

**Institut National Polytechnique de Lorraine**

**Ecole doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement**

**Ecole Nationale Supérieure de Géologie  
UMR INPL-CNRS 7569  
Laboratoire Environnement et Minéralurgie**



**&**



**Commissariat à l'Energie Atomique  
Centre de Cadarache  
DEN/DTN/SMTM**

**Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement**

Thèse présentée à

**l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires**

pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'I.N.P.L.**

***Géosciences***

par

**Murielle PERRONNET**

***Ingénieur ENSG***

# **Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique**

**Application au stockage des déchets radioactifs en site argileux**

Soutenue publiquement le 14 Octobre 2004 devant la commission d'examen

Rapporteurs                      Martine **BUATIER**

Gilles **BERGER**

Examineurs                      Alain **MEUNIER**

Michel **CATHELINEAU**

Olivier **GRAUBY**

Frédéric **VILLIERAS**

Invités                              Michel **JULLIEN**

Gérard **BRUNO**

Directeur de thèse

Encadrant de thèse

# Tables des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>9</b>
1. Des barrières argileuses pour confiner des déchets radioactifs .....	10
1.1. Une géométrie multibarrières pour piéger les radionucléides .....	10
1.2. Des matériaux argileux choisis pour le confinement .....	12
2. Etat de l'art sur la réactivité fer-argile .....	19
2.1. Les interactions fer/argile décrites en milieu naturel .....	19
2.2. Revue des interactions fer/argile en conditions expérimentales .....	29
3. Synthèse .....	31
3.1. Produits des interactions fer-argile .....	31
3.2. Conséquences de ces néoformations sur le confinement .....	31
3.3. Ce qui reste à faire et qui sera développé dans cette thèse .....	32
<b>Matériaux.....</b>	<b>33</b>
1. Matériaux et minéraux argileux .....	34
1.1. Argilites et bentonites .....	34
1.2. Matériaux argileux et phyllosilicates non gonflants .....	38
1.3. Smectites .....	41
1.4. Minéraux argileux susceptibles de se former au terme des interactions Fe(0)-argiles .....	46
2. Métal.....	49
3. Milieu aqueux : l'eau d'Evian .....	49
<b>Méthodes.....</b>	<b>51</b>
4. Dispositifs expérimentaux .....	52
4.1. Systèmes réactionnels .....	52
4.2. Plan d'expérience .....	53
5. Récupération des échantillons .....	55
6. Techniques analytiques.....	56
6.1. Mesures pH-Eh en solution .....	56
6.2. Analyses multi-élémentaires des solutions.....	56
6.3. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique .....	56
6.4. Diffraction des Rayons X.....	57
6.5. Spectroscopie Mössbauer du fer 57 .....	58
6.6. Analyse thermique.....	62
6.7. Analyse texturale par volumétrie continue d'adsorption d'argon .....	63
6.8. Microscopie Electronique à Transmission couplée à la Spectroscopie à Dispersion d'Energie MET-EDS .....	66

<b>Chapitre 1.....</b>	<b>69</b>
<b>Bilan des connaissances sur la réactivité de la bentonite FoCa7 .....</b>	<b>69</b>
7. Objectifs .....	70
8. Dispositifs expérimentaux .....	70
8.1. Essai de laboratoire sur le « Module Eau Corrosion » .....	70
8.2. Expérimentation in-situ de Stripa.....	71
8.3. Comparaison des conditions expérimentales avec les situations de stockage envisagées .....	72
9. Synthèse sur les réactivités observées .....	73
9.1. Géométrie de la réactivité.....	73
9.2. Réactivité minéralogique .....	76
9.3. Néoformations .....	81
Influence de la température.....	87
9.4. Etude bactériologique.....	87
10. Synthèse des résultats .....	88
<b>Chapitre 2.....</b>	<b>93</b>
<b>Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?</b>	<b>93</b>
11. Objectifs .....	94
12. Réactivité de la bentonite FoCa7 .....	94
12.1. Conditions expérimentales .....	95
12.2. Suivi du pH des solutions .....	95
12.3. Capacité d'Echange Cationique .....	96
Diffraction des Rayons X.....	97
12.5. Spectroscopie Mössbauer du <sup>57</sup> Fe .....	101
12.6. Imagerie en MET couplée à la micro-analyse chimique en EDS .....	103
Conclusions .....	111
13. Réactivité de la bentonite MX-80 du lot Andra .....	113
13.1. Conditions expérimentales .....	113
13.2. Résultats .....	114
14. Réactivité de l'argilite du site de Tournemire .....	119
14.1. Conditions expérimentales .....	119
14.2. Résultats .....	120
14.3. Conclusions .....	127
15. La réactivité n'est pas unique.....	127
<b>Chapitre 3.....</b>	<b>129</b>
<b>Quel(s) paramètre(s) influence(nt) la réactivité fer-argiles ? .....</b>	<b>129</b>

16. Objectifs .....	130
17. Influence de la durée d'expérimentation .....	130
17.1. Conditions expérimentales .....	130
17.2. Réactivité de la bentonite FoCa7 au cours du temps.....	131
17.3. Réactivité de l'argilite de Tournemire au cours du temps.....	145
18. Influence de la température.....	150
18.1. Conditions expérimentales .....	150
18.2. Etude analytique des produits de réaction .....	151
18.3. Conclusions .....	174
19. Dynamique de la réactivité de FoCa7 : température vs durée .....	175
20. Influence des conditions rédox.....	176
<b>Chapitre 4.....</b>	<b>177</b>
<b>Quelle(s) phase(s) réagisse(nt) au sein des matériaux argileux composites ? .....</b>	<b>177</b>
21. Problématique .....	178
22. Rôle des minéraux accessoires .....	179
22.1. Conditions expérimentales .....	179
22.2. Résultats .....	179
23. Décomposition de la réactivité de matériaux argileux composites .....	185
23.1. Conditions expérimentales .....	186
23.2. Résultats .....	186
24. Cinétique de transformation des phases réactives des matériaux composites.....	188
25. Conclusions .....	194
<b>Chapitre 5.....</b>	<b>195</b>
<b>Les smectites sont-elles condamnées à évoluer en serpentines-Fe ? .....</b>	<b>195</b>
26. Problématique .....	196
27. Paramètres cristallochimiques influençant la réactivité des smectites .....	196
27.1. Rôle du $\text{Fe}^{3+}$ structural.....	197
27.2. Smectite dioctaédrique/smectite trioctaédrique.....	197
27.3. Rôle de la localisation du déficit de charge .....	198
27.4. Rôle de la clusterisation du fer octaédrique .....	198
27.5. Rôle de l'ouverture de l'espace interfoliaire.....	199
27.6. Conclusions .....	200
28. Une smectite n'en vaut pas une autre face au $\text{Fe}(0)$ .....	200
28.1. Choix des smectites et des conditions expérimentales .....	200
28.2. Résultats .....	201
28.3. Conclusions .....	209

<b>Discussion.</b>	<b>210</b>
<b>Produits, paramètres et séquence réactionnelle</b>	<b>210</b>
29. Les produits et les étapes de la réaction Fe(0)-argiles	211
29.1. Phases minérales néoformées	211
29.2. Phases temporelles de la réactivité Fe(0)-argiles	214
30. Paramètres minéralogiques contrôlant la réactivité des smectites	214
30.1. Paramètres cristallographiques	215
30.2. Paramètres texturaux et morphologiques	216
Conclusions	220
Description du système physico-chimique	220
Les protons	221
30.3. La solution	224
30.4. La phase smectite	229
30.5. Réactivité Fe(0)-smectites dans la phase smectite	232
31. 1ère étape réactionnelle : altération des smectites impliquant le Fe(0)	233
31.1. Agents oxydants de la smectite	234
31.2. Réduction du fer structural comme moteur de l'altération des smectites	235
32. 2ème étape réactionnelle : néoformation des phases à 7 Å	240
32.1. Réactivité au sein de micro-domaines réducteurs	240
32.2. Orientation de la réactivité selon les éléments chimiques présents	243
33. Séquence réactionnelle globale	244
33.1. Bilan	244
33.2. Paramètres influençant la séquence réactionnelle	248
34. Conclusions : corrosion aqueuse et corrosion argileuse	252
<b>Conclusions</b>	<b>254</b>
35. Des observations scientifiques	255
35.1. Phénoménologie de la réactivité Fe(0)-argiles	255
35.2. Terminologie, vers la définition d'un état smectite	257
35.3. Perspectives scientifiques	258
36. ...à leurs applications au stockage de déchets HAVL	259
36.1. Apports à la problématique du stockage	259
36.2. Méthodologie, les techniques pour décrire la réactivité « Fe(0)-argiles »	260
36.3. Perspectives appliquées	262
<b>Bibliographie</b>	<b>264</b>

# Remerciements

Si le succès d'un film repose souvent dans le choix des lieux et des acteurs, je pense qu'il en est de même pour celui d'une thèse. Et de ces points de vue j'ai été gâtée !

Que dirais-je de plus sur Aix en Provence, son seul nom est si évocateur ? Je remercie seulement Dame Nature d'y rendre la vie si douce, les couleurs et la lumière si belles !

Nancy... terminus du train ? Non pour moi c'est bien plus qu'une gare, bien plus que l'Art Nouveau. C'est le point de départ de ma vie de géologue. Je rends hommage à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie, à son enseignement de grande qualité, à la fraternité entre ses élèves, tellement sont devenus mes amis !

Si les lieux ont de l'importance, c'est qu'ils imprègnent les hommes et en ce sens, mes directeurs de thèse sont à l'image des régions où ils exercent.

Frédéric Villiéras a une rigueur aussi marquée que celle des hivers nancéens. Il a tout fait pour me transmettre cette qualité et l'envie de progresser, d'aller plus en avant dans la compréhension des phénomènes. Merci à ta fidélité. Tout au long de ces années tu a été mon parrain pour mon entrée dans la communauté scientifique.

Michel Jullien est un homme éclairé. Combien de fois m'a t-il fait part de concepts que nous avons pu vérifier expérimentalement des mois après ? Il a tout fait pour me transmettre ses qualités de microscopiste, son sens de l'intégration des phénomènes à différentes échelles de temps et d'espace. Merci à ton grand cœur et aux couleurs de la vie que tu portes sur tes belles chemises.

Mais ne voyez pas en eux que des directeurs de thèse modèles, ce sont aussi des géologues qui aiment les joies de la table ... et cela compte aussi beaucoup !

Les remerciements vont maintenant fuser de tous côtés.

Tout d'abord, en direction des professeurs et des directeurs de recherche qui ont accepté de participer à mon jury de thèse. Pour la plupart, ils ne me connaissaient pas mais ont fait preuve d'une grande spontanéité. J'espère qu'ils sauront me pardonner la lourdeur de mon premier manuscrit ! Merci à Martine Buatier, Gilles Berger, Alain Meunier, Michel Cathelineau, Olivier Grauby et Gérard Bruno.

Je remercie ensuite les chefs de laboratoire qui m'ont accueillie au sein de leur unité, Catherine Santucci au Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement (LMTE) du CEA de Cadarache et Jacques Yvon au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) de Nancy. J'ai trouvé dans ces lieux tout le calme mais aussi l'interactivité scientifique nécessaires. Que ce soient les Lemmiens ou les Lmtéens, je vous félicite tous pour l'accueil et l'aide que vous réservez aux jeunes thésards. Une pensée toute particulière pour les secrétaires, Jacquie Faugère et Nicole Magnabosco, qui m'ont toujours aidée dans mes démarches administratives.

Si ce manuscrit est fourni en informations, certains diront volumineux, c'est grâce à de nombreuses collaborations. Monsieur Bonnin a eu la gentillesse de caractériser le statut du fer en spectroscopie Mössbauer, Angelina, au doux nom malgache, a effectué les mesures d'adsorption de gaz, Jean-Claude Pétronin, malgré son grand âge, a trouvé le courage de faire quelques mesures de CEC et Philippe Lambert n'a jamais pris peur en recevant mes colis pour les analyses DRX. Mais j'oublie

quelqu'un : Monsieur Raynal. Joël, tu détestes les compliments et je ne veux pas te gêner, mais je te remercie tout tu as fait pour cette thèse en plus de l'ATD-ATG.

Jusqu'à l'arrivée de Fabrice Sallès, avec Eric Kohler nous étions les deux thésards du LMTE. Et pourtant, Eric, je ne t'ai pas considéré comme mon double au masculin. On apprend souvent à nos dépens qu'il y a plus fort que soi, pour moi cela a été une chance de pouvoir travailler et discuter avec toi. Je te remercie et te souhaite bonne chance pour la suite.

Ceux qui sont déjà venus au LMTE, connaissent la femme d'action et d'autorité qui y exerce, Madame Pozo. Claudine, je te remercie pour tout le temps que tu donnes aux autres afin de faciliter le fonctionnement du labo et de les former à l'utilisation du MEB ! Mais aussi, je repenserai aux moments en famille que nous avons partagés et aux discussions sur la vie, l'art et la religion.

J'ai aussi une pensée toute particulière pour Bruno Lartiges. C'est lui qui m'a transmis l'envie d'enseigner. C'est aussi grâce à lui que j'ai pu participer à l'encadrement des stages de terrain dans le Jura. Bien sur ce n'est pas très exotique, mais ces stages comptent parmi les meilleurs moments de ces trois années.

Chers Lemmiens, vous êtes tous formidables mais je ne peux écrire ces remerciements sans penser au bon accueil renouvelé des Pelletier, de Karine et de Laurent. Chère Odile, je suis persuadée que tout le monde rend hommage à ton efficacité et à ton professionnalisme, toi la grande prêtresse de l'infra-rouge, mais je n'oublierai pas non plus ton extrême gentillesse.

Merci aussi à Bertrand Devouard, M. Chaussidon et Guy Libourel, qui m'ont parrainé et me permettent de poursuivre mon chemin, grâce à ce post-doc inattendu à la NASA.

Merci enfin à ma famille d'adoption du CEA de Saclay. Je pense à Nicole Picaud et Patrick Tran Thé, à Michael Descostes, Bertrand Habert, Christelle Latrille et Michel Masella. Grâce à vous l'an 2000 a été formidable et depuis votre amitié n'a pas failli !

Les derniers mots seront pour ma famille naturelle ! Le destin m'a gâtée de ce point de vue là et même si cela va la faire rougir, je rends un hommage tout particulier à ma Mère-veilleuse. Tu as toujours fait de ton mieux pour me donner le meilleur. Grâce à toi j'ai été une enfant heureuse.

Si aujourd'hui, je suis une jeune femme épanouie, c'est grâce à vous, Monsieur Touchais ! Par discrétion, je ne ferai pas l'éloge de vos qualités mais il n'y a qu'à vous regarder : vous portez la gentillesse sur votre visage.

Pour revenir sur ce que je disais en préambule, le succès d'un film ne repose pas seulement sur le choix des lieux et des acteurs : le scénario compte. J'espère alors que l'histoire qui va suivre saura susciter en vous de l'intérêt !

## Résumé

Le stockage des déchets radioactifs de Haute Activité et à Vie Longue est envisagé au sein d'un système multi-barrières en milieu géologique profond. Les matériaux argileux de site (argilite) et industriels (bentonite) sont étudiés pour prendre part au confinement. Afin d'identifier les paramètres clefs de l'évolution dans la durée d'un tel dispositif, il est nécessaire de tester la stabilité des formations argileuses en présence de Fe(0), élément majoritaire des conteneurs. Pour ce faire, nous avons choisi l'argilite du site de Tournemire, pour sa composition proche de celle du site expérimental de Bure, et les bentonites de référence FoCa7 et MX-80, traditionnellement étudiées pour le stockage. Leur réactivité a été décomposée en testant celle des minéraux accessoires et phyllosilicates les composant afin d'appréhender les mécanismes réactionnels et la réactivité d'autres matériaux argileux.

La nature du produit de réaction de FoCa7 est gouverné par la quantité de métal : il existe un premier seuil pour lequel les smectites s'altèrent et un second pour lequel les gels d'altération mûrissent en phases à 7 Å riches en fer. La consommation du Fe(0) et des oxydes de fer est alors accentuée. En revanche, les smectites de l'argilite de Tournemire et de MX-80 sont peu réactives. Ceci est expliqué par la présence des minéraux accessoires, dont les sulfures, qui inhibent la réactivité Fe-Si-Al. En effet, purifiée de ces phases, MX-80 présente une réactivité comparable à celle de FoCa7.

Si la déstabilisation des smectites de FoCa7 et leur transformation en serpentines Fe-Mg sont effectives dès 1 mois de réaction à 80°C, la cristallinité des phases néoformées s'améliore en augmentant la durée (12 mois) ou la température (150 °C). Par ailleurs, le degré d'avancement de la réaction dépend de la nature du phyllosilicate impliqué : la hiérarchisation est smectite>kaolinite>illite/smectite>>illite. Ces résultats démontrent que la réactivité des matériaux argileux est principalement portée par les smectites et kaolinites.

Toutefois, seules les smectites dioctaédriques sont réactives et le sont d'autant plus que leur espace interfoliaire est ouvert, qu'elles contiennent du Fe<sup>3+</sup> octaédrique et que leur déficit de charge est tétraédrique. Il est aussi démontré que l'hétérogénéité énergétique des faces latérales des smectites favorise l'attaque du Fe(0) et induit la formation de gels d'altération en quantité. Plus ces gels sont formés précocement, plus ils auront le temps de mûrir en serpentines Fe-Mg et meilleure sera la cristallinité de ces phases.

