, nontronites et saponites sont également absentes des minéraux prédits et présentent un indice de saturation maximum de -6 au moment où le verre est totalement dissous.

log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-22,28		0		5,00
-13,75	1,79E-15	1,79E-14	Pyrite	5,00
-12,05	8,83E-14	8,83E-13	Hématite	5,00
-7,65	2,22E-09	2,22E-08	Boehmite	5,00
-6,57	2,67E-08	2,67E-07	Fe-Mont-Mg	5,02
-2,93	1,17E-04	1,17E-03	Dolomite	7,25
-2,75	1,76E-04	1,76E-03	Calcite	7,32
1	1	10		9,44

Tableau 35 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar.

Minéraux	Quantité de minéral précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Pyrite	0,01	4,4E-04
Boehmite	2,5	11,1
Dolomite	1,9	8,4
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Calcite	7,75	34,3
Hématite	0,88	3,9

Tableau 36 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation avec les sulfures pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar

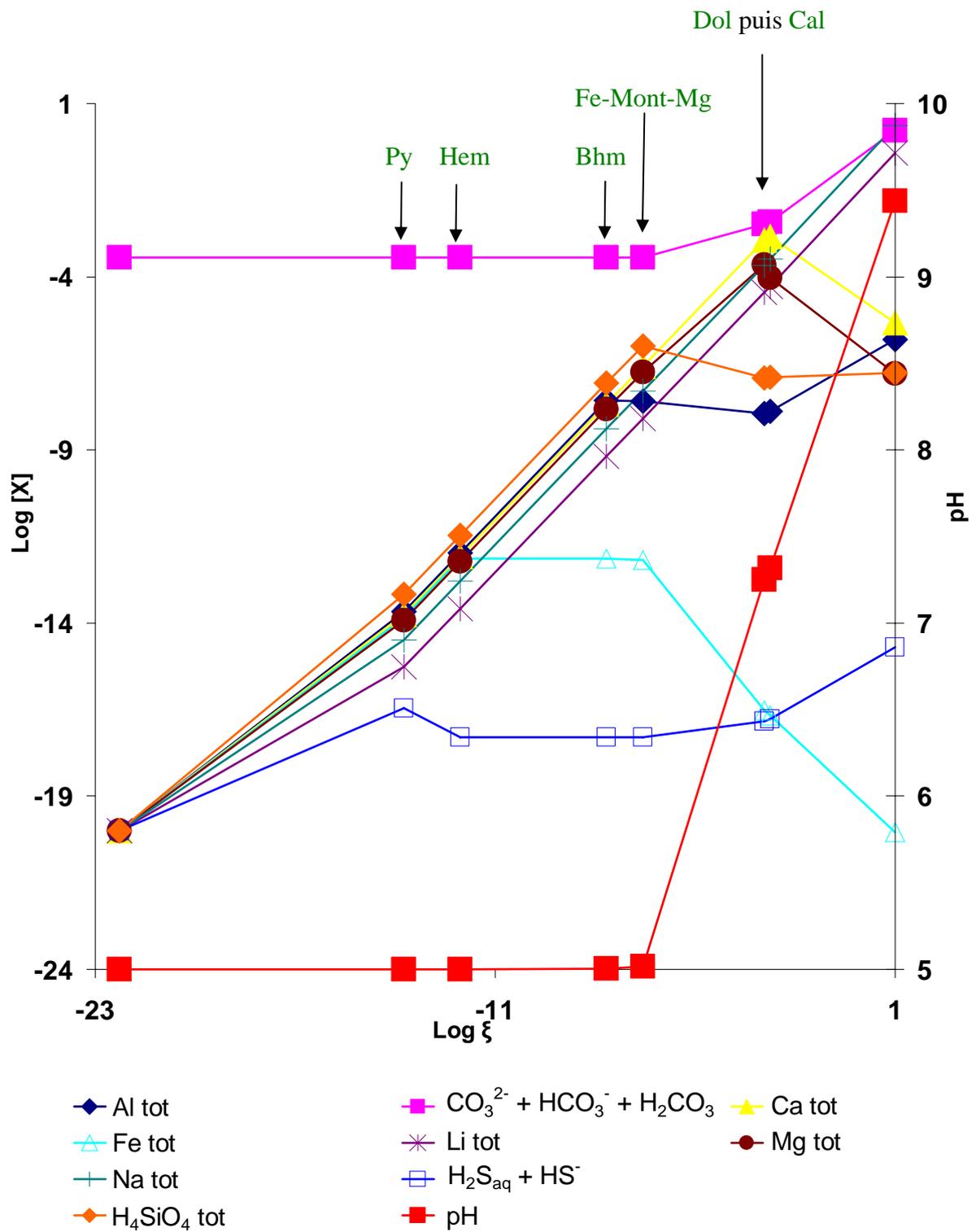
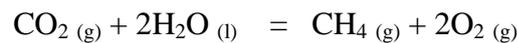


Figure 49 : Evolution du pH et des concentrations en ions dans la solution issue de la simulation numérique avec des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar. Hem : Hématite ; Py : Pyrite ; Bhm : Boehmite ; Fe-Mont-Mg : Fe Montmorillonite-Mg ; Dol : Dolomite ; Cal : Calcite.

### 2.3.2 Simulations avec une pression partielle en oxygène de $10^{-67}$ bar

Des simulations ont été réalisées avec une pression partielle de  $O_2$  de  $10^{-67}$  bar afin de représenter une atmosphère pour laquelle la pression partielle en  $O_2$  est contrôlée par l'équilibre :



et par un rapport  $CO_2/CH_4$  de l'ordre de  $2 \cdot 10^9$ , ( $Eh = -171$  mV à  $pH = 7$ ), de sorte que l'atmosphère soit réductrice et où les sulfures sont stables.

Les simulations montrent que l'assemblage des minéraux précipités est le suivant :

- Boehmite, Fe-montmorillonite Mg, hématite, pyrite, dolomite et calcite pour une  $pCO_2$  de  $10^{-6}$  bar (tableau 37 et 38).
- Boehmite, Fe-montmorillonite Mg, pyrite, hématite, dolomite et calcite pour une  $pCO_2$  de  $10^{-3}$  bar (tableau 39 et 40).
- Boehmite, Fe-montmorillonite Mg, pyrite, hématite, dolomite et calcite pour une  $pCO_2$  de  $10^{-2}$  bar (tableau 41 et 42).
- Fe-montmorillonite Mg, boehmite, pyrite, sidérite, dolomite et calcite pour une  $pCO_2$  de 1 bar (tableau 43 et 44).

L'ensemble de ces simulations montrent qu'environ 50 % de carbonates constituent la roche finale à l'issue de la dissolution des 10 moles de verre pour un kilogramme d'eau. Il est intéressant de noter que la dolomite et la calcite sont présentes et précipitent dans les derniers stades de dissolution du verre. De plus, la sidérite est observée dans la simulation pour une  $pCO_2$  de 1 bar. La seule argile néoformée est la Fe-montmorillonite Mg quelle que soit la  $pCO_2$ . En revanche, pour une  $pCO_2$  de 1 bar, la kaolinite précipite pour de faibles taux de dissolution du verre puis est rapidement dissoute dans l'intervalle de taux de dissolution du verre compris entre :  $3,79 \cdot 10^{-7}$  et  $\log \xi = -5,42$ , et  $6,76 \cdot 10^{-6}$  et  $\log \xi = -4,42$ .

Pour de telle  $pO_2$  l'hématite et la pyrite présentent un retard à la précipitation, pouvant laisser la boehmite précipiter en premier pour des  $pCO_2$  de  $10^{-6}$  à  $10^{-2}$  bar.

Les quantités de minéraux précipités à la fin des simulations sont données dans les tableaux 38, 40, 42 et 44.

Concernant les valeurs de concentrations en éléments dans la solution, elles sont en tout point identiques aux simulations à  $p_{O_2}$  de  $10^{-6}$  bar à hormis pour celles du fer et des sulfures qui voient leurs valeurs augmenter de neuf ordres de grandeur, avant la précipitation d'hématite et de pyrite.

### 2.3.3 Simulations avec une pression partielle en oxygène égale à $10^{-2}$ bar

Comme dans la simulation à un  $p_{O_2}$  de  $10^{-6}$  bar, bien que les sulfures en solution ne soient pas stables, on considèrera qu'ils ne sont pas oxydés en sulfates pour des raisons cinétiques.

Les résultats sont quasiment identiques à ceux obtenus pour une  $p_{O_2}$  de  $10^{-6}$  bar notamment en ce qui concerne la séquence de minéraux précipités ainsi que leur abondance en fin de dissolution du verre. La pyrite et l'hématite précipitent pour des taux de dissolution inférieurs. La précipitation des autres minéraux est, en revanche, indépendante de la variation de  $p_{O_2}$ , car ils précipitent aux mêmes degrés d'avancement de la réaction de dissolution du verre pour toutes les  $p_{CO_2}$ .

Concernant les valeurs de concentrations en éléments dans la solution, elles sont identiques à celles des simulations à  $p_{O_2} = 10^{-6}$  bar hormis celles du fer et du sulfure qui sont inférieures d'environ un demi-ordre de grandeur lorsque la précipitation de pyrite et d'hématite débute.

log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-22,28		0		6,80
-8,36	4,34E-10	4,34E-09	Boehmite	6,83
-6,92	4,90E-08	4,90E-07	Fe-Mont-Mg	7,40
-6,14	7,24E-08	7,24E-07	Hématite	7,93
-4,88	1,33E-06	1,33E-05	Pyrite	9,08
-4,06	8,81E-06	8,81E-05	Dolomite	9,77
-3,86	1,38E-05	1,38E-04	Calcite	9,84
1	1	10		11,51

**Tableau 37 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de  $d'O_2$  de  $10^{-67}$  bar et de  $CO_2$  de  $10^{-6}$  bar.**

Minéraux	Quantité de minéral précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Pyrite	0,01	4,4E-04
Boehmite	2,5	11,1
Dolomite	1,9	8,4
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Calcite	7,75	34,3
Hématite	0,88	3,9

**Tableau 38 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-67</sup> bar.**

log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou <u>dissous</u>	pH
-22,28		0		6,00
-8,55	2,83E-10	2,83E-09	Boehmite	6,00
-6,31	4,90E-08	4,90E-07	Fe-Mont-Mg	6,06
-5,51	3,03E-07	3,03E-06	Pyrite	6,20
-4,24	5,71E-06	5,71E-05	Hématite	7,06
-3,29	5,17E-05	5,17E-04	Dolomite	7,91
-3,11	7,80E-05	7,80E-04	Calcite	7,98
1	1	10		9,68

**Tableau 39 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-67</sup> bar et de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar.**

Minéraux	Quantité de minéral précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Pyrite	0,01	4,4E-04
Boehmite	2,5	11,1
Dolomite	1,9	8,4
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Calcite	7,75	34,3
Hématite	0,88	3,9

**Tableau 40 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation, pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-67</sup> bar.**

log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou <u>dissous</u>	pH
-22,28		0		5,00
-7,66	2,22E-09	2,22E-08	Boehmite	5,00
-5,89	1,32E-07	1,32E-06	Fe-Mont-Mg	5,13
-5,01	9,84E-07	9,84E-06	Pyrite	5,40
-3,25	3,22E-05	3,22E-04	Hématite	6,76
-2,93	1,15E-04	1,15E-03	Dolomite	7,25
-2,75	1,75E-04	1,75E-03	Calcite	7,32
1	1	10		9,44

Tableau 41 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-67</sup> bar et de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar.

Minéraux	Quantité de minéral précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Pyrite	0,01	4,4E-04
Boehmite	2,5	11,1
Dolomite	1,9	8,4
Fe-Mont-Mg	9,55	42,3
Calcite	7,75	34,3
Hématite	0,88	3,9

Tableau 42 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation, pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-67</sup> bar.

log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou <u>dissous</u>	pH
-22,28		0		4,00
-5,42	3,79E-07	3,79E-06	Kaolinite	4,05
-5,31	4,94E-07	4,94E-06	Fe-Mont-Mg	4,06
-4,49	3,22E-06	3,22E-05	Boehmite	4,18
-4,42	3,76E-06	3,76E-05	Kaolinite	4,19
-4,21	6,07E-06	6,07E-05	Pyrite	4,27
-2,37	4,22E-04	4,22E-03	Sidérite	5,81
-2,20	6,29E-04	6,29E-03	Dolomite	5,95
-2,01	9,78E-04	9,78E-03	Calcite	6,03
1	1	10		

Tableau 43 : Evolution des phases minérales précipitant pour des pressions partielles de d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-67</sup> bar et de CO<sub>2</sub> de 1 bar. Aucune valeur de pH en fin de simulation n'a été obtenue car le pas d'avancement de la réaction est trop faible.

Minéraux	Quantité de minéral précipitée (mol)
Pyrite	0,0001
Boehmite	0,024
Dolomite	0,013
Fe-Mont-Mg	0,0933
Calcite	0
Sidérite	0,012

**Tableau 44 : Quantités produites de minéraux lorsque la calcite précipite, pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 1 bar et en O<sub>2</sub> de 10<sup>-67</sup> bar. Aucune valeur en fin de simulation n'a été obtenue car le pas d'avancement de la réaction est trop faible.**

## 2.4 Simulations sans réaction d'oxydoréduction

Les simulations réalisées sans réaction d'oxydoréduction ont pour objectif de décrire l'évolution du système en supposant que Mars a pu connaître une période, pendant laquelle les conditions atmosphériques ont pu être très réductrices. Ces simulations se distinguent de celles réalisées pour un pO<sub>2</sub> de 10<sup>-67</sup> bar par l'interdiction de l'oxydation du Fe<sup>II</sup> en Fe<sup>III</sup> lors de la précipitation des minéraux, ce qui implique l'absence d'hématite, des argiles à Fe<sup>III</sup> et de la pyrite (interdiction de l'oxydation du soufre).

### 2.4.1 Pression partielle de CO<sub>2</sub> = 10<sup>-6</sup> bar

L'évolution des concentrations en solution pour les simulations avec une pCO<sub>2</sub> = 10<sup>-6</sup> bar sans pression partielle d'oxygène est présenté dans la figure 50. Au départ de la simulation, toutes les concentrations augmentent en fonction de leur stœchiométrie dans le verre qui se dissout. La concentration en carbonates varie, en revanche, en fonction du pH de la solution.

La solution atteint la saturation vis-à-vis de la boehmite pour un taux de dissolution du verre de 4,36.10<sup>-10</sup> (tableau 45). A partir de ce point, le pH augmente, ainsi que la concentration en carbonates dans la solution. La beidellite Na précipite et la concentration en aluminium décroît tandis que la concentration en silicium continue d'augmenter. De plus, la précipitation de la beidellite Na entraîne la sous-saturation de la solution vis-à-vis de la boehmite qui se dissout ( $\tau = 4,72.10^{-7}$  et  $\log \xi = -5,33$ ). Puis, la pyrrhotite précipite ( $\tau = 1,28.10^{-6}$  et  $\log \xi = -4,9$ ) suivie du talc, de la sidérite et de la calcite. Les deux derniers minéraux à précipiter sont la silice amorphe et la Mg-montmorillonite-Na. Le pH de la

solution atteint une valeur maximale de 9,77 au moment de la précipitation de la calcite, puis diminue lorsque la silice amorphe précipite puis remonte pour atteindre une valeur de 11,06 à la fin de la dissolution du verre.

log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-24,67		0		6,80
-8,36	4,36E-10	4,36E-09	Boehmite	6,83
-5,66	2,18E-07	2,18E-06	Beidellite Na	8,58
-5,33	4,72E-07	4,72E-06	Boehmite	8,87
-4,90	1,28E-06	1,28E-05	Pyrrhotite	9,23
-4,88	1,31E-06	1,31E-05	Talc	9,24
-4,56	2,73E-06	2,73E-05	Sidérite	9,38
-3,80	5,15E-06	1,60E-04	Calcite	9,77
-2,47	1,22E-05	3,40E-03	Silice Am.	9,45
-2,35	4,50E-04	4,50E-03	Mg-Mont-Na	9,45
1	1	10		11,06

**Tableau 45 : Evolution des phases minérales précipitant pour une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar, dans le cas où aucune oxydoréduction n'est prise en compte.**

Les minéraux précipités à la fin de la simulation montrent un assemblage de beidellite-Na, pyrrhotite, talc, sidérite, calcite, silice amorphe et Mg-montmorillonite-Na (tableau 46).

Minéraux	Quantité de minéral précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Pyrrhotite	0,02	0,058
Beidellite-Na	4,2	12,29
Talc	2,07	6,05
Mg-Mont-Na	1,4	4,09
Calcite	9,66	28,25
Silice amorphe	8,7	25,45
Sidérite	8,14	23,81

**Tableau 46 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation avec les sulfures pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar sans processus d'oxydoréduction.**

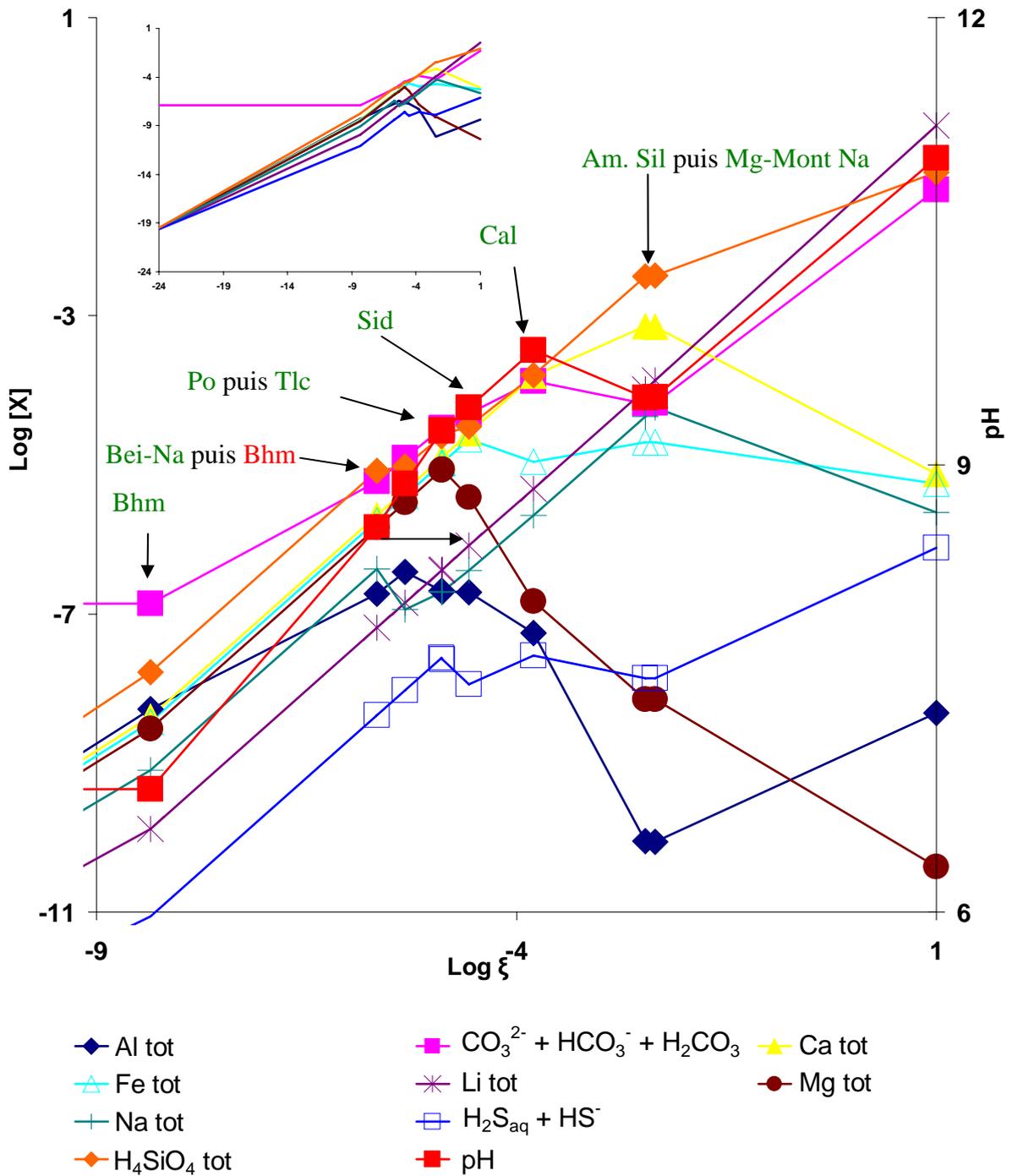


Figure 50 : Evolution du pH et des concentrations en ions dans la solution issue de la simulation numérique avec des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-6}$  bar, dans le cas où aucune oxydoréduction n'est prise en compte. Sid : Sidérite ; Po : Pyrrhotite ; Bhm : Boehmite ; Bei-Na : Beidellite-Na ; Tlc : Talc ; Mg-Mont-Na : Mg-montmorillonite-Na ; Cal : Calcite ; Am. Sil. : Silice amorphe. Dans le coin supérieur gauche : figure complète avec les concentrations initiales.

