

Implications de la métastabilité pour le milieu naturel

I Les systèmes naturels métastables

La métastabilité existe dans le milieu naturel. Elle est présente dans les domaines superficiels à basses température et dans les domaines profonds à haute température.

I.1 A basse température

L'eau métastable est présente dans des environnements hyper-arides, comme les déserts ou sur la planète Mars. Dans le désert de Khartoum, il y a plusieurs milliers de Km² de lacs souterrains malgré les conditions extrêmes de température et d'aridité. De même à la surface de Mars, le spectromètre IR OMEGA a enregistré des spectres montrant une bande d'absorption de l'eau (Meslin et al., 2006 ;Jouglet et al., 2007 ; Milliken et al., 2007). Dans le sol sous-saturé, l'eau est capillaire (Pettenati et al., 2008) et sa durée de vie est indéfinie. Dans ce sol, cette eau liquide est confinée dans des pores (capillaires). Les diamètres des pores sont tellement petits qu'une bulle de gaz n'a pas assez de place pour apparaître. L'eau reste ainsi éternellement métastable.

I.2 A haute température

La métastabilité est aussi présente dans les zones à flux thermiques élevés, comme les systèmes géothermiques ou les rides océaniques, où sont localisés les geysers continentaux ou sous marins. Le geyser sous-marin de la fosse d'Atlantis II, en Mer Rouge Centrale en est un exemple. La fosse est alimentée par des solutions à l'ébullition entre 388° et 403°C (Ramboz et al., 1988). Cependant, le bilan de masse et de chaleur de la fosse établi sur 15 ans implique

un apport de fluides hypercaloriques par le geyser. De telles propriétés sont cohérentes avec le fonctionnement d'un geyser métastable, émettant transitoirement des saumures surchauffées, ce que confortent des données d'inclusions fluides dans la barytine (Ramboz et Danis, 1990; Orphanidis, 1996). Dans la croûte moyenne à profonde, des phénomènes explosifs sont aussi possibles avec des fluides aquo-carboniques métastables (Shmulovich et Graham, 2004 ; Thiéry et Mercury, 2009). Dans les éruptions volcaniques, le liquide silicaté est sursaturé en eau et volatils métastables. Ce mélange fragmente le magma et provoque son explosivité, causant les éruptions phréato-magmatiques (Thiéry et Mercury, 2009 a et b).

De plus, l'eau métastable existe dans les nuages sous forme surfondue. Ce sont des gouttelettes de petites tailles qui jouent un rôle dans la pluie et les phénomènes électriques (Herbert, 2006).

II Quelques implications de la métastabilité

Les applications de la métastabilité dans le milieu naturel sont liées essentiellement à sa capacité de stabilisation explosive. Des études sur la relaxation violente de l'eau pure (Thiéry et Mercury, 2009a) et des solutions aqueuses (Thiéry et Mercury, 2009b) ont été réalisées dans les conditions de décomposition spinodale où le gaz et le liquide forme un réseau connecté (Fig. 72).