Cette étude suggère que la réactivité de l'interface Fe(0)-barrière argileuse serait minimale si celle-ci contenait des smectites trioctaédriques et des sulfures. Enfin, ce travail contribue à la description de la nature physico-chimique du milieu réactionnel. L'interaction entre le Fe(0) et la smectite est une réaction de corrosion smectitique impliquant les agents oxydants de l'argile : H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> et Fe<sup>3+</sup>. Elle est prépondérante par rapport à la corrosion aqueuse si le pH est basique. C'est une réaction impliquant un solide et une phase mésomorphe, la smectite, qui définit un micro-domaine à l'intérieur duquel nucléent les serpentines ferrières.



# Introduction

## **1. Des barrières argileuses pour confiner des déchets radioactifs**

Dans le cadre de la protection de l'environnement naturel, la limitation de la migration de polluants peut se faire par le biais de barrières dites géochimiques. Elles utilisent les propriétés physico-chimiques de matériaux géologiques à fixer les éléments polluants et à limiter leur transport dans la biosphère. Ainsi, les matériaux argileux sont actuellement utilisés pour le confinement de déchets industriels spéciaux dans les Centres d'Enfouissement Techniques (CET), mais un tel concept est aussi à l'étude en vue du stockage des déchets radioactifs de Haute activité et à Vie Longue (HAVL). Des matériaux argileux de site (argilite) ou industriels (bentonite) pourraient alors être utilisés pour le confinement de ces déchets, contenus dans des conteneurs métalliques, eux-mêmes impliqués dans un système multi-barrières de stockage en milieu géologique profond.

L'expertise visant à déterminer si un milieu géologique est apte à constituer une barrière géochimique de confinement s'opère, notamment, par la description des phénomènes régissant le fonctionnement de ce système à différentes échelles (Ledoux, E. 1999). Il est indispensable de savoir comment « vit » le site, c'est à dire comment les phénomènes de transfert de fluides (eau, chaleur) s'opèrent. Ceci permettra entre autre de prédire comment s'effectuerait la migration des polluants, après le percement du conteneur.

Le site d'accueil étant défini, il faut appréhender l'impact qu'aura l'implantation du dispositif de stockage sur le milieu. Enfin, une étude de sûreté doit permettre de prédire l'évolution dans la durée d'un tel système et définir sur quelle échelle de temps son confinement est assuré.

L'objectif de la présente thèse concerne ce point précis, à savoir la caractérisation de la réactivité des matériaux argileux au contact des fûts en acier. Cette interface évolue-t-elle ? Si oui, cela peut-il affecter la sûreté du dispositif de stockage ?

### **1.1. Une géométrie multibarrières pour piéger les radionucléides**

C'est l'axe 2 de la loi Bataille du 30 décembre 1991 qui stipule que des études sur les possibilités de stockage réversible ou irréversible en formation géologique doivent être menées. Des recherches, sont donc conduites jusqu'en 2006, sur le concept de stockage des déchets HAVL en milieu géologique profond. L'objectif est d'étudier la pérennité de l'intégrité d'un système multi-barrières (Figure 1) interposé entre les matières radioactives et la biosphère.

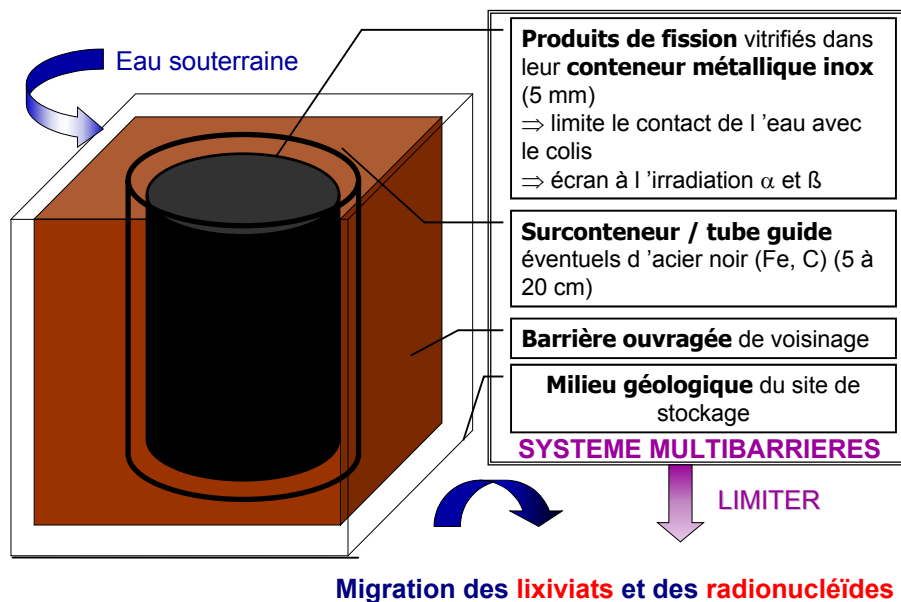


Figure 1 : Composantes d'un système multibarrières.

Dans le cas des déchets HAVL, issus du retraitement des combustibles usés, la première barrière est constituée par du **verre** dont le rôle est de contenir et de confiner les produits de fission. En effet, le verre présente l'avantage d'avoir une durabilité chimique appropriée et sa structure même autorise une variation large de la quantité et de la qualité des produits de fission. Ceux-ci ne sont pas simplement contenus dans le verre mais participent à la constitution du réseau.

Les déchets vitrifiés sont mis dans un **conteneur métallique** inox, d'environ 5 mm d'épaisseur. Celui-ci n'est pas considéré comme une véritable barrière mais sa présence pourra toutefois limiter la mise en contact de l'eau avec le colis et servir d'écran à l'irradiation  $\alpha$  et  $\beta$ . Dans les concepts de stockage en cours d'étude, le conteneur inox peut être entouré d'un **surconteneur** d'acier noir (Fe et C) de 5 à 20 cm d'épaisseur.

Les concepts en cours d'étude supposent deux variantes : une concept sans **barrière ouvragée B.O.** (contact direct entre le conteneur et l'argilite de site) et un concept avec B.O. dont les caractéristiques sont les suivantes :

Elle occupe totalement et durablement les espaces résiduels du stockage, qu'ils soient d'origine ou induits par le percement ou liés à la configuration du stockage (vides technologiques), ceci en assurant la stabilité mécanique des colis et des ouvrages. Son pouvoir de gonflement et de plasticité doit être élevé.

Elle est peu perméable pour limiter les circulations d'eau et donc la corrosion aqueuse des colis ainsi que la dissémination de la radioactivité résiduelle.

Son pouvoir de tampon chimique et de rétention limite aussi l'arrivée des espèces venant du milieu d'accueil susceptibles de corroder le conteneur, et freine la migration des éléments radioactifs éventuellement relâchés par le colis vers la géosphère.

Enfin elle permet l'évacuation de la chaleur dégagée par le combustible irradié, quels que soient la durée et le mode d'entreposage retenu. Ceci doit permettre de maintenir à des températures telles que spécifiées dans le concept les colis et la barrière ouvragée. Elle doit donc permettre une conduction de la chaleur.

Avec ou sans B.O., le milieu géologique d'accueil assure lui aussi un confinement du fait :

- de sa faible perméabilité,
- de sa capacité à retarder les radionucléides,
- de son épaisseur suffisante,
- et de sa stabilité au cours du temps éprouvée à l'échelle des temps géologiques.

Les matériaux répondant à ces exigences sont :

des bentonites constituées d'argiles naturelles gonflantes qui sont choisies pour constituer les barrières ouvragées. Les bentonites FoCa7 et MX-80 sont étudiées.

des argilites de site dont les caractéristiques leur permettraient d'accueillir le dispositif multi-barrières. Toute une campagne de caractérisations et d'expérimentations est en cours sur le site ANDRA de Bure (Haute-Marne) au sein de couches d'argilites du Callovo-Oxfordien (–160 à –146 M.A.) ainsi que sur le site IPSN de Tournemire, dont l'argilite est assez semblable en composition à celle de Bure et date du Toarcien (–184 à –175 M.A.). C'est cette argilite qui est employée dans la présente étude.

Les caractéristiques minéralogiques de ces matériaux leur confèrent des propriétés en adéquation avec les exigences liées au confinement d'un système multi-barrières de stockage de déchets H.A.V.L.

### **1.2. Des matériaux argileux choisis pour le confinement**

Le terme argile a été historiquement utilisé par les sédimentologues pour décrire tous les minéraux de taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Or cette définition par la taille paraît impropre puisqu'elle englobe des minéraux très divers et en particulier des oxydes et des hydroxydes.

Les minéraux argileux se forment et sont stables dans une gamme de températures comprises entre 4 et 300°C et trouvent leurs origines à la fois dans des processus d'altération d'autres minéraux silicatés, ou de recristallisation ou, plus rarement, de précipitation en solution. Ils peuvent être d'origine sédimentaire, hydrothermale et métamorphique.

### 1.2.1. Structure des phyllosilicates

L'arrangement des atomes au sein du réseau cristallin des argiles est déterminé selon une géométrie planaire constituée par deux unités de base, la couche tétraédrique et la couche octaédrique.

La couche tétraédrique est formée par deux plans d'atomes d'oxygène et contient un atome de silicium en coordination IV. Dans le tétraèdre, chaque atome de silicium est entouré par 4 oxygènes. Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène. Ceux-ci sont appelés oxygènes basaux ou de la surface basale. L'arrangement de ces oxygènes basaux conduit à la formation de cavités hexagonales.

A l'opposé de la surface basale, on trouve les oxygènes apicaux. Ceux-ci sont partagés entre le silicium tétraédrique et un cation en position octaédrique. Ils établissent une liaison forte entre les octaèdres et les tétraèdres.

La couche octaédrique est quant à elle formée par deux plans d'atomes d'oxygène et de groupes hydroxyle entre lesquels l'aluminium ou le fer ou le magnésium sont liés en coordination VI. Dans cette couche, les cations sont coordonnés avec six oxygènes ou groupements hydroxyle et sont liés entre eux par le partage d'oxygènes dans une structure à 2 dimensions.

Les minéraux argileux peuvent être représentés globalement à partir de trois motifs de base : feuillet à 7 Å ou motif TO (Figure 2) ;

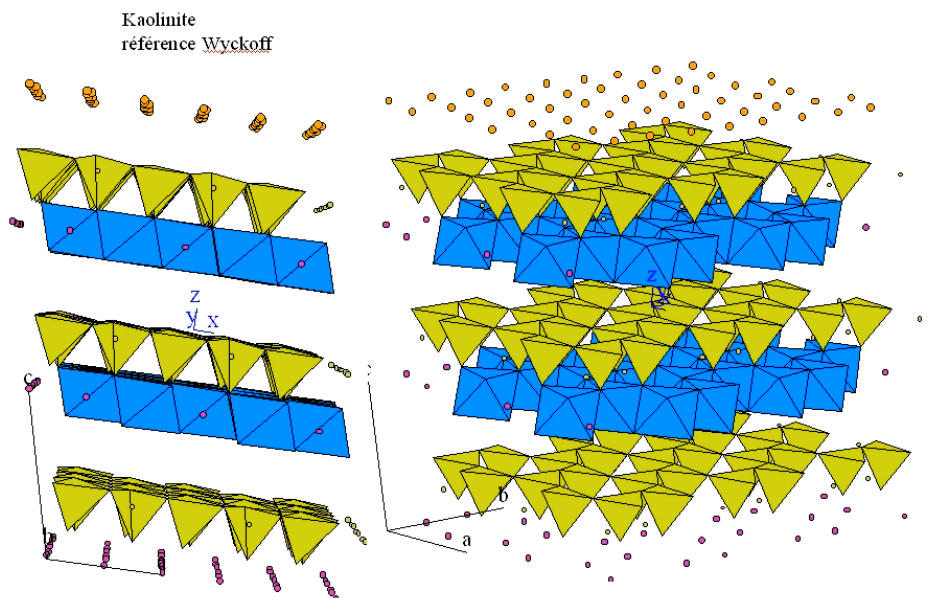


Figure 2 : Structure 3D d'une kaolinite, feuillet à 7 Å, motif dit TO

feuillet à 10 Å ou motif TOT (Figure 3) ;

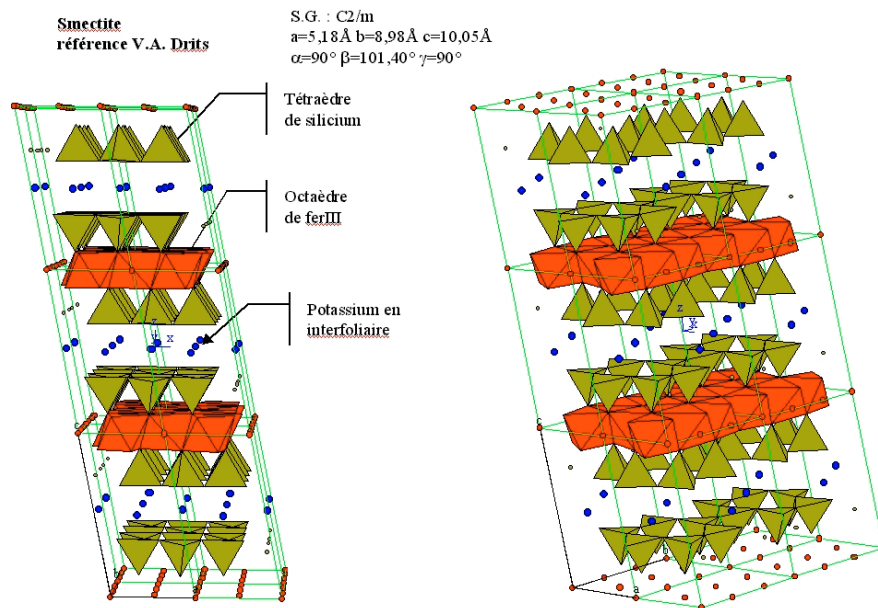


Figure 3 : Structure 3D d'une smectite potassique, feuillet à 10 Å, motif dit TOT

feuillet à 14 Å ou motif TOT O' (Figure 4) ;

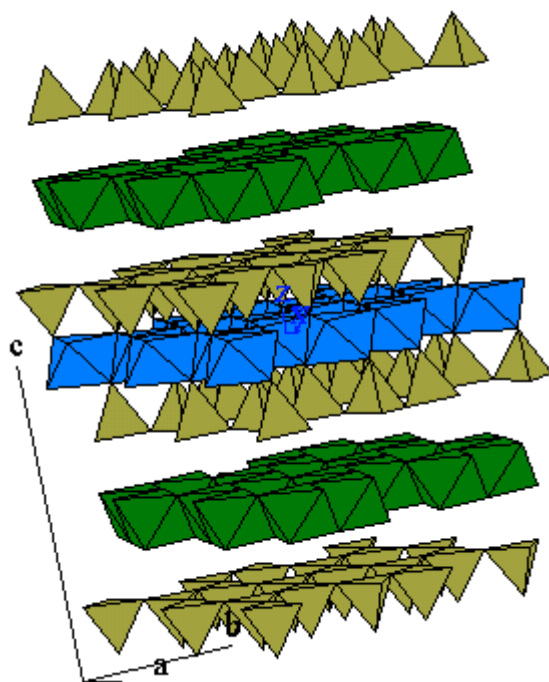


Figure 4 : Structure 3D d'une chlorite, feuillet à 14 Å, motif dit TOT O'

où T symbolise une couche tétraédrique, O une couche octaédrique et O' une couche octaédrique de type brucitique  $\text{Mg(OH)}_2$ , séparée du reste du feuillet TOT par un espace interfoliaire. Les éléments figurés par des ronds rouges sur les Figure 2 et Figure 3 résultent d'un artefact de visualisation du logiciel.

Dans la couche octaédrique, 3 sites sont disponibles par cavité hexagonale. Selon le taux de remplissage de ces sites on distingue les feuillets trioctaédriques où 3 sites sur 3 sont

occupés par des ions divalents ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) et les feuillets dioctaédriques où 2 sites (cis) sont occupés par des ions trivalents ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Les formes intermédiaires di-trioctaédriques sont telles que par exemple 6  $Mg^{2+}$  sont remplacés par 3  $Mg^{2+}$  + 2  $Al^{3+}$  où seulement 5 sites sur 6 seront occupés par un cation.

### 1.2.2. Classification des minéraux argileux.

Les minéraux argileux qui ont une composition chimique d'une extrême variété peuvent être classés (Tableau 1) à partir de 3 critères :

la valeur de la charge interfoliaire  $x$  par demi maille  $[O_{10}(OH)_2]$ . Elle est égale au bilan des substitutions isomorphiques dans le feuillet (remplacement de cations de charge différente créant un défaut ou un excès de charge dans le feuillet) ;

la subdivision di et trioctaédrique ;

l'origine de la charge négative en excès (couche T et / ou O).