## 2.4.2 Pression partielle de CO<sub>2</sub> = 10<sup>-3</sup> bar

L'évolution des concentrations en solution pour une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar sans oxydoréduction, est similaire à l'évolution des concentrations pour une p<sub>CO2</sub> = 10<sup>-6</sup> bar (figure 51), mais la séquence de précipitation des minéraux est différente (tableau 47). Après la précipitation de la boehmite pour un taux de dissolution du verre de 2,83.10<sup>-10</sup>, de la kaolinite est prédite. La précipitation de kaolinite entraîne la dissolution de la boehmite. La solution atteint la saturation vis-à-vis de la beidellite-Na qui engendre la dissolution de la kaolinite. La pyrrhotite et la sidérite sont néoformées ainsi que le talc et la calcite. Les deux derniers minéraux à précipiter sont la silice amorphe et la Mg-montmorillonite-Na. Le pH croît dès que la solution atteint la saturation vis-à-vis de la boehmite, de 6 jusqu'à une valeur de 9,65 lorsque le verre est totalement dissous.

Les minéraux précipités à la fin de la simulation montrent un assemblage de beidellite-Na, pyrrhotite, sidérite, talc, calcite, silice amorphe et Mg-montmorillonite-Na (tableau 48).

log ξ	Fraction de verre dissoute (τ)	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-22,28		0		6,00
-8,55	2,83E-10	2,83E-09	Boehmite	6,00
-5,59	2,55E-07	2,55E-06	Kaolinite	6,26
-5,43	3,73E-07	3,73E-06	Boehmite	6,34
-5,29	5,17E-07	5,17E-06	Beidellite Na	6,42
-4,99	1,02E-06	1,02E-05	Kaolinite	6,62
-4,04	9,21E-06	9,21E-05	Pyrrhotite	7,45
-4,03	9,39E-06	9,39E-05	Sidérite	7,45
-3,64	2,31E-05	2,31E-04	Talc	7,71
-3,14	7,26E-05	7,26E-04	Calcite	7,96
-2,71	1,95E-04	1,95E-03	Silice Am	7,96
-1,21	6,21E-03	6,21E-02	Mg-Mont-Na	8,33
1	1	10		9,65

**Tableau 47 : Evolution des phases minérales précipitant pour une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar, dans le cas où aucune oxydoréduction n'est prise en compte.**

Minéraux	Quantité de minéral précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Pyrrhotite	0,02	0,058
Beidellite-Na	4,2	12,29
Talc	2,07	6,05
Mg-Mont-Na	1,4	4,09
Calcite	9,66	28,25
Silice amorphe	8,7	25,45
Sidérite	8,14	23,81

**Tableau 48 : Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation avec les sulfures pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar sans processus d'oxydoréduction.**

#### 2.4.3 Pression partielle de CO<sub>2</sub> = 10<sup>-2</sup> bar

L'évolution des concentrations en solution et des précipitations de minéraux pour une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar sans oxydoréduction, est similaire à la précédente simulation pour p<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-3</sup> bar (figure 52). La boehmite précipite la première (tableau 49) ce qui diminue la concentration en aluminium en solution. Ensuite, la kaolinite précipite, réduisant l'augmentation de la concentration en silicium et faisant baisser la concentration en aluminium. Cette diminution de la concentration en aluminium dans la solution entraîne la déstabilisation de la boehmite qui se dissout. Ensuite, la solution atteint la saturation par rapport à la beidellite-Na et la kaolinite se dissout. La sidérite précipite suivie de la pyrrhotite du talc, de la dolomite et de la silice amorphe. La précipitation de la dolomite entraîne la dissolution du talc. Enfin la calcite et la Mg-montmorillonite -Na sont néoformées. Le pH croît dès que la boehmite précipite, de 5 jusqu'à une valeur de 9,05 lorsque le verre est totalement dissous. Les minéraux précipités à la fin de la simulation montrent un assemblage de beidellite-Na, sidérite, pyrrhotite, dolomite, silice amorphe, calcite et Mg-montmorillonite -Na (tableau 50).

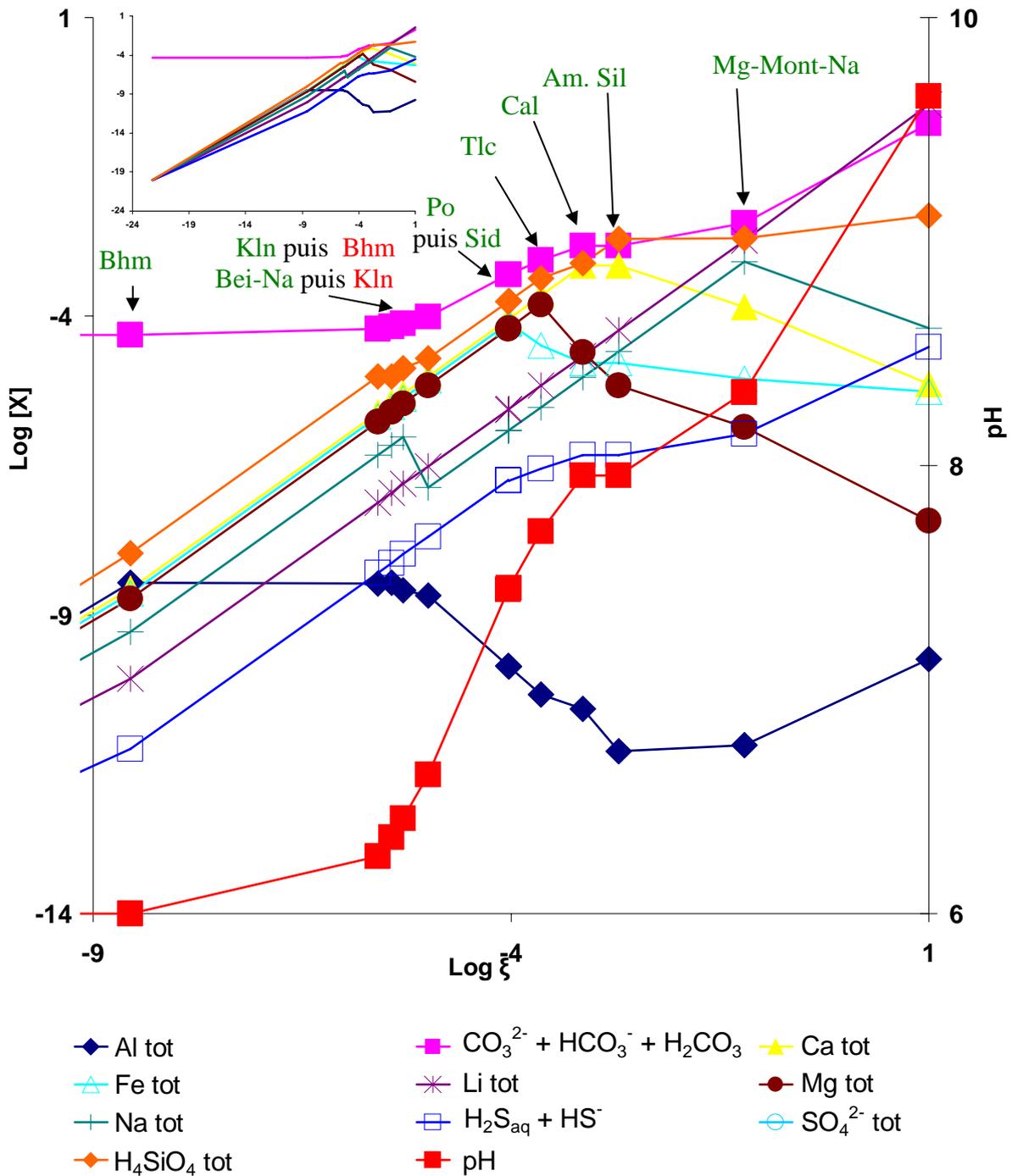


Figure 51 : Evolution du pH et des concentrations en ions dans la solution issue de la simulation numérique avec des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar, dans le cas où aucune oxydoréduction n'est prise en compte. Sid : Sidérite ; Po : Pyrrhotite ; Bhm : Boehmite ; Kln : Kaolinite ; Tlc : Talc ; Cal : Calcite ; Am. Sil. : Silice amorphe ; Bei-Na : Beidellite-Na ; Mg-Mont-Na : Mg-Montmorillonite-Na. Dans le coin supérieur gauche : figure complète avec les valeurs des concentrations initiales.

Les mêmes types de simulations pour une  $p\text{CO}_2$  de 1 bar montrent la même séquence de précipitation des minéraux ainsi que leur abondance en fin de simulation que celle pour une  $p\text{CO}_2$  de  $10^{-2}$  bar.

log $\xi$	Fraction de verre dissoute ( $\tau$ )	Quantité de verre dissoute (mol)	Minéraux précipités ou dissous	pH
-22,28	0	0		5,00
-7,66	2,22E-09	2,22E-08	Boehmite	5,00
-5,59	2,55E-07	2,55E-06	Kaolinite	5,20
-5,43	3,73E-07	3,73E-06	Boehmite	5,28
-5,10	7,88E-07	7,88E-06	Beidellite Na	5,50
-4,81	1,55E-06	1,55E-05	Kaolinite	5,73
-3,66	2,21E-05	2,21E-04	Sidérite	6,81
-3,33	4,72E-05	4,72E-04	Pyrrhotite	7,02
-3,15	7,02E-05	7,02E-04	Talc	7,16
-2,98	1,05E-04	1,05E-03	Dolomite	7,22
-2,84	1,46E-04	1,46E-03	Silice Am	7,25
-2,46	3,46E-04	3,46E-03	Talc	7,26
-2,33	4,68E-04	4,68E-03	Calcite	7,31
-0,33	4,67E-02	4,67E-01	Mg-Mont-Na	8,15
1,00	1	10		9,05

**Tableau 49 :** Evolution des phases minérales précipitant pour une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-2}$  bar, dans le cas où aucune oxydoréduction n'est prise en compte.

Minéraux	Quantité de minéral précipitée (mol)	Pourcentage molaire de minéraux
Pyrrhotite	0,02	4,90E-04
Beidellite-Na	4,22	10,41
Dolomite	6,22	15,34
Mg-Mont-Na	1,4	3,45
Calcite	3,44	8,48
Silice amorphe	17,1	42,18
Sidérite	8,14	20,08

**Tableau 50 :** Quantités produites de minéraux à la fin de la simulation avec les sulfures pour des pressions partielles en  $\text{CO}_2$  de  $10^{-2}$  bar sans processus d'oxydoréduction.

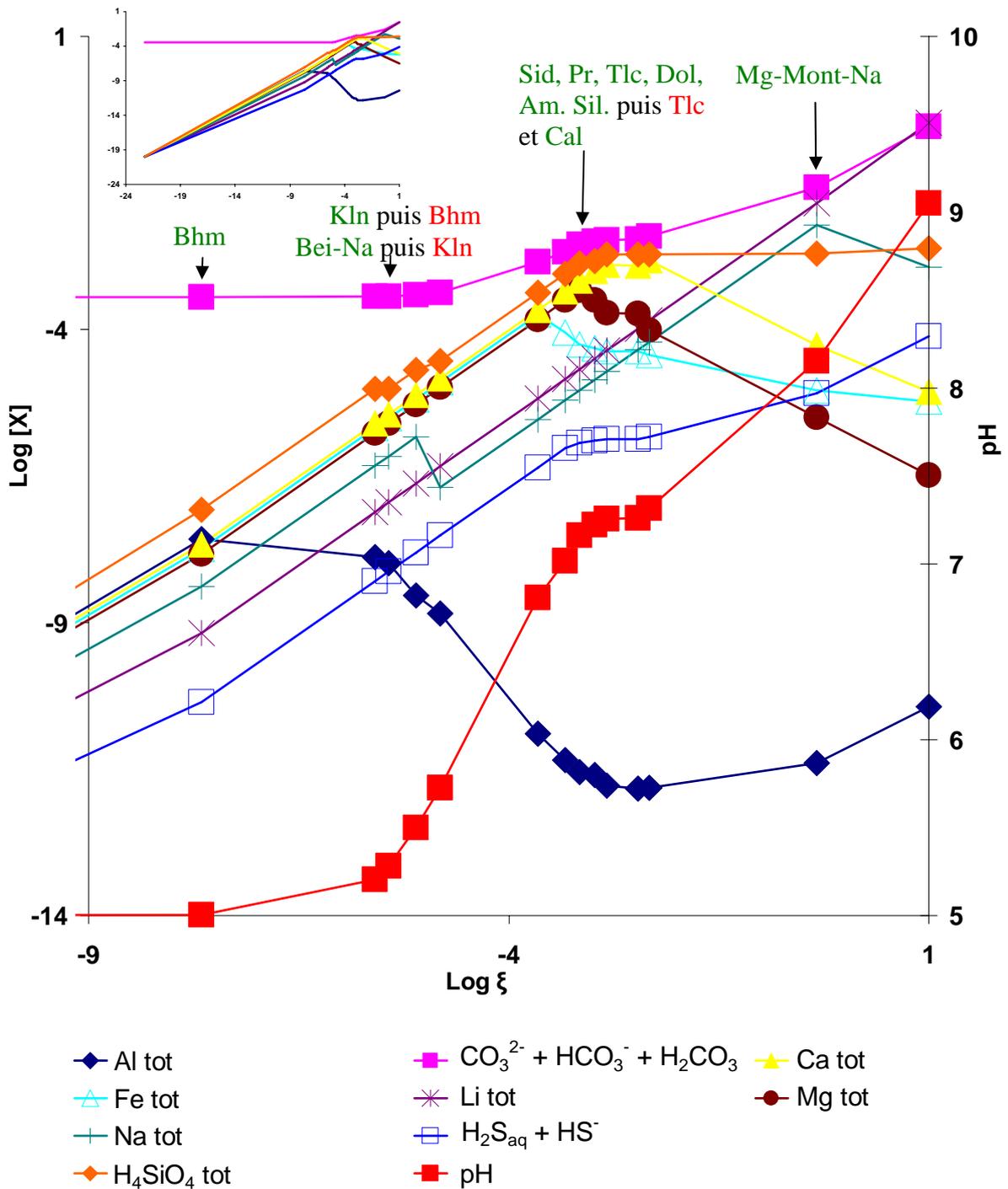


Figure 52 : Evolution du pH et des concentrations en ions dans la solution issue de la simulation numérique avec des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-2}$  bar, dans le cas où aucune oxydoréduction n'est prise en compte. Sid : Sidérite ; Po : Pyrrhotite ; Bhm : Boehmite ; Kln : Kaolinite ; Dol : Dolomite ; Cal : Calcite ; Am. Sil. : Silice amorphe ; Bei-Na : Beidellite-Na ; Mg-Mont-Na : Mg-Montmorillonite-Na. Dans le coin supérieur gauche : figure complète avec les valeurs des concentrations en solution initiales.

### 3 Discussion

Les résultats, obtenus dans les simulations numériques, montrent tous la précipitation d'oxydes, d'argiles et de carbonates. Si on considère les espèces du soufre, trois scénarii sont observés :

- dans le cas où le soufre est considéré comme totalement oxydé sous forme de sulfates dans la solution, aucun minéral contenant du soufre ne précipite.
- dans le cas où le soufre est considéré sous forme de sulfure en solution, la pyrite précipite.
- dans le cas où aucun processus d'oxydoréduction n'est autorisé, correspondant à des conditions redox pour lesquelles les sulfures sont stables thermodynamiquement, la pyrrhotite précipite.

#### 3.1 Influence de la pression partielle d'O<sub>2</sub> sur les minéraux de fer et de soufre

Parmi les oxydes observés dans les simulations numériques, l'hématite apparaît systématiquement au début de chaque modélisation à condition que l'oxydation du fer +II libéré par le verre, soit autorisée. Si cette oxydation n'est pas autorisée, de la sidérite précipite. Ce dernier cas correspond à des pressions partielles d'oxygène inférieures à 10<sup>-68</sup> bar, pour simuler un milieu très réducteur.

La pyrite est stable tant que les sulfures sont dominants dans la solution aqueuse. Les simulations réalisées pour des conditions oxydantes dans lesquelles le sulfate est dominant en solution aqueuse, ne montre la présence d'aucun minéral sulfaté, que ce soit la jarosite, la kiesérite ou le gypse. Ceci est dû au fait que la teneur en soufre dans le verre est trop faible. Ceci est confirmé par une modélisation réalisée avec 1% de soufre dans le verre (teneur maximal dans les basaltes (Gaillard et Scaillet, 2009)), pour laquelle seul le gypse précipite.

Les simulations prédisent la formation de sidérite pour des P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-67</sup> bar, conditions très réductrices. L'absence de ce minéral à la surface de Mars suggère que la pression partielle d'oxygène était plus élevée que celle permettant la formation de la sidérite, ou que ce minéral a disparu de la surface martienne par dissolution ou par enfouissement.

### 3.2 Influence de la pression partielle de CO<sub>2</sub>

Les résultats des simulations numériques montrent que la pression partielle de CO<sub>2</sub> joue sur la nature et la séquence des phases secondaires qui précipitent. Par exemple, la dolomite précipite à la place du talc pour des p<sub>CO2</sub> supérieures à 10<sup>-3</sup> bar dans le cas où aucun processus d'oxydoréduction n'est pris en compte (tableau 51).

L'augmentation de la p<sub>CO2</sub> dans l'atmosphère retarde la précipitation de la majeure partie des minéraux secondaires. Par exemple, pour une p<sub>O2</sub> = 10<sup>-6</sup> bar, la quantité de verre dissous nécessaire à la précipitation de l'hématite augmente de plusieurs ordres de grandeur avec l'augmentation de la p<sub>CO2</sub>. Le même phénomène se produit pour la pyrite, la dolomite, la calcite et la Fe-montmorillonite-Mg. La principale cause de la précipitation de ces minéraux pour des taux de dissolution de verre supérieurs, est sans doute liée au pH de la solution initiale qui diminue avec l'augmentation de la p<sub>CO2</sub> et correspond à des solubilités plus élevées de ces minéraux.

### 3.3 Carbonates

Les carbonates, (calcite, dolomite, sidérite) représentent entre 42 et 56 % des minéraux néoformés quelle que soit la pression partielle de CO<sub>2</sub>. Pour une pression partielle d'oxygène donnée, la quantité de carbonate en fin de dissolution du verre reste constante quelle que soit la p<sub>CO2</sub>.

Pour des pressions partielles d'O<sub>2</sub> comprises entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-50</sup> bar, la dissolution totale du verre conduit à 1,9 moles / kg d'eau de dolomite et 7,75 moles / kg d'eau de calcite. Ces chiffres montrent que la teneur en carbonate est contrôlée par la teneur en calcium du verre. En effet, aucun autre minéral consommateur de calcium (argile, sulfates,...) n'est observé dans la séquence minéralogique. Par contre pour des conditions très réductrices (simulation ne permettant pas la précipitation de minéraux à Fe+III), la sidérite précipite et le nombre total de moles de carbonate s'élève à 17,8 lorsque le verre est intégralement dissous.

<b><math>P_{O_2} = 10^{-6}</math> bar à <math>10^{-50}</math> bar pour les simulations considérant la totalité du soufre libéré par le verre sous forme de sulfate</b>							
$P_{CO_2} = 10^{-6}$ bar		$P_{CO_2} = 10^{-3}$ bar		$P_{CO_2} = 10^{-2}$ bar		$P_{CO_2} = 1$ bar	
Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)
Fe-Mont-Mg	9,55	Fe-Mont-Mg	9,55	Fe-Mont-Mg	9,55	Fe-Mont-Mg	9,55
Dolomite	1,9	Dolomite	1,9	Dolomite	1,9	Dolomite	1,9
Hématite	0,88	Hématite	0,88	Hématite	0,88	Hématite	0,88
Calcite	7,75	Calcite	7,75	Calcite	7,75	Calcite	7,75
Boehmite	2,5	Boehmite	2,5	Boehmite	2,5	Boehmite	2,5
<b><math>P_{O_2} = 10^{-6}</math> bar pour les simulations considérant la totalité du soufre libéré par le verre sous forme de sulfure</b>							
$P_{CO_2} = 10^{-6}$ bar		$P_{CO_2} = 10^{-3}$ bar		$P_{CO_2} = 10^{-2}$ bar		$P_{CO_2} = 1$ bar	
Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)
Pyrite	0,01	Pyrite	0,01	Pyrite	0,01	Pyrite	0,01
Boehmite	2,5	Boehmite	2,5	Boehmite	2,5	Boehmite	2,5
Dolomite	1,9	Dolomite	1,9	Dolomite	1,9	Dolomite	1,9
Fe-Mont-Mg	9,55	Fe-Mont-Mg	9,55	Fe-Mont-Mg	9,55	Fe-Mont-Mg	9,55
Calcite	7,75	Calcite	7,75	Calcite	7,75	Calcite	7,75
Hématite	0,87	Hématite	0,87	Hématite	0,87	Hématite	0,87
<b><math>P_{O_2} = 10^{-67}</math> bar pour les simulations considérant la totalité du soufre libéré par le verre sous forme de sulfure</b>							
$P_{CO_2} = 10^{-6}$ bar		$P_{CO_2} = 10^{-3}$ bar		$P_{CO_2} = 10^{-2}$ bar		$P_{CO_2} = 1$ bar *	
Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)
Pyrite	0,01	Pyrite	0,01	Pyrite	0,01	Pyrite	0,0001
Boehmite	2,5	Boehmite	2,5	Boehmite	2,5	Boehmite	0,024
Dolomite	1,9	Dolomite	1,9	Dolomite	1,9	Dolomite	0,013
Fe-Mont-Mg	4,1	Fe-Mont-Mg	9,55	Fe-Mont-Mg	9,55	Fe-Mont-Mg	0,0933
Calcite	7,75	Calcite	7,75	Calcite	7,75	Calcite	0
Hématite	0,87	Hématite	0,87	Hématite	0,87	Sidérite	0,012
<b>Simulations réalisées sans processus d'oxydoréduction</b>							
$P_{CO_2} = 10^{-6}$ bar		$P_{CO_2} = 10^{-3}$ bar		$P_{CO_2} = 10^{-2}$ bar		$P_{CO_2} = 1$ bar	
Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)	Minéraux	Quantité précipitée (mol)
Pyrrhotite	0,02	Pyrrhotite	0,02	Pyrrhotite	0,02	Pyrrhotite	0,02
Beidellite-Na	4,2	Beidellite-Na	4,2	Beidellite-Na	4,22	Beidellite-Na	4,22
Talc	2,07	Talc	2,07	Dolomite	6,22	Dolomite	6,22
Mg-Mont-Na	1,4	Mg-Mont-Na	1,4	Mg-Mont-Na	1,4	Mg-Mont-Na	1,4
Calcite	9,66	Calcite	9,66	Calcite	3,44	Calcite	3,44
Silice amorphe	8,7	Silice amorphe	8,7	Silice amorphe	17,1	Silice amorphe	17,1
Sidérite	8,14	Sidérite	8,14	Sidérite	8,14	Sidérite	8,14

**Tableau 51 : Récapitulatif des paragenèses minérales obtenues en fin de simulation selon les pressions partielles d'oxygène et de dioxyde de carbone, associé à leur abondance respective. \* La simulation à  $p_{CO_2} = 1$  bar et  $p_{O_2} = 10^{-67}$  bar n'atteint pas la dissolution complète du verre car le pas d'avancement de la réaction est trop faible.**

Les carbonates de magnésium, tels que la magnésite ou la huntite, ont été identifiés sur Mars, à Nili Fossae (Palomba et al. 2009) mais n'ont pas été prédits dans les simulations, pour lesquelles, précipitent seulement la dolomite et la calcite. Cette différence entre simulation et observation provient certainement du fait que la teneur en calcium du verre est deux fois plus élevée que celle en magnésium. De plus, la constante de solubilité de la magnésite est très proche de celle de la calcite (tableau 15). Il est donc probable que la solution parvienne à

saturation vis-à-vis de la calcite avant d'atteindre celle de la magnésite. Des simulations avec un verre contenant un rapport de concentration Ca/Mg de 0,25, ont montré la précipitation de dolomite et de magnésite, à la place de la dolomite et de la calcite pour une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 1 bar. Il est donc probable que le rapport de concentrations Ca/Mg du verre utilisé dans ce travail ne corresponde pas à celui des roches qui ont été altérées sur Mars.