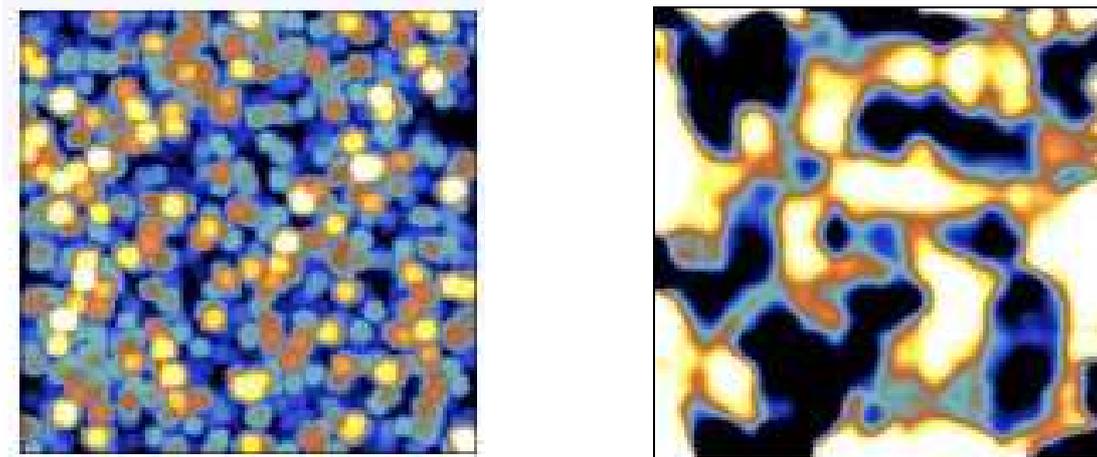


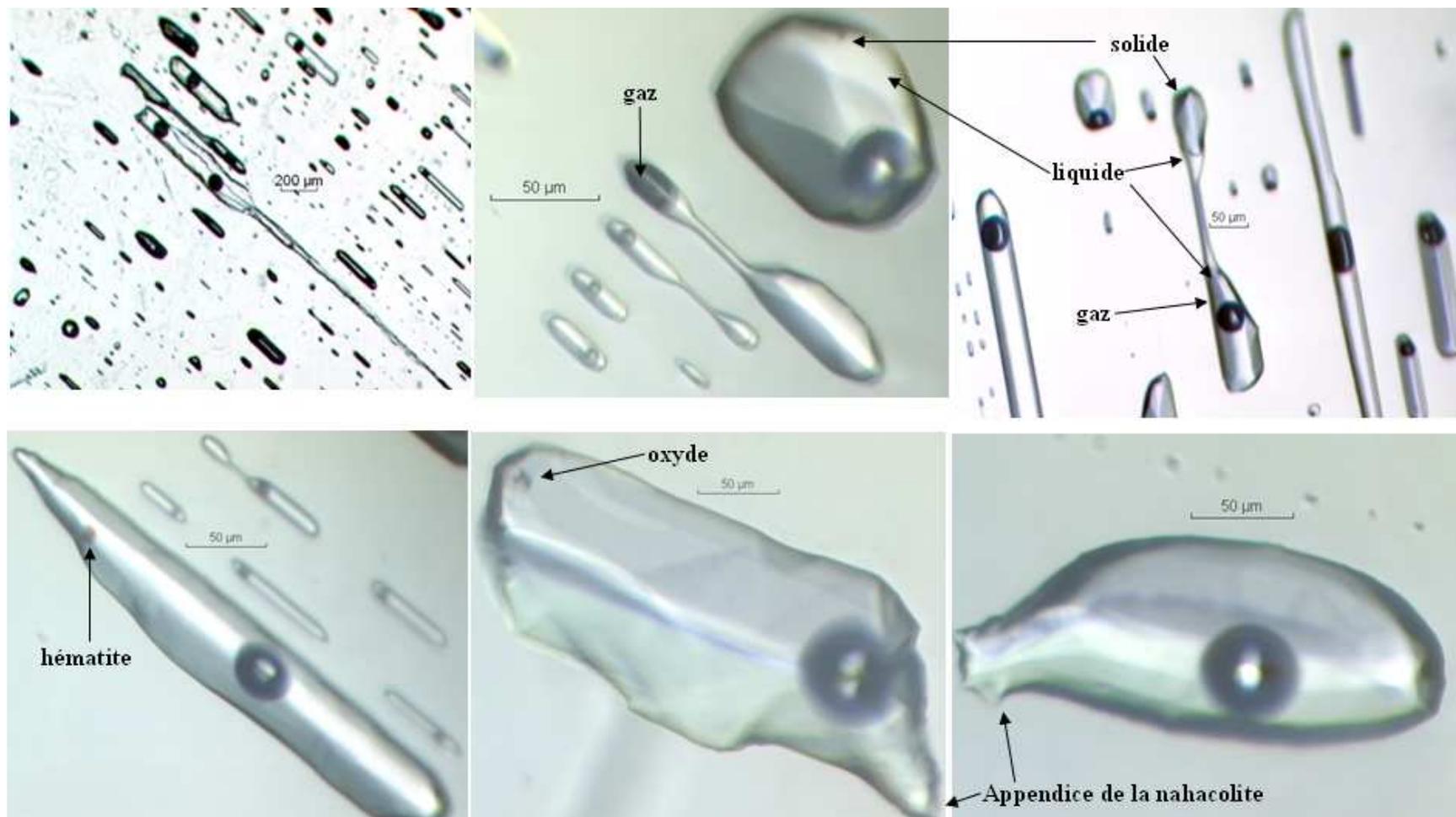
Figure 67 : Modélisation de la distribution de la phase liquide et de la phase vapeur : dans une nucléation (à gauche) et dans les conditions de décomposition spinodale (à droite) (Lionel Mercury : communication personnelle).