Feuillet	Groupe	Charge du feuillet par unité $O_{10}(OH)_2$	Couche octaédrique	Exemples
TO	Kaolins	$x \approx 0$	Dioctaédrique	Kaolinite, dickite, nacrite
	Serpentines		Trioctaédrique	Chrysotile, antigorite, berthiérine
TOT	Pyrophyllites	$x \approx 0$	Dioctaédrique	Pyrophyllite
	Talcs		Trioctaédrique	Talc, willemsséite
	Smectites	$x$ de 0.2 à 0.6	Dioctaédrique	Montmorillonite, beidellite, nontronite
			Trioctaédrique	Saponite, stevensite
	Vermiculites	$x$ de 0.6 à 0.9	Dioctaédrique	
			Trioctaédrique	
	Micas	$x$ de 0.5 à 1.0	Dioctaédrique	Muscovite, illite
			Trioctaédrique	Phlogopite, biotite
TOT O'	Chlorites	$x \approx 2.0$	Dioctaédrique	Margarite
			Trioctaédrique	Anandite
			Dioctaédrique	Dombassite
			Di-Tri	Cookéite, sudoite
			Trioctaédrique	Clinochlore, chamosite

Tableau 1 : Classification des phyllosilicates.  $X$  représente la charge du feuillet par unité structurale, d'après (Bruno, G. 1993).

Que ce soit pour les micas ou pour les chlorites, la présence importante de charges dans le feuillet implique une intercalation d'agents structuraux (cations ou feuillet brucitique) dans

l'espace interfoliaire. Ces éléments ne sont pas hydratés et échangeables : ces phyllosilicates ne se comportent pas comme les smectites gonflantes.

Pour les feuillets TO, la distance interfoliaire est de 7 Å car l'espace interfoliaire est vide (Figure 5). En revanche, pour les feuillets TOT la distance  $d(001)$  est variable en fonction du contenu de la couche interfoliaire (humidité relative, liquide de solvation, nature et hydratation du cation interfoliaire), elle est de :

- 9 Å si l'espace est vide (groupe à pyrophyllites-talcs)
- 10 Å si les cations interfoliaires sont anhydres (cas de  $K^+$  pour le groupe des micas et micas durs) ;
- 12.5 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés d'une couche d'eau (cas de  $Na^+$  pour le groupe des smectites et celui des vermiculites) ;
- 14 Å si un feuillet brucitique occupe l'espace interfoliaire (cas du groupe des chlorites) ;
- 15 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés de deux couches d'eau (cas de  $Ca^{2+}$  pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).

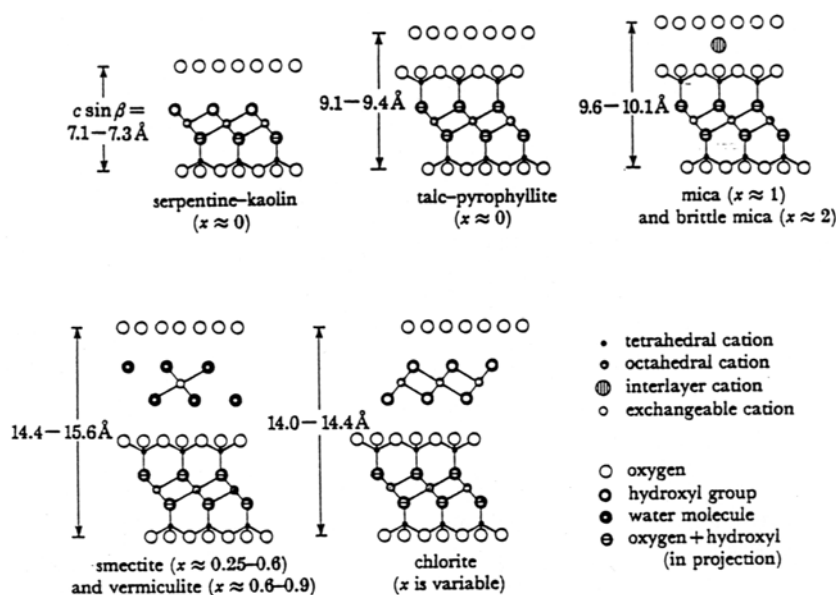


Figure 5: Représentation schématique des différentes structures cristallines des phyllosilicates (Bailey, S. W. 1980). L'argile gonflante est ici représentée sous sa forme hydratée à 1-2 couches d'eau interfoliaire. D'après (Villieras, F. 1993).

### 1.2.3. Propriétés des minéraux argileux.

Un des caractères particuliers des argiles est leur grande surface rapportée à leur masse (surface spécifique). Comme tous les minéraux finement divisés, cette caractéristique leur donne la propriété d'adsorber l'eau ou des molécules organiques telles que le glycérol ou l'éthylène-glycol. Par exemple, lorsqu'une smectite Na est saturée à l'éthylène-glycol,  $d(001)$



atteint une valeur comprise entre 17 et 18 Å. Cette propriété de gonflement est utilisée pour l'identification des smectites par diffraction des rayons X car la distance  $d(001)$  est caractéristique de la nature des cations (rayon, sphère d'hydratation...) présents dans la structure du feuillet.

Une autre propriété fondamentale des argiles est la charge électrique que présentent les unités cristallines élémentaires. Les substitutions de cations de charge électrique différente provoquent alors une perte de la neutralité électrique du feuillet. La stabilité de l'édifice cristallin est alors assurée par la présence de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire. Ces ions adsorbés en surface pourront être appelés "ions en position échangeable". Ils peuvent être différenciés en 2 catégories :

- ceux fortement liés à la surface comme les ions  $K^+$  dans le cas des illites ;
- ceux facilement échangeables avec les ions de la solution.

La somme en milliéquivalent de tous les cations adsorbés à la surface d'argile est appelée Capacité d'Echange Cationique (CEC en meq/100g).

De cette grande surface spécifique et de la capacité d'échange cationique découlent les propriétés d'adsorption des minéraux argileux substitués, plus particulièrement des smectites (Figure 6). Ce sont donc des matériaux de choix pour la création de barrière géochimique de confinement.

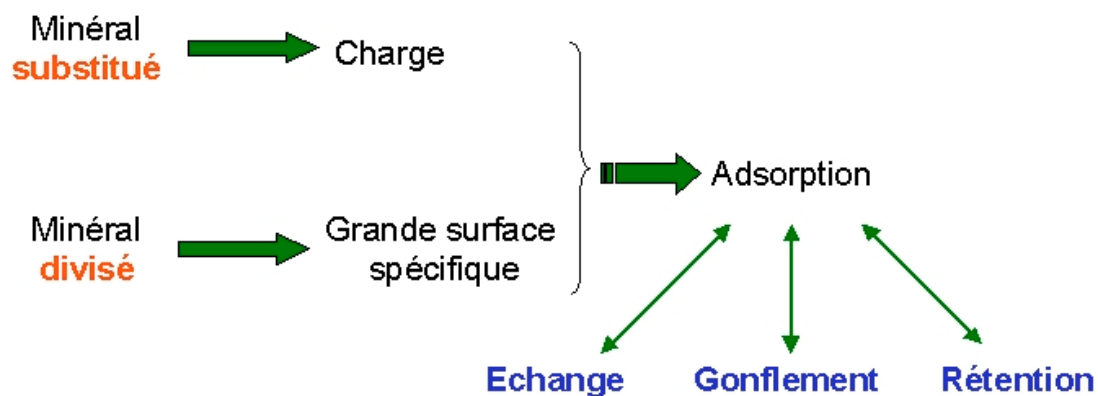


Figure 6 : Propriétés des minéraux argileux substitués

Les caractéristiques cristallochimiques et morphologiques des smectites expliquent ainsi leur propriété de confinement. L'enjeu de la présente étude est de déterminer comment évoluent ces caractéristiques au niveau de l'interface acier-argile d'un dispositif multi-barrières. Il est donc important d'estimer l'évolution au cours du temps des paramètres physico-chimiques.

### 1.2.4. Evolution du système dans le temps : l'interface conteneur-argile est-elle réactive ?

Des scénarios prédictifs ont été modélisés pour décrire l'évolution au cours du temps des paramètres physico-chimiques caractérisant un tel système multi-barrières (Figure 7).

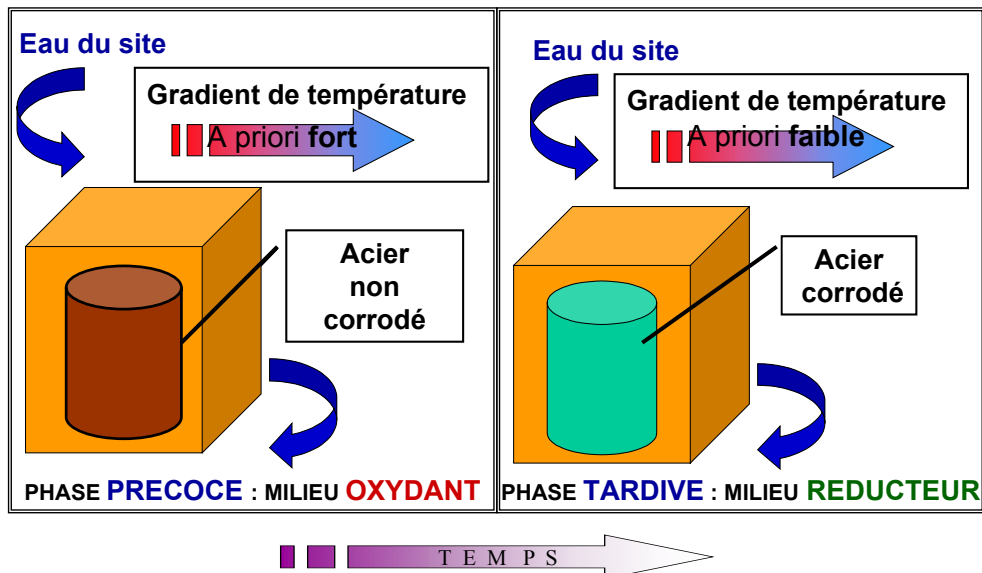


Figure 7 : Evolution dans le temps d'un système multibarrières

Ces variations au cours du temps sont descriptibles en terme de :

- température ;
- conditions redox ;
- teneur en eau ;
- composition de l'eau.

En effet, après les travaux de creusement, le système contient de l'oxygène. La chaleur et les radiations dégagées par les déchets sont importantes (Cathelineau et al., 1994) : un maximum thermique de 100°C sera atteint avant que la température diminue progressivement. Du fait de ce dégagement de chaleur, une perte en eau va s'opérer au sein de l'argile au contact des conteneurs. Puis le système va lentement se réhydrater sous l'effet du flux d'eau provenant du site.

Pour un tel système évolutif, la principale préoccupation est de savoir si le confinement est durable. Les argiles gardent-elles au cours du temps les caractéristiques cristallochimiques et texturales qui leur confèrent des propriétés de confinement ? L'interface conteneur-argile est-elle réactive ? Si oui, est-ce que cela va remettre en cause l'efficacité du confinement des radionucléides par l'argile ?

Dans un premier temps, l'étude des données bibliographiques sur la réactivité fer-argiles va permettre de mieux appréhender le sujet.

## **2. Etat de l'art sur la réactivité fer-argile**

Le premier enjeu du présent travail est de parvenir à une description du comportement minéralogique de différents matériaux argileux mis en présence avec du fer métal. Les conditions de température, de rédox et d'apport en fer devant être le plus proche possible de celles d'un système multi-barrières de stockage de déchets H.A.V.L. Or, dans la nature, le fer peut se trouver concentré par des processus pédologiques dans les sols mais aussi par des processus sédimentaires dans les dépôts fluviaux, lacustres ou marins. L'étude des assemblages minéraux associés au fer dans ces milieux, souvent riches en argiles, est une source précieuse d'informations.

### **2.1. Les interactions fer/argile décrites en milieu naturel**

Tout comme pour un dispositif de stockage, il est important de connaître les conditions géochimiques des milieux naturels dans lesquels les analogues d'interaction fer-argiles sont étudiés.

#### **2.1.1. Géochimie des milieux naturels**

Dans les formations naturelles, les fluides oxydants sont associés à l'oxygène dissous, aux sulfates et nitrates. Leur infiltration dans les roches réduites et réductrices d'un site argilo-marneux, par exemple, entraîne le développement de fronts redox qui vont contrôler la migration et la disponibilité du fer. L'amplitude et la persistance de ces fronts dépendent de la capacité réductrice du milieu, c'est à dire de son pouvoir tampon.

Au cours des réactions impliquant la matière organique, présente en quantité significative dans les argilites, le  $\text{CO}_2$  est aussi considéré comme un agent oxydant (Hofmann, B. A. 1999).

Par ailleurs, dans les systèmes pour lesquels les eaux interstitielles ont un pH bas ou proche de la neutralité et ne sont pas tamponnées par des assemblages de minéraux sulfurés, le fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  est un agent oxydant fort. Qu'il soit constitutif des minéraux argileux ou des oxydes présents, il joue un rôle important dans les processus d'oxydation de la pyrite ou dans la corrosion métallique (Hofmann, B. A. 1999 ; Papillon, F. et al. 2003).

Au sein des dispositifs de stockage de déchets, la perturbation oxydante majeure correspond dans un premier temps à l'intrusion et à la diffusion de l' $\text{O}_2$  atmosphérique dans l'excavation. Dans un deuxième temps, une éventuelle rupture de confinement (corrosion, perçage du conteneur...) peut entraîner l'oxydation du milieu par radiolyse de l'eau interstitielle et la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , d' $\text{O}_2$  et de radicaux libres de type  $\text{e}^-_{\text{aq}}$ ,  $\text{H}^\cdot$ ,  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$ . Cette radiolyse peut

générer rapidement des conditions très oxydantes (Hofmann, B. A. 1999 ; Habert, B. 2001) comme observé pour les analogues naturels d'Oklo (Savary, V. et Pagel, M. 1997) et Cigar Lake (Christensen, H. 1994 ; Smellie, J. et Karlsson, F. 1996).

En solution	Dans le solide
O <sub>2</sub> dissous	CO <sub>2</sub> /matière organique
Sulfates dissous	Fe <sup>3+</sup> /pyrite
Nitrates dissous	

**Tableau 2 : Agents oxydants**

Les fluides réducteurs sont quant à eux généralement riches en H<sub>2</sub> libre, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub><sup>-</sup> et contiennent les formes aqueuses des espèces réduites (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>...). Dans les argilites, les minéraux "réducteurs" sont généralement ferreux tels que des silicates de type olivine détritique ou chlorites, des carbonates de fer de type sidérite FeCO<sub>3</sub>, ou des sulfures tels la pyrite FeS<sub>2</sub>. Les phyllosilicates ferreux (chlorites, serpentine, berthiérine) sont en effet des sources d'hydrogène lors de l'oxydation du Fe<sup>2+</sup> structural en Fe<sup>3+</sup> (Burt, D. M. 1989). En général, la capacité redox des roches naturelles est basée sur son contenu en Fe<sup>2+</sup>.

Dans les milieux sédimentaires, les porteurs du carbone (graphite, charbons et lignites, matières organiques, huiles et pétrole, kérogène...) sont des agents réducteurs puissants qui interviennent dans le rétablissement des conditions réductrices tout comme l'oxydation microbienne qui a une forte influence au cours des premiers temps de la diagenèse car elle confère un caractère réducteur au milieu.

Dans le cas des dispositifs de stockage, ce sont les aciers, sources de Fe(0) présentes à différents titres (colisage et armature), qui vont jouer un rôle clef sur l'évolution des conditions redox du système : l'oxydation du Fe(0) va libérer de l'hydrogène.

En solution	Porteurs de fer	Porteurs de carbone	Oxydation microbienne
H <sub>2</sub> dissous	Olivine	Graphite	
H <sub>2</sub> S dissous	Chlorite	Charbons	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> dissous	Sidérite	Lignites	
	Pyrite	Huile, pétrole et kérogène	
		Matière organique	

**Tableau 3 : Agents réducteurs**

Compte-tenu des agents oxydants et/ou réducteurs en présence, la nature des phases susceptibles d'incorporer du fer varient (James, H. L. 1954). Selon les paramètres géochimiques décrivant le milieu, les phases stables pourront être des sulfures, des carbonates, des oxydes et des silicates.

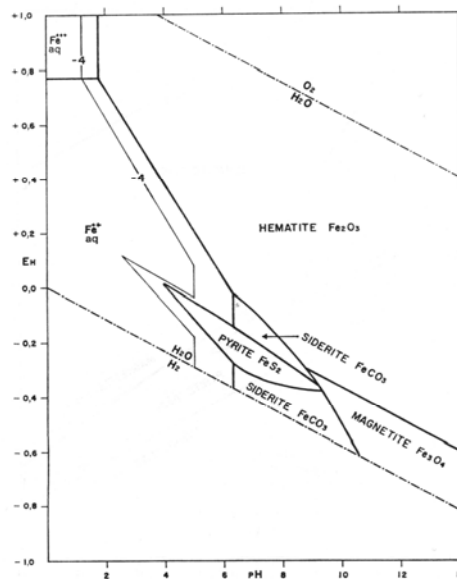


Figure 8 : Relations de stabilité entre les oxydes, les sulfures et les carbonates de fer à 25°C et à une pression totale de 1 atmosphère. La quantité totale de soufre dissous égale à  $10^{-6}$  et celle du carbonate égale à 100. (Garrels, R. M. et Christ, C. L. 1965).