### 3.4 Argiles et sulfates

Sur Mars, des argiles et des sulfates ont été observés dans des terrains d'âge différent (Poulet et al., 2005 ; Bibring et al., 2006). Les argiles ont été trouvées dans les terrains du Phyllosien et les sulfates dans des terrains datés du Thériikien, deux périodes interprétées comme ayant des chimies d'atmosphères différentes.

#### 3.4.1 Les argiles

Quelle que soient les pressions partielles de CO<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub>, les argiles sont prédites dans les simulations. Les principales argiles identifiées sur Mars sont de type montmorillonite, saponite ou nontronite (Poulet et al., 2005). Des beidellites ainsi que de la kaolinite ont également été identifiées (Bish et al., 2008 ; McKeown et al., 2009). Or les simulations réalisées dans ce travail ne prédisent que de la Fe-montmorillonite-Mg, de la beidellite Na et de la Mg-montmorillonite-Na. Une simulation réalisée pour un rapport de concentration Ca/Mg de 0,25 pour une p<sub>CO2</sub> de 1 atm et des conditions réductrices empêchant toute oxydation, conduit à la formation de 0,75 mol de beidellite Na, 7,27 mol de Mg-Montmorillonite-Na, 8,16 mol de sidérite, 1,13 mol de magnésite, 8,2 mol de dolomite et 2,74 mol de silice amorphe. Cet assemblage minéralogique se rapproche des observations faites par Ehlmann et al. (2008), néanmoins l'abondance de sidérite de cette simulation indiquerait une roche martienne altérée, plus appauvrie en fer.

Ces résultats montrent un accord entre la prédiction par les simulations et les observations sur Mars concernant les montmorillonites, et pour certaines conditions, les beidellites. La kaolinite précipite en faible quantité pour une p<sub>O2</sub> de 10<sup>-67</sup> atm et une p<sub>CO2</sub> de 1 bar. Néanmoins, elle se dissout ensuite, dès le début de la précipitation de la Fe-montmorillonite-Mg et n'est plus présente dans la séquence minéralogique finale. Les saponites et les nontronites sont loin d'atteindre l'équilibre avec la solution, avec un indice de

saturation maximum de la solution de -5, pour les simulations dans lesquelles aucun processus d'oxydoréduction n'est pris en compte. Toutefois, les travaux de Meunier et al. (2010), qui s'intéressent à l'altération de basaltes et de komatiites, montrent la précipitation de nontronites et de chlorites-saponites à la surface de leurs échantillons. Ces minéraux argileux de fer et de magnésium cristallisent préférentiellement avant les argiles alumineuses (montmorillonites).

### 3.4.2 Les sulfates

Les sulfates identifiés à la surface de Mars sont principalement la kiesérite, le gypse et la jarosite. Les simulations réalisées avec le verre de référence utilisé dans ce travail, ne montrent la précipitation d'aucun sulfate. Selon Gaillard et Scaillet (2009), des teneurs plus élevées en soufre (entre 0,4 et 0,9%) dans les basaltes martiens peuvent être envisagées. Dans ce cas, les simulations montrent la précipitation de gypse à la place de la calcite. Il semble donc que l'altération d'un verre basaltique ne puisse pas expliquer la formation de jarosite. La précipitation de ce minéral exige un apport de soufre supplémentaire, par exemple, par une atmosphère riche en SO<sub>2</sub> (Bibring et al., 2006 ; Halevy et al., 2007 ; Gaillard et Scaillet, 2009).

## **Chapitre 4 : Discussion et Interprétation**

Après avoir discuté les résultats obtenus dans les deux types de modélisation, expérimentale et numérique, il est nécessaire de les comparer. Les données acquises par les deux approches sont ensuite confrontées aux observations de la minéralogie de la surface de Mars afin d'identifier les différents paramètres qui ont pu influencer l'histoire de la planète.

### 1. Confrontation des résultats expérimentaux avec ceux des modélisations

Pour confronter les résultats des approches expérimentales et numériques, il est nécessaire d'avoir un point de comparaison commun aux deux types de simulations. Ce point de comparaison doit être basé sur le degré d'avancement de la dissolution du verre, point commun entre les expériences et les modélisations. Dans le modèle numérique, la libération des éléments en solution est directement proportionnelle à la stœchiométrie du verre. La dissolution est alors considérée comme congruente tant qu'aucune phase minérale ne précipite. Il est donc nécessaire de se baser sur un élément qui n'entre pas dans la composition de phases secondaires. Cet élément doit donc être un traceur de la dissolution. Trois éléments traceurs ont été incorporés dans le verre : Cs, Li et B. Le césium ne peut être considéré, car il n'est pas inclus dans la base de données du logiciel DISSOL et les expériences en boîte à gants ont montré que la libération de cet élément n'était pas constante avec l'avancement de réaction. Le bore est également écarté car cet élément n'a pas pu être dosé pour les expériences en capsules. La concentration en lithium a été choisie pour déterminer la gamme de taux de dissolution du verre. La chimie des solutions expérimentales et la nature des minéraux néoformés ont été comparées aux prédictions des simulations numériques pour les mêmes concentrations en

lithium et pour une même quantité de verre altéré par kilogramme d'eau. En effet, le rapport eau /roche n'étant pas le même dans les simulations numériques ( $R_{\text{eau/roche}} = 1\text{kg H}_2\text{O}$  pour 10 moles de verre) et dans les expériences en boîte à gants ( $R_{\text{eau/roche}} \approx 1\text{kg H}_2\text{O} / 0,1$  mole de verre), la fraction de verre dissoute dans les expériences correspond à 100 fois la fraction de verre dissoute indiquée par la modélisation. En revanche, pour les capsules ( $R_{\text{eau/roche}} \approx 1\text{kg H}_2\text{O} / 5$  moles de verre), la fraction de verre dissoute est 2 fois celle utilisée dans les simulations.

### 1.1 Pour une $p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$ bar et une $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ bar

Afin de comparer les résultats des expériences et des modélisations faites pour des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  bar, il est nécessaire de déterminer un intervalle d'avancement de réaction dans la simulation numérique qui correspond à la durée des expériences. Cet intervalle est fixé par la concentration en lithium, élément traceur de la dissolution. La comparaison des concentrations en éléments entre les expériences et les modélisations est montrée dans le tableau 52.

Dans les expériences en boîte à gants, la concentration en lithium varie d'environ  $10^{-5}$  mol/l à  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Ces deux concentrations correspondent dans les simulations numériques à une fraction de verre dissoute de l'ordre de  $1,4 \cdot 10^{-5}$  (figure 53). Cela signifie que dans les expériences en boîte à gants, la fraction de verre dissoute équivaut à  $1,4 \cdot 10^{-3}$ .

Les concentrations en lithium, calcium et sulfate présentent des teneurs comparables. La simulation prédit la précipitation de la calcite pour une concentration en calcium en solution de 0,114 mmol/l. Les concentrations en calcium dans les expériences sont légèrement inférieures (0,02 à 0,07 mol/l), ce qui peut expliquer le fait que ce minéral n'a pas été observé dans les expériences.

En ce qui concerne l'aluminium, les concentrations mesurées en fin d'expérience s'approchent de celles données par la simulation. La concentration en silicium dans les simulations est inférieure de deux ordres de grandeur à celle mesurée dans les solutions pour les quinze premiers jours d'expérimentation. Pour des temps longs (30 et 90 jours), les teneurs en silice sont très basses, inférieures à la limite de détection ( $10^{-3}$  mmol/l). Ceci pourrait s'expliquer par un contrôle de la teneur en silice par la précipitation de la montmorillonite comme le montre la simulation, bien que ce minéral n'ait pas été identifié dans les expérimentations en raison de sa très faible quantité.

En revanche, la concentration en sodium prédite par la simulation est supérieure d'un ordre de grandeur à celle mesurée dans la solution expérimentale. En l'absence de précipitation de minéraux incorporant le sodium, deux explications sont proposées : soit une libération du sodium moins rapide vis-à-vis du lithium, soit une incorporation du sodium non prise en compte dans la momorillonite précipitant dans la simulation imposée par la base de données.

Les concentrations en magnésium pour 30 et 90 jours d'expérimentation sont entre 1 et 2 ordres de grandeurs supérieures à celles prédites par la simulation. Cette différence peut s'expliquer par l'incorporation du magnésium dans la Fe-montmorillonite Mg prédite dans la simulation (tableau 53).

Pour les expériences à 30 et 90 jours, la concentration en fer de la solution est supérieure de plus de 15 ordres de grandeur par rapport aux concentrations mesurées expérimentalement. Les modélisations montrent une augmentation de la teneur en fer quand la  $pO_2$  diminue, qui pourrait préfigurer un milieu très réducteur dans la solution et de fait non en équilibre avec l'atmosphère par consommation rapide de l'oxygène. Cette consommation de l'oxygène dissous dans la solution expérimentale peut se produire lorsque l'hématite précipite. En effet, pour une  $pO_2$  de  $10^{-6}$  bar, la concentration de l'oxygène dans la solution expérimentale est de  $10^{-10}$  moles pour 100 g d'eau. Cette quantité d'oxygène peut être consommée par la précipitation de l'hématite observée dans les expériences. Néanmoins, la diffusion de l'oxygène moléculaire dans l'eau est de l'ordre de 1cm/jour, ce qui invalide partiellement l'hypothèse de la consommation de l'oxygène lors de la précipitation de l'hématite.

Le pH dans ces deux types de simulations sont assez voisins (8,5 dans les expériences contre 9,8 dans les simulations).

	Fraction de verre dissoute	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Fe <sub>total</sub>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Li <sup>+</sup>
		en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L
Modélisation	1,38E-05	4,20E-03	1,32E-04	8,90E-18	5,00E-03	6,76E-02	1,70E-01	1,80E-03	2,70E-02
	1,83E-05	4,57E-03	1,37E-04	1,00E-19	4,17E-03	6,60E-02	2,30E-01	2,50E-03	3,80E-02
	Temps								
Expériences Boite à gants	5 jours	< L.D.	4,89E-02	< L.D.	5,07E-03	7,19E-02	1,74E-02	7,29E-03	1,14E-02
	15 jours	< L.D.	3,78E-02	< L.D.	2,17E-03	1,97E-02	2,09E-02	5,21E-03	1,66E-02
	30 jours	1,76E-04	< L.D.	9,70E-03	1,42E-01	2,46E-02	< L.D.	9,38E-03	3,80E-02
	90 jours	3,50E-04	< L.D.	1,66E-02	1,99E-01	4,02E-02	8,64E-03	1,25E-02	5,66E-02

**Tableau 52 : Comparaison des concentrations obtenues pour les expériences avec celles prédites par la simulation pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar. Limite de détection (L.D.) : Si = 10<sup>-3</sup> mmol/l ; Al = 4.10<sup>-5</sup> mmol/l ; Fe = 5.10<sup>-4</sup> mmol/l.**

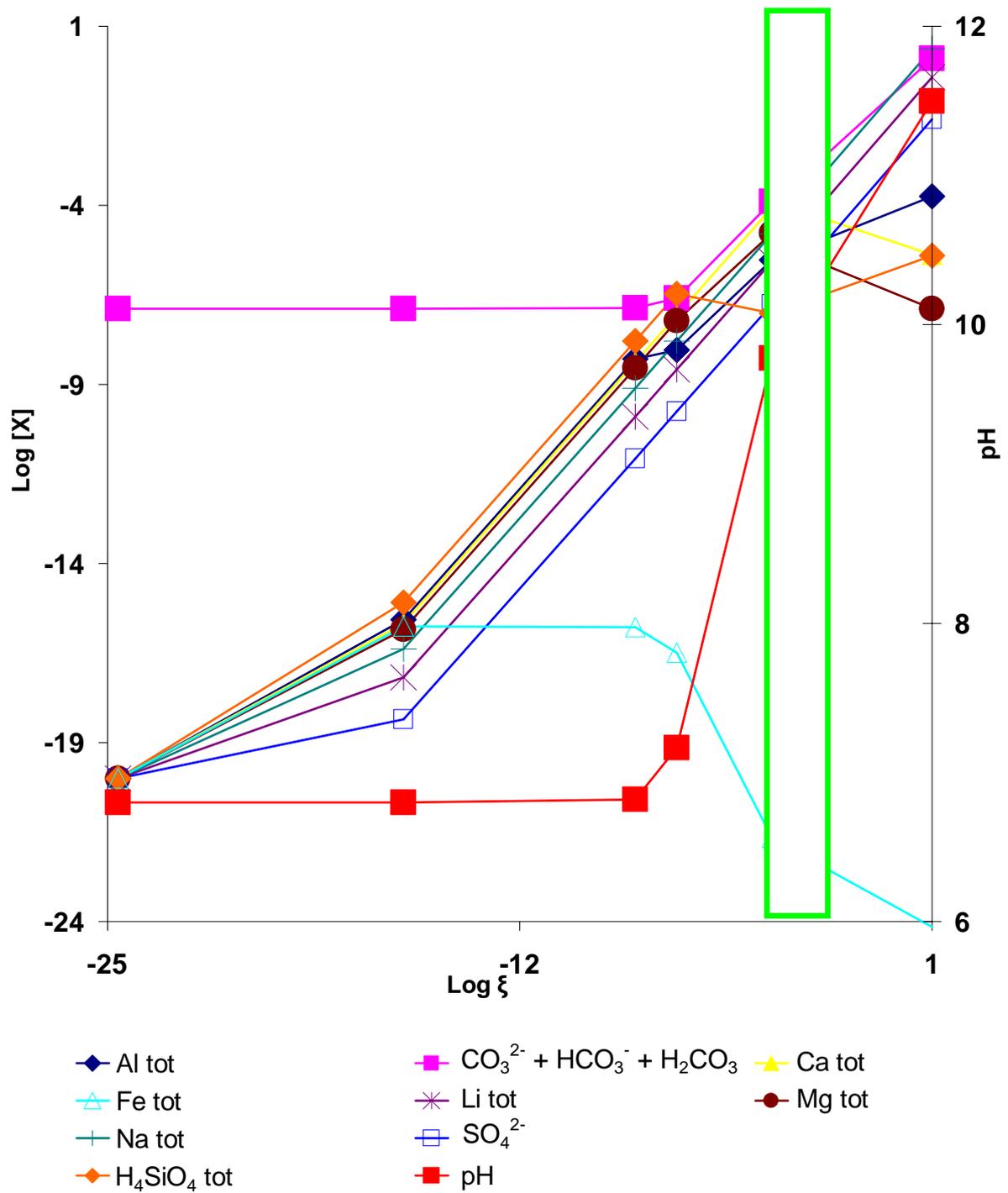


Figure 53 : Evolution des concentrations de la solution pour les simulations à  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$  bar et  $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$  bar. Le cadre vert représente la gamme d'avancement de réaction correspondant à la durée des expériences basée sur la concentration en lithium.

Minéraux observés dans les expériences en boîte à gants	Minéraux prédits dans les simulations	Quantité de minéraux prédite (mol)
Hématite	Hématite	1,2E-05
	Pyrite*	2,00E-07
	Boehmite	3,00E-05
	Dolomite	2,00E-05
	Fe-Mont-Mg	1,34E-04
	Calcite	0

**Tableau 53 : Comparaison des phases secondaires attendues et observées pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar. La calcite commence à précipiter. \* La pyrite n'est prédite que pour les simulations où le soufre n'est pas oxydé en sulfates.**

### 1.2 Pour une $p_{CO_2} = 10^{-3}$ bar et une $p_{O_2} = 10^{-6}$ bar

Du point de vue expérimental, une différence de concentration en éléments a été observée entre les expériences en boîte à gants et celles réalisées en capsules. Cette différence, rappelée dans le tableau 54, montre un écart de concentration de 1 à 2 ordres de grandeur au maximum pour tous les éléments dosés. Etant donné que la concentration en lithium est en dessous de la valeur limite de détection pour les expériences en capsules, seule la valeur de concentration du lithium dans les expériences en boîte à gants est prise comme référence. La comparaison de ces concentrations avec celles de la simulation numérique intervient lorsque la fraction de verre dissoute est comprise entre  $5,17 \cdot 10^{-5}$  et  $7,80 \cdot 10^{-5}$  dans les simulations (figure 54), donc des valeurs de  $5,17 \cdot 10^{-3}$  et de  $7,80 \cdot 10^{-3}$  pour les expériences en boîte à gants.

Le lithium et le sodium ne sont observés dans aucune phase minérale. Leurs concentrations respectives sont en bon accord avec celles calculées. Seule la concentration en sodium pour les expériences en capsules est légèrement inférieure. Les concentrations pour les deux types d'approches sont comparables pour le calcium, le magnésium et le sulfate en solution.

La calcite est observée dans les expériences et est prédite dans les simulations numériques (tableau 55).

	Fraction de verre dissoute	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Fe <sub>total</sub>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Li <sup>+</sup>
		en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L
Modélisation	5,17E-05	4,25E-05	9,09E-05	1,32E-15	9,85E-02	4,99E-01	9,57E-02	1,00E-03	1,55E-02
	7,80E-05	4,96E-05	9,79E-05	9,77E-16	4,19E-02	6,47E-01	1,44E-01	1,60E-03	2,34E-02
	Temps								
Expériences Boite à gants	5 jours	1,94E-02	2,21E-01	1,13E-03	3,68E-02	4,37E-02	1,20E-01	7,29E-03	7,86E-03
	15 jours	2,13E-02	1,61E-01	2,37E-03	6,67E-02	9,03E-02	1,13E-01	7,29E-03	1,29E-02
	30 jours	1,57E-02	2,60E-01	2,35E-03	8,35E-02	6,87E-02	1,56E-01	6,25E-03	1,79E-02
	90 jours	1,05E-02	2,04E-01	1,58E-03	1,08E-01	2,32E-01	1,25E-01	1,25E-02	2,00E-02
Expériences Capsules	90 jours	<L.D.	<L.D.	2,30E-02	1,20E-02	1,00E-03	4,00E-02	<L.D.	<L.D.

**Tableau 54 : Comparaison des concentrations obtenues pour les expériences avec celles prédites par la simulation pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar, basée sur la concentration en lithium. Limite de détection (L.D.) : Si = 10<sup>-3</sup> mmol/l ; Al = 4.10<sup>-5</sup> mmol/l .**

La concentration en silicium dans les simulations est inférieure de 4 ordres de grandeur comparée à celle des expériences. La précipitation de 0.7 mmol de montmorillonite dans le modèle numérique expliquerait les faibles concentrations en silicium et en aluminium imposée par l'équilibre entre la solution et la montmorillonite. Néanmoins, aucune phase argileuse n'a été observée dans les échantillons. La prédiction de cette phase dans la simulation peut être due à une vitesse de libération de l'aluminium et du silicium sur-évaluée par rapport à celle des expériences.

Les concentrations en fer sont également très différentes entre les deux types d'approches. Ceci peut trouver les mêmes explications que dans les expériences à des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar.