La violence de cette explosion est liée à l'association de deux phénomènes : (1) le changement des paramètres géochimiques de couple solide-solution occlus et notamment leurs solubilités ; (2) le changement des conditions géomécaniques, elles même liées aux conditions hydrodynamiques de la nucléation (Shmulovich et al., 2009).

D'autres études récentes se sont intéressées aux comportements géochimiques de l'eau métastable. Ces travaux ont calculé les propriétés thermodynamique de dissolution-précipitation de l'eau et des solutions surchauffées dans les sols des zones semi-aride et aride, où le degré de surchauffe est important (Mercury et Tardy, 1997, Zilberbrand, 1999 ; Mercury et Tardy, 2001; Mercury et al., 2003, 2004; Lassin et al., 2005; Pettenati et al., 2008) ; ainsi que des études de simulations numériques qui ont montré que cette eau évolue et perturbe les équilibres eau-roche-gaz à partir de -10MPa (Zilberbrand, 1999) ou de -20MPa (Lassin et al., 2005). Les travaux de Hemley et al. (1992) ont montré l'augmentation de la solubilité dans les sulfures surchauffés à 200°C et qui influencent les équilibres roches- solutions en changeant le bilan de masse du système (Shmulovich et al.,2009).

III Dissolution minérale dans une inclusion fluide naturelle

Des IF naturelles ont été observées et étudiées par la méthode microthermométrie sous microscope optique. Ce sont les IF diphasiques ou triphasiques d'un cristal de quartz de Bitsch (à Valais en suisse ; cristal donné par Zep Mullis). Ces quartz ont été échantillonnés dans une roche métamorphisée dans le faciès de schistes verts lors du métamorphisme Alpin (Stalder, 1976). Les IF de ces quartz contiennent du liquide, du gaz et un solide fibreux : de la nahcolite. De petits cristaux de calcite sont aussi présents. Ces IF peuvent avoir des oxydes, de l'hématite ou des chlorites (Fig. 73). La nahcolite (NaHCO_3) appartient à la classe chimique des carbonates et la sous-classe des carbonates anhydres sans anion étranger. Ce minéral est monoclinique. Il a un clivage et une cassure conchoïdale. Ce minéral se trouve dans les dépôts d'évaporites continentales. La nahcolite peut avoir plusieurs morphologies : prismatique, en agrégats, en veines ou en fibres. Dans les IF naturelles de Bitsch, ce minéral est souvent fibreux et forme un appendice (Fig. 73). Ces IF ont été placées en métastabilité de la même façon que les IF synthétiques. Les T_h obtenues sont comprises entre 208° et 218°C et les T_n varient de 163.1° à 180.1°C. Deux grandes IF naturelles voisines ont été particulièrement observées (Fig. 74). L'IF1 triphasée de 300/80 μm , a un appendice de 50 μm de nahcolite et l'IF2 est un cristal négatif de 240/110 μm , diphasique sans nahcolite.



Figures 68 : Les inclusions fluides naturelles diphasiques et triphasiques contenant du liquide, du gaz et du solide (nahcolite, oxydes, chlorite).