La pression partielle en oxygène conditionne la stabilité des oxydes et hydroxydes de fer. Notons que la présence d'hématite apporte peu d'indications sur le milieu : cette phase est stable dans un large domaine d'oxydoréduction contrairement à la magnétite qui indique des conditions plus réductrices. (Garrels, R. M. et Christ, C. L. 1965) ont décrit l'évolution du champ de stabilité Eh/pH d'oxydes et d'hydroxydes selon les espèces présentes dans le système (les concentrations et la température sont fixées) :

- l'introduction de  $\text{CO}_2$  dans le système permet de tester la stabilité de la sidérite par rapport à celle des oxydes. Ce carbonate apparaît dans des conditions très réductrices et à des pressions en  $\text{CO}_2$  supérieures à celles de l'atmosphère et donc pour des quantités de carbonates dissous fortes. La sidérite est stable à des pH variant entre 7.5 et 10.5 pour un système Fe- $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$  et une concentration en carbonates égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Si on introduit du soufre dans le système Fe- $\text{O}_2$ , la formation de pyrite  $\text{FeS}_2$  ou de pyrrhotite  $\text{FeS}$  va réduire le domaine de stabilité des oxydes. Les relations de stabilité entre la pyrite et la pyrrhotite sont quant à elles déterminées pour une teneur en soufre donnée et constante. La pyrrhotite est stable par rapport à la pyrite à des pH supérieurs à 10 et pour des conditions très réductrices (Eh variant entre -0.6 et -0.8V).
- Le domaine de stabilité de la sidérite n'est important que pour des teneurs très élevées en carbonates dissous et faibles en soufre. Sa présence indique des conditions moyennement ou très réductrices pour lesquelles le domaine de stabilité de la pyrrhotite disparaît alors que celui de la pyrite se maintient.

(Garrels, R. M. et Christ, C. L. 1965) ont également étudié l'influence de l'introduction de silice sur la stabilité des espèces du fer. Ne connaissant que l'énergie libre de formation du silicate hypothétique  $\text{FeSiO}_3$ , la ferrosilite, ils l'ont utilisé afin de représenter les limites de stabilité des silicates dans le diagramme Eh/pH. Le domaine de stabilité des silicates recouvre celui de la magnétite dans un système où la silice est en excès et où il y a un apport en aluminium. Ce minéral de la famille des orthopyroxènes ne se forme qu'à haute température ( $T > 500^\circ\text{C}$ ), il n'est donc pas représentatif de nos conditions expérimentales et ne peut pas être considéré comme un analogue.

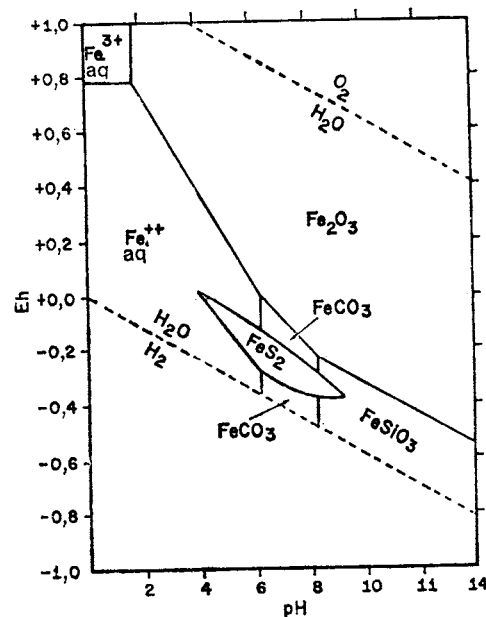


Figure 9 : Relations de stabilité entre les oxydes, les sulfures, les carbonates et les silicates de fer à  $25^\circ\text{C}$  et à une pression totale de 1 atmosphère, en présence d'eau. La quantité totale de soufre dissous égale à  $10^{-6}$  et celle du carbonate égale à 100. (Garrels, R. M. et Christ, C. L. 1965)

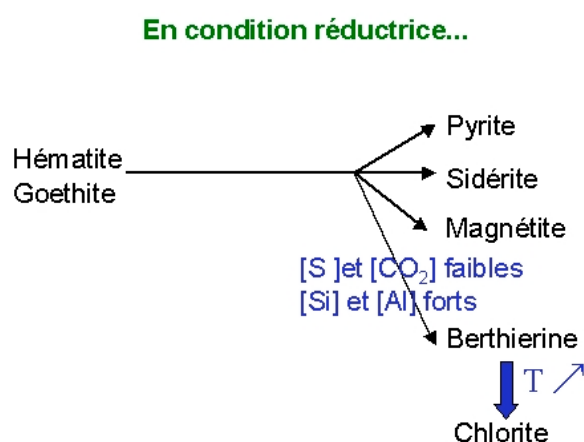
En condition oxydante, (Fernandez, A. et al. 1998) et (Porrenga, D. H. 1967) rapportent que l'hématite et la goéthite évoluent, par apport en silicium, soit vers des glauconites soit vers des odinites selon le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et la température du milieu (Figure 10). L'odinite se forme à plus haute température et est plus riche en  $\text{Fe}^{2+}$  que la glauconite.

### En condition oxydante...



**Figure 10 : Evolution des oxydes de fer en condition oxydante en fonction de la teneur en Si et Fe, d'après [Fernandez, 1998 #21 et (Porrenga, D. H. 1967)**

(Taylor, K. G. et Curtis, C. D. 1995) font la synthèse de l'évolution des oxydes de fer selon les espèces chimiques présentes en condition réductrice (Figure 11). Si la concentration en soufre ou carbonate domine, la pyrite et la sidérite se formeront. Il faut que ces concentrations soient faibles et que celles en silicium et aluminium soient fortes pour que des phyllosilicates de type berthierine puissent se former. (Toth, T. A. et Fritz, S. J. 1997) indique que l'augmentation des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  réduit le domaine de stabilité de la berthierine et favorise celui de la sidérite. La berthierine évolue en chlorite avec l'augmentation de la température du milieu.



**Figure 11 : Evolution des oxydes de fer en condition réductrice, d'après (Taylor, K. G. et Curtis, C. D. 1995).**

(Taylor, K. G. et Curtis, C. D. 1995) ont décrit le champ de stabilité des phyllosilicates de type chlorite. Ce domaine est plus étendu que celui des silicates  $\text{FeSiO}_3$  dans le diagramme de (Garrels, R. M. et Christ, C. L. 1965) (Figure 12): il recouvre celui de la magnétite dans un système où la silice est en excès. Le pôle-Fe des chlorites, correspondant à la chamosite, est stable dans un milieu anoxique où les activités en carbonates et en sulfures sont très faibles et où la silice et l'aluminium sont en excès.

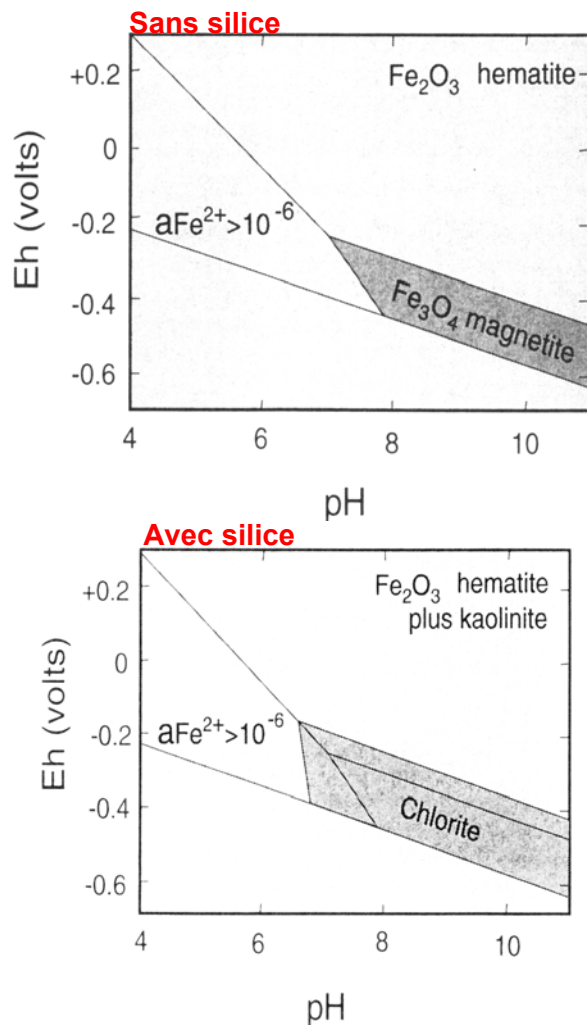


Figure 12: Diagrammes de phases Eh/pH réalisé sans silice (en haut) et avec silice où la zone grisée correspond au domaine de prédominance de la chlorite (en bas). (Taylor, K. G. et Curtis, C. D. 1995).

Ces études physico-chimiques en laboratoire sont riches d'enseignements. Il faut toutefois souligner que les diagrammes de stabilité des espèces ont été établis pour une température de 25°C et une pression de 1 atm. On peut alors préciser qu'il est par exemple rare de trouver de l'hématite à 25°C (Figure 12). Les méthodes de calculs utilisées pour construire les différents diagrammes sont applicables à des températures et des pressions différentes uniquement si on dispose de données thermodynamiques relatives à ces conditions (Garrels, R. M. et Christ, C. L. 1965). Des données à plus haute température sont nécessaires pour la thématique du stockage des déchets HAVL.

L'observation des champs de stabilité des espèces du fer en milieu naturel (sol ou milieu sédimentaire) va maintenant permettre d'élargir les pré-requis théoriques exposés jusqu'alors.



### **2.1.2. Evolution du fer et des argiles dans les sols**

La pédologie est une source de connaissances sur l'évolution du fer et des argiles dans des milieux aérés, riches en matières organiques et de basse température. Ainsi l'étude des sols permettra d'observer l'évolution des matériaux argileux en présence de fer et en condition oxydante, comme celles qui prévalent dans les premiers temps d'exploitation d'un dispositif de stockage.

Dans les ambiances oxydantes, le fer est sous forme  $\text{Fe}^{3+}$  et a tendance à précipiter, essentiellement sous la forme d'oxydes : les cuirasses latéritiques apparaissent de la sorte en climat tropical. Ces formations sont constituées de fer et d'aluminium qui sont les constituants majeurs des phases résiduelles des sols soumis à une hydrolyse intense.

Mais certains sols peuvent être soumis à des alternances de conditions d'oxydo-réduction. C'est le cas dans les rizières entre les périodes de culture et d'inter-culture. Sous de telles alternances, la kaolinite est très réactive (Favre, F. et al. 2002) et les phyllosilicates TOT le sont davantage encore du fait d'une plus grande richesse en fer structural. Pour ces minéraux, l'oxydation ou la réduction du fer entraîne en effet des changements de propriétés physiques, chimiques (CEC), mécaniques, voire micro biologiques (réactions catalytiques).

### **2.1.3. Porteurs de fer dans les séries sédimentaires et diagenétiques**

Les environnements diagénétiques présentent un grand intérêt pour l'étude des associations fer-argiles d'autant qu'un vaste domaine de conditions géochimiques peut être documenté. Certaines sont proches de celles présidant à l'évolution d'un stockage : le pH est compris entre 6,5 et 9, la température entre 20 et 150°C et la pression varie entre la valeur de la pression atmosphérique et plusieurs centaines de bars.

Dans ces roches sédimentaires, les quantités et les taux de transformations du fer sont importants. L'aptitude des espèces porteuses de fer à être oxydées ou réduites est conditionnée par le cycle de l'oxygène, du carbone organique et du soufre ainsi que par l'activité microbienne. Dans les premiers centimètres de sédiments ou dans toute autre zone oxydante, les phases porteuses de fer sont de deux types :

- les oxydes et hydroxydes sous forme de ferrihydrite, de goethite et d'hématite (Fernandez, A. et al. 1998) ;
- les silicates tels la nontronite (smectite dioctaédrique  $\text{Fe}^{3+}$ ), la glauconite, l'odinite (serpentine  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) et les minéraux de type argiles vertes "green clays" dans les faciès sédimentaires de type verdine (Odin, G.-S. 1988), (Bailey, S. W. 1988), (Odin, G. S. 1990). On trouve aussi ces phyllosilicates dans les ironstones diagénétiques de type oolithiques ((Bhattacharyya, D. P. 1983), (Bhattacharyya, D. P. 1986)) et dans les grès

((Hornibrook, E. R. C. et Longstaffe, F. J. 1996) ; (Aagaard, P. et al. 2000) ; (Hillier, S. et Velde, B. 1992) ; (Hillier, S. 1994)).

Les phyllosilicates de fer ferrique se forment en présence d'une quantité importante de silice à des températures proche de 20°C (Porrenga, D. H. 1967).

(Meunier, A. 2003) indique que la glauconie se forme en milieu marin ouvert à faible taux de sédimentation terrigène (Porrenga, D. H. 1967), en présence de matière organique au sein de micro-milieus d'une dimension inférieure au millimètre. A l'échelle des microsystèmes, la glauconie se forme par échange chimique entre des débris solides et l'eau de mer. Plus précisément, ce minéral résulte de la dissolution-recristallisation de smectites riches en fer (Buatier, M. et al. 1989).

Le mécanisme invoqué pour la formation de l'odinite est différent. Ce minéral apparaît sur des plate-formes marines peu profondes ou bien des récifs de lagon, sous des latitudes tropicales, au sein de microsystèmes anoxiques à réducteurs (Odin, G.-S. 1988). Dans de tels systèmes des fronts rédox se forment et les oxy-hydroxides de fer sont réduits. Consécutivement du fer ferreux se forme et réagit avec les colloïdes et les gels issus de la déstabilisation des smectites pour former de l'odinite.

Les réactions diagénétiques, schématisées sur la Figure 13 vont commencer dès l'enfouissement des sédiments (Fairbridge, R. W. 1967 ; Dapples, E. C. 1979) par l'oxydation de la matière organique par les bactéries aérobies alors que dans ces premiers centimètres, le pH varie entre 7 et 8. Ces réactions vont libérer du dioxyde de carbone qui va se dissoudre dans l'eau et donner lieu à la formation d'ions  $\text{HCO}_3^-$  et de protons. Le pH va donc diminuer ainsi que la fugacité en oxygène et le milieu va devenir de plus en plus réducteur. La réduction consécutive des oxydes et hydroxides de fer libère du  $\text{Fe}^{2+}$  et des protons. Les bactéries altérant les sulfates vont intervenir et les réduire en sulfures ( $\text{HS}^-$  et  $\text{H}_2\text{S}$ ), qui pourront à leur tour réduire les oxydes de fer ferrique formant de la magnétite. Le fer se combine aux sulfures (formation de pyrrhotite  $\text{FeS}$  et pyrite  $\text{FeS}_2$ ) ou aux carbonates (formation de sidérite  $\text{FeCO}_3$ ). On note qu'une concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  faible permet la formation de  $\text{FeS}$  alors qu'il faut une plus forte concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  pour former  $\text{FeCO}_3$  invoquant une affinité du fer plus importante pour les sulfures. L'affinité du soufre pour le fer est indéniable. Pour qu'il se forme d'autres phases, il faut très peu voire pas de soufre dans le système.