Minéraux observés dans les expériences en boîte à gants et en capsules	Minéraux prédits dans les simulations	Quantité de minéraux prédite (mol)
Hématite	Hématite	7,56E-05
	Pyrite*	7,80E-07
	Boehmite	1,95E-04
	Fe-Mont-Mg	7,45E-04
	Dolomite	1,07E-04
Calcite	Calcite	0

**Tableau 55 : Comparaison des phases secondaires attendues et observées pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar. La dolomite et la calcite précipitent dans la gamme de comparaison avec les expériences. \* La pyrite n'est prédite que pour les simulations où le soufre n'est pas oxydé en sulfates.**

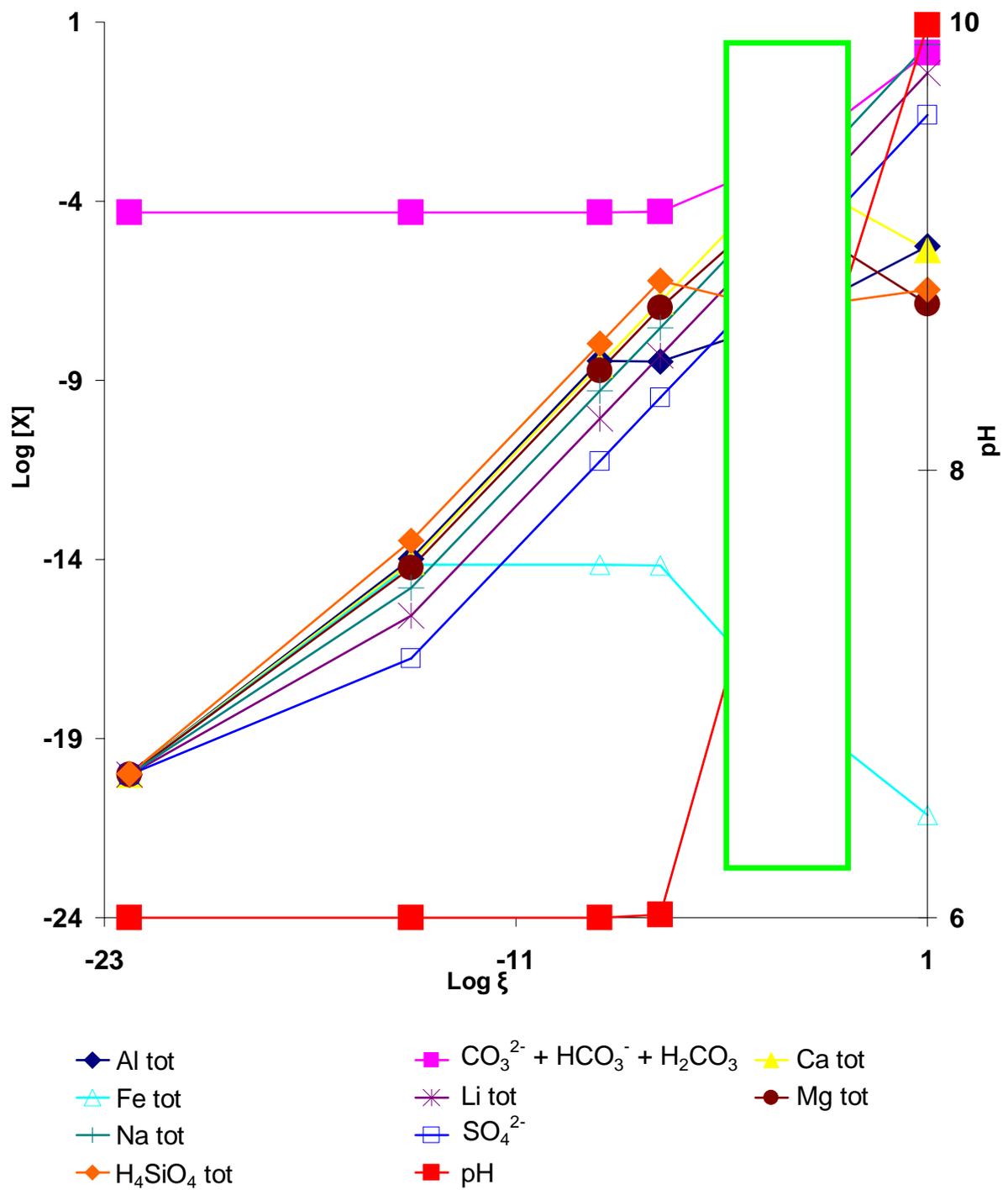


Figure 54 : Evolution des concentrations de la solution pour les simulations à  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  bar et  $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$  bar. Le cadre vert représente la gamme d'avancement de réaction correspondant à la durée des expériences basée sur la concentration en lithium.

### 1.3 Pour une $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ bar et une $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ bar

Les différences de concentrations entre les expériences en boîte à gants et celles réalisées en capsules sont aussi marquées que précédemment avec un écart de 1 à 2 ordres de grandeur pour tous les éléments dosés (tableau 56).

La concentration du lithium des expériences en capsules correspond à un taux de dissolution du verre légèrement inférieur à  $9,5 \cdot 10^{-5}$  : il est inférieur d'un ordre de grandeur à celui obtenu dans les expériences en boîte à gants (figure 55).

La concentration en sodium dans les expériences en boîte à gants et dans les simulations numériques est en bon accord dû au fait qu'aucun minéral sodique n'est ni prédit ni observé. La concentration en calcium est légèrement inférieure dans les expériences car de la calcite et de l'aragonite sont observées dans celles-ci alors que la calcite commence seulement à précipiter dans les simulations. La concentration en magnésium dans la solution expérimentale est inférieure d'environ 1 ordre de grandeur à celle prédite par les simulations. En considérant les quantités prédites par la simulation numérique de minéraux magnésiens prédits (montmorillonites et dolomite), la quantité de magnésium libérée par le verre est plus abondante dans les simulations que dans les expériences. Ceci s'explique par une vitesse de libération du magnésium dans les expériences, inférieure à la vitesse de libération du lithium (Oelkers, 2001).

L'écart de la concentration en fer entre les expériences et les simulations numériques a la même origine que celle évoquée pour des  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-6}$  bar. Les concentrations en aluminium et en silicium dans les solutions expérimentales sont supérieures à celles obtenues dans les simulations numériques, qui prédisent un équilibre entre la Fe-Montmorillonite-Mg et la solution. Néanmoins, la quantité totale de silicium et d'aluminium libérés (Montmorillonite et solution) dans les simulations est supérieure à la quantité présente dans la solution expérimentale. Ce désaccord peut s'expliquer par la combinaison de deux processus. La libération de silicium et d'aluminium dans les expériences est inférieure à la libération de ces éléments dans le modèle numérique, et des particules de montmorillonites (environ 10 %) ont pu être présentes et analysées avec la solution.

La concentration en sulfates prédite dans la simulation est inférieure d'un ordre de grandeur comparée à celle des expériences.

	Fraction de verre dissoute	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Fe <sub>total</sub>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Li <sup>+</sup>
	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L
Modélisation	9,50E-05	5,50E-06	1,70E-04	1,82E-13	8,32E-02	4,17E-01	8,13E-02	8,70E-04	1,32E-02
	1,17E-04	1,11E-05	1,19E-04	2,98E-14	2,22E-01	1,13E+00	2,16E-01	2,30E-03	3,50E-02
	1,76E-04	1,27E-05	1,28E-04	2,20E-14	9,43E-02	1,46E+00	3,26E-01	3,55E-03	5,29E-02
	Temps								
Expériences Boîte à gants	5 jours	1,85E-04	1,40E-01	< L.D.	3,00E-02	6,20E-02	1,04E-01	1,25E-02	6,00E-03
	15 jours	5,56E-04	1,04E-01	4,00E-03	7,00E-02	9,80E-02	8,00E-02	1,35E-02	1,20E-02
	30 jours	1,56E-03	1,58E-01	7,00E-03	4,00E-02	1,05E-01	1,01E-01	1,67E-02	7,00E-03
	90 jours	< L.D.	1,53E-01	7,00E-03	7,10E-02	1,21E-01	9,80E-02	2,92E-02	1,10E-02
Expériences Capsules	30 jours	< L.D.	< L.D.	3,90E-02	2,10E-02	5,00E-03	6,50E-02	< L.D.	5,00E-03
	90 jours	< L.D.	< L.D.	4,30E-02	2,20E-02	5,00E-03	1,10E-01	< L.D.	3,00E-03

**Tableau 56 : Comparaison des concentrations obtenues pour les expériences avec celles prédites par la simulation pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar, basée sur la concentration en lithium. Limite de détection (L.D.) : Si = 10<sup>-3</sup> mmol/l ; Al = 4.10<sup>-5</sup> mmol/l ; Fe = 5.10<sup>-4</sup> mmol/l.**

Le tableau 57 présente une comparaison des minéraux néoformés prédits par la simulation et des minéraux observés dans les expériences. L'hématite est présente dans les deux types de simulation. La calcite (et l'aragonite) a été observée dans les expériences, alors qu'elle n'a pas encore précipité dans la simulation. En revanche, de la dolomite est prédite par le calcul. La faible quantité de dolomite prédite par le modèle (0,24 mmol) peut expliquer le fait qu'elle ait pu échapper à l'observation. La pyrite, la montmorillonite, et la boehmite n'ont pas été observées dans les expériences.

Minéraux observés dans les expériences en boîte à gants et en capsules	Minéraux prédits dans les simulations	Quantité de minéraux prédite (mol)
Hématite	Hématite	1,5E-04
	Pyrite*	4,00E-07
	Boehmite	4,40E-04
	Fe-Mont-Mg	1,68E-03
Aragonite	Dolomite	2,42E-04
Calcite	Calcite	0

**Tableau 57 : Comparaison des phases secondaires attendues et observées pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar. La dolomite et la calcite précipitent dans la gamme de comparaison des deux types de simulation. \* La pyrite n'est pas prédite pour les simulations où le soufre est oxydé en sulfates.**

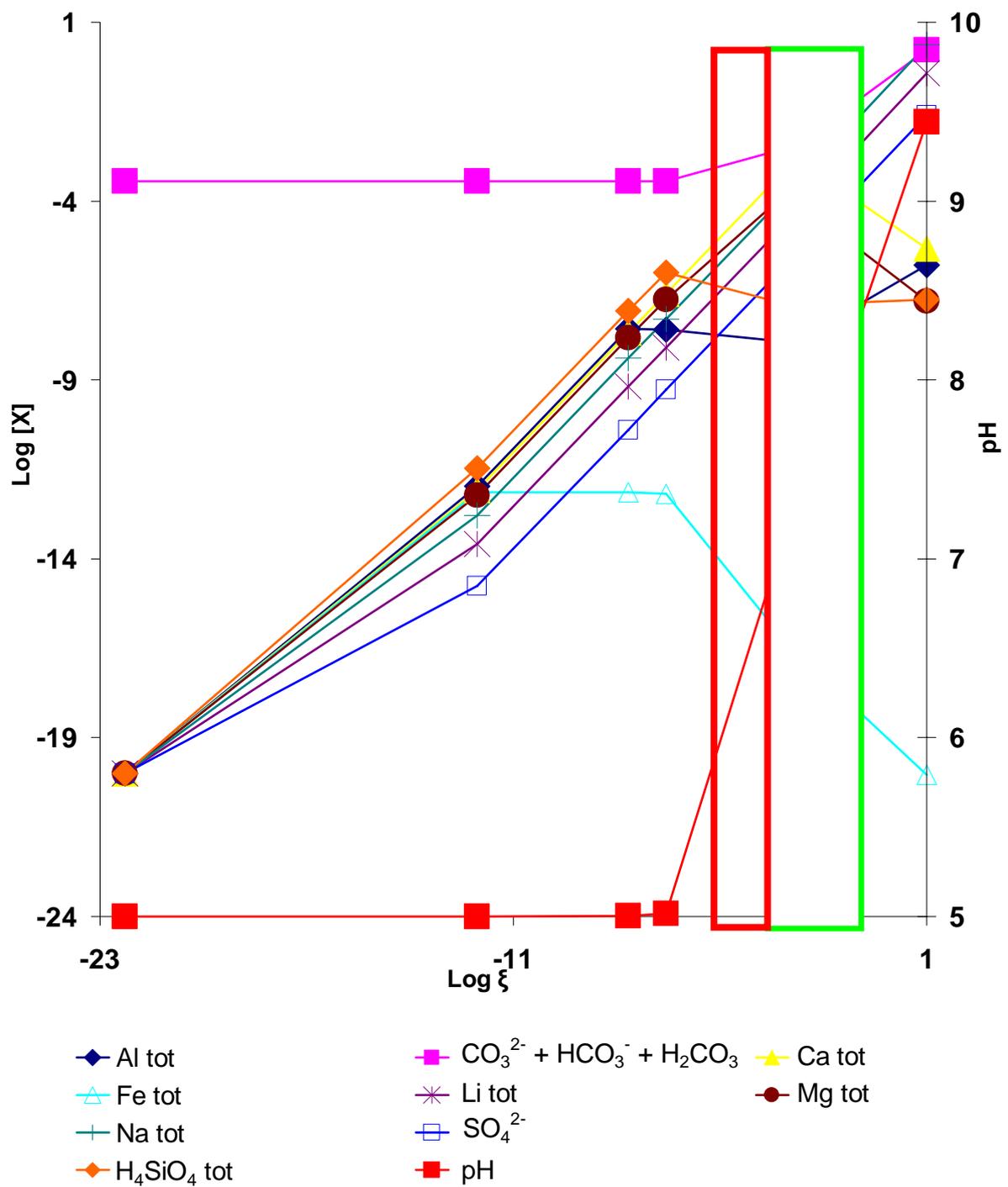


Figure 55 : Evolution des concentrations de la solution pour les simulations à  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$  bar et  $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$  bar. Le cadre vert représente la gamme d'avancement de réaction correspondant à la durée des expériences en boîte à gants basée sur la concentration en lithium. Le cadre rouge représente la gamme d'avancement de réaction correspondant à la durée des expériences en capsules.

#### 1.4 Comparaison entre les expériences réalisées en présence de rayonnement UVC et les simulations numériques

Bien que la simulation numérique ne prenne pas en compte l'effet des radiations UVC, la comparaison a été cependant envisagée (tableau 58). La comparaison des concentrations en éléments montre que les résultats sont similaires aux résultats observés lorsque les UVC n'ont pas été pris en compte. Dans le cas où les UVC sont pris en considération, les résultats des deux types de modélisation montrent un meilleur accord vis-à-vis des minéraux néoformés. Les phases secondaires observées sont similaires à celles des simulations (tableau 59).

	Fraction de verre dissoute	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Fe <sub>total</sub>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Li <sup>+</sup>
	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L	en mmol/L
Modélisation	5,17E-05	4,25E-05	9,09E-05	1,32E-15	9,85E-02	4,99E-01	9,57E-02	1,00E-03	1,55E-02
	7,80E-05	4,96E-05	9,79E-05	9,77E-16	4,19E-02	6,47E-01	1,44E-01	1,60E-03	2,34E-02
	Temps								
Expériences Boite à gants	5 jours	2,10E-02	2,47E-01	< L.D.	1,51E-01	6,96E-02	1,27E-01	7,29E-03	3,14E-02
	15 jours	5,67E-03	3,40E-01	7,56E-03	2,95E-01	1,39E-01	1,72E-01	1,04E-02	5,86E-02
	30 jours	1,66E-02	3,31E-01	< L.D.	3,64E-01	1,91E-01	1,93E-01	1,77E-02	1,17E-01
	90 jours	8,67E-03	2,40E-01	< L.D.	3,20E-01	3,22E-01	1,48E-01	3,65E-02	1,14E-01

**Tableau 58 : Comparaison des concentrations obtenues pour les expériences en boîte à gants réalisées en présence de rayonnement UVC, avec celles prédites par la simulation pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar, basée sur la concentration en lithium. Limite de détection (L.D.) : Fe = 5.10<sup>-4</sup> mmol/l.**

Le meilleur accord pourrait traduire une dissolution du verre plus rapide en raison des radicaux produits par les radiations UVC. D'autre part, ces radiations favorisent l'oxydation du soufre, en sulfate, comme le montre les concentrations plus élevées, et en soufre de valence -I, en accord avec l'observation de pyrite. On remarque la présence de huntite dans les expériences, non prédite dans les simulations mais observée sur Mars (Palomba et al., 2009). La présence de ce minéral à la place de la dolomite serait-elle due à un retard de précipitation et de croissance ?

Minéraux observés dans les expériences avec UVC	Minéraux prédits dans les simulations	Quantité de minéraux prédite (mol)
Hématite	Hématite	6,83E-05
Pyrite	Pyrite	7,8E-07
	Boehmite	1,95E-04
« Mg-flower »	Fe-Mont-Mg	7,45E-04
Huntite	Dolomite	1,07E-04
Calcite	Calcite	0

**Tableau 59 : Comparaison des phases secondaires attendues dans les simulations avec celles observées dans les expériences en boîte à gants en présence de rayonnement UVC pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> bar et d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-6</sup> bar.**

Un récapitulatif des comparaisons entre les modélisations et les expériences est présenté dans les tableaux 60, 61 et 62 en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub>.



Fraction de verre dissoute	Minéraux observés dans les expériences				Minéraux observés dans les simulations numériques		
	Expériences en capsules		Expériences en boîte à gants		Avec le soufre libéré sous forme de sulfures	Avec le soufre libéré considéré comme totalement oxydé sous forme de sulfates	Avec une atmosphère réductrice
	à 20°C	à 50°C	sans UVC	avec UVC			
1,0E-16							
5,0E-16					Hématite	Hématite	
1,0E-15					Hématite	Hématite	
5,0E-15					Hématite, Pyrite	Hématite	
1,0E-13					Hématite, Pyrite	Hématite	
5,0E-12					Hématite, Pyrite	Hématite	
1,0E-10					Hématite, Pyrite	Hématite	
5,0E-10					Hématite, Pyrite	Hématite	
1,0E-09					Hématite, Pyrite	Hématite	
5,0E-09					Hématite, Pyrite, Boehmite	Hématite, Boehmite	Boehmite
1,0E-07					Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Boehmite
5,0E-06					Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Beidellite-Na
1,0E-05					Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Beidellite-Na
5,0E-05					Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Talc, Sidérite

1,0E-04			Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Talc, Sidérite
5,0E-04			Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Talc, Sidérite, Calcite
1,0E-03			Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Talc, Sidérite, Calcite
5,0E-03		Hématite	Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Talc, Sidérite, Calcite, Silice Am., Mg- Mont-Na
1,0E-02		Hématite	Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Talc, Sidérite, Calcite, Silice Am., Mg- Mont-Na
1,0E-01			Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Talc, Sidérite, Calcite, Silice Am., Mg- Mont-Na

**Tableau 60 : Récapitulatif des paragenèses minérales observées et prédites en fonction de la fraction de verre dissoute en solution pour une pression partielle de  $\text{CO}_2 = 10^{-6}$  bar.**

Fraction de verre dissoute	Minéraux observés dans les expériences				Minéraux observés dans les simulations numériques				
	Expériences en capsules		Expériences en boîte à gants		Avec le soufre libéré sous forme de sulfures	Avec le soufre libéré considéré comme totalement oxydé sous forme de sulfates	Avec une atmosphère réductrice		
	à 20°C	à 50°C	sans UVC	avec UVC					
1,0E-16									
5,0E-16									
1,0E-15							Hématite		
5,0E-15							Pyrite	Hématite	
1,0E-14							Pyrite, Hématite	Hématite	
5,0E-12							Pyrite, Hématite	Hématite	
1,0E-10							Pyrite, Hématite	Hématite	
5,0E-10							Pyrite, Hématite	Hématite	
1,0E-09							Pyrite, Hématite	Hématite	
5,0E-09							Hématite, Pyrite, Boehmite	Hématite, Boehmite	Boehmite
5,0E-07							Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Boehmite
5,0E-06							Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Kaolinite
1,0E-05							Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Beidellite-Na, Kaolinite
5,0E-05					Hématite	Hématite		Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg
1,0E-04				Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Sidérite			
5,0E-04				Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Sidérite, Talc			

1,0E-03				Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Sidérite, Talc, Calcite
5,0E-03				Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Sidérite, Talc, Calcite, Silice Am.
1,0E-02		Hématite, Aragonite	Hématite, Calcite, Pyrite, Aragonite, Huntite, "Mg- Flower"	Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Sidérite, Talc, Calcite, Silice Am.
1,0E-01				Hématite, Pyrite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Sidérite, Talc, Calcite, Silice Am., Mg-Mont-Na

**Tableau 61 : Récapitulatif des paragenèses minérales observées et prédites en fonction de la fraction de verre dissoute en solution pour une pression partielle de CO<sub>2</sub> = 10<sup>-3</sup> bar.**

Fraction de verre dissoute	Minéraux observés dans les expériences				Minéraux observés dans les simulations numériques		
	Expériences en capsules		Expériences en boîte à gants		Avec le soufre libéré sous forme de sulfures	Avec le soufre libéré considéré comme totalement oxydé sous forme de sulfates	Avec une atmosphère réductrice
	à 20°C	à 50°C	sans UVC	avec UVC			
1,0E-16							
5,0E-16							
1,0E-15							
5,0E-14							
5,0E-13					Pyrite		
1,0E-12					Pyrite, Hématite	Hématite	
1,0E-10					Pyrite, Hématite	Hématite	
5,0E-10					Pyrite, Hématite	Hématite	
1,0E-09					Pyrite, Hématite	Hématite	
5,0E-08					Pyrite, Hématite, Boehmite	Hématite	Boehmite
5,0E-07					Pyrite, Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite	Boehmite
5,0E-06					Pyrite, Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Kaolinite
1,0E-05					Pyrite, Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Beidellite-Na, Kaolinite
5,0E-05	Calcite, Hématite	Calcite, Hématite			Pyrite, Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Beidellite-Na
1,0E-04					Pyrite, Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Beidellite-Na
5,0E-04					Pyrite, Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Beidellite-Na, Sidérite, Pyrrhotite
1,0E-03			Hématite, Calcite	Huntite, Calcite	Pyrite, Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg	Beidellite-Na, Sidérite, Pyrrhotite, Talc

5,0E-03		Hématite, Aragonite	Aragonite, Calcite, Pyrite, "Mg- Flower"	Pyrite, Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Sidérite, Dolomite, Silice Am., Calcite
1,0E-02				Pyrite, Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Sidérite, Dolomite, Silice Am., Calcite
1,0E-01				Pyrite, Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Sidérite, Dolomite, Silice Am., Calcite
5,0E-01				Pyrite, Hématite, Boehmite, Fe-Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Hématite, Boehmite, Fe- Mont-Mg, Dolomite, Calcite	Beidellite-Na, Pyrrhotite, Sidérite, Dolomite, Silice Am., Calcite, Mg-Mont-Na

**Tableau 62 : Récapitulatif des paragenèses minérales observées et prédites en fonction de la fraction de verre dissoute en solution pour une pression partielle de  $\text{CO}_2 = 10^{-2}$  bar.**

## 2. Influence des différents paramètres et apports au contexte martien

Les résultats expérimentaux et numériques ont mis en évidence le rôle majeur de certains paramètres sur l'avancement des réactions de dissolution et sur le type de minéraux secondaires observés.