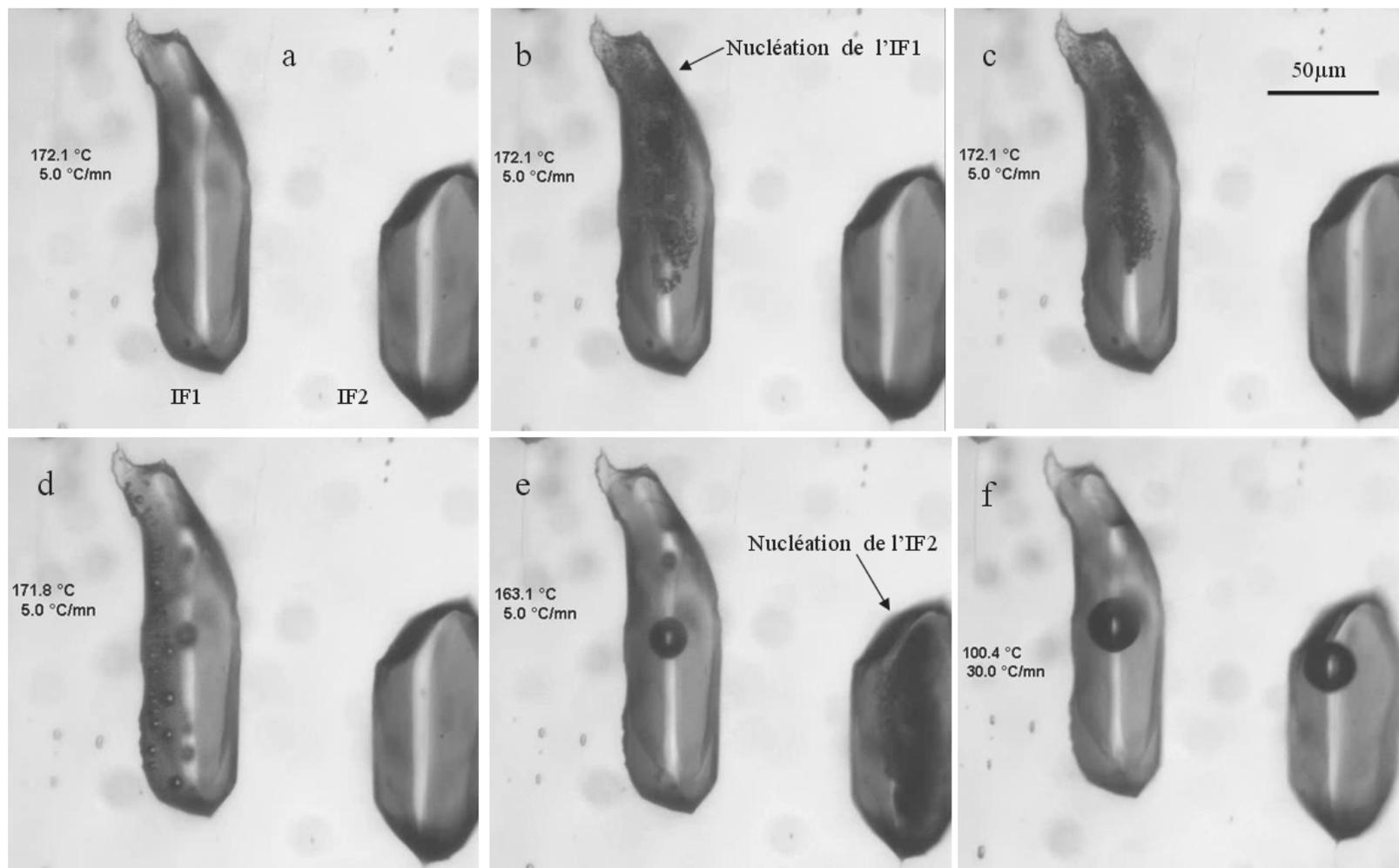


Figure 69 : Quelques séquences vidéo de la surchauffe et de la nucléation dans 2 inclusions fluides naturelles : l'IF1 avec nahcolite et l'IF2 sans