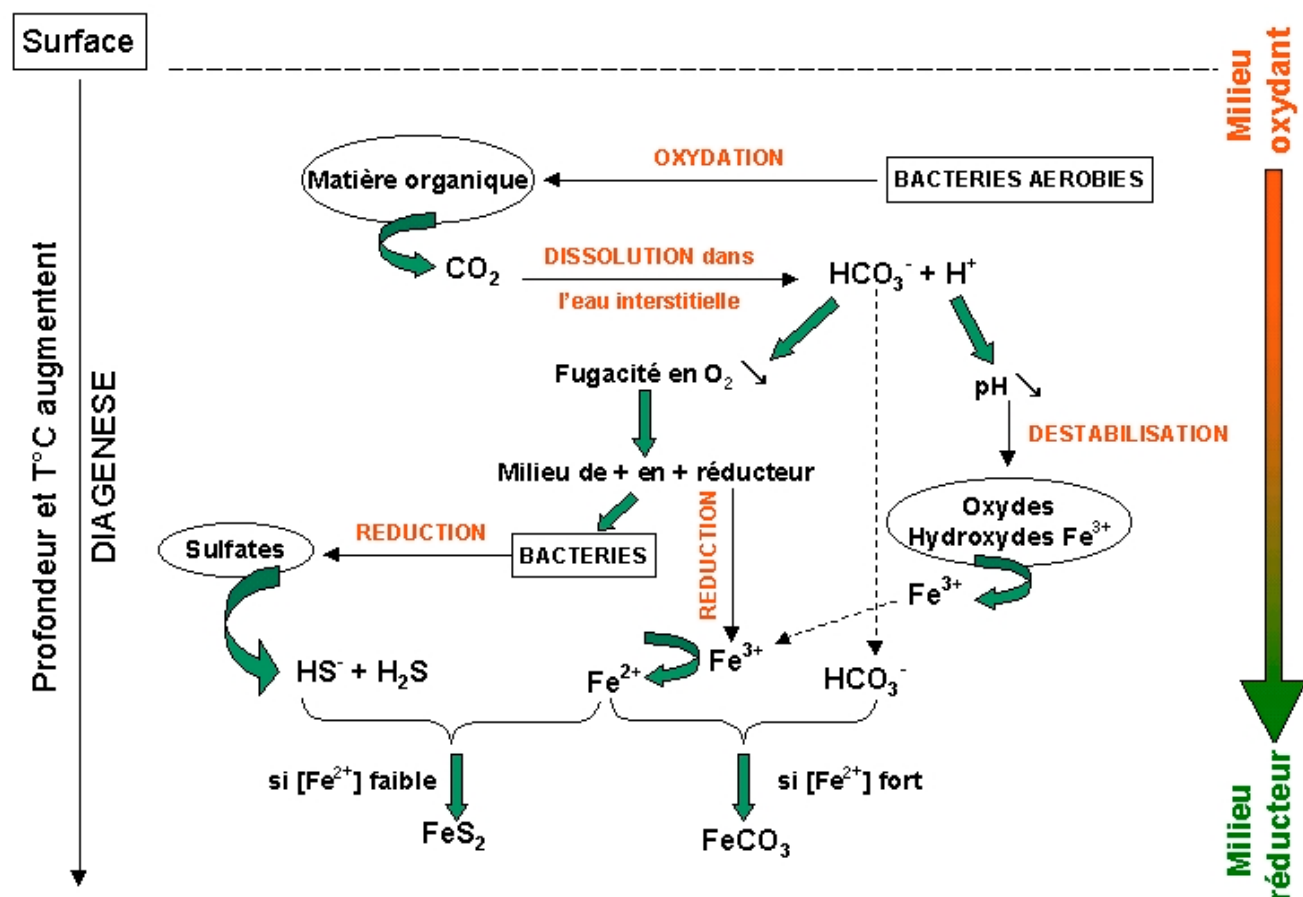


Figure 13 : Schématisation des réactions diagénétiques d'après les textes de (Dapples, E. C. 1979) et (Fairbridge, R. W. 1967)

Ces observations en milieu naturel confirment les études de laboratoire. Pour (Curtis, C. D. et Spears, D. A. 1968) les paramètres géochimiques comme le pH, le potentiel Eh, l'activité de espèces dissoutes telles que HS<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Fe<sup>2+</sup> sont les variables définissant le système chimique ; elles conditionnent la nature des phases porteuses du fer. (Garrels, R. M. et Christ, C. L. 1965) précisent que d'autres espèces dissoutes apportent leurs contributions et dans le cas de la formation des phyllosilicates diagénétiques, il s'agit du silicium et de l'aluminium. Des berthiérines (SiAl)<sub>2</sub>(AlFe<sub>2</sub>)O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> se forment alors. A plus grande profondeur, la température augmente et le milieu devient réducteur. Ainsi les phases à 7 Å évoluent en chlorites riches en fer (Si<sub>3</sub>Al)(Fe<sub>5</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> par l'intermédiaire d'interstratifiés 7Å/14Å. Quoiqu'il semble acquis que la température contrôle la transformation des phases à 7 Å en phases à 14 Å, la température de cette transformation varie beaucoup selon les auteurs (Tableau 4).

Références bibliographiques	Température de transformation
(Iijima, A. et Matsumoto, R. 1982)	160°C
(Hornibrook, E. R. C. et Longstaffe, F. J. 1996)	70°C
(Jahren, J. S. et Aagaard, P. 1989)	100°C

(Walker, J. R. et Thompson, G. R. 1990)	195°C
(Hillier, S. 1994)	100°C

**Tableau 4 : Températures de transformation de la berthiérine en chlorite-Fe relevées dans la littérature**

Les analogues en milieux pédologique ou sédimentaire indiquent ce que peuvent être les produits de réaction entre du fer et des argiles pour une large gamme de conditions physico-chimiques. Cependant, ils ne documentent aucunement l'interaction entre le fer métal et les argiles. Les systèmes naturels associant le fer métal aux argiles sont en effet exceptionnels sur la Terre, ils sont en revanche communs dans certaines météorites.

#### **2.1.4. Interactions fer métal-argile dans les météorites**

La composition chimique des météorites primitives est proche de celle du système solaire, et présente une proportion importante de fer métal. Ces météorites sont constituées de sphérules de silicates et de métal, les chondres, dans une matrice à grains fins faite elle aussi des silicates et d'un peu de métal. Certaines d'entre elles, les chondrites carbonées, ont subi une altération aqueuse de basse température sur leur corps parent. Les conditions thermiques de cet épisode hydrothermal sont estimées entre 20 et 150°C ((Zolensky, M. et McSween Jr., H. Y. 1988) ; (Brearley, A. J. 1997)) et le rapport fluide/roche est faible à moyen ((Zolensky, M. et McSween Jr., H. Y. 1988)). Tous ces paramètres sont assez proches de ceux régissant l'évolution d'un stockage de déchets HAVL, ce qui fait de l'altération aqueuse des météorites un bon analogue phénoménologique. Cette altération se produit dans les chondres et dans les inclusions réfractaires mais c'est dans la matrice à granulométrie fine qu'elle est la plus active. Les phases hydratées résultant de ce phénomène sont majoritairement des phyllosilicates riches en fer : serpentines, chlorites, smectite-Fe qui ne sont pas parfaitement caractérisées (Brearley, J. et Jones, B. 1998) et dont la relation avec le fer métal demande à être précisée. La cronstedtite, un minéral riche en fer à 7Å, est observée en contact direct avec le métal et dans de nombreux cas, en intercroissance cohérente avec la tochilinite, un hydroxy-sulfure de fer lamellaire. Là encore, la réactivité fer-argile ne peut être considérée indépendamment de celle du soufre. La cronstedtite est décrite comme une phase précoce ayant cristallisé dans les premiers stades de l'altération du métal. Après quoi, elle évolue vers la formation de chrysotile et de serpentines polygonales lorsque l'altération progresse ((Lauretta, D. S. et al. 2000) ; (Zega, T. J. et Buseck, P. R. 2003)).

En sus de la minéralogie décrite ci-dessus, les chondrites carbonées sont des systèmes complexes contenant des sulfures de fer et de nickel, des oxydes, et une grande variété de

phases mineures qui mettent en évidence les variations des conditions d'oxydo-réduction avec en particulier des assemblages sulfures-sulfates et phosphures-phosphates.

L'étude des systèmes naturels dans lesquels des interactions fer-argile ont lieu, en présence de fluide et à des températures de 20 à 150 °C, met en évidence la formation de minéraux argileux non gonflants et riches en fer. Pour compléter ces observations, les pré-requis scientifiques quant à cette problématique des interactions fer-argile sont aussi à chercher dans les études expérimentales précédentes. L'interface est-elle stable et sinon quel(s) produit(s) de réaction ont été observé(s). Quels mécanismes réactionnels ont été proposés pour expliquer cette réactivité ? Est-ce que cela pourrait avoir des conséquences en terme de confinement dans le cadre du stockage des déchets HAVL en système multi-barrières ?

## 2.2. Revue des interactions fer/argile en conditions expérimentales

La réactivité fer métal-argile a été à la fois étudiée pour des minéraux argileux purifiés et sur des bentonites qui sont des matériaux argileux composites contenant aussi des minéraux accessoires. L'ensemble des paramètres expérimentaux des études menées sont reportées dans le Tableau 5.

(Lantenois, S. 2003) a testé la réactivité de plusieurs smectites purifiées en présence de fer métal, à 80°C pendant 45 jours. Les rapports massiques solide/solution et Fe(0)/smectite étaient respectivement égaux à 1/16.7 et à 2. Il a mis en évidence que les montmorillonites dioctaédriques réagissent en présence de fer métal alors que ce n'est pas le cas pour les trioctaédriques. Une quantité importante de smectites dioctaédriques est détruite alors que le fer métal est oxydé. Les produits de réaction sont des oxydes de fer, la magnetite, des gels Si-Al-Fe et un minéral à 7 Å riche en fer, du même type qu'une berthierine. Le taux de réaction dépend du type de smectite, de la localisation de la charge et de la quantité de Fe<sup>3+</sup> dans la couche octaédrique.

(Habert, B. 2001) a aussi étudié la réactivité smectite-Fe(0) mais à des températures plus élevées, 150°C et 200°C, pendant 1 et 2 mois, et avec une quantité moins importante de fer métal que celle utilisée par Lantenois. La smectite utilisée est montmorillonite dioctaédrique, OrduArtikli. La solution est de type [CaCl<sub>2</sub>] ou [MgCl<sub>2</sub>]=10<sup>-2</sup> M et les rapports massiques solide/solution et Fe(0)/smectite sont respectivement égaux à 1/16.7 et 1/30. Habert a mis en évidence que cette réactivité fer-argile est très rapide et qu'un nouveau minéral, dont la raie principale est visible en DRX à 7.3 Å, apparaît alors que le Fe(0) est consommé et forme du Fe<sup>2+</sup>. Aucun oxyde de fer n'apparaît dans ce cas.

(Guillaume, D. 2002) et (Guillaume, D. et al. 2003) ont testé la stabilité de la bentonite MX-80 lorsqu'elle est mise en présence avec du Fe(0) et des oxydes de fer. Cette bentonite est

composée de smectites dioctaédriques (79%), plagioclase (9%), quartz (3%), mica (3%), carbonates (2%) et feldspaths K (2%) (autres 2%). La solution est sodi-calcique ( $[Cl^-]=3.10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) et les rapports massiques solide/solution et Fe(0)/bentonite étaient égaux à 1/10. L'expérience à 80°C, qui n'a été réalisée qu'en présence d'oxydes de fer, montre la stabilité de la bentonite. En revanche, après 9 mois à 300°C, les smectites dioctaédriques de MX-80 évoluent pour former des smectites trioctaédriques, des saponites, qui peuvent évoluer, par l'intermédiaire d'un interstratifié, en chlorite riche en fer de type amesite. Lorsqu'une plaque de métal est ajoutée, des chlorites riches en fer apparaissent au contact de la plaque, alors qu'à 2 mm du contact ce sont des chlorites Fe-Mg chlorites. Des modélisations thermodynamiques (Cathelineau, M. et al. 2001) prédisent une évolution minéralogique très forte de la bentonite, telle que la formation d'assemblages chlorite-saponite-zeolite quand le système smectite-Fe(0) système interagit avec une solution chlorurée sodique à une température supérieure à 150°C.

	Argile	Fer	Solution	T(°C)	Durée (mois)	F/A	A/S
(1)	FoCa7	Cylindre en acier	Eau souterraine	170 max	6 et 48	/	/
(2)	FoCa7	Plaque d'acier	Eau granitique	80	8	/	/
(3)	MX-80	Mt+ Hm	NaCl+CaCl <sub>2</sub>	80	3 et 9	1/10	1/10
		Mt+ Hm		300	1, 3 et 9		
		Fe(0) + Mt		300	3 et 9		
		Fe(0) + Mt + plaque acier		300	1, 3 et 9		
(4)	Smectite	Fe(0)	CaCl <sub>2</sub> MgCl <sub>2</sub>	200	1 et 2	1/30	1/16.7
(5)	Smectites purifiées	Fe(0)	Eau distillée	80	1.5	2	1/16.7

**Tableau 5 : Expériences antérieures à cette thèse, conduites sur les interactions fer-argile.** Conduites sur des bentonites : (1) (Latrille, C. et al. 2001), (2) (Papillon, F. et al. 2003), (3) (Guillaume, D. et al. 2003). Conduites sur des smectites naturelles, OrduArtikli : (4) (Habert, B. 2001). Conduites sur des smectites purifiées : (5) (Lantenois, S. 2003). Mt : magnétite, Hm : hématite, F/A : rapport massique fer/argile, A/S : rapport massique argile/solution.

Enfin, concernant la bentonite FoCa7, sa réactivité a été testée sous forme compactée en présence d'acier allié au carbone. Cette bentonite est composée d'interstratifiés kaolinite-smectite, de kaolinites libres et de minéraux accessoires comme le quartz, la calcite, des oxydes de fer (goethite et hématite), des oxydes de titane (anatase) et du gypse. Des tests en laboratoire ont été effectués sur 6 mois à 25°C et 8 mois à 80°C (Papillon, F. et al. 2003) alors que les tests in-situ à Stripa (Suède) ont duré 6 mois ou 4 ans sous l'effet d'un gradient thermique. Celui-ci, de 10°C/cm, était créé par un cylindre chauffant en acier porté à 170°C

(Latrille, C. et al. 2001). Dans toutes ces études, des minéraux à 7 Å riches en fer, de type berthiérine, apparaissent au contact de l'acier. Ces expérimentations sur la bentonite FoCa7 sous forme compactée s'apparentent à des maquettes d'étude de la réactivité d'un système multi-barrières et étant donc les tests les plus réalistes, les enseignements qu'elles ont apportées seront amplement décrits en préambule de l'étude expérimentale de la thèse au chapitre 1.

Que ce soit dans des systèmes naturels ou expérimentaux, les produits des interactions fer-argile sont parfaitement décrits : des serpentines riches en fer ou des chlorites-Fe, à plus haute température, se forment.

### **3. Synthèse**

#### **3.1. Produits des interactions fer-argile**

Aux vues des études expérimentales antérieures, la réactivité entre le fer métal et des matériaux argileux est décrite la cristallisation de minéraux argileux ayant incorporé du fer. Ces nouvelles phases sont assez semblables à la berthiérine ou à la cronstedtite ou encore à des chlorites-Fe. Ces dernières n'apparaissent que lorsque la température du milieu réactionnel est très forte : elles ont été observées dans les expériences de (Guillaume, D. 2002) à 300°C.

#### **3.2. Conséquences de ces néoformations sur le confinement**

Dans tous les cas, de telles néoformations pourraient avoir des conséquences importantes quant à la sûreté d'un dispositif de stockage des déchets HAVL. En effet ces minéraux ont des capacités de gonflement et de rétention bien moins importantes que celles des smectites contenues dans les bentonites et argilites.

La transformation des smectites en berthiérine et/ou chlorite s'accompagne :

- d'une diminution de la capacité d'échange cationique (CEC) où, pour le césium on passe de 0,8 à 1 meq.g<sup>-1</sup> pour une smectite, à 0,009 à 0,0014 meq.g<sup>-1</sup> pour une chlorite (Oscarson, D. W. et al. 1994),
- de l'augmentation de la densité de 2,30 à 2,60 g.cm<sup>-3</sup> jusqu'à atteindre 3,5 g.cm<sup>-3</sup> pour la berthiérine.

Les conséquences directes de cette transformation de smectite vers des berthiérines/chlorites sont une diminution des capacités de rétention, de gonflement et une diminution du volume des zones altérées pouvant entraîner la création de fissures et la formation associée de chemins réactionnels privilégiés (chenalisation) capables d'engendrer la localisation des processus d'altération et de corrosion. Le passage d'un système évolutif

homogène à un milieu hétérogène où les processus peuvent se localiser et s'auto-alimenter pose le problème de la prédiction et donc de la prévention des risques de rupture de confinement par court-circuit.

Dans tous les cas, il sera essentiel de caractériser l'étendue (l'épaisseur) de la zone altérée au contact des fûts.

Les phases présentées au paragraphe 3.1 se forment dans des systèmes plus ou moins différents du système multi-barrières. Il est donc important de souligner les différences et de définir les expérimentations qui sont à conduire afin de compléter les informations issues de l'étude bibliographique.

### **3.3. Ce qui reste à faire et qui sera développé dans cette thèse**

Il est difficile de concevoir les expérimentations portant sur l'étude de la réactivité Fe(0)-argiles selon des conditions strictement semblables à celles d'un dispositif de stockage. Dans les essais antérieurs (Tableau 5) soit le fer n'est pas ajouté sous sa forme métallique mais sous forme d'oxydes soit la température d'expérimentation est supérieure à 100°C soit les essais sont effectuées sur des smectites purifiées et non pas sur des bentonites industrielles ou des argilites de site. Il est donc nécessaire d'étudier la réactivité au cours d'expérimentations plus réalistes, comme celles effectuées sur la bentonite FoCa7 sous forme compactée (Chapitre 1). Ceci constituera une base de réflexion quant au comportement de ce matériau argileux, potentiellement utilisable au sein de Barrière Ouvragée. Après quoi, une étude paramétrique utilisant des réactifs pulvérulents est menée afin de répondre aux questions suivantes :

- Les matériaux argileux de site ou de barrière ouvragée, dont la bentonite FoCa7, sont-ils réactifs en présence de corrosion métallique ? Si réactivité il y a, le sont-ils tous de la « même manière » : la nature des transformations minéralogiques et l'intensité de la réactivité sont-elles comparables ? (Chapitre 2)
- Quels sont les domaines de réactivité en fonction des paramètres durée et température ? (Chapitre 3)
- Au sein des matériaux composites (bentonites, argilite), qui sont des assemblages de phyllosilicates et de minéraux accessoires, la réactivité est portée par quel(s) minéral(ux) ? (Chapitre 4) et (Chapitre 5)
- Quelles caractéristiques minéralogiques expliquent cette réactivité ? (Chapitre 5)
- Quels sont les mécanismes réactionnels ? (Chapitre 6)

En préambule, les matériaux utilisés dans cette étude, matériaux et minéraux argileux, métal, solutions, sont présentés.



# Matériaux

La réactivité des matériaux argileux choisis pour le confinement des radionucléides au sein de dispositif de stockage de déchets radioactifs HAVL doit être précisée. Les bentonites, potentiellement utilisables pour constituer la barrière ouvragée de voisinage, et l'argilite du site de Tournemire, peu différente de celle du site Andra de Haute-Marne dans lequel un laboratoire souterrain d'étude du stockage est en construction, sont utilisées.