### 2.1 La pression partielle de CO<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub>

Les simulations expérimentales montrent que la pression partielle de CO<sub>2</sub> augmente la fraction de verre dissoute et la quantité de carbonates précipités pour un temps donné. Cette influence sur la dissolution du verre est plus marquée dans les premiers temps de réaction. Ceci s'explique par le contrôle du pH de la solution par la p<sub>CO<sub>2</sub></sub>. En effet, au début de la réaction, l'équilibre entre ce gaz et la solution fait que celle-ci est plus acide si la pression partielle de CO<sub>2</sub> augmente. Or comme la dissolution d'un verre basaltique s'effectue par échange entre les protons de la solution et les cations du verre, plus de protons en solution implique plus de cations libérés. Néanmoins, l'effet se stabilise dès que le pH de la solution atteint un palier de 8 à 8,5, ce qui a lieu quelques jours seulement après le début de la réaction. Les résultats issus des expériences en boîtes à gants ont montré la précipitation de carbonates avec une pression partielle de CO<sub>2</sub> de l'ordre de celle qui existe actuellement à la surface de Mars (entre 10<sup>-3</sup> bar et 10<sup>-2</sup> bar).

La modélisation numérique montre que, quelle que soit la pression partielle de CO<sub>2</sub> et l'état redox du système, l'altération du verre de référence utilisé dans ce travail conduit à un assemblage minéralogique final constitué de calcite à hauteur de 40% à 55% molaire et à une solution aqueuse carbonatée sodique. La quantité de carbonates produite en fin de dissolution du verre, est contrôlée essentiellement par sa teneur en calcium. Des essais de simulations avec un rapport de concentration Ca/Mg de 0,25 dans le verre, montrent la précipitation de magnésite et de dolomite. Cette minéralogie s'approche de celle observée à Nili Fossae (Palomba et al., 2009). La quantité de carbonates formés est très différente de celle observée sur Mars. En revanche, la minéralogie des carbonates pour des pressions partielles d'oxygène très faibles (10<sup>-67</sup> bar), montre l'apparition de sidérite qui consomme le fer à la place de l'hématite pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> de l'ordre de 1 bar.

Les simulations réalisées avec des pressions partielles d'oxygène suffisamment faible permettant la stabilité des sulfures en solution et le fer sous forme de Fe<sup>II</sup> dans les minéraux, ont

montré un assemblage minéralogique différent par rapport aux simulations réalisées avec des pressions partielles d'oxygène supérieures. La Mg-montmorillonite-Na, beidellite-Na, pyrrhotite, calcite, sidérite et silice amorphe sont observées quelle que soit la pression partielle de CO<sub>2</sub>. En revanche, la dolomite remplace le talc pour des pressions partielles de CO<sub>2</sub> supérieures à 10<sup>-2</sup> bar.

Enfin, les simulations numériques réalisées avec le verre de référence utilisé dans ce travail, ne permettent la formation d'aucun sulfate. L'augmentation d'un facteur 100 de la concentration en soufre du verre permet la précipitation du gypse à la place de la calcite.

On notera que dans les expériences, l'évaporation de films de solution a conduit à la précipitation d'aragonite et de huntite. Il est donc possible que certains carbonates observés à la surface de la planète, se soient formés par évaporation, en considérant la présence d'une solution aqueuse d'altération.

## 2.2 La pression partielle de SO<sub>2</sub>

Tout comme le CO<sub>2</sub>, la pression partielle de SO<sub>2</sub> joue un rôle sur la dissolution du verre par l'intermédiaire du pH. La formation d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, résultant de l'oxydation de SO<sub>2</sub>, par réaction avec l'eau et un agent oxydant comme l'oxygène ou le fer, abaisse le pH à des valeurs encore plus faibles que l'acide carbonique (pH = 1 au lieu de 4). Les expériences réalisées avec une atmosphère exclusivement composée de SO<sub>2</sub> ont montré une minéralogie totalement différente de celle observée pour les expériences à atmosphères de CO<sub>2</sub>. On observe la précipitation de gypse, d'anhydrite et de sulfates de fer et d'aluminium (série alunite-jarosite). La grande quantité de minéraux précipités témoigne d'un taux de dissolution du verre plus important que celui des expériences sous atmosphère de CO<sub>2</sub>.

Les expériences de Chevrier et al. (2006), qui utilisent la pyrrhotite comme produit de départ, montrent aussi la précipitation des sulfates de fer. Par conséquent, la présence de minéraux sulfatés à la surface de Mars peut donc s'expliquer par un système roche-atmosphère-solution plus riche en soufre qui peut résulter soit d'une atmosphère riche en SO<sub>2</sub> et/ou d'une roche riche en sulfure, altérée en conditions oxydantes. Sachant que la teneur en FeS dans les verres basaltiques est limitée par la solubilité du sulfure de fer (Gaillard et Scaillet, 2009), on ne peut exclure la présence de cristaux de pyrrhotite dans des basaltes qui proviendraient de la cristallisation d'un liquide sulfurée à l'équilibre avec un liquide silicatée basaltique.

### 2.3 Le rayonnement UV

Le rayonnement UV de fortes énergies (180 – 400 nm) a un rôle notable sur l'oxydoréduction des éléments tels que le fer et le soufre en solution, et permet ainsi la précipitation d'une paragenèse minérale différente de celle observée dans les expériences réalisées sans irradiation. La formation de pyrite et l'absence d'hématite dans les expériences soumises aux irradiations montre que les processus naturels d'oxydoréduction sont cinétiquement favorisés par ce rayonnement. D'autre part, l'action des rayonnements UV-C ne se limite pas à la seule formation de radicaux oxydants dans les solutions aqueuses. De l' $H_2$  et de l' $O_2$  peuvent se former par photolyse de la vapeur d'eau de l'atmosphère. Puis, la perte de  $H_2$  dans l'espace, peut conduire à une atmosphère oxydante avec des pressions partielles de  $O_2$  de l'ordre de  $10^{-5}$  bar. Ainsi, le rayonnement UV-C pourrait expliquer le caractère oxydant de l'atmosphère alors que celle-ci pouvait initialement avoir un caractère fortement réducteur (stabilité de sulfures en solutions aqueuse). Les rayonnements UV-C ont donc probablement joué un rôle important d'une part en augmentant la vitesse des réactions de dissolution des roches et en permettant, d'autre part, l'oxydation du soufre et du fer.

### 2.4 Formation du gel protecteur sur le verre

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la dissolution du verre s'effectue par échange entre les protons de la solution et les cations du verre basaltique. L'altération du verre ne se fait donc pas à la même vitesse pour tous les éléments : les alcalins sont libérés plus rapidement que les ions formateurs de réseau comme le silicium ou l'aluminium (Touray, 1980 ; Crovisier et al., 1987 ; Guy, 1989 ; Lasaga, 1995). Cette distinction entraîne la formation d'une couche altérée pauvre en éléments mobiles. Bien que les profils de concentrations des éléments en solution correspondent à des courbes typiques de la dissolution d'un verre, les observations au MEB n'ont pas pu mettre en évidence l'existence de cette couche protectrice pour les expériences avec une atmosphère à  $CO_2$ . Néanmoins, cette couche de gel a été observée pour les expériences en capsules avec une atmosphère à  $SO_2$  pur.

Dans les simulations numériques, la formation de cette couche et sa disparition au cours du temps n'a pas été prise en compte. Le verre est considéré comme se dissolvant de manière congruente. Cependant, l'accord est en général correct entre les concentrations des éléments en solution mesurées et calculées, excepté pour celles de l'aluminium et du silicium qui sont

contrôlées, dans la simulation numérique, par la précipitation de montmorillonite. Ceci suggère que l'on peut s'affranchir de l'effet de cette couche de gel au moins pour les altérations en présence d'une atmosphère à CO<sub>2</sub>. Sur Mars, compte tenu du temps de réaction beaucoup plus long et des taux de dissolution du verre importants, comme en témoignent les accumulations d'argiles (Poulet et al., 2005 ; McKeown et al., 2009), l'influence de la couche de gel est probablement négligeable sur la minéralogie finale d'altération. Néanmoins, des expériences, dédiées à l'influence de la couche de gel, devraient être réalisées en considérant l'influence de la chimie du verre et la minéralogie de la roche. En effet, les propriétés de la couche de gel peuvent varier d'un minéral à un autre (Daval, 2009).

## 2.5 La température

La température est un des facteurs importants concernant l'altération des roches, verres ou minéraux. De nombreux travaux ont étudié le phénomène d'altération à des températures diverses, allant de zéro jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius (Berger et al., 1988 ; Daux et al., 1997 ; Oelkers, 2001 ; Oelkers et Gislason, 2001 ; Gislason et Oelkers, 2003). Ce paramètre joue un rôle majeur dans le transport des éléments en solution. La température accroît la vitesse de dissolution du verre, et favorise donc la libération des éléments dans un temps donné. Ceci permet donc à la solution d'atteindre rapidement la saturation vis-à-vis de phases secondaires. Les expériences en capsules à 50°C ont montré une quantité de minéraux néoformés plus importante. Les paragenèses minérales sont identiques mais certains minéraux (gypse ou sulfates de fer et d'aluminium) précipitent dans des habitus différents selon la température à laquelle ils se sont formés (20 ou 50°C).

Sur Mars, durant le premier milliard d'années, la température est un paramètre inconnu. Le seul indice permettant de contraindre ce paramètre est la présence d'eau liquide en surface de la planète au moins temporairement. Les données de la littérature indiquent que l'eau qui a coulé à la surface de Mars, pouvait aussi bien être froide et salée (Zorzano et al., 2009) que chaude avec de l'hydrothermalisme (Greenwood et al., 2000 ; Bridges et al., 2001).

### 3 Implications pour la minéralogie de Mars

Le chapitre 1 a souligné une série d'informations et d'interrogations concernant la minéralogie de Mars. Cette étude a été réalisée dans le but de préciser les paramètres conduisant, par altération météorique d'une roche mafique de composition de norite, à la néoformation de minéraux ou au contraire à leur absence.

#### 3.1 Faible abondance des carbonates à la surface de Mars

D'après les observations satellitaires et in-situ de la surface de Mars, les carbonates sont peu abondants au regard des argiles. La faible abondance de ce type de minéral, malgré la présence d'eau liquide en surface de Mars au Phyllosien, peut témoigner d'une faible pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère durant cette période. D'après les expériences menées en boîte à gants et les simulations numériques, cela signifierait que la pression partielle de CO<sub>2</sub> devait être inférieure à 10<sup>-6</sup> bar. Une simulation numérique d'altération du verre de référence utilisé dans ce travail en conditions oxydantes (sulfates stables) a montré que la calcite exige une pression partielle de CO<sub>2</sub> supérieure à environ 10<sup>-20</sup> bar pour être synthétisée. Toutefois, l'observation d'une pression partielle de CO<sub>2</sub> d'environ 10<sup>-3</sup> bar dans l'atmosphère actuelle martienne, et la présence de ce gaz en forte concentration dans les atmosphères primitives de Vénus et de la Terre, font que cette hypothèse est peu plausible.

Si l'atmosphère est en majorité composée de CO<sub>2</sub> au Phyllosien, la faible quantité de carbonates observés ne peut s'expliquer que de trois manières : i) des carbonates se sont effectivement formés, mais sont enfouis et échappent donc à l'observation satellitaire. Bullock et al. (2004) ayant montré que l'altération des basaltes sur Mars s'est effectuée en surface, seule la possibilité d'un enfouissement postérieur à la formation des carbonates est envisagée. Cette hypothèse concorde avec les carbonates observés à Nili Fossae montrant une couverture de roches mafiques (Ehlmann et al., 2008). ii) les carbonates ne sont pas formés. Or la composition chimique des roches mafiques conduit toujours à la formation de carbonates en présence d'une atmosphère riche en CO<sub>2</sub>, même si leur minéralogie diffère selon la teneur en Ca et Mg du verre basaltique. En effet, la consommation des ions H<sup>+</sup> lors de la dissolution du verre, conduit à l'augmentation du pH de la solution et donc à l'augmentation de l'activité des ions carbonate, permettant la précipitation des minéraux carbonatés. L'effet « acidificateur » du CO<sub>2</sub> atmosphérique ne permet pas de s'opposer à

l'augmentation du pH, dont le moteur est la dissolution du verre basaltique. C'est pourquoi, il est nécessaire de proposer une source supplémentaire de protons dans la solution aqueuse pour inhiber la précipitation des carbonates. Elle est à rechercher dans des gaz dont la dissociation dans l'eau est totale et qui sont des acides forts, ce qui permet raisonnablement d'exclure H<sub>2</sub>S. La présence de HCl, voir éventuellement de HF est donc à considérer, ce qui n'est pas en désaccord avec les connaissances actuelles sur la chimie de l'atmosphère primitive de la Terre. Ces hypothèses méritent d'être testées à la fois par expérimentation et modélisation numérique afin de déterminer la pression partielle de HCl nécessaire pour empêcher la précipitation des carbonates. D'autre part, la recherche de minéraux porteur de chlorure devrait être particulièrement étudiée, bien que les chlorures soient des minéraux solubles ayant pu être dissous et redéposés ultérieurement. iii) il est possible que les carbonates néoformés aient été dissous après leur formation. Dans ce cas, les conditions atmosphériques ont dû devenir très acides. L'acidité des eaux martiennes ayant dissous ou inhibé la formation des carbonates ne peut être due à la seule présence de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Si les gaz HCl et HF peuvent être évoqués, rappelons que SO<sub>2</sub> a été proposé en relation avec la précipitation des sulfates au Théiikien (Bibring et al., 2006 ; Halevy et al., 2007). Le gaz NO<sub>2</sub> n'est pas à exclure, mais la preuve de sa présence doit être établie aussi par la minéralogie des altérations (Mancinelli, 1996).

### 3.2 Transition Phyllosien / Théiikien et origine des sulfates

Les terrains d'âge Phyllosien sont caractérisés par la présence d'argiles et l'absence de sulfates alors que les terrains du Théiikien sont caractérisés par la présence de sulfates et l'absence d'argiles. Comme les modélisations l'ont montré, une concentration très élevée en soufre de l'ordre de 1% dans les roches basaltiques permet la précipitation de minéraux sulfatés (gypse) dans des conditions oxydantes. La présence de rayonnement UVC permet de supposer que l'atmosphère au Phyllosien devait être suffisamment oxydante pour stabiliser les sulfates en solution aqueuse. L'absence de sulfates dans les terrains d'âge Phyllosien, indiquent que les roches volcaniques martiennes altérées durant cette période, ne devaient pas avoir une concentration suffisante en soufre pour permettre leur précipitation. Le soufre ayant conduit à la formation des sulfates observés sur les terrains du Théiikien, ne provient donc pas des roches volcaniques. Deux hypothèses sont alors possibles pour expliquer l'origine du soufre. Tout d'abord, le soufre peut être issu d'un volcanisme à SO<sub>2</sub> (Bibring et al., 2006), même si les mécanismes pouvant être à l'origine de l'apparition d'un tel gaz à la seule époque

du Thériakien sont mal connus. D'autre part, il est possible que l'origine du soufre soit liée à un événement extérieur comme la chute d'une ou plusieurs météorites de grande taille. La chute de météorites a déjà été évoquée pour expliquer la dichotomie morphologique de Mars (Andrews-Hanna et al., 2008 ; Marinova et al., 2008 ; Nimmo et al., 2008) et la disparition du champ magnétique (Nimmo et al., 2008). L'importance de l'impact ayant arrêté la dynamo martienne a peut être été suffisante pour remobiliser une partie du soufre contenu dans le noyau de la planète, si on considère que la composition du noyau martien est proche de celle du noyau terrestre (Wänke et Dreibus, 1988 ; Breuer et Spohn, 2006).

### 3.3 Composition des roches volcaniques altérées à l'origine de la minéralogie martienne

Les expériences et les modélisations numériques ont pu mettre en évidence la précipitation de carbonates majoritairement calciques. Des modélisations ont montré que la solution d'altération pouvait atteindre la saturation vis-à-vis de la magnésite avant celle de la calcite, pour des rapports de concentration Ca/Mg de l'ordre de 0,25. La présence de magnésite est en accord avec l'identification de carbonates de magnésium à Nili Fossae (Palomba et al., 2009). Toutefois, les laves les plus récentes montre un rapport LCP / HCP (Low-Calcium-Pyroxenes / High-Calcium-Pyroxenes) de l'ordre de 1:1 à 1:6 (Poulet et al., 2009 ; Mangold et al., 2010), ce qui suggère une forte concentration en calcium dans les basaltes martiens. Néanmoins, l'étude des SNC et notamment des shergotites, dont l'âge a été revu à 4 milliards d'années (Bouvier et al., 2005), a montré que ce même rapport allait de 18:1 à 1:1. Ceci implique donc une plus faible concentration en calcium dans les basaltes anciens, datés du Noachien, et donc un enrichissement en calcium des basaltes martiens au cours du temps (Poulet et al., 2009).

Cet état de faits suggère que les roches altérées, à l'origine de la minéralogie de Mars, devaient être beaucoup moins calciques et plus magnésiennes que le verre utilisé dans ce travail. Cette suggestion est également en accord avec le fait que la kiesérite et les argiles magnésiennes sont plus souvent identifiées que le gypse et les argiles calciques par les données satellitaires.

## Conclusion

L'ensemble des connaissances acquises sur la géologie de Mars montrent que des phénomènes d'érosion et de sédimentation en présence d'une phase aqueuse liquide, ont engendré des modifications de la morphologie et de la chimie des roches, et ont conduit à son état tel qu'il peut être interprété aujourd'hui, grâce aux différentes observations satellitaires et aux missions spatiales déposées à la surface de Mars.

Les expériences et les modélisations numériques de l'altération de verre basaltique de composition noritique, supposée représentative de la composition chimique des roches martiennes primitives ont été réalisées afin de tester le rôle de la composition chimique de l'atmosphère ( $p(\text{CO}_2)$ ,  $p(\text{O}_2)$ ), la composition de la roche et l'influence de l'atmosphère sur la paragenèse d'altération et la comparer aux données satellitaires.

### - *Carbonates*

Les travaux expérimentaux et numériques montrent que des carbonates précipitent lors de l'altération d'un verre basaltique par une solution aqueuse, pour des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  supérieures à  $10^{-3}$  bar. De plus, l'évaporation de solution d'altération à une  $p_{\text{CO}_2}$  de  $10^{-6}$  bar, permet la formation de carbonates. Néanmoins, l'abondance de ces minéraux dans les deux types de modélisation et leur composition à dominance calcique, contrastent avec la faible abondance de ces minéraux d'après les données satellitaires. Ce contraste pose les questions concernant la composition de l'atmosphère, la composition initiale du verre et la préservation des carbonates après leur précipitation.

### - *Sulfates*

Les modélisations numériques ont montré qu'aucun sulfate ne précipitait pour des concentrations en soufre de l'ordre de 0,01%. Néanmoins des concentrations 100 fois plus élevées permettent la précipitation de gypse à la place de la calcite. Ce minéral a effectivement été observé à la surface de Mars. De plus, des sulfates de magnésium et de la jarosite ont été identifiés à la surface de la planète. Or, la modélisation ne prédit pas la précipitation de ces minéraux. Cette différence s'explique certainement par une concentration trop faible en magnésium et en soufre du verre utilisé dans ce travail. La présence de pyrrhotite exprimée minéralogiquement dans la lave basaltique est certainement requise pour aboutir à la formation de jarosite. Cette hypothèse demande cependant à être testée.

Les expériences avec une atmosphère à CO<sub>2</sub> ne montrent pas de précipitation de sulfates quelle que soit la pression partielle de ce gaz. En revanche, les expériences réalisées en capsules avec une atmosphère à SO<sub>2</sub>, montrent la présence d'une grande quantité de sulfates (gypse, anhydrite et sulfates de fer et d'aluminium appartenant probablement à la solution solide Jarosite-Alunite). L'abondance de ces minéraux croît avec l'augmentation du taux de dissolution du verre et de la température.