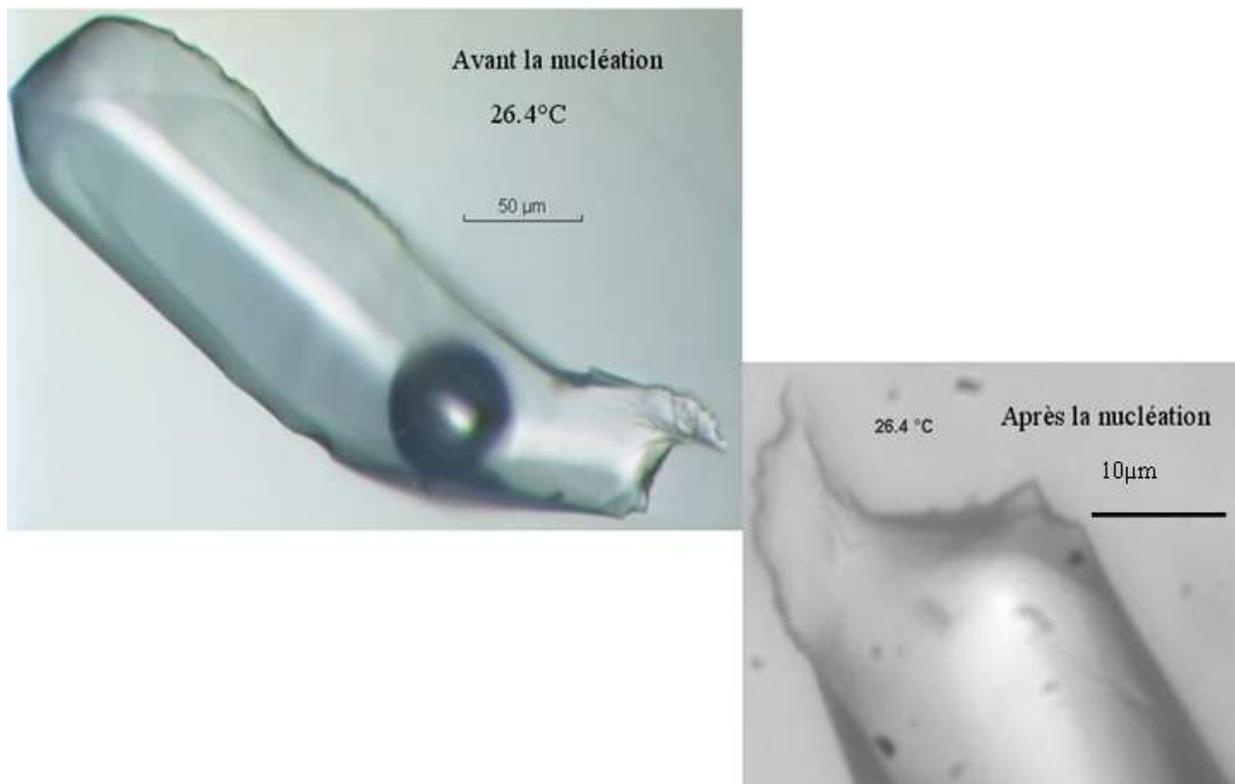


Figure 70: La nahcolite fibreuse piégée dans l'IF1 a complètement disparue à la nucléation

Les IF naturelles 1 et 2 ont un taux de remplissage de 20% et elles ont une même $T_h = 208.5^\circ\text{C}$. Pendant la surchauffe, la nahcolite de l'IF1 n'a pas changée, mais c'est seulement à la nucléation qu'elle a complètement disparue (Fig. 74 et 75).