Par ailleurs, afin de décomposer la réactivité de ces matériaux composites, la réactivité de chaque type de phyllosilicates les constituant est étudiée, que ce soit des argiles gonflantes ou non.

La présentation de ces matériaux et minéraux argileux est faite ainsi que celle des minéraux susceptibles de se former au terme des interactions fer-argiles.

Enfin, les caractéristiques du fer métal et des solutions utilisés dans les systèmes expérimentaux sont présentées.

## **1. Matériaux et minéraux argileux**

### **1.1. Argilites et bentonites**

#### **1.1.1. Origines**

**L'argilite de Tournemire** (Aveyron) a été prélevée par carottage dans un niveau datant du Toarcien. Les carottes ont été broyées puis tamisées à 200  $\mu\text{m}$  pour être utilisées dans les expérimentations en milieu dispersé.

La station expérimentale IRSN de Tournemire est un ancien tunnel ferroviaire de 1885 m de long qui traverse une couche argileuse de 250 m d'épaisseur. Cette couche correspond à des argilites et des marnes indurées des formations jurassiques (Toarcien et Domérien) du bassin des Grands Causses. L'ancien tunnel donne directement accès au Toarcien (Figure 14).

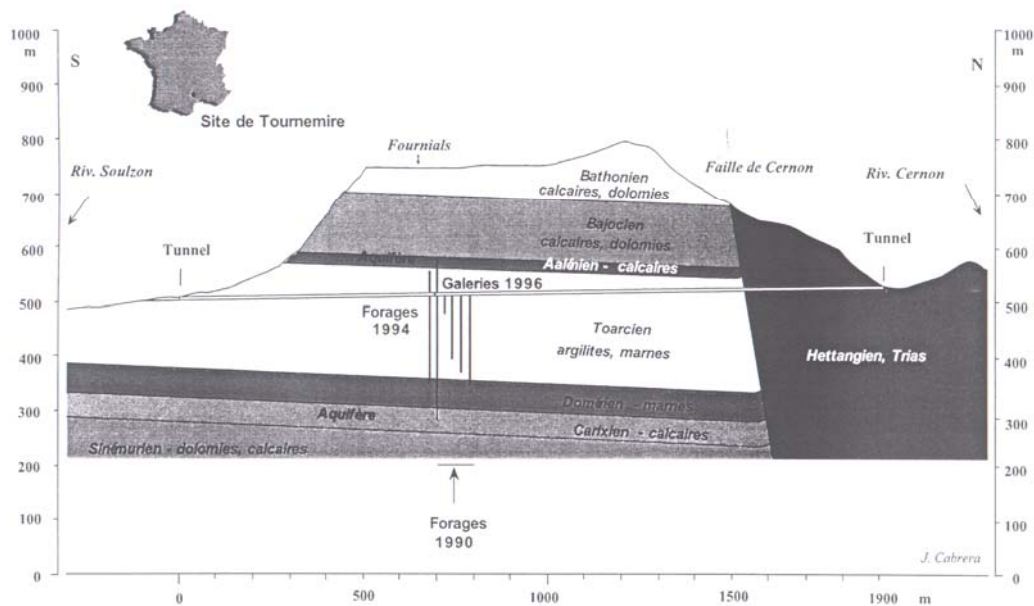


Figure 14 : Coupe géologique générale du site du tunnel de Tournemire (Cabrera Nunez, J. et al. 2001)

La **bentonite FoCa7** est extraite dans la région de Fourges Cahaigues (Vexin, France) et fournie par la Société Française des Bentonites et Dérivés (S.F.B.D). Ce matériau est étudié historiquement dans le cadre du stockage profond des déchets radioactifs vitrifiés.

La **bentonite MX-80** est un matériaux argileux commercialisé dont les smectites sont sodi-calciques et de type Wyoming. La caractérisation de cette bentonite a été effectuée par (Sauzeat, E. et al. 2001).

### 1.1.2. Compositions chimiques et minéralogiques

La caractérisation minéralogique fine du faciès **argilite de Tournemire** a été réalisée par l'IRSN en collaboration avec la société ERM (Bouchet, A. et al. 1996) et l'Université de Poitiers (Lavergne, L. 1996) a caractérisé la matière organique. Les données chimiques (Tableau 6), les résultats de DRX et les données de microscopie ont servi de base à l'estimation semi-quantitative de la distribution des minéraux (Tableau 7). Les minéraux les plus abondants servent de référence pour le calcul normatif.

La répartition  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  peut être déterminée en quantifiant  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Par exemple, pour **FoCa7**, la quantité de  $\text{FeO}$  (Tableau 6) s'élève à 0.21 % d'oxydes. Les 8,39 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apparaissant dans l'analyse géochimique sur roche totale correspondent au fer total. Ainsi à partir de ces deux valeurs et en cherchant les équivalences sous forme de fer, il vient que :

- 3 % du fer est sous forme  $\text{Fe}^{2+}$ , ce qui correspond à 0.21 % d'oxydes de FoCa7 ;
- 97 % du fer est sous forme  $\text{Fe}^{3+}$ , ce qui correspond à 8.16 % d'oxydes de FoCa7.

La distribution en fer du matériau FoCa7 a aussi été établie par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ . 51% du fer total est présent dans la goéthite, 4% dans l'hématite, 42% sous forme de  $\text{Fe}^{3+}$  structural et 3% sous forme de  $\text{Fe}^{2+}$  structural. Les paramètres Mössbauer associés aux

$\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  structuraux indiquent qu'ils sont présents dans la couche octaédrique de gels ou de phyllosilicates.

	Argilite de Tournemire	FoCa7	MX-80
$\text{SiO}_2$	50.5	45.4	55.8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17.6	22.8	18.0
$\text{MnO}$	0.05	traces	0.02
$\text{MgO}$	2.0	0.7	2.1
$\text{CaO}$	7.3	2.6	1.4
$\text{Na}_2\text{O}$	0.4	0.1	2.1
$\text{K}_2\text{O}$	3.1	0.1	0.6
$\text{TiO}_2$	1.0	1.1	0.1
$\text{P}_2\text{O}_5$	0	0	0.2
$\text{FeO}$	/	0.21	1.34
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5.7 (fer total)	8.16	2.09
Perte au feu	12.25	18.43	15.4
Total	99.9	99.87	99.7
Méthode		ICP-AES (CRPG-Nancy)	ICP-AES (CRPG-Nancy)

Tableau 6 : Composition chimique (en % d'oxydes) des échantillons

	Argilite de Tournemire	FoCa7	MX-80
<b>Minéraux argileux</b>			
Smectite		/ *	71-76
Kaolinite/Smectite		80 *	
Illite/Smectite	25.8		
Micas (muscovite, biotite)	21.5		2-3.8 (biotite Fe)
Kaolinite	13	4 *	
Chlorite	4.3		
<b>Minéraux accessoires</b>			
Quartz	17.2	6	5-6 (dont cristobalite)
Calcite	12.8	1.4	0.3-1.4
Goethite		6	
Hématite	traces	0.25	
Dolomite	0.7		
Gypse		0.4	
Pyrite	2.3		0.5
Ankérite			1
Sidérite	2.3		
Feldspaths K	Non quantifié		1.1
Plagioclases	Non quantifié		3.1
Phosphate de calcium	Non quantifié		0.3
Oxyde de titane	Non quantifié	Non quantifié	0.1 (anatase)
Total	99.9	98.05	83.4-92.3

Tableau 7 : Composition minéralogique des matériaux composites (% massique)

Pour l'**argilite de Tournemire**, le terme "Illite/Smectite" regroupe les interstratifiés ordonnés (R=1) à 70-90% d'illite. La chlorite est en fait un interstratifié chlorite/smectite à plus de 90% de chlorite.

D'après (Lajudie, A. et al. 1995b), la **bentonite FoCa7** est principalement constituée d'interstratifiés kaolinite-smectite et de kaolinite libre (voir \* du Tableau 7). Mais la description de FoCa7 donnée par (Gin, S. et al. 2001), à la suite d'observations en microscopie électronique à transmission (MET-HR) et d'analyses chimiques associées (MET-EDS) indiquent que ce matériau est principalement constitué d'un mélange de kaolinites libres et automorphes, comptant pour probablement 30 à 40% du matériau, avec des cristaux indépendants et flexueux de smectite. L'interstratifié kaolinite-smectite est présent, comme l'atteste le fond continu aux petits angles du diffractogramme de rayons X du spectre de FoCa7 présenté au chapitre 2, mais n'est pas le composé majoritaire.

Les kaolinites présentent une morphologie classique mais sont déficientes en aluminium et enrichies en fer. Quatre populations de smectites ont été identifiées par analyses MET-EDS (Tableau 8) : des beidellites Fe-Mg dioctaédriques compensées-Ca (50%), des montmorillonites Fe-Mg (10 to 20%), des beidellites Fe et des montmorillonites Fe.

Pour **MX-80**, la différence à 100% est due à l'eau moléculaire. Les feldspaths sont principalement des plagioclases, représentés essentiellement par le pôle Na. En moindre proportion, on trouve les variétés potassiques de type microcline ou sanidine. L'analyse des particules d'espèces phosphatées en microscopie électronique a mis en évidence qu'elles contiennent à la fois du sodium et du calcium. C'est un phosphate de type Buchwaldite  $\text{CaNaPO}_4$ .

Smectite	Formule structurale
<b>FoCa7</b>	
Beidellite Fe-Mg	$(\text{Si}_{3.59}\text{Al}_{0.41})(\text{Al}_{1.65}\text{Fe}_{0.30}\text{Mg}_{0.16})\text{Ca}_{0.12}$
Montmorillonite Fe-Mg	$(\text{Si}_{3.96}\text{Al}_{0.04})(\text{Al}_{1.69}\text{Fe}_{0.16}\text{Mg}_{0.16})\text{Ca}_{0.06}$
Beidellite Fe	$(\text{Si}_{3.59}\text{Al}_{0.41})(\text{Al}_{1.81}\text{Fe}_{0.25})\text{Ca}_{0.11}\text{K}_{0.01}$
Montmorillonite Fe	$(\text{Si}_{3.93}\text{Al}_{0.07})(\text{Al}_{1.81}\text{Fe}_{0.16})\text{Ca}_{0.07}\text{K}_{0.02}$
<b>MX-80</b>	
Montmorillonite Na-Ca	$(\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02})(\text{Al}_{1.55}\text{Mg}_{0.28}\text{Fe}^{3+}_{0.09}\text{Fe}^{2+}_{0.08})\text{Na}_{0.18}\text{Ca}_{0.10}$

Tableau 8. Formules structurales des smectites présentes dans FoCa7 (Gin, S. et al. 2001) et MX-80 (Guillaume, D. 2002), données pour  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  et déterminées par analyses MET-EDS.

La formule structurale de la montmorillonite contenue dans **MX-80** (Tableau 8) a été déterminée sur la fraction  $<2 \mu\text{m}$ , en combinant les résultats des analyses à la microsonde, en Microscopie Electronique à Transmission couplé à un analyseur EDS, par ICP-MS et en

prenant en compte le ratio  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  obtenu par TMS et MET-EELS (Guillaume, D., Pironon, J. et al. 2001).

### 1.1.3. Paramètres caractéristiques : matière organique, soufre et CEC

L'argilite du Toarcien supérieur contient 1% de matière organique (M.O.), principalement composée de kérogène et ne contenant pas d'acides humiques et fulviques. La M.O. de l'argilite présente donc un degré de maturité élevé.

(Cabrera Nunez, J. et al. 2001) estiment que la M.O. contenue dans l'argilite ainsi que ses produits d'altération n'auront qu'une faible influence sur la fraction argileuse. Toutefois, cette fraction organique a une affinité avec les métaux et pourra donc influencer la réactivité fer-argile. De plus, la matière organique peut intervenir comme un agent oxydant (§ 2.1.1 de l'Introduction).

	Argilite de Tournemire	FoCa7	MX-80
<b>Matière organique</b>	1 %		
C organique	/	0.05 % massique	0.19 % oxyde
CO <sub>2</sub> total	/	0.79 % massique	1.30 % oxyde
<b>S</b>	1.5 %		0.28
<b>CEC (meq.100 g<sup>-1</sup>)</b>	10	80	83
<b>Méthode</b>	CEC : Méthode à l'éthylène diamine de cuivre CuEn <sub>2</sub> MO : CRPG-Nancy		

Tableau 9: Paramètres caractéristiques des matériaux composites.

Les capacités d'échange cationique des deux bentonites sont comparables ( $\approx 80 \text{ meq.100 g}^{-1}$ ) alors que celle de l'argilite est bien inférieure. Ces deux types de matériaux argileux ne sont pas utilisés dans le même objectif : la bentonite servirait de barrière de voisinage à forte CEC alors que l'argilite est une barrière naturelle épaisse, stable dans le temps, à faible CEC.

## 1.2. Matériaux argileux et phyllosilicates non gonflants

### 1.2.1. Présentation générale

L'interstratifié Illite/Smectite FzGr1 a été échantillonné dans la plaine du Forez, située au Nord-ouest de Saint-Etienne entre les Monts du Forez à l'ouest et les Monts du Lyonnais à l'Est. L'ensemble des caractéristiques de ce matériau argileux sont issues du travail de (Coulon, H. 1986).

L'illite choisie pour cette étude est l'**illite du Puy PyOr2**. Ce lot correspond à un échantillonnage du BRGM des horizons inférieurs du gisement du bassin Oligocène du Velay situé à proximité du Puy.

L'ensemble des informations contenues dans ce chapitre sont issues de (Coulon, H. 1986).

La **kaolinite BT** est extraite dans la carrière de Fumel à 50 km à l'ouest de Cahors (Lot et Garonne, France). Elle est exploitée par la société CTE Libos en vue de son utilisation dans la fabrication de matériaux réfractaires. Dans cette étude, on l'utilise purifiée de ses minéraux accessoires.

### 1.2.2. Compositions chimiques et minéralogiques

	Illite-Smectite FzGr1	Illite PyOr2	Kaolinite BT
<b>SiO<sub>2</sub></b>	50.78	54.8	42.2
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16.99	24.6	36.68
<b>MnO</b>	0.08		traces
<b>MgO</b>	3.31	3.9	*
<b>CaO</b>	2.94	1.0	*
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.96	0.2	*
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3.62	7.5	*
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.62	0.7	1.43
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.24		*
<b>FeO</b>	0.84	/	0.24
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.48	7.3 (Fe total)	0.89
<b>Perte au feu</b>	13.94	Incluse	17.19
<b>Total</b>	99.89	100	98.92
<b>Méthode</b>	ICP-AES (CRPG-Nancy)	AA (UST-Lille)	ICP-AES (CRPG-Nancy)

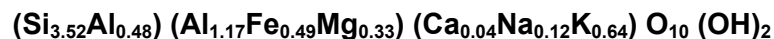
Tableau 10: Composition chimique (en % d'oxydes) des échantillons. \*inférieur à la limite de détection.

	Illite-Smectite FzGr1	Illite PyOr2	Kaolinite BT purifiée
<b>Minéraux argileux</b>			
Smectite	43		
Illite/Smectite	10	traces	
Illite	18	95	
Kaolinite		5	100
<b>Minéraux accessoires</b>			
Quartz	4.3		
Calcite	2.1		
Gypse	1.6		
Feldspaths K	1.5		
Plagioclase Ca	1.3		
<b>Total</b>	<b>81.8</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Tableau 11: Composition minéralogique des matériaux composites (% massique).

Pour l'**illite-smectite FzGr1**, 81,8 % de minéraux sont exprimés dans le Tableau 11. La différence à 100 % correspond à la perte au feu, aux amorphes et aux gels. L'interstratifié illite/smectite est composé à 70 % de smectite et à 30 % d'illite.

L'analyse en MET-EDS des illites de l'**illite PyOr2** conditionnées au sodium révèle qu'elles ont pour formule structurale (Poinssot, C. et al. 1999) :



Elles sont particulièrement riches en fer structural.

La **kaolinite BT** est utilisée **purifiée** de ses minéraux accessoires. Le protocole consiste en des sédimentations successives séparées par des séparations granulométriques par voie humide sur tamis vibrants (Figure 15) :

- Dispersion de l'argile dans de l'eau permutée pendant 24 heures : argile 100 g, eau 1 L.
- Ajout d'un litre d'eau permutée puis agitation lente par une hélice.
- Siphonnage du liquide surnageant vers un tamis en mouvement vibratoire (le dernier est de 20 µm, limite de rejet).
- Sédimentation et siphonnage, en ajoutant de l'eau, de la dispersion finale dans récipient large à fond plat sur une plaque d'agitation (ceci permet d'extraire la partie fine, plus dense, des minéraux accessoires).
- Centrifugation, à 10000 trs.min<sup>-1</sup>, pendant 30 min.
- Lyophilisation après trempe dans l'azote liquide.