L'absence de sulfates magnésiens et la minéralogie des carbonates, plus calciques que magnésiens, suggèrent que la composition choisie pour le verre soumis à l'altération ne correspond pas exactement à la composition chimique de la roche qui a pu donner les différents assemblages minéralogiques observés à la surface de Mars. Les roches mafiques sur Mars restent encore insuffisamment connues quant à leur diversité de composition. L'utilisation de compositions chimiques de type picrite et de komatiite doit être étudiée pour la paragenèse des minéraux néoformés.

### - *Argiles*

Des argiles ont été observées sur Mars. Des nontronites, kaolinites, montmorillonites, saponites et smectites ont été identifiées (Poulet et al., 2005 ; McKeown et al., 2009). Les analyses effectuées sur les échantillons issus des expériences en boîte à gants ainsi que ceux issus des expériences réalisées en capsules n'ont pas pu mettre en évidence la présence d'argile, car le taux de dissolution du verre n'est pas assez avancé. En revanche, les simulations numériques prédisent la précipitation de Fe-montmorillonites-Mg. Les chlorites ont été identifiées dans les observations satellitaires. Cependant, elles n'ont pas été introduites dans la base thermodynamiques pour privilégier les minéraux sulfatés. Au vu des résultats obtenus, il serait nécessaire de réaliser d'autres simulations numériques avec ces minéraux.

### *- Atmosphères*

Le rôle des atmosphères est essentiel quant à l'abondance des minéraux carbonatés et des minéraux sulfatés. Les radiations solaires ou UVC accélèrent la dissolution du verre et favorisent l'oxydation partielle du soufre du verre en pyrite. La vitesse de dissolution du verre augmente avec la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et en corollaire, la quantité de minéraux précipités est plus importante. Ceci s'explique par la valeur plus basse du pH de la solution initiale (pH diminue quand p<sub>CO2</sub> augmente), en relation avec le rôle des protons dans les processus d'altération du verre.

Les couches d'altération du verre (ou gel) ont été observées seulement dans les expériences à pression partielle de SO<sub>2</sub> de 1 bar, ce qui est probablement à relier avec l'acidité de la solution en équilibre avec l'atmosphère.

Ce travail souligne l'importance de l'apport des missions spatiales pour la connaissance de la chimie des roches soumises aux processus superficiels d'altération. Pour une meilleure compréhension de la minéralogie de Mars, les missions spatiales devraient s'intéresser aux relations entre la roche soumise aux processus d'altération météorique et aux assemblages de minéraux qui en résultent. La chimie des roches magmatiques doit aussi être précisée. La recherche des carbonates est également un point majeur.

Ce travail ouvre des nouvelles directions de recherche qui concernent les points suivants :

- La chimie et l'assemblage des phases de la roche initiale : la diversité de la composition chimique des roches volcaniques sans phases minérales exprimées, devrait être testée numériquement pour guider de prochaines expériences. Des roches moins riches en calcium et plus riche en magnésium (picrites, komatiites,...) devraient être expérimentées. De plus, l'abondance des minéraux propres aux séries basaltiques est à considérer, en raison de leur vitesse de dissolution différente de celle du verre, ce qui implique une chimie différente de la solution issue de l'altération.
- La nature des atmosphères : le rapport CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> et le rapport CO<sub>2</sub>/HCl sont à investiguer expérimentalement pour étudier les variations de la minéralogie, notamment celles des minéraux carbonatés et / ou sulfatés. Ce travail exige des

expériences dans des systèmes expérimentaux compatibles avec les normes de sécurité impliquant l'utilisation de ces gaz, notamment le SO<sub>2</sub>.

- Les processus d'évaporation : sur la base de la chimie des solutions issues de l'altération du verre, déterminée expérimentalement et numériquement, des expériences d'évaporation devraient être réalisées et modélisées en présence des différentes atmosphères.

## **Bibliographie**

- Agard, P. and Helgeson, H.C. 1982. Thermodynamics and kinetic constraints on reaction rate among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *Am. J. Sci.*, **282**, 237-285
- Adams, J.B. and Filice, A.L. 1967. Spectral reflectance 0.4 to 2.0 microns of silicate rock powders. *J. Geophys. Res.* **72**, 5705-5715.
- Adamo, P., Colombo, C., Violante, P. 1997. Iron oxides and hydroxides in the weathering interface between Stereocaulon vesuvianum and volcanic rocks. *Clay Min.* **32**, 453-461.
- Advocat, T., Jollivet, P., Crovisier, J.-L., Del Nero, M. 2001. Long-term alteration mechanisms in water for SON68 radioactive borosilicate glass. *Journal of Nuclear Materials*, **298**, 55-62.
- Altheide, T.S., Chevrier, V.F., Denson, J. 2008. Evaporation Kinetics of liquid magnesium sulfate brines under martian surface pressure. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #2493.
- Andrews-Hanna, J.C., Zuber, M.T., Banerdt, W.B., 2008. The Borealis basin and the origin of the martian crustal dichotomy. *Nature* **453**, 1212–1215.
- Arslan, C., Arslan, F., 2003. Thermochemical review of jarosite and goethite stability regions at 25 and 95 °C. *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* **27**, 45–52.
- Beavon, L.J., McLennan, S.M., Tosca, N.J., Lindsley, D.H. 2008. Experimental constraints on trace element mobility in martian basalt, *Lunar and Planetary Science XXXIX*.
- Baker, L.L., Agerbroad, D.J., Wood, S.A., 2000. Experimental hydrothermal alteration of a martian analog basalt: implications for martian meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 31–38.
- Bandfield, J.L., Glotch, T.D., Christensen, P.R. 2003. Spectroscopic Identification of Carbonate Minerals in the Martian Dust. *Science*, **301**, 1084-1087.
- Banin, A., Ben-Schlomo, T., Margulies, L., Blake, D.F., Mancinelli, L., Gehring, E.U., 1993. The nanophase iron mineral(s) in Mars soil. *J. Geophys. Res.* **98** (E11), 20831–20853.
- Bell III, J.F., Morris, R.V., Adams, J.B., 1993. Thermally altered palagonitic tephra: a spectral and process analog to the soil and dust of Mars. *J. Geophys. Res.* **98** (E2), 3373–3385
- Bell III, J.F., McSween Jr., H.Y., Crisp, J.A., Morris, R.V., Murchie, S.L., Bridges, N.T., Johnson, J.R., Britt, D.T., Golombek, M.P., Moore, H.J., Ghosh, A., Bishop, J.L., Anderson, R.C., Brückner, J., Economou, T., Greenwood, J.P., Gunnlaugsson, H.P., Hargraves, R.M., Hviid, S., Knudsen, J.M., Madsen, M.B., Reid, R., Rieder, R., Soderblom, L., 2000. Mineralogic and compositional properties of Martian soil and dust: results from Mars Pathfinder. *J. Geophys. Res.* **105** (E1), 1721–1755.

- Bender Koch, C., Morup, S., Madsen, M.B., Vistisen, L., 1995. Ironcontaining products of basalt in a cold-dry climate. *Chemical Geol.* **122**, 109–119.
- Berger, G., Shott, J., Loubet, M. 1987. Fundamental processes controlling the first stage of alteration of a basalt glass by seawater: An experimental study between 200 and 320°C. *Earth Planetary Science Letters*, **84**, 431-445.
- Berger, G., Schott, J., Guy, C. 1988. Behavior of Li, Rb and Cs during basalt glass and olivine dissolution and chlorite, smectite and zeolite precipitation from seawater: experimental investigations and modelization between 50° and 300°C. *Chem. Geol.*, **71**, 297-312.
- Berger, G., Claparols, C., Guy, C., Daux, V. 1994. Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions: Implications for long term alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4875-4886.
- Berger, G., Treguier, E., d'Uston, C., Pinet, P., Toplis, M.J. 2008. The role of volcanic sour gas on the alteration of martian basalt : insights from geochemical modelling. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #1809.
- Berger, G., Toplis, M. J., Treguier, E., D'Uston, C., Pinet, P. 2009. Evidence in favour of small amounts of ephemeral and transient water during alteration at Meridiani Planum, Mars. *Am. Mineral.*, **94**, 1279-1282.
- Berner, R.A. 1975. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 489-504.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Poulet, F., Gendrin, A., Gondet, B., Berthé, M., Soufflot, A., Drossart, P., Combes, M., Bellucci, G., Moroz, V., Mangold, N. 2004. Perennial water ice identified in the South polar cap of Mars *Nature*, **428**, 627-630
- Bibring, J-P., Langevin Y., Gendrin, A., Gondet, B., Poulet, F., Berthé, M., Soufflot, A., Arvidson, R.E., Mangold, N, Mustard, J.F, Drossart, P. and the OMEGA Team. 2005. Mars surface diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations. *Science*, **307**, 1576-1581.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, F., Arvidson, R.E., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., Forget, F., the OMEGA team Berthé, M., Bibring, J.-P., Gendrin, A., Gomez, C., Gondet, B., Jouglet, D., Poulet, F., Soufflot, A., Vincendon, M., Combes, M., Drossart, P., Encrenaz, T., Fouchet, T., Merchiorri, R., GianCarlo Bellucci, Altieri, F., Formisano, V., Capaccioni, F., Cerroni, P., Coradini, A., Fonti, S., Korablev, O., Kottsov, V., Ignatiev, N., Moroz, V., Titov, D., Zasova, L., Loiseau, D., Mangold, N., Pinet, P., Douté, S., Schmitt, B., Sotin, C., Hauber, E., Hoffmann, H., Jaumann, R., Keller, U., Arvidson, R., Mustard, J.F., Duxbury, T., Forget, F., Neukum, G. 2006. Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science*, **312**, 400-404.
- Bibring, J.-P. and Langevin, Y. 2006. L'histoire de Mars. *Les Images de la Physique 2006*, CNRS, pp 41-46.

- Bish, D.L., Vaniman, D.L., Blake, D., Sarrazin, P., Chipera, S. 2008. X-Ray Diffraction Analysis of Clay Minerals Associations to determine Alteration Environments on Mars. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #1256.
- Bishop, J.L., Pieters, C.M., Burns, R.G., Edwards, J.O., Mancinelli, R.L., Fröschl, H., 1995. Reflectance spectroscopy of ferric sulfate-bearing montmorillonites as Mars soil analog materials. *Icarus* **117**, 101–119.
- Bishop, J.L., Pieters, C.M., 1995. Low-temperature and low atmospheric pressure infrared reflectance spectroscopy of Mars soil analog materials. *J. Geophys. Res.* **100** (E3), 5369–5379.
- Bishop, J.L. Dobreá E.Z.N., McKeown, N.K., Parente M., Ehlmann B.L., Michalski J.R., Milliken R.E., Poulet F., Swayze G.A., Mustard J.F., Murchie S.L., Bibring J.-P. 2008. Phyllosilicates diversity and past aqueous activity revealed at Mawrth Vallis, Mars, *Science*, **321**, 830-833.
- Blanc, P. et Gailhanou, H. 2007. Thermochimie : Estimation des entropies, capacités calorifiques et volumes molaires des phyllosilicates deshydratés et hydratés. Rapport final. Rapport BRGM/RP-55966-FR.
- Boksay, Z., Bouquet, G., Dobos, S. 1968. The kinetic of the formation of leached layers on glass surfaces. *Physics and Chemistry of Glasses*, **9**, 69-71.
- Bourasseau, I. 1996. L'altération de la croûte océanique Jurassique et la genèse des sédiments métallifères associés (Bassin de Pigafetta, océan Pacifique N.W.), Thèse de l'université de Strasbourg 1.
- Borg, L.E., Nyquvist, L.E., Wiesmann, H., Shih, C.-Y., Reese, Y. 2003. The age of Dal al Gani 476 and the differentiation history of the martian meteorites inferred from their radiogenic isotopics systematics, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3519-3536.
- Bouvier, A., Blichert-Toft, J., Vervoort, J., Albarède, F. 2005. The age of SNC meteorites and the antiquity of the martian surface. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 221-233.
- Boynton, W.V., Feldman, W.C., Squyres, S.W., Prettyman, T.H., Brückner, J., Evans, L.G., Reedy, R.C., Starr, R., Arnold, J.R., Drake, D.M., Englert, P.A., Metzger, A.E., Mitrofanov, I., Trombka, J.I., d'Uston, C., Wänke, H., Gasnault, O., Hamara, D.K., Janes, D.M., Marcialis, R.L., Maurice, S., Mikheeva, I., Taylor, G.J., Tokar, R.L., Shinohara, C., 2002. Distribution of hydrogen in the near surface of Mars: evidence for subsurface ice deposits. *Science* **297**, 81–85.
- Boynton, W.V., Ming, D.W., Kounaves, S.P., Young, S.M.M., Arvidson, R.E., Hecht, M.H., Hoffman, J., Niles, P.B., Hamara, D.K., Quinn, R.C., Smith, P.H., Sutter, B., Catling, D.C., Morris, R.V. 2009. Evidence for calcium carbonate at the mars phoenix landing site. *Science* **325**, 61-64.

- Brandon, A.D., Walker, R.J., Morgan, J.W., Goles, G.G., 2000. Re-Os isotopic evidence for early differentiation of the Martian mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 4083–4095.
- Breuer, D. and Spohn, T. 2006. Viscosity of the martian mantle and its initial temperature: Constrains from crust formation history and the evolution of the magnetic field, *Planetary and Space Science*, **54**, 153-169.
- Bridges, J.C., Catling, D.C., Saxton, J.M., Swindle, T.D., Lyon, I.C., Grady, M.M. 2001. Alteration assemblages in martian meteorites: Implications for near surface processes, *Space Science Reviews*, **96**, 365-392.
- Bullock, M.A., Moore, J.M., Mellon, M.T., 2004. Laboratory simulations of Mars aqueous geochemistry. *Icarus* **170**, 404–423.
- Bullock, M.A. and Moore, J.M. 2006. Atmospheric conditions on early Mars and the missing layered carbonates. *Geophysical Research Letters*, **vol 34**.
- Burns, R.G. and Fisher, D.S. 1990. Iron-Sulfur mineralogy on Mars: Magmatic evolution and chemical weathering product, *J. Geophys. Res.* **95**, 14415-14421
- Burns, R.G., 1993. Rates and mechanisms of chemical weathering of ferromagnesian silicate minerals on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4555–4574.
- Carr, M.H. et Head III, J.W. 2010. Geological History of Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **294**, 185-203
- Caurel, J. (1990). Altération hydrothermale du verre R7T7: cinétique de dissolution à 150 et 250°C- Rôle des phases néoformées, Université de Poitiers, Thèse de Doctorat, 71p.
- Catling, D.C., 1999. A chemical model for evaporites on early Mars: possible sedimentary tracers of the early climate and implications for exploration. *J. Geophys. Res.* **104** (E7), 6453–16469.
- Catling, D.C. and Moore, J.M. 2003. The nature of coarse-grained crystalline hematite and its implications for the early environment of Mars. *Icarus* **165**, 277-300.
- Catling, D.C., 2004. On Earth, as it is on Mars? *Nature* **429** (6993), 707–708.
- Chan, M.A., Beitler, B., Parry, W.T., Ormö, J., Komatsu, G., 2004. A possible terrestrial analogue for haematite concretions on Mars. *Nature* **429** (6993), 731–734.
- Charlot, G. 1963. L'analyse qualitative et les réactions en solution. Eds Masson. 5<sup>ème</sup> édition, 442p.
- Chermack, J.A. and Rimstidt, J.D. 1989. Estimating the thermodynamic properties ( $\Delta G^{\circ}$ f and  $\Delta H^{\circ}$ f) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. *Am. Miner.* **74**, 1023-1031.

- Chevrier, V., Rochette, P., Mathé, P.-E., Grauby, O., 2004. Weathering of iron rich phases in simulated Martian atmospheres. *Geology* **32** (12), 1033–1036.
- Chevrier, V., Mathé, P.E., Rochette, P., Gunnlaugsson, H.P., 2006a. Magnetic study of an antarctic weathering profile on basalt: implications for recent weathering on Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **244**, 501–514.
- Chevrier, V., Mathé, P.-E., Rochette, P., Grauby, O., Bourrié, G., Trolard, F. 2006b. Iron weathering products in a CO<sub>2</sub> + (H<sub>2</sub>O or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) atmosphere : Implications for weathering processes on the surface of Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 4295-4317.
- Chevrier, V. et Mathé, P.-E. 2007. Mineralogy and evolution of the surface of Mars : A review. *Planetary and Space Science*, **55**, 289-314.
- Chevrier, V., Poulet, F., Bibring, J-P. 2007. Early geochemical environment of Mars as determined from thermodynamics of phyllosilicates. *Nature*, **448**, 60-63.
- Chevrier, V. and Keck, W.M. Phyllosilicates, Carbonates, methane and the habitability of Nili Fossae on early Mars. *Astrobiology Science Conference 2010*, abstract.
- Christensen, P.R., Bandfield, J.L., Clark, R.N., Edgett, K.S., Hamilton, V.E., Hoefen, T., Kieffer, H.H., Kuzmin, R.O., Lane, M.D., Malin, M.C., Morris, R.V., Pearl, J.C., Pearson, R., Roush, T.L., Ruff, S.W., Smith, M.D. 2000. Detection of crystalline hematite mineralization on Mars by the thermal emission spectrometer: evidence for near-surface water. *J. Geophys. Res.* **105** (E4), 9623-9642.
- Christensen, P.R., Bandfield, J.L., Hamilton, V.E., Ruff, S.W., Kieffer, H.H., Titus, T.N., Malin, M.C., Morris, R.V., Lane, M.D., Clark, R.N., Jakosky, B.M., Mellon, M.T., Pearl, J.C., Conrath, B.J., Smith, M.D., Clancy, R.T., Kuzmin, R.O., Roush, T.L., Mehall, G.L., Gorelick, N., Bender, K., Murray, K., Dason, S., Greene, E., Silverman, S., Greenfield, M. 2001. Mars Global Surveyor Thermal Emission Spectrometer experiment: investigation description and surface science results. *J. Geophys. Res.* **106**, 23823-23871.
- Christensen, P.R. and Ruff, S.W. 2004. Formation of the hematite-bearing units in Meridiani Planum: evidence for deposition in standing water. *J. Geophys. Res.* **109** (E08003).
- Cole-Dai, J., D. Ferris, A. Lanciki, J. Savarino, M. Baroni, and M. H. Thiemens (2009), Cold decade (AD 1810-1819) caused by Tambora (1815) and another (1809) stratospheric volcanic eruption, *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L22703, doi:22710.21029/22009GL040882.
- Connerney, J.E.P., Acuña, M.H., Wasilewski, P.J., Ness, N.F., Rème, H., Mazelle, C., Vignes, D., Lin, R.P., Mitchell, D.L., Cloutier, P.A., 1999. Magnetic lineations in the ancient crust of Mars. *Science* **284**, 794–800.
- Connerney, J.E.P., Acuña, M.H., Ness, N.F., Kletetschka, G., Mitchell, D.L., Lin, R.P., Rème, H. 2005. Tectonic implications of Mars crustal magnetism, *Proceeding of the National Academy of Sciences of USA*, **102**, 14970-14975

- Crovisier, J.-L., Honnorez, J., Eberhart, J.-P. 1987. Dissolution of basaltic glass in seawater: mechanism and rate. *Geochim. Cosmochim Acta* **51**, 2977-2990.
- Crovisier, J.-L., Atassy, H., Daux, V., Eberhart, J.-P. 1990. Hydrolyse d'un verre basaltique tholeiitique à 60°C. Dissolution selective puis congruente par élévation de pH. *C.R. Acad. Sci. Paris* **310**, 941-946.
- Crovisier, J.-L., Advocat, T., Dussossoy, J.-L. 2003. Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses), *J. Nucl. Materials*, **321**, 91-109.
- Curti, E., Crovisier, J.L., Morvan, G., Karpoff, A.M. 2006. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study. *Applied Geochemistry* **21**, 1152-1168.
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.-L., Stille, M. 1997. Kinetics aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: Role of silicon and aluminium. *Chem. Geol.* **142**, 109-128.
- Daval, D. 2009. Processus de carbonatation de basaltes et de roches ultrabasiques en conditions de subsurface. Thèse de l'Université Henri Diderot - Paris VII. p 405.
- Dickinson, W.W., Rosen, M.R., 2003. Antarctic permafrost: an analogue for water and diagenetic minerals on Mars. *Geology* **31** (3), 199–202.
- Doremus, R.H. 1975. Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *J. Non Cristal. Sol.*, **19**, 137-144.
- Dove, P.M. and Crerar D.A. 1990. Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using an hydrothermal mixed flow reactor. *Geochim. Cosmochim Acta*, **54**, 955-970.
- Draganic, I.G. and Draganic, Z.D. 1971. The radiation chemistry of water. *Physical Chemistry*, **26**, 1-242.
- Economou, T. 2001. Chemical analyses of martian soil and rocks obtained by the pathfinder alpha proton X-ray spectrometer. *Radiat. Phys. Chem*, **61**, 191-197.
- Edwards, H.G.M., Jorge Villar, S.E., Jehlicka, J., Munshi, T. 2005. FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals. *Spectrochimica Acta Part A* **61**, 2273-2280.
- Ehlmann, B., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Poulet, F., Bishop, J.L., Brown, A.J., Calvin, W.M., Clark, R.N., Des Marais, D.J., Milliken, R.E., Roach, L.H., Rouch, T.L., Swayze, G.A., Wray, J.J. 2008. Orbital identification of carbonate-bearing rocks on Mars. *Science*, **322**, 1828-1832.
- Encrenaz, T., Lellouch, E., Atreya, S.K., Wong, A.S. 2004a. Detectability of minor constituents in the martian atmosphere by infrared and submillimeter spectroscopy. *Planetary and Space Science*, **52**, 1023-1037.