La nucléation dans l'IF1 s'est exprimée par une ébullition à $T_n = 172.1^\circ\text{C}$. Cette dernière a commencé dans l'appendice et a été accompagnée par la dissolution totale et rapide de la nahcolite. Ici, la présence du minéral a probablement provoqué la nucléation hétérogène. Cependant, l'IF2 qui ne contient pas du solide a nucléé à $T_n = 163.1^\circ\text{C}$, c'est-à-dire, 10°C au-dessous de la T_n de l'IF1. La nucléation dans l'IF2 s'est exprimée par l'apparition d'un nuage de microbulles distribué sur un grand volume. Après la nucléation, des impuretés sont apparues autour de la bulle de gaz dans les deux IF1 et IF2. Ces impuretés se manifestent comme des feux d'artifice, bien visibles sur les enregistrements vidéo. Après cette expérience, j'ai resurchauffé 10 fois les deux IF. J'ai obtenu des T_h très reproductibles et comprises entre 208° et 208.6°C pour l'IF1 et l'IF2, respectivement. En revanche, les T_n ont augmenté, donc les gammes de métastabilité sont devenues plus petites : $\sim -19^\circ\text{C}$ pour l'IF1 et $\sim -22.4^\circ\text{C}$ pour l'IF2. Cependant ces T_n ont été très reproductibles.

IV Conclusions

Cette application a montré la capacité étonnante de la métastabilité à dissoudre la nahcolite. Un petit degré de surchauffe a rapidement libéré le CO₂ piégé depuis plusieurs années dans l'IF.

Les études scientifiques actuelles, et notamment les pétroliers cherchent à stocker le CO₂ dans les domaines géologiques. Le but étant de limiter le réchauffement climatique lié aux gaz à effet de serre. Une idée consiste à minéraliser le CO₂ puis à le stocker dans les sédiments. Cette idée reste valable en cas d'absence totale de la métastabilité. Mais si les carbonates sont au contact de solutions surchauffées, les carbonates peuvent être rapidement dissouts.

Conclusions générales et Perspectives

La technique des inclusions fluides par microthermométrie a montré une capacité étonnante à porter l'eau dans des forts degrés de tension. D'après nos résultats, la gamme de métastabilité dépend de 5 paramètres clefs : le volume, la forme, la chimie, les techniques et les conditions de synthèse des IF. En revanche, la durée de vie de la métastabilité dans les inclusions fluides ne dépend que du degré de tension de fluide piégé. Nos données expérimentales ont montré un flux de nucléation constant à la température de nucléation. Le réajustement de l'énergie d'interface a permis de valider à la fois la Théorie Classique de Nucléation et les pressions de nucléation déduites des équations d'état. On a obtenu un modèle permettant de calculer la durée de vie d'une inclusion à une pression de nucléation donnée. Ce même modèle a servi extrapoler à des temps adaptés aux échelles environnementales (un siècle) et géologiques (un million d'années) Bien qu'elle soit sous-estimée, la durée de vie de la métastabilité de forte gamme dans les inclusions fluides peut être de l'ordre d'un million d'années. On peut donc dire que cet état exotique pourrait contrôler les systèmes naturels métastables.

Malgré le nombre important de mesures de cinétique réalisées dans ce travail, tout le domaine à basse température et à basse pression reste à explorer (les zones rouges non hachurées dans la figure 76). En particulier, la dynamique (les T_n) et la statique (les temps de vie) dans le domaine à basse pression, proche de la zone de double métastabilité. L'exploration de ce domaine pourrait permettre de vérifier: 1) la différence entre les pressions de nucléation obtenue par la méthode microthermométrique (inclusions fluides) et la méthode acoustique (les ondes focalisées) de groupe de F. Caupin ; 2) la transition liquide-liquide d'une eau pure avec deux densités différentes.