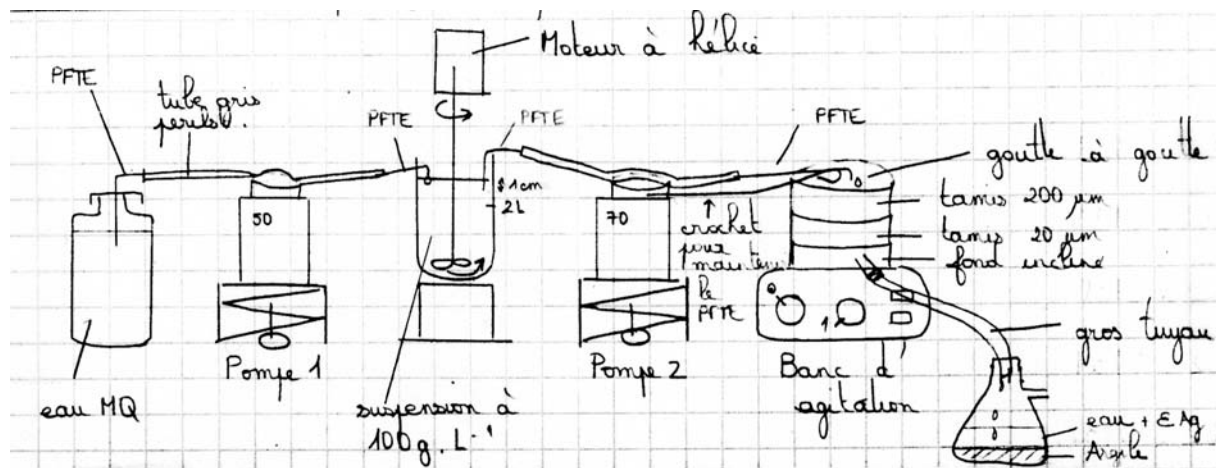


Figure 15 : Dispositif de purification des suspensions argileuses.

### 1.2.3. Paramètres caractéristiques : matière organique, soufre et CEC

	Illite-Smectite FzGr1	Illite PyOr2	Kaolinite BT purifiée
<b>Matière organique</b>			
C organique	0.07 % massique		
CO <sub>2</sub> total	2.01 % massique		
<b>CEC (meq.100 g<sup>-1</sup>)</b>	55	25	7
<b>Méthode</b>	CEC : Méthode à l'éthylène diamine de cuivre CuEn <sub>2</sub> MO : CRPG-Nancy		

Tableau 12: Paramètres caractéristiques de l'illite-smectite et phyllosilicates non gonflants.

## 1.3. Smectites

### 1.3.1. Origines et compositions chimiques des smectites

La **nontronite Ward's** est appelée nontronite par abus de langage. C'est en fait **une beidellite riche en Fe<sup>3+</sup> structural** et en sodium interfoliaire dénommée de la sorte car commercialisée par Ward's. Le lot utilisé dans la présente étude est référencé 49 F 5108. Le Tableau 13 présente la formule structurale de la beidellite purifiée et échangée Ca.

Smectite	Formule structurale par O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Beidellite Fe " <b>Nontronite purifiée échangée Ca</b> "	(Si <sub>3.64</sub> Al <sub>0.36</sub> )(Al <sub>1.01</sub> Fe <sub>0.93</sub> )Ca <sub>0.26</sub>

Tableau 13 : Formules structurales de la beidellite Nontronite Ca, données pour O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.

**Prassa** est extraite dans les carrières de l'île de Kimolos (Grèce) et commercialisée par la Société Française des Bentonites et Dérivés (SFBD). Les nodules argileux ont été séparés du reste de la bentonite. Ils contiennent des impuretés de taille grossière (>200 µm) qu'il est

aisé de séparer de la fraction argileuse par tamisage successif. Elle correspond à une montmorillonite magnésienne (Tableau 14).

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) a permis de préciser la nature de la fraction argileuse de **Prassa**. Le palier à  $T=950-1000^{\circ}\text{C}$  est caractéristique des montmorillonites de type Cheto pour lesquelles les teneurs élémentaires suivent la règle suivante  $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Fe}$ .

Smectite	Formule structurale par $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Montmorillonite Na-Ca de <b>MX-80 purifiée</b>	$(\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02})(\text{Al}_{1.55}\text{Mg}_{0.28}\text{Fe}^{3+}_{0.09}\text{Fe}^{2+}_{0.08})\text{Na}_{0.18}\text{Ca}_{0.10}$
Montmorillonite Ca-Mg " <b>Prassa purifiée</b> "	$\text{Si}_4(\text{Al}_{1.52}\text{Fe}_{0.10}\text{Mg}_{0.37}\text{Ti}_{0.01})\text{Ca}_{0.06}\text{Na}_{0.04}\text{K}_{0.02}\text{Mg}_{0.06}$

Tableau 14. Formules structurales des smectites purifiées, avant échange Ca, données pour  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

La **montmorillonite K10** (« sulfuric acide-treated clay ») est commercialisée par les laboratoires VWR International sous la référence 25 695.293 en tant que catalyseur acide. Cette utilisation peut s'expliquer par l'importance de la surface spécifique de ce matériau 220 à  $270 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (BET). Par traitement hydrothermal de surface, ce matériau argileux peut se lier avec de la silice fumée pour créer un nouveau type de matériau poreux donc la surface spécifique est considérable  $736 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (Kawi, S. et Yao, Y. Z. 1999). Des études antérieures ont montré que la montmorillonite K10 est en fait constituée de « structures à courte distance ou cassées de silice amorphe (Shinoda, T. et al. 1995) ; (Cativiela, C. et al. 1993).

Elle est utilisée dans cette étude pour son état de surface protoné.

Les smectites présentes dans **MX-80 purifiée** sont présentées au Tableau 14.

### 1.3.2. Purification et échange calcique

Ces matériaux (mis à part la montmorillonite K10) sont **utilisés purifiés de leurs phases accessoires et conditionnés au calcium** afin de faciliter la compréhension de la réactivité en s'assurant un contenu interfoliaire initial identique.

Le protocole de purification et d'échange est celui présenté au § 1.2.2. L'efficacité de la purification est vérifiée par Diffraction de Rayons X. La vérification de l'effet de la purification est présentée pour MX-80 car c'est elle qui contenait initialement le plus de minéraux accessoires par rapport aux autres smectites étudiées. Le diffractogramme de **MX-80 purifiée** par rapport à celui de la bentonite brute indique que :

- Les pics caractéristiques de la smectite Na-Ca sont modifiés. Le pic à  $12,52 \text{ \AA}$  de la raie (001) s'élargit et son maximum se déplace à  $12,30 \text{ \AA}$ . La hauteur du pic diminue fortement. Une bosse apparaît aux petits angles et de  $5,19 \text{ \AA}$  à  $4,60 \text{ \AA}$ .
- Le signal de la biotite diminue : le pic à  $10,03 \text{ \AA}$  n'est pas distinct mais il y a toujours des coups alors que le pic à  $2,92 \text{ \AA}$  disparaît.

- La tête de bande observable à 4,48 Å est peu modifiée tout comme la raie (060) à 1,50 Å.
- La hauteur des pics du quartz diminue fortement (4,25 Å, 3,34 Å, 2,46 Å, 1,82 Å et 1,67 Å).
- La hauteur de tous les pics de la cristobalite diminue fortement (4,04 Å, 3,14 Å et 1,69 Å qui disparaît).
- La hauteur de tous les pics de la calcite diminue (3,02 Å, 2,50 Å et 2,28 Å).
- Le signal du gypse n'est plus visible (7,61 Å, 4,28 Å et 2,87 Å).
- La hauteur de tous les pics des feldspaths diminue très fortement (7,61 Å disparaît, 4,18 Å, 3,22 Å pour le microcline et 3,18 Å pour l'anorthite).
- L'évolution des espèces du soufre telles que la pyrite n'est pas visible par cette technique du fait du faible signal DRX au sein de ce matériau composite.

La purification de MX-80 entraîne une diminution forte du signal DRX de tous les minéraux accessoires. Par ailleurs, le signal de la smectite Na-Ca est modifiée. Cette modification pourrait être créée par la mise en suspension de l'argile, qui forme alors de nombreux gels d'hydratation, suivie d'une purification par tri granulométrique et d'une lyophilisation, qui réduit sous forme de poudre le matériau. Au final, on observe un élargissement de la raie (001) des smectites qui indique que les particules purifiées ont un domaine cohérent plus petit. D'après l'équation de Scherrer :

$$L = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta}$$

L étant la dimension moyenne en Å du cristallite le long d'une ligne normale au plan de réflexion,

$K \approx 1$ ,

$\beta$  étant la largeur à mi-hauteur en radians  $2\theta$ .

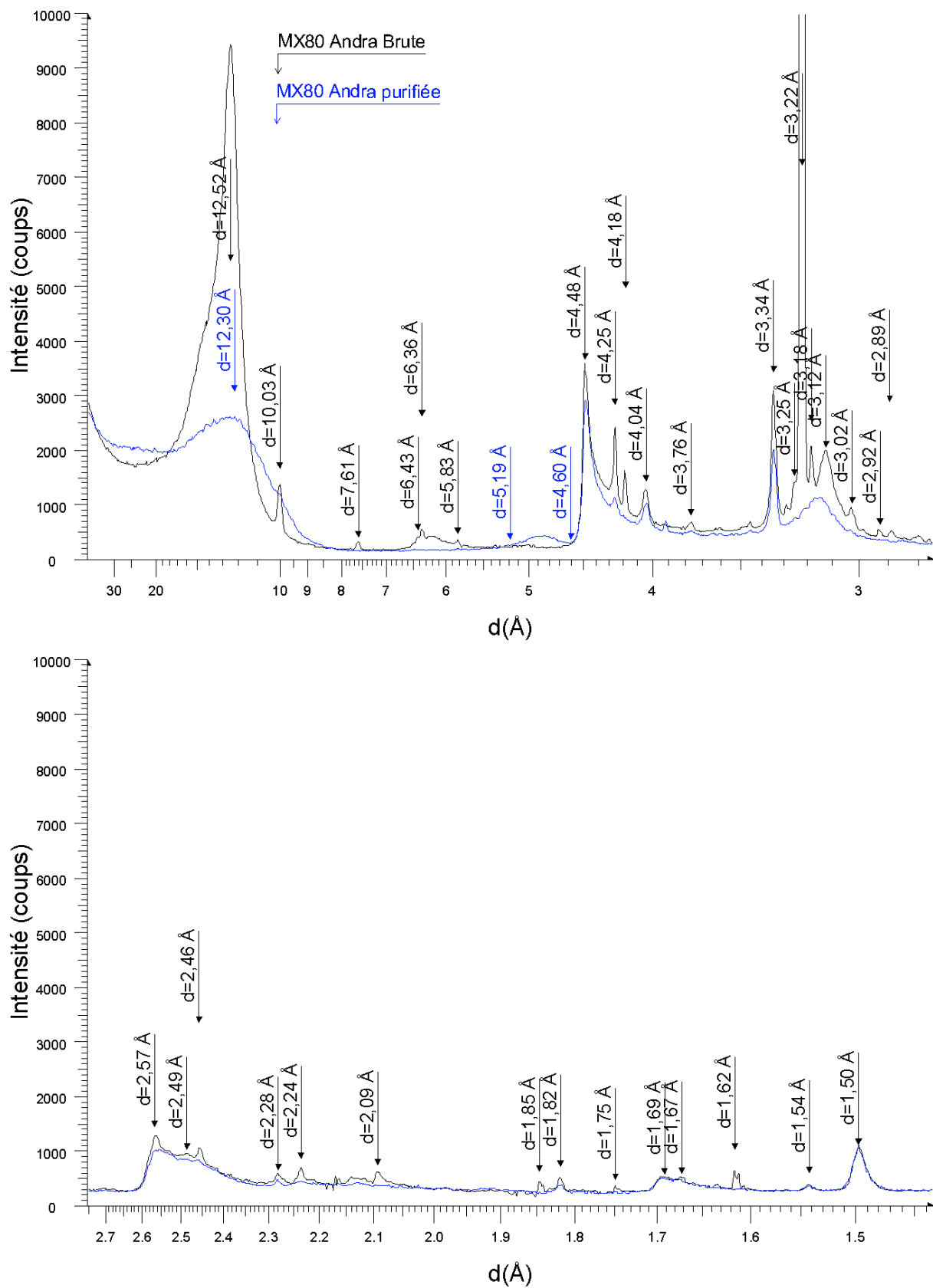


Figure 16: Effet de la purification de la bentonite MX-80 jugée par Diffraction de Rayons X.

L'échange calcique se fait comme indiqué sur la Figure 17 :

- préparation d'une suspension de smectite purifiée à une concentration inférieure à 50 g.L<sup>-1</sup> dans de l'eau MQ ;
- préparation d'une solution de CaCl<sub>2</sub> à 0.1 mol.L<sup>-1</sup> ;
- remplissage des boudins de poche à dialyse par la suspension argileuse, qui sont plongés dans des flacons Wheaton de 1 L rempli de solution de CaCl<sub>2</sub> ;
- agitation du flacon pendant 24 heures.

La solution échangeuse est remplacée toutes les 24 heures. Trois bains d'échange sont faits. Ensuite, sur le même principe trois bains de rinçage à l'eau MQ sont effectués en veillant à bien rincer les poches à dialyse entre chaque bain. Au terme de ce rinçage, on vérifie qu'il n'y a plus de chlorure par le test à l'AgNO<sub>3</sub>. Si tel est le cas, le contenu des poches est centrifugé et lyophilisé.

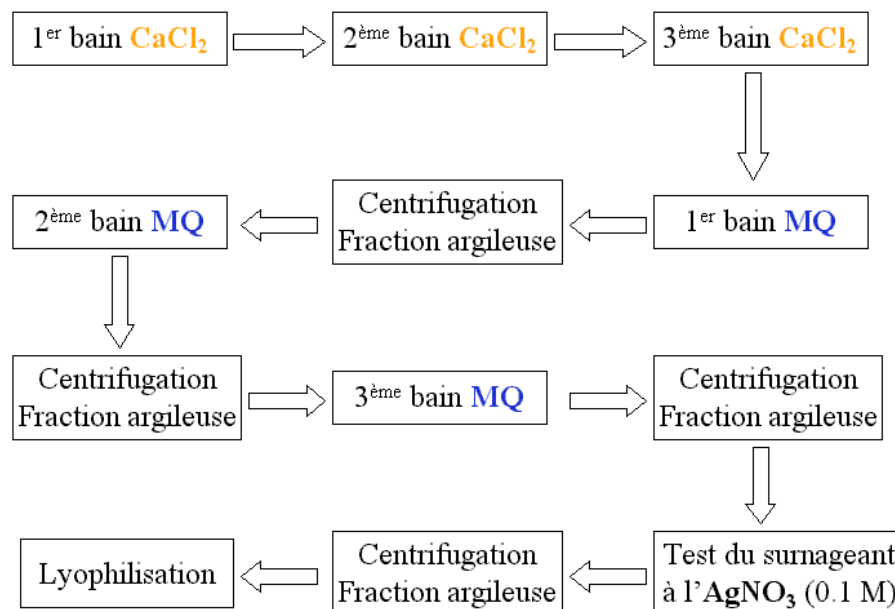


Figure 17 : Protocole d'échange calcique des smectites préalablement purifiées.

### 1.3.3. Capacité d'Echange Cationique des smectites

	Nontronite traitée Ca	Prassa traitée Ca	MX-80 purifiée	MX-80 traitée Ca	Montmorillonite K10
<b>CEC</b> (meq.100 g <sup>-1</sup> )	104	74	84	82	92
<b>Méthodes</b>	Méthode à l'éthylène diamine de cuivre Cu-En <sub>2</sub>				

Tableau 15: CEC des smectites purifiées.

Les matériaux et minéraux argileux utilisés comme réactifs étant présentés, il est intéressant d'exposer les caractéristiques des phases décrites dans la littérature comme étant susceptibles de se former au terme d'interaction fer-argiles.

#### 1.4. Minéraux argileux susceptibles de se former au terme des interactions Fe(0)-argiles

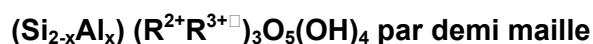
##### 1.4.1. Phases à 7 Å riches en fer : berthiérine, odinite, cronstedtite

Il existe différents types de serpentine, phyllosilicate TO à 7 Å, en fonction du cation octaédrique dominant (Tableau 16).

Type de structure	Cation octaédrique dominant $\Rightarrow$ Espèce
Plane	$Mg^{2+}$ Lizardite $Al^{3+}$ Amésite $Fe^{2+}$ Berthiérine $Fe^{3+}$ Odinite $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ Cronstedtite $Ni^{2+}$ Népouite, pécoraite
Cylindrique	$Mg^{2+}$ Chrysotile
Courbée avec modulation	$Mg^{2+}$ Antigorite

Tableau 16: Les types de serpentine (Billault, V. 2002)

Si on s'intéresse plus particulièrement à l'espèce riche en  $Fe^{2+}$ , la berthiérine, on peut la caractériser par sa formule structurale typique :



avec :

$\square$  symbolisant les lacunes à hauteur de 0,04 à 0,27 par demi-maille ;

$$0,45 < x < 0,90$$

$$R^{3+} = Al^{3+} \text{ de } 0,37 \text{ à } 1,03 \text{ et } Fe^{3+} \text{ de } 0,01 \text{ à } 0,27$$

$$R^{2+} = Fe^{2+} \text{ de } 1,33 \text{ à } 1,84 \text{ et } Mg^{2+} \text{ de } 0,08 \text{ à } 0,66$$

Ce sont des phyllosilicates trioctaédriques dont la distance d(060) est d'environ 1,55 Å. On trouve deux formes structurales, en mélange souvent, de polytype 1T et 1M caractérisés par (Brindley, G. W. 1951 ; Brindley, G. W. 1961) (Tableau 17).