- Encrenaz, T., Bézard, B., Greathouse, T.K., Richter, M.J., Lacy, J.H., Atreya, S.K., Wong, A.S., Lebonnois, S., Lefèvre, F., Forget, F. 2004b. Hydrogen peroxide on Mars: evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus* **170**, 424–429.
- Fairen, A.G., Ruiz, J., Angula, F., 2002. An origin for the linear magnetic anomalies on Mars through accretion of terrains: implications for dynamo timing. *Icarus* **160**, 220–223.
- Fairen, A.G. 2010. A cold and wet Mars. *Icarus*, **208**, 165-175.
- Fan, C., Xie, H., Schulze-Makuch, D., Akley, S. 2010. A formation mechanism for hematite rich spherules on Mars. *Planetary and Space Science*, **58**, 401-410
- Foley, C.N., Economou, T., Clayton, R.N., 2003. Final chemical results from the Mars Pathfinder alpha proton X-ray spectrometer. *J. Geophys. Res.* **108** (E12), #8096.
- Forget, F. and Pierrehumbert, R. 1997. Warming early mars with Carbon Dioxide clouds that scatter infrared radiation. *Science*, **278**, 1273-1276.
- Formisano, V., Maturilli, A., Giuranna, M., D’Aversa, E., Lopez-Varvelde, M.A. 2006. Observations of non LTE- emission at 4-5 microns with the planetary Fourier spectrometer aboard the Mars Express mission. *Icarus* **182**, 51-67.
- Fritz, B. 1975, Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Applications à la géochimie des altérations et des eaux continentales. *Sci Géol. Mém.*, Strasbourg, **41**, 152 p.
- Fritz, B. 1981. Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Sci Géol. Mém.*, Strasbourg, **65**, 197 p.
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.-E., Jollivet, P., Ayrat, A., De Windt, L., Santarini, G. 2008. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: current state of knowledge and basis of the new GRAAL model, *J. Nucl. Mater.* **380**, 8-21.
- Frugier, P., Chave, T., Gin, S., Lartigue, J.E. 2009. Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water, *J. Nucl. Mater.*, **392**, 552-567
- Gaboreau, S. and Vieillard, P. 2004. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 3307-3316.
- Gailhanou, H. et Blanc, P. 2006. Thermochimie : Estimation des entropies, capacités calorifiques et volumes molaires des phyllosilicates 2 :1 deshydratés. BRGM/RP-55095-FR.
- Gaillard, F and Scaillet, B. 2009. The sulfur content of volcanic gases on Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **279**, 34-43
- Garofalini, S.H., Levine, S.M. 1985. Differences in surface behavior of alkali in  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 376-379.

- Gasnault, O., Taylor, G.J., Karunatillake, S., Dohm, J., Newsom, H., Forni, O., Pinet, P., Boynton, W.V. 2010. Quantitative geochemical mapping of martian elemental province, *Icarus*, **207**, 226-247.
- Gautier, J.-M., Oelkers, E.H., Schott, J. 1994. Experimental study of K-Feldspar dissolution rates as a function of chemical affinity at 150°C and pH 9. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4549-4560.
- Gellert, R., Rieder, R., Anderson, R.C., Brückner, J., Clark, B.C., Dreibus, G., Economou, T., Klingelhöfer, G., Lugmair, G.W., Ming, D.W., Squyres, S.W., d'Uston, C., Wänke, H., Yen, A., Zipfel, J., 2004. Chemistry of rocks and soils in Gusev crater from the alpha particle X-ray spectrometer. *Science* **305** (5685), 829–832.
- Gellert, R., Rieder, R., Brückner, J., Clark, B.C., Dreibus, G., Klingelhöfer, G., Lugmair, G., Ming, D.W., Wänke, H., Yen, A., Zipfel, J., Squyres, S.W., 2006. Alpha particle X-ray spectrometer (APXS): results from gusev crater and calibration report. *J. Geophys. Res.* **111** (E02S05).
- Gillet, P., Barrat, J.A., Deloule, E., Wadhwa, M., Jambon, A., Sautter, V., Devouard, B., Neuville, D., Benzerara, K., Lesourd, M., 2002. Aqueous alteration in the Northwest Africa 817 (NWA 817) martian meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **203** (1), 431–444
- Gin, S. and Mestre, J.P. 2001. SON68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *J. Nucl. Mater.*, **295**, 83-96.
- Gin, S., Ribet, I, Couillard, M. 2001. Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions. *J. Nucl. Mater.*, **298**, 1-10.
- Gin, S. and Frugier, P. 2003. SON68 glass dissolution kinetics at higher reaction progress: Experimental evidence of the residual rate. *Materials Research Society Symposium – Proceedings*, **757**, 175-182.
- Gislasson, S.R. and Oelkers, E.H. 2003. Mechanism, rates, and consequences of basaltic dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 3812-3832
- Glotch, T.D., Morris, R.V., Christensen, P.R., Sharp, T.G., 2004. Effect of precursor mineralogy on the thermal infrared emission spectra of hematite: application to Martian hematite mineralization. *J. Geophys. Res.* **109** (E07003)
- Gooding, J.L., 1978. Chemical weathering on Mars. Thermodynamic stabilities of primary minerals (and their alteration products) from mafic igneous rocks. *Icarus* **33**, 483–513.
- Gooding, J.L., Wentworth, S.J., Zolensky, M.E. 1988. Calcium carbonate and sulphate of possible extraterrestrial origin in the EETA 79001 meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 909-915.

- Gooding, J.L., Wentworth, S.J., Zolensky, M.E., 1991. Aqueous alteration of the Nakhla meteorite. *Meteoritics* **26**, 135–143.
- Grambow, B. and Muller, R. 2001. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *J. Nucl. Mater.*, **298**, 112-124.
- Greenwood, J.P., Riciputi, L.R., Jr, H.Y.M., Taylor, L.A., 2000. Modified sulfur isotopic compositions of sulfides in the nakhlites and Chassigny. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64** (6), 1121–1131.
- Grevel, K.-D. and Majzlan, J. 2009. Internally consistent thermodynamic data for magnesium sulphate hydrates. *Geochim. and Cosmochim. Acta*, **73**, 6805-6815
- Guy, C.,(1989). Mécanismes de dissolution des solides dans les solutions hydrothermales déduits du comportement de verres basaltiques et de calcites déformées. Université Paul Sabatier, Toulouse, Thèse de doctorat, 188 p.
- Guy, C. and Schott, J. 1989. Multisite surface reaction versus transport controlling during the hydrolysis of a complex oxide. *Chem. Geol.* **78**, 181-204.
- Halevy, I., Zuber, M.T., Shrag, D.P. 2007. A sulphur dioxide climate feedback on early Mars. *Science*, **318**, 1903-1907.
- Hamilton, V.E., Christensen, P.R., Bandfield, J.L., 2003. Volcanism or aqueous alteration on Mars? *Nature* **421**, 711–712.
- Harris, B. 2008. The potential impact of super-volcanic eruptions on the Earth's atmosphere. *Weather*, **63**, 221-225.
- Hartmann, W.K., Neukum, G., 2001. Cratering chronology and the evolution of Mars. *Space Sci. Rev.* **96**, 165–194
- Hartmann, W.K. 2005. Martian cratering. 8. Isochron refinement and the chronology of Mars, *Icarus*, 174, 294-320.
- Harvie, C.E., Moller, N., Weare, J.H. 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-ClSO<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
- Head, J.W., Marchant, D.R., 2003. Cold-based mountain glaciers on Mars: western Arsia Mons. *Geology* **31**, 641–644

- Head, J.W., Neukum, G., Jaumann, R., Hiesinger, H., Hauber, E., Carr, M., Masson, P., Foing, B., Hoffmann, H., Kreslavsky, M., Werner, S., Milkovich, S., van Gasselt, S., HRSC Co-Investigator Team, 2005. Tropical to mid-latitude snow and ice accumulation, flow and glaciation on Mars. *Nature* **434**, 346–351.
- Head, J.W., Marchant, D.R., Agnew, M.C., Fassett, C.I., Kreslavsky, M.A., 2006. Extensive valley glacier deposits in the northern mid-latitudes of Mars: evidence for Late Amazonian obliquity-driven climate change. *Earth Planet. Sci. Lett.* **241**, 663–671.
- Helgeson, H.C. 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. 1 - Thermodynamic relations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, 853-877
- Helgeson, H.C. 1969. Thermodynamic and hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, *Amer. J. Sci.*, **267**, 724-804.
- Helgeson, H.C., Brown, T.H., Nigrini, A., Jones, T.A. 1970. Calculations of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions, *Geochim Cosmochim. Acta*, **34**, 569-592
- Helgeson, H.C., Jones, T.A., Mundt, T., Brown, T.H., Nigrini, A., Leeper, R.H., Kirkham, D.H. 1971. PATH1 and data bank PATHDAT. program n°1000. Comp. Library H.C. Helgeson, U.C. Berkeley, USA.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W., Bird, D.K. 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.*, **278-A**, 1-229
- Hellmann, R. 1994. The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200 and 300°C. *Geochim Cosmochim. Acta*, **58**, 595-611
- Hemingway, B.S., Seal, R.R., Chou, I.-M. 2002. Thermodynamic data for modelling acid mine drainage problems: compilation and estimation of data for selected soluble iron sulphate minerals. US Department of the interior, *US Geol. Surv.*, Open file report 02-161.
- Hemming, N.G., Reeder, R.J., Hanson, G.N. 1994. Mineral fluid partitioning and isotopic fractionation of boron in synthetic calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 371-379.
- Hobbs, M.Y. and Reardon, E.J. 1999. Effect of pH on boron coprecipitation by calcite: Further evidence for nonequilibrium partitioning of trace elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1013-1021.
- Hurowitz, J.A., McLennan, S.M., Lindsley, D.H., Schoonen, M.A.A., 2005. Experimental epithermal alteration of synthetic Los Angeles meteorite: implications for the origin of Martian soils and identification of hydrothermal sites on Mars. *J. Geophys. Res.* **110** (E07002).

- Jacquemet, N., Pironon, J., Caroli, E. 2005. A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> geological storage : Application to well cement ageing. *Oil & Gas Science and Technology*, Rev. IFP, **60**, 1, 193-206.
- Jégou, C. 1998. Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieux aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique, Thèse de l'Université de Montpellier II.
- Jégou, C., Gin, S., Larché, F. 2000. Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium : effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate. *J. Nucl. Mater.*, **280**, 216-229.
- Kahn, O. et Koenig, M.-F. 1972. Données fondamentales pour la chimie. Eds Hermann, 157p.
- Kahn, R., 1985. The evolution of CO<sub>2</sub> on Mars. *Icarus* **62**, 175–190
- Kasting, J.F., Pollack, J.B., Crisp, D. 1984. Effects of high CO<sub>2</sub> levelson surface temperature and atmospheric oxidation state of the early Earth, *J. Atmos. Chem.* **1**, 403-428.
- Kasting, J.F. 1991. CO<sub>2</sub> condensation and the climate of early Mars. *Icarus*, **94**, 1-13.
- Katsura, T. and Nagashima, S. 1974. Solubility of sulphur in some magmas at 1 atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 517-531.
- King, T.V.V. and Ridley, W.I. 1987. Relation of the spectroscopic reflectance of olivine to mineral chemistry and some remote sensing implications. *J. Geophys. Res.* **92**, 11457–11469.
- Kirkland, L.E., Herr, K.C., 2000. Spectral anomalies in the 11 and 12 mm region from the Mariner Mars 7 infrared spectrometer. *J. Geophys. Res.* **105** (E9), 22507–22515.
- Klingelhöfer, G., Morris, R.V., Bernhardt, B., Schröder, S., Rodionov, D.S., de Souza Jr., P.A., Yen, A., Gellert, R., Evlanov, E.N., Zubkov, B., Foh, J., Bonnes, U., Kankleit, E., Gütllich, P., Ming, D.W., Renz, F., Wdowiak, T., Squyres, S.W., Arvidson, R.E., 2004. Jarosite and hematite at Meridiani Planum from opportunity's Mo<sup>ssbauer</sup> spectrometer. *Science* **306**, 1740–1745.
- Kounaves, S.P., Hecht, M.H., Kapit, J., Quinn, R.C., Catling, D.C., Clark, B.C., Ming, D.W., Gospodinova, K., Hredzak, P., McElhoney, K., Shustermann, J. 2010. Soluble sulfate in the martian soil at the Phoenix landing site. *Geophysical Research Letters*, **37**, L09201.
- Langevin, Y., Poulet, F., Bibring, J.-P., Gondet, B., 2005. Sulfates in the north polar region of Mars by OMEGA Mars Express. *Science* **307**, 1584–1585
- Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burch, T.E., Nagy, K.L. 1994. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2361-2386

- Lasaga, A. C., (1995). Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In: A. F. White, S. L. Brantley (eds) Chemical weathering rates of silicates minerals. *Rev. Mineral*, 31, 23-86.
- Lee, D.C., Halliday, A.N., 1997. Core formation on Mars and differentiated asteroids. *Nature* **388**, 854–857.
- Le Gal, X., Crovisier, J.-L., Gauthier-Lafaye, F., Honnorez, J., Grambow, B. 1999. Altération météorique de verres volcaniques d'Islande : changement du mécanisme à long terme. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **329**, 175-181
- Lenardic, A., Nimmo, F., Moresi, L. 2004. Growth of the hemispheric dichotomy and the cessation of plate tectonics on Mars, *J. Geophys. Res.* **109**, E02003
- Levrard, B., Forget, F., Montmessin, F., Laskar, J., 2004. Recent ice-rich deposits formed at high latitudes on Mars by sublimation of unstable equatorial ice during low obliquity. *Nature* **431**, 1072–1073.
- Loizeau, D., Mangold, N., Poulet, F., Bibring, J.-P., Gendrin, A., Ansan, V., Gomez, C., Langevin, Y., Gondet, B., Masson, P., Neukum, G. 2007. Phyllosilicates in the Mawrth Vallis Region of Mars. *J. Geophys. Res.* **112** E08S08
- Madé, B. 1991. Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roches. Thèse U.L.P. Strasbourg, 308p.
- Madé, B., Clément, A., Fritz, B. 1994. Modelling, mineral/solutions interactions : the thermodynamic and kinetic code KINDISP. *Computers Geosciences*, **20**, 1347-1363.
- Majzlan, J., Krevel, K.-D., Navrotsky, A. 2003. Thermodynamics of Fe oxides: Part II. Enthalpies of formation and relative stability of goethite ( $\alpha$ -FeOOH), lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) and Maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Am. Miner.*, **88**, 855-859.
- Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U. 2004. Thermodynamics of iron Oxides : Part III. Enthalpy of formation and stability of ferrihydrite (Fe(OH)<sub>3</sub>), schwertmannite (FeO(OH)<sub>3/4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1/8</sub>) and  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 1049-1059
- Malin, M.C., Edgett, K.S., 2000. Sedimentary rocks of early Mars. *Science* **290**, 1927–1937.
- Mancinelli, R.L. 1996. The search for nitrogen compounds on the surface of Mars. *Adv. Space Res.* **18**, 241-248.
- Mangold, N., Poulet, F., Mustard, J.F., Bibring, J.-P., Gondet, B., Langevin, Y., Ansan, V., Masson, P., Fassett, P., Head III, J.W., Hoffman, H., Neukum, G. 2007. Mineralogy of the Nili Fossae region with OMEGA/Mars Express data: 2. Aqueous alteration of the crust. *J. Geophys. Res.*, **112**, E08S04, doi:10.1029/2006JE002835.

- Mangold, N., Gendrin, A., Gondet, B., Le Mouelic, S., Quantin, C., Ansan, V., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Masson, P., Neukum, G. 2008. Spectral and geological study of the sulphate rich region of West Candor Chasma, Mars. *Icarus*, **194**, 519-543.
- Mangold, N., Loizeau, D., Poulet, F., Ansan, V., Baratoux, D., Le Mouelic, S., Bardintzeff, J.M., Platevoet, B., Toplis, M., Pinet, P., Masson, P., Bibring, J.-P., Gondet, B., Langevin, Y., Neukum, G. 2010. *Earth Planet. Sci. Lett.* **294**, 440-450.
- Mangold, N., Roach, L., Miliken, R., Le Mouélic, S., Ansan, V., Bibring, J.-P., Masson, P., Mustard, J.F., Murchie, S., Neukum, G. 2010. A late Amazonian alteration layer related to local volcanism on Mars. *Icarus*, article in press, doi:10.1016/j.icarus.2009.10.015
- Marinova, M.M., Aharonson, O., Asphaug, E., 2008. Mega-impact formation of the Mars hemispheric dichotomy. *Nature* **453**, 1216–1219
- Marion, G.M., Kargel, J.S., Catling, D.C. 2008. Modeling ferrous ferric iron chemistry with application to martian surface geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 242-266.
- McGrail, B. P., Schaef, H. T., Ho, A. M., Chien, Y.-J., Dooley, J. J., Davidson, C. L. 2006. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *J. Geophys. Res.*, **111**, B12201, doi:10.1029/2005JB004169.
- McKeown, N.K., Bishop, J.L., Noe Dobrea, E.Z., Ehlmann, B.L., Parente, M., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Swayze, G.A., Bibring, J.-P., Silver, E.A. 2009. Characterization of phyllosilicates observed in the central Mawrth Vallis region, Mars, their potential formational processes, and implications for past climate. *J. Geophys. Res.*, **114**, E00D10, doi:10.1029/2008JE003301.
- McLennan, S.M., Bell III, J.F., Calvin, W.M., Christensen, P.R., Clark, B.C., de Souza Jr., P.A., Farmer, J., Farrand, W.H., Fike, D.A., Gellert, R., Ghosh, A., Glotch, T.D., Grotzinger, J.P., Hahn, B., Herkenhoff, K.E., Hurowitz, J.A., Johnson, J.R., Johnson, S.S., Jolliff, B., Klingelhöfer, G., Knoll, A.H., Learner, Z., Malin, M.C., McSween Jr., H.Y., Pockock, J., Ruff, S.W., Soderblom, L.A., Squyres, S.W., Tosca, N.J., Watters, W.A., Wyatt, M.B., Yen, A., 2005. Provenance and diagenesis of the evaporite-bearing Burns formation, Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 95–121.
- McSween, H.Y.Jr., Grove, T.L., Wyatt, M.B. 2003. Constrains on the composition and petrogenesis of the martian crust, *J. Geophys. Res.* **108** (E12), 5135.
- McSween, H.Y., Taylor, J.G., Wyatt, M.B. 2009. Elemental composition of the martian crust, *Science*, **324**, 736-739
- Meunier, A., Petit, S., Cockell, C.S., El Albani, A., Beaufort, D. 2010. The Fe-rich clay microsystems in basalt-Komatiite lavas : Importance of Fe-Smectites for pre-biotic molecule catalysis during the hadean eon. *Orig. Life Evol. Biosph.* **40**, 253-272

- Milkovich, S.M., Head, J.W., Marchant, D.R., 2006. Debris-covered piedmont glacier deposits along the northwest flank of the Olympus Mons scarp: evidence for low latitude ice accumulation during the Late Amazonian of Mars. *Icarus* **181**, 388–407.
- Minitti, M.E. and Hamilton, V.E. 2010. A search for basaltic to intermediate glasses on Mars: Assessing martian crustal mineralogy, *Icarus*, in press.
- Moore, J.M., 2004. Blueberry fields for ever. *Nature* **428** (6984), 711–712
- Morris, R.V., 1981. Ultra-violet radiation as a weathering agent on Mars: how important is it? abstracts of Papers presented to the Third International Colloquium on Mars, co-sponsored by the National Aeronautics and Space Administration, LPI, and the Division of Planetary Sciences of the American Astronomical Society. Held in Pasadena, California, August 31–September 2, 1981. LPI Contribution 441, published by the Lunar and Planetary Institute, 3303 Nasa Road 1, Houston, TX 77058, 163.
- Morris, R.V., Lauer Jr., H.V., 1981. Stability of goethite (α-FeOOH) and lepidocrocite (δ-FeOOH) to dehydration by UV radiation : implications for their occurrence on the Martian surface. *J. Geophys. Res.* **86** (B11), 10893–10899.
- Morris, R.V., Golden, D.C., Bell III, J.F., Jr, H.V.L, Adams, J.B., 1993. Pigmenting agents in Martian soils : inferences from spectral, Mössbauer, and magnetic properties of nanophase and other iron oxides in Hawaiian palagonitic soil PN-9. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4597–4609.
- Morris, R.V., Golden, D.C., Bell III, J.F., 1997. Low-temperature reflectivity spectra of red hematite and the color of Mars. *J. Geophys. Res.* **102** (E4), 9125–9133.
- Morris, R.V., Ming, D.W., Graff, T.G., Arvidson, R.E., Bell III, J.F., Squyres, S.W., Mertzman, S.A., Gruener, J.E., Golden, D.C., Le, L., Robinson, G.A., 2005. Hematite spherules in basaltic tephra altered under aqueous, acid-sulfate conditions on Mauna Kea volcano, Hawaii: possible clues for the occurrence of hematite-rich spherules in the Burns formation at Meridiani Planum, Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 168–178.
- Munier, I., Crovisier, J.-L., Grambow, B., Fritz, B., Clément, A. 2004. Modelling the alteration gel composition of simplified borosilicate glasses by precipitation of an ideal solid solution in equilibrium with the leachant. *J. Nucl. Mater.*, **324**, 97-115.
- Mustard, J.F., Murchie, S.L., Pelkey, S.M., Ehlmann, B.L., Miliken, R.E., Grant, J.A., Bibring, J.-P., Poulet, F., Bishop, J., Noe Dobrea, E., Roach, L., Seelos, F., Arvidson, R.E., Wiseman, S., Green, R., Hash, C., Humm, D., Malaret, E., McGovern, J.A., Seelos, K., Clancy, T., Clark, R., Des Marais, D., Izenberg, N., Knudson, A., Langevin, Y., Martin, T., McGuire, P., Morris, R., Robinson, M., Roush, T., Smith, M., Swaize, G., Taylor, H., Titus, T., Wolff, M. 2008. Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument. *Nature*, **454**, 305-309.
- Nahon, D.B., 1991. Self-organization in chemical lateritic weathering. *Geoderma* **51**, 5–13.
- Nedell, S.S., Squyres, S.W., Anderson, D.W., 1987. Origin and evolution of the layered deposits in the Valles Marineris, Mars. *Icarus* **70**, 409–441

- Neumann, G.A., Zuber, M.T., Wieczorek, M.A., McGovern, P.J., Lemoine, F.G., Smith, D.E., 2004. Crustal structure of Mars from gravity and topography. *J. Geophys. Res.* **109**.
- Newsom, H.E., Hagerty, J.J., 1997. Chemical components of the Martian soil: melt degassing, hydrothermal alteration and chondritic debris. *J. Geophys. Res.* **102** (E8), 19345–19355.
- Newsom, H.E., Hagerty, J.J., Goff, F., 1999. Mixed hydrothermal fluids and the origin of the Martian soil. *J. Geophys. Res.* **104** (E4), 8717–8728.
- Nimmo, F., Tanaka, K., 2005. Early crustal evolution of Mars. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **33**, 133–161.
- Nimmo, F., Hart, S.D., Korycansky, D.G., Agnor, C.B., 2008. Implications of an impact origin for the martian hemispheric dichotomy. *Nature* **453**, 1220–1223.
- Noguès, J. L., (1984). Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission, Université de Montpellier, Thèse de Doctorat, 322 p.
- Nyquist, L.E., Bogard, D.D., Shih, C.-Y., Greshake, A., Stöffler, D., Eugster, O., 2001. Ages and geologic histories of martian meteorites. *Space Sci. Rev.* **96**, 105–164
- Oelkers, E.H., Schott, J., Devidal, J.-L. 1994. The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2011-2024.
- Oelkers, E.H. and Schott, J. 1995. Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 5039-5053.
- Oelkers, E.H. and Schott, J. 2001. An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1219-1231
- Oelkers, E.H. and Gislason, S.R. 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution; I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH = 3 and 11. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3671-3681.
- Oelkers, E.H. 2001. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3703-3719.
- Palomba, E., Zinzi, A., Cloutis, E.A., D'Amore, M., Grassi, D., Maturilli, A. 2009. Evidence for Mg-rich carbonates on Mars from a 3.9  $\mu\text{m}$  absorption feature. *Icarus*, **203**, 58-65.
- Papike, J.J., Karner, J.M., Shearer, C.K., 2006. Comparative planetary mineralogy: implications of martian and terrestrial jarosite. A crystal chemical perspective. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1309–1331.