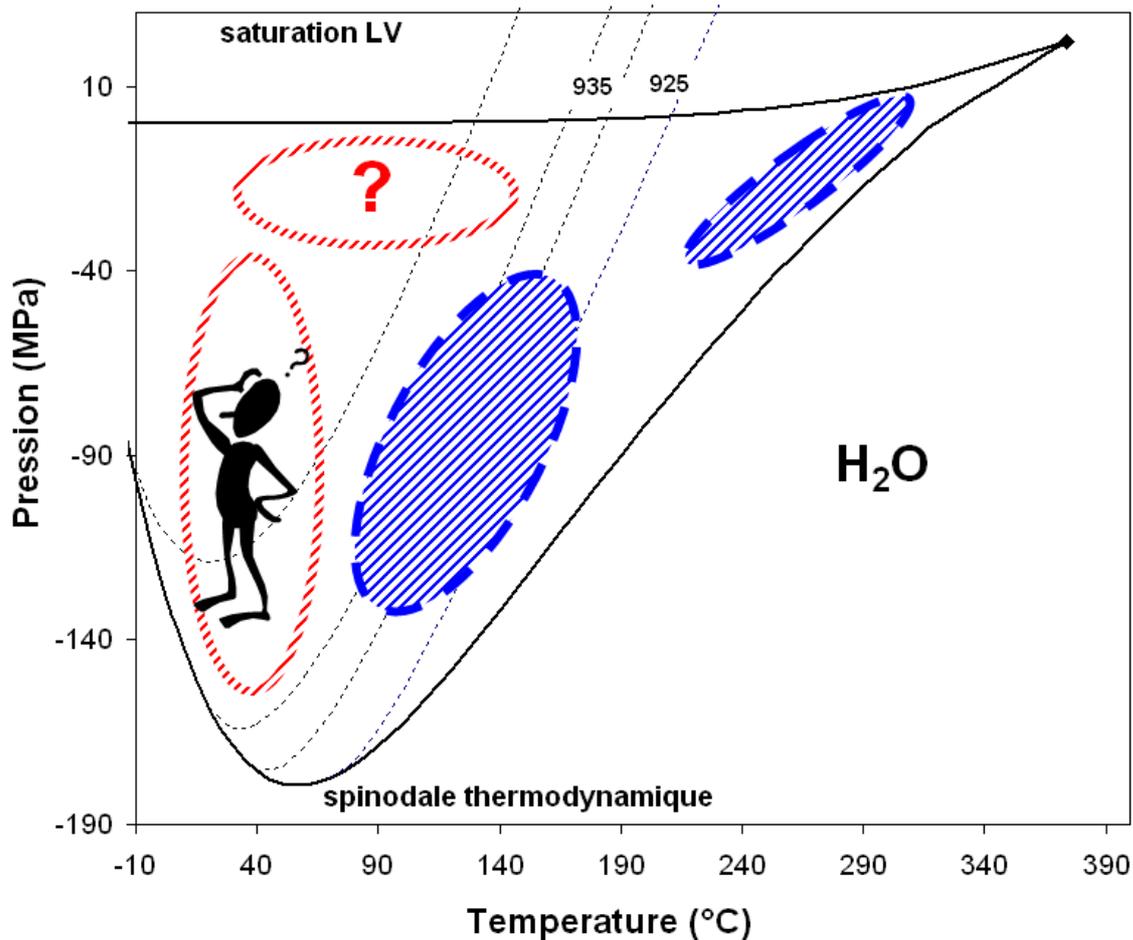


Figure 71 : Diagramme de phase de l'eau avec les domaines étudiés en bleu et les domaines non explorés en rouge.

Les extrapolations de temps de vie à des échelles environnementales et géologiques restent encore à vérifier. On pourrait installer une platine sous audio-surveillance pendant quelques années pour mesurer la durée de vie de la métastabilité dans les inclusions fluides. Mais est-ce qu'un liquide métastable a vraiment besoin d'un million d'année pour contrôler les systèmes naturels métastables ? Sachant que la nahcolite piégée depuis un temps géologique dans l'inclusion a été dissoute en quelques fractions de seconde !

Enfin, on sait que la présence de l'eau liquide est cruciale pour l'apparition de la vie sur Mars, or, cette eau est actuellement gelée du fait de la température trop basse. Or l'eau liquide métastable peut exister dans les inclusions fluides jusqu'à $-100^{\circ}C$. La vie sur Mars serait donc malgré tout possible.

*Le Nouveau Chapitre de la
Thèse
Valorisation des Compétences*