	<b>Polytype 1 T</b>	<b>Polytype 1 M</b>
<b>Classe de symétrie</b>	Trigonale	Monoclinique
<b>Paramètres de maille</b>	a = 5,39 Å b = 9,33 Å c = 7,04 Å	a = 5,39 Å b = 9,33 Å c sin β = 7,04 Å β = 104,5°
<b>Particularités</b>	Décalage entre les feuillets identiques	

Tableau 17 : Caractéristiques cristallographiques des polytypes 1T et 1M de la berthiérine

Enfin, les berthiérines sont caractérisées par une variabilité chimique liée au milieu géologique dans lequel elles se sont formées. (Billault, V. 2002) a fait l'inventaire de la composition chimique des berthiérines en fonction de leur environnement géologique de genèse. Le Tableau 18 présente de façon synthétique les conditions de formation et les occurrences de la berthiérine.

<b>Famille</b>	Kaolins-serpentes TO trioctaédrique
<b>Rédox du fer</b>	Principalement Fe <sup>2+</sup>
<b>Formule structurale théorique</b>	(SiAl) <sub>2</sub> (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ) <sub>2-3</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
<b>Conditions de formation</b>	Dans des milieux variés ayant comme caractéristiques : teneur en Fe <sup>2+</sup> élevée et en Fe <sup>3+</sup> faible milieu réducteur conditions thermiques basses ou modérées
<b>Occurrences</b>	grès marins peu profonds (Velde, B. 1989) sédiments non transformés des formations riches en fer (Velde, B. et al. 1974 ; Bhattacharyya, D. P. 1983) mines de charbon (Iijima, A. et Matsumoto, R. 1982 ; Dagallier, G. et al. 2002) environnements pédogénétiques (Young, T. P. et Taylor, W. E. G. 1989) roches ignées altérées (Jiang, W.-T. et al. 1994) grès bitumineux (Hornibrook, E. R. C. et Longstaffe, F. J. 1996) latérite réduite par des solutions de tourbe (Fritz, S. J. et Toth, T. A. 1997 ; Toth, T. A. et Fritz, S. J. 1997)

Tableau 18 : Fiche descriptive de la berthiérine

Le Tableau 19 présente l'odinite, une autre serpentine riche en fer mais contenant plus de Fe<sup>3+</sup> que la berthiérine.

<b>Famille</b>	Kaolins-serpentes TO di-trioctaédrique
<b>Rédox du fer</b>	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
<b>Formule structurale</b>	$(\text{Si}_{1,78}\text{Al}_{0,2})(\text{Al}_{0,55}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}^{3+}_{0,8}\text{Fe}^{2+}_{0,3})\text{O}_5(\text{OH})_4$
<b>Conditions de formation</b>	dans les plate-formes continentales dans les récifs lagunaires à 25°C 7,5<pH<8,5

Tableau 19 : Fiche descriptive de l'odinite, serpentine Fe di-tri octaédrique

#### 1.4.2. Phases à 10 Å riches en fer : glauconites

Des micas, riches en  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent aussi se former (§ 2.1.3 de l'Introduction).

<b>Famille</b>	TOT dioctaédrique à 10 Å
<b>Rédox du fer</b>	Principalement $\text{Fe}^{3+}$
<b>Formule structurale théorique</b>	$(\text{Si}_{3,65}\text{Al}_{0,35})(\text{Al}_{0,45}\text{Mg}_{0,39}\text{Fe}^{3+}_{1,01}\text{Fe}^{2+}_{0,20})\text{K}_{0,89}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
<b>Conditions de formation</b>	milieu marin de 50 à 500 m milieux de sédimentation très lente (Porrenga, 1967 ; Buatier, 1989 ; Meunier, 2003)

Tableau 20 : Fiche descriptive de la glauconite

#### 1.4.3. Phases à 14 Å : les chlorites-Fe

Si on s'intéresse plus particulièrement aux chlorites-Fe, leur formule structurale se définit de la sorte :

$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}\text{R}^{3+}\square)_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  par demi maille pour le feuillet TOT

$(\text{R}^{2+}\text{R}^{3+}\square)_3(\text{OH})_6$  par demi-maille pour le feuillet interfoliaire O'

avec  $\square$  symbolisant les lacunes.

Dans les tétraèdres, on trouve Si et Al. Les substitutions tétraédriques de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  comptent pour 0,6 à 1,6 atomes sur 4. En octaédre, le remplacement du cation divalent  $\text{R}^{2+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  crée un excès de charge positive. Il existe aussi des substitutions octaédriques n'impliquant pas de variation de charge et qui correspondent au remplacement de  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  ou de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans les octaèdres, on trouve donc des cations de nature variable (Tableau 21).



Type de feuillet	Cation octaédrique dominant	⇒ Espèce
Trioctaédrique	Fe <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup>	Chamosite Clinocllore Pennantite Nimite
Di-trioctaédrique	Al <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> , Li <sup>+</sup>	Sudoïte Cookéite
Dioctaédrique	Al <sup>3+</sup>	Donbassite

Tableau 21 : Les types de chlorites se trouvant en milieu naturel (Billault, V. 2002)

(Bailey, S. W. et Brown, B. E. 1962) ont noté que l'augmentation de la quantité d'atomes d'aluminium en position tétraédrique s'accompagnait d'une augmentation de la quantité d'atomes de fer de valence 2 en position octaédrique. (Shirozu, H. 1960) avait indiqué que cette évolution en parallèle était due à l'ajustement entre les dimensions latérales des couches O et T.

Les variétés de chlorites riches en fer sont caractérisées par une distance d(060) d'environ 1,560 Å. Selon (Bhattacharyya, D. P. 1983) et (Young, T. P. et Taylor, W. E. G. 1989), la chlorite-Fe pourrait précipiter directement à partir de fluides et de gels pour peu que le système soit dans le champ de stabilité physico-chimique des chlorites.

Enfin, (Thomsen, A. 1982), (Boles, J. R. et Francks, S. G. 1979) et (Burton, J. H. et al. 1987) invoquent un **précipitation de chlorite à partir de fluide diagénétique dans les réservoirs pétroliers**. En effet, à une profondeur seuil, et donc une température et une pression suffisantes, la berthiérine n'est plus stable et la précipitation de chlorite a été décrite à partir de fluides interstitiels silico-alumineux par recombinaison du fer et magnésium libérés par la transition smectite vers illite le long des séquences diagénétiques.

## 2. Métal

Le fer métal utilisé est un réactif chimique de la marque Merck. Sa faible granulométrie, < 10 µm, est utilisée afin d'activer les réactions. Il est pur à 99.9778 % en pourcentage massique, N, Cl, S, Pb, Cu, Mn, Zn et As sont présents en traces.

## 3. Milieu aqueux : l'eau d'Evian

L'eau minérale d'Evian est de composition globalement invariable du fait de son origine et de son trajet. C'est une eau de pluie et de fonte des neiges qui vient des Alpes du Chablais.

Recueillie par les gravières du plateau du Vizier, en lisière des Alpes, dans le Pays de Gavot à 850 mètres, elle s'infiltre entre deux épaisses couches d'argile dans un assemblage de roches finement broyées. Celles-ci constituées d'alluvions fluvio-lacustres filtrent l'eau dans des caves naturelles qui datent des dernières glaciations. Du fait de l'imperméabilité des argiles, l'eau est protégée des agressions et des variations du milieu extérieur. Ces argiles guident l'eau jusqu'à la source Cachat d'Evian. L'eau émerge ainsi à 11.6°C au niveau du Griffon quelles que soient les conditions climatiques, elle présente une grande **invariabilité**. C'est l'eau de référence des expériences conduites sur la thématique par le LMTE (ex-LTCR) et reste utilisée à titre de comparaison avec des eaux plus proches de celles des sites argileux qui sont chlorurées sodiques.

Sa composition minérale, (Tableau 22), est celle d'une eau :

- faiblement minéralisée;
- à faible teneur en sodium, sulfate et nitrate;
- de type bicarbonatée, calcique et magnésienne
- à un pH de 7.2.

Elément	Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	357
Ca <sup>2+</sup>	78
Mg <sup>2+</sup>	24
SiO <sub>2</sub>	13.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10
Na <sup>+</sup>	5
Cl <sup>-</sup>	4.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.8
K <sup>+</sup>	1

Tableau 22. Composition minérale de l'eau d'Evian en mg.L<sup>-1</sup> (Evian).

Les réactifs étant présentés, il convient maintenant d'exposer les techniques analytiques utilisées pour les caractériser tout comme pour identifier les produits de réaction.

Métho des

Pour recréer en laboratoire l'évolution au cours du temps de l'interface acier-argile d'un système multi-barrières avec les matériaux présentés au chapitre précédent, il faut veiller à ce que les paramètres suivants :

- conditions rédox,
- température,
- quantité de fer métal apporté

soient les plus proches de ceux du cas réel.

La durée d'expérimentation et le choix du matériau argileux sont aussi discutés.

## 4. Dispositifs expérimentaux

La conciliation entre le fait que les tests doivent être les plus réalistes possible et le fait qu'ils sont effectués en laboratoire sur des durées adaptées à celle d'une thèse, conduit à l'utilisation des systèmes réactionnels présentés au paragraphe suivant.

### 4.1. Systèmes réactionnels

Afin d'expérimenter la réactivité fer-argile sur des durées compatibles avec celle d'une thèse, les réactifs sont choisis sous forme pulvérulente, ce qui activera leur réactivité. Un tel système réactionnel ne permettra pas d'atteindre la distribution spatiale des phénomènes, mais celle-ci a été caractérisée par le biais des précédentes études sur la bentonite FoCa7 en système compacté (Chapitre 1). Par ailleurs, le caractère fermé des systèmes expérimentaux diffère des conditions réelles d'un stockage.

L'objectif est alors de mener une étude paramétrique afin de mettre en évidence, d'une part, les facteurs physico-chimiques discriminants sur l'établissement d'une réactivité fer métal-argile (qui est déjà définie en partie par les expérimentations antérieures) et, d'autre part, de définir la composition idéale d'un matériau argileux pour laquelle la réactivité avec l'acier est minimale et de ce fait pour laquelle on s'attend à ce que la pérennité du confinement soit maintenue le plus longtemps possible.

Le dispositif expérimental utilisé est présenté à la Figure 18. Selon la température à laquelle est menée l'expérience, deux systèmes réactionnels sont utilisés : des tubes *Nalgène* en polysulfone (PSF) pour des températures inférieures ou égales à 80°C et des bombes *Parr*, en PTFE à 150 °C.

Les conditions rédox du système sont imposées par l'apport en fer métal. Au début des tests de l'oxygène est occlus dans les tubes ou les autoclaves comme c'est le cas après les travaux de creusement des dispositifs de stockage.

Afin de savoir si la quantité de Fe(0) apporté influence la réactivité, c'est à dire de savoir s'il existe un effet de seuil d'apport en fer, une gamme de rapport massique Fe(0)/Argile (F/A) est utilisée. F/A variant de 0 à 1 prendra les valeurs 0, 1/20, 1/10, 1/3 et 1.

La température est maintenue à 25°C, 80°C et 150°C par des étuves thermostatées.

La durée d'expérimentation varie de 1 à 12 mois : 1, 3, 6 et 12 mois.

Le milieu aqueux utilisé est l'eau d'Evian bicarbonatée, calcique et magnésienne employée pour simuler au mieux la composition d'une eau de site. Une solution de NaCl à 15 mmol.L<sup>-1</sup> est aussi utilisée par analogie à certaines eaux chlorurée de site argileux, comme celui de Bure. En masse, le rapport Argile/Eau a été fixé à 1/16.7, le rapport Solide (argile+fer) / Solution variant en fonction de l'apport de fer métal. Les flux hydriques ne sont pas pris en compte par ce système expérimental.

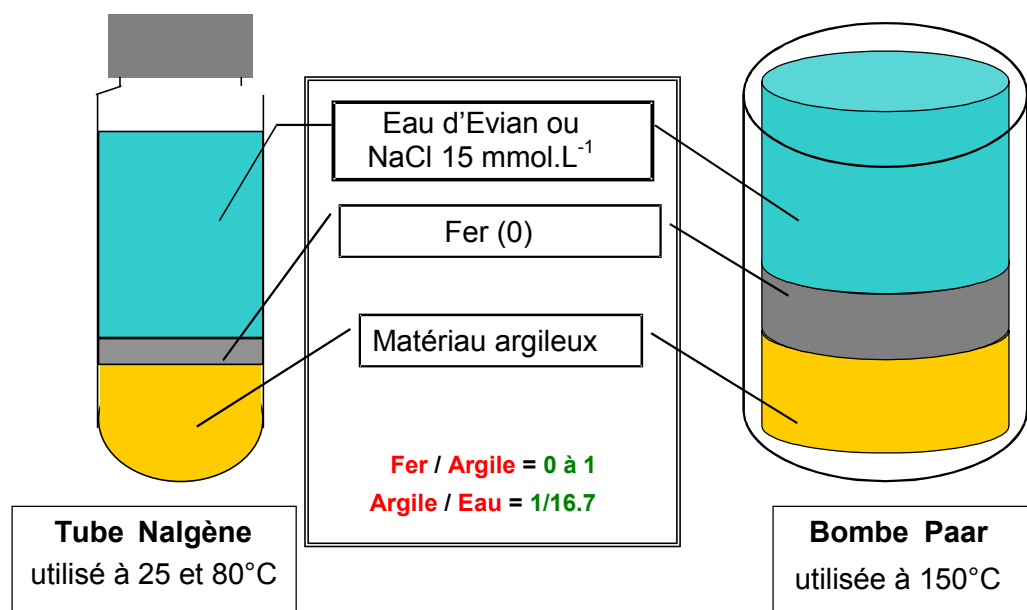


Figure 18 : Système dispersé en batch

## 4.2. Plan d'expérience

La réactivité du matériau argileux de barrière ouvragée est à considérer d'un point de vue temporel mais aussi d'un point de vue spatial (et donc thermique). C'est de cette considération que découle notre plan d'expériences. Les systèmes dispersés ne permettent pas de définir la répartition spatiale de la réactivité au contact métal-argile comme peut le faire un système compacté. Cependant, ils permettront de décrire ponctuellement ce qui se produira en différents points du système-multibarrière, par le biais de systèmes réactionnels bien choisis : le rapport massique Fe(0)/Argile (noté dans tout le reste du document F/A) et la température sont plus ou moins importants pour simuler une proximité plus ou moins importante aux conteneurs métalliques contenant les déchets exothermiques.

Le Tableau 23 est conçu en tenant compte des paramètres qui agissent sur le système multi-barrières. Ils correspondent à :

- l'intensification de la mise en place du milieu réducteur de la zone distale A, 2<sup>ème</sup> colonne de gauche du tableau, vers le conteneur, colonne de droite du tableau ;
- l'intensification de la température de la zone distale A vers le conteneur ;
- l'évolution au cours du temps de t=0, 2<sup>ème</sup> ligne du tableau, à t=7, 8<sup>ème</sup> ligne du tableau.

Nous ne considérons que le rôle de la corrosion sur le rétablissement des conditions réductrices. Le pouvoir de tampon rédox du site géologique n'est pas pris en compte si ce n'est par le choix des matériaux argileux.

**APPORT EN FER**

		<b>Site / Barrière Ouvragée argileuse</b>				<b>Conteneur</b>
		Zone A	Zone B	Zone C	Zone D	
t=0						
t=1		*		*	*	
t=2		Initiale		Précoce	*	
t=3				*	*	
t=4			Intermédiaire		*	
t=5				*	*	
t=6		Avancée				
t=7		*		*	*	
		25°C	50°C	80°C	150°C	

**CHALEUR**

\*

**Zone expérimentée**

Tableau 23 : Grille synthétique des zones expérimentées

Les astérisques sont attribuées aux zones dont on a investigué la réactivité. On définit quatre stades de réactivité croissante : initiale, précoce, intermédiaire et avancée.

Au terme des expérimentations, une procédure unique de récupération des produits de réaction est employée afin de s'assurer que des différences observées entre les produits de réaction est seulement le fait de la réactivité pendant le test.

## 5. Récupération des échantillons

Au terme de la durée d'expérimentation, les mélanges réactionnels sont récupérés et, avant de pouvoir effectuer les différentes analyses, la procédure de préparation des échantillons suivante est mise en œuvre :

- Refroidissement à température ambiante ;
- Centrifugation des tubes à 7200 t/min pendant 2h30 ;
- Introduction des tubes centrifugés en boîte à gants anoxyque (BAG) ;
- Mesures du pH et Eh du surnageant de centrifugation (en BAG). Les valeurs notées sont celles affichées au bout de cinq minutes ;
- Séparation solide-liquide (en BAG):
  - prélèvement du liquide à l'aide d'une seringue ;
  - sortie du tube fermé de la boîte à gants pour lyophilisation du culot solide ;
- Récupération des solutions :
  - filtration à 0.2  $\mu\text{m}$  ;
  - acidification de la solution par 100  $\mu\text{L}$  d' $\text{HNO}_3$  à 65% ;
- Récupération des solides :
  - lyophilisation du culot de centrifugation ;
  - broyage de la poudre lyophilisée