- Parkurst D.L. and Appelo C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS (Ed.), Water-resources investigations report 99-4259, Denver, CO, USA
- Perret, D., Crovisier, J.-L., Stille, P., Shields, G., Mäder, U., Advocat, T., Schenk, K., Chardonnens, M. 2003. Thermodynamic stability of waste glasses compared to leaching behaviour. *Applied Geochemistry*, **18**, 1165-1184.
- Phillips, R.J., Zuber, M.T., Solomon, S.C., Golombek, M.P., Jakosky, B.M., Banerdt, W.B., Smith, D.E., Williams, R.M.E., Hynek, B.M., Aharonson, O., Hauck II, S.A. 2001. Ancient Geodynamics and Global-Scale Hydrology on Mars. *Science*, **291**, 2587-2591.
- Pitzer, K.S. 1991. Ion interaction approach: theory and data correlation, in: K.S. Pitzer (Ed.), Activity Coefficients in Electrolytes Solutions, CRC, Press, Boca Raton, 1991, pp 75-154
- Pokrovskii V.A. and Helgeson, H.C. 1995. Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of mineral at high pressures and temperatures: The system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-HCl}$ , *Am. J. Sci.*, **295**, 1255-1342.
- Pollack, J.B., Kasting, J.F., Richardson, S.M., Poliakoff, K. 1987. The case for a wet, warm climate on early Mars. *Icarus* **71** (2), 203-224.
- Poulet, F., Bibring, J-P., Mustard, J.F, Gendrin, A., Mangold, N, Langevin Y., Arvidson, R.E., Gondet, B., Gomez, C. and the OMEGA Team. 2005. Phyllosilicates on Mars and Implications for the early martian climate. *Nature*, **438**, 623-627.
- Poulet, F., Arvidson, R.E., Gomez, C., Morris, R.V., Bibring, J-P., Langevin Y., Gondet, B., Griffes, J. 2008. Mineralogy of Terra Meridiani and western Arabia Terra from OMEGA / MEx and Implication for their formation, *Icarus*, **195**, 106-130.
- Poulet, F., Mangold, N., Platevoet, B., Bardintzeff, J.M., Sautter, V., Mustard, J.F., Bibring, J.-P., Pinet, P., Langevin, Y., Gondet, B., Aléon-Toppani, A. 2009. Quantitative compositional analysis of martian mafic regions using the MEx/OMEGA reflectance data: 2. Petrological implications. *Icarus*, **201**, 84-101, doi:10.1016/j.icarus.2008.12.042
- Rebiscoul, D., van der Lee, A., Frugier, P., Ayrat, A., Gin, S. 2004. X-ray reflectometry characterization of SON68 glass alteration films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **235**, 113-123.
- Rebiscoul, D., van der Lee, A., Rieutord, F., Né, F., Spalla, O., El-Mansouri, A., Frugier, P., Gin, S. 2004. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration : New evidence of a gel as a diffusive barrier. *J. Nucl. Mater.*, **326**, 9-18.
- Ribas, I., Guinan, E.F., Güdel, M., Audard, M. 2005. Evolution of the solar activity over time and effects on planetary atmospheres. I. High-energy irradiances (1-1700Å).

- Ribet, S. and Gin, S. 2004. Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *J. Nucl. Mater.*, **324**, 152-164
- Ricol, S. 1995. Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.
- Rieder, R., Economou, T., Wänke, H., Turkevich, A., Crisp, J., Brückner, J., Dreibus, G., Jr, H.Y.M., 1997. The chemical composition of martain soil and rocks returned by the mobile alpha proton X-ray spectrometer: preliminary results from the X-ray mode. *Science* **278**, 1771–1774.
- Rieder, R., Gellert, R., Anderson, R.C., Brückner, J., Clark, B.C., Dreibus, G., Economou, T., Klingelhöfer, G., Lugmair, G.W., Ming, D.W., Squyres, S.W., d'Uston, C., Wänke, H., Yen, A., Zipfel, J., 2004. Chemistry of rocks and soils at Meridiani Planum from the alpha particle X-ray spectrometer. *Science* **306**, 1746–1749.
- Roach, L.H., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Aharonson, O., Lowenstein, T., Weitz, C.M., Arvidson, R.E., Bishop, J.L., Lewis, K., Lichtenberg, K., Seelos, F. and the CRISM Science Team. 2008. Sulfate mineral stratigraphy in Valles Marineris Interior Layered Deposits. *Lunar and Planetary ScienceXXXIX*, Abstract #1891.
- Robie, R.A., Russell-Robinson, S., Hemingway, B.S. 1989. Heat capacities and entropies from 8 to 1000 K of langbeinite ( $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ), anhydrite ( $CaSO_4$ ) and of gypsum ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) to 325K. *Thermochimica Acta*, **139**, 67-81
- Robie, R.A. and Hemingway, B.S. 1991. Heat capacities of kaolinite from 7 to 380 K and of DMSO-intercalated kaolinite from 20 to 310 K. The entropy of kaolinite  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . *Clays and Clay Minerals*, **39**, 362-368.
- Robie, R.A. and Hemingway, B.S. 1995. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* **2131**, 1-461.
- Ruff, S.W., Farmer, J.D., Arvidson, R.E., Squyres, S.W., Christensen, P.R. and the Athena Science Team. 2008. The nature and distribution of silica at Home Plate at Gusev Crater, Mars : Evidence for a hydrothermal system. *Lunar and Planetary ScienceXXXIX*, Abstract #2213.
- Schaef, H. T. and McGrail, B. P. 2009. Dissolution of Columbia river basalt under mildly acidic conditions as a function of temperature: Experimental results relevant to the geological sequestration of carbon dioxide. *Applied Geochemistry*, **24**, 980-987.
- Scholze, H., (1980). Le verre: nature, structure et propriétés. Eds. Institut du Verre, Paris, 364p.
- Schon, S.C., Head, J.W., Fassett, C.I., 2009. Unique chronostratigraphic marker in depositional fan stratigraphy on Mars: evidence for ca. 1.25 Ma gully activity and surficial meltwater origin. *Geology* **37**, 207–210.

- Schott, J. 1990. Modelling of the dissolution of strained and unstrained multiple oxide: the surface speciation approach. In *Aquatic Chemical Kinetics* (ed. W. Stumm) pp. 337-366. New York, John Wiley and Sons.
- Schröder, C., Arvidson, R.E., Schmidt, M.E., Gellert, R., Klingelhöfer, G., Ming, D.W., Morris, R.V., Rice, J.W., Yen, A.S., De Souza Jr, P.A. and the Athena Science Team. 2008. pervasively altered Hematite-rich deposits southeast of Home Plate, Gusev Crater, Mars. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #2444.
- Schwertmann, U., 1985. The effect of pedogenic environment on iron oxide minerals. *Adv. Soil Sci.* **1**, 171–200.
- Schwertmann, U., Friedl, J., Stanjek, H., 1999. From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite. *J. Colloid Interface Sci.* **209**, 215–223.
- Shean, D.E., Head, J.W., Marchant, D.R., 2005. Origin and evolution of a cold-based tropical mountain glacier on Mars: the Pavonis Mons fan-shaped deposit. *J. Geophys. Res.* **110**, E05001.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. 1985. *Pure and Appl. Chem.*, **57**, 603.
- Singer, R.B., 1981. Spectral constraints on iron-rich smectites as abundant constituents of Martian soils. *Lunar Planet. Sci.* **12**, 996–998.
- Singer, R.B., 1982. Spectral evidence for the mineralogy of high-albedo soils and dust on Mars. *J. Geophys. Res.* **87** (B12), 10159–10168
- Soderblom, L. 1992. The composition and mineralogy of the martian surface from spectroscopic observations: 0.3  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$ , in: Mars (Eds. H. Kieffer, B. Jakovsky, C. Snyder and M. Matthews), University of Arizona Press, Tucson, pp 557-597.
- Solomon, S.C., Aharonson, O., Aurnou, J.M., Banerdt, W.B., Carr, M.H., Dombard, A.J., Frey, H.V., Golombek, M.P., Hauck II, S.A., Head, J.W., Jakosky, B.M., Johnson, C.L., McGovern, P.J., Neumann, G.A., Phillips, R.J., Smith, D.E., Zuber, M.T., 2005. New perspectives on ancient Mars. *Science* **307**, 1214–1220.
- Squyres, S.W., Arvidson, R.E., Bell III, J.F., Brückner, J., Cabrol, N.A., Calvin, W., Carr, M.H., Christensen, P.R., Clark, B.C., Crumpler, L., Des Marais, D.J., d’Uston, C., Economou, T., Farmer, J., Farrand, W., Folkner, W., Golombek, M., Gorevan, S., Grant, J.A., Greeley, R., Grotzinger, J., Haskin, L., Herkenhoff, K.E., Hviid, S., Johnson, J., Klingelhöfer, G., Knoll, A.H., Landis, G., Lemmon, M., Li, R., Madsen, M.B., Malin, M.C., McLennan, S.M., McSween Jr., H.Y., Ming, D.W., Moersch, J., Morris, R.V., Parker, T., Rice Jr., J.W., Richter, L., Rieder, R., Sims, M., Smith, M., Smith, P., Soderblom, L.A., Sullivan, R., Wänke, H., Wdowiak, T., Wolff, M., Yen, A., 2004a. The opportunity rover’s Athena science investigation at the Meridiani Planum, Mars. *Science* **306**, 1698–1703.

- Squyres, S.W., Grotzinger, J.P., Arvidson, R.E., Bell III, J.F., Calvin, W., Christensen, P.R., Clark, B.C., Crisp, J.A., Farrand, W.H., Herkenhoff, K.E., Johnson, J.R., Klingelhöfer, G., Knoll, A.H., McLennan, S.M., McSween Jr., H.Y., Morris, R.V., Rice Jr., J.W., Rieder, R., Soderblom, L.A., 2004b. In situ evidence for an ancient aqueous environment at Meridiani Planum, Mars. *Science* **306**, 1709–1714.
- Squyres, S.W., Knoll, A.H., 2005. Sedimentary rocks at Meridiani Planum: origin, diagenesis, and implications for life on Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 1–10.
- Squyres, S.W., Knoll, A.H., Arvidson, R.E., Clark, B.C., Clark, B.C., Grotzinger, J.P., Jolliff, B.L., McLennan, S.M., Tosca, N.J., Bell III, J.F., Calvin, W.M., Farrand, W.H., Glotch, T.D., Golombek, M.P., Herkenhoff, K.E., Johnson, J.R., Klingelhöfer, G., McSween Jr., H.Y., Yen, A.S., 2006. Two years at Meridiani Planum: results from the Opportunity Rover. *Science* **313**, 1403–1407
- Tanaka, K.L., 1986. The stratigraphy of Mars. Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 17, *J. Geophys. Res.* **91**, E139–E158
- Tardy, Y., Nahon, D., 1985. Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite and Fe<sup>3+</sup> kaolinites in bauxites and ferricretes. *Amer. J. Sci.* **285**, 865–903.
- Tardy, Y., Bardossy, G., Nahon, D., 1988a. Fluctuations de l'activité de l'eau et successions de minéraux hydratés et déshydratés au sein des profils latéitiques ferrugineux et bauxitiques. *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. II* **307**, 753–759.
- Tardy, Y., Mazaltarim, D., Boeglin, J.L., Roquin, C., Pion, J.C., Paquet, H., Millot, G., 1988b. Lithodependence and homogenization of mineralogical and chemical-composition in lateritic ferricretes. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II* **307** (16), 1765–1772.
- Techer, I., Advocat, T., Lancelot, J., Liotard, J.-M. 2000. Basaltic glass : alteration mechanisms and analogy with nuclear waste glasses. *J. Nucl. Mater.* **282**, 40-46.
- Techer, I., Advocat, T., Lancelot, J., Liotard, J.-M. 2001. Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film, *Chem. Geol.* **176**, 235-263.
- Thomassin, J.-H. and Touray, J.-C. 1979. Etude des premiers stades eau – verre basaltique: données de la spectroscopie de photoelectrons et de la microscopie électronique à balayage. *Bull. Mineral.* **102**, 594-599.
- Thomassin, J.-H., Crovisier, J.-L., Touray, J.-C., Juteau, T., Boutonnat, F. 1985. L'apport de la géochimie expérimentale à la compréhension des interactions eau de mer – verre basaltique entre 3 et 90°C : données de l'analyse ESCA, de la microscopie et de la micro diffraction électroniques. *Bull. Soc. Fr.* **2**, 217-222.
- Toulmin, P., Baird, A.K., Clark, B.C., Keil, K., Rose Jr., H.J., Christian, R.P., Evans, P.H., Kelliher, W.C., 1977. Geochemical and mineralogical interpretation of the viking inorganic chemical results. *J. Geophys. Res.* **82** (28), 4625–4634.

- Touray, J. C., (1980). La dissolution des minéraux. Aspects cinétiques. Masson (Ed.), Paris, 109p.
- Tosca, N.J., McLennan, S.M., Lindsley, D.H., Shoonen, M.A.A. 2004. Acid-sulfate weathering of synthetic Martian basalt : The acid fog model revisited. *J. Geophys. Res.*, **109**, E05003, doi:10.1029/2003JE002218.
- Tosca, N.J., McLennan, S.M., Clark, B.C., Grotzinger, J.P., Hurowitz, J.A., Knoll, A.H., Schröder, C., Squyres, S.W. 2005. Geochemical Modeling of evaporation processes on Mars : Insight from the sedimentary record at Meridiany Planum. *Earth and Planetary Science Letters*, **240**, 122-148.
- Treiman, A.H., Barrett, R.A., Gooding, J.L., 1993. Preterrestrial aqueous alteration of the Lafayette (SNC) meteorite. *Meteoritics* **28**, 86–97.
- Valle, N., Verney-Carron, A., Sterpenich, J., Libourel, G., Deloule, E., Jollivet, P. 2010. Elemental and isotopic ( $^{29}\text{Si}$  and  $^{18}\text{O}$ ) tracing of glass alteration mechanisms, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 3412-3431
- Van Iseghem, P., Aertsens, M., Gin, S., Deneele, D., Grambow, B., McGrail, P., Strachan, D., Wicks, G. 2007. GLAMOR - A critical evaluation of the dissolution mechanisms of high level waste glasses in conditions of relevance for geological disposal. Final Report.
- Vernaz, E.Y. and Dussossoy, J.L. 1992. Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass, *Appl. Geochem.*, **7**, 13-22
- Vieillard, P. 2007. Thermochimie : Estimation des enthalpies de formation des phyllosilicates (7, 10 et 14Å) anhydres. Rapport final. CNRS-Hydrasa 2007-1, 21p.
- Wade, M.L., Agresti, D.G., Wdowiak, T.J., Armendarez, L.P., Farmer, J.D., 1999. A Mossbauer investigation of iron-rich terrestrial hydrothermal vent system: lessons for Mars exploration. *J. Geophys. Res.* **104** (E4), 8489–8507.
- Walling, E.M., Rock, P.A., Casey, W.H. 1995. The Gibbs energy of formation of huntite ( $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ ) at 298 K and 1 bar from electrochemical cell measurements. *Am. Miner.*, **80**, 355-360.
- Wang, A., Korotev, R.L., Jolliff, B.L., Haskin, L.A., Crumpler, L., Farrand, W.H., Herkenhoff, K.E., De Souza Jr, P., Kusack, A.G., Hurowitz, J.A., Tosca, N.J. 2006. Evidence of phyllosilicates in Wooly Patch, an altered rock encountered at West Spur, Columbia Hills, by the Spirit rover in Gusev crater, Mars. *J. Geophys. Res.*, **111**, E02S16, doi:10.1029/2005JE002516.

- Wänke, H. and Dreibus, G. 1988. Chemical composition and accretion history of terrestrial planets, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A 325**, 545-557.
- Wentworth, S.J., Gooding, J.L., 1994. Carbonates and sulfates in the Chassigny meteorite: further evidence for aqueous chemistry on the SNC parent planet. *Meteoritics* **29**, 860–863.
- Werner, S.C., Kronberg, P., Hauber, E., Grott, M., Steinberger, B., Torsvik, T.H., Neukum, G. 2006. Ancient tectonic and volcanic activity in the Tharsis region, European Planetary Science Congress), Berlin, Germany, Sept. 18<sup>th</sup>-22<sup>th</sup> 2006, p.390.
- Wilhelms, D.E., Squyres, S.W., 1984. The martian hemispheric dichotomy may be due to a giant impact. *Nature* **309**, 138–140.
- Wiseman, S.M., Arvidson, R.E., Murchie, S., Poulet, F., Andrews-Hanna, J.C., Morris, R.V., Seelos, F.P. and the CRISM Team. 2008. Phyllosilicate and hydrated sulphate deposits in Meridiani. *Lunar and Planetary Science XXXIX*, Abstract #1806.
- Wolff-Boenish, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Putnis, C.V. The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C. *Geochim Cosmochim Acta*, **68**, 4843-4858
- Wyatt, M.B., McSween Jr., H.Y., 2002. Spectral evidence for weathered basalt as an alternative to andesite in the northern lowlands of Mars. *Nature* **417**, 263–266
- Wyatt, M.B., McSween Jr., H.Y., Moerch, J.E., Christensen, P.R. 2003. Analysis of surface compositions in the oxia Palus region on Mars from Mars Global Surveyor Thermal Emission Spectrometer Observations, *Journal of Geophysical Research E: Planets* **108** (9), pp. 1-11
- Yen, A.S., Murray, B., Rossman, G.R., Grunthaner, F.J., 1999. Stability of hydroxylated minerals on Mars: a study on the effects of exposure to ultraviolet radiation. *J. Geophys. Res.* **104** (E11), 27031–27041.
- Yung, Y.L., Nair, H., Gerstell, M.F. 1997. CO<sub>2</sub> greenhouse effect in the early martian atmosphere: SO<sub>2</sub> inhibits condensation. *Icarus*, **130**, 222-224.
- Zent, A.P., Quinn, R.C., 1995. Simultaneous adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O under Mars-like conditions and application to the evolution of the Martian climate. *J. Geophys. Res.* **100** (E3), 5341–5349.
- Zent, A.P., Howard, D.J., Quinn, R.C., 2001. H<sub>2</sub>O adsorption on smectites: application to the diurnal variation of H<sub>2</sub>O in the Martian atmosphere. *J. Geophys. Res.* **106** (7), 14667–14674.

Zorzano, M.-P., E. Mateo-Martí, O. Prieto-Ballesteros, S. Osuna, and N. Renno (2009), Stability of liquid saline water on present day Mars, *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L20201, doi:10.1029/2009GL040315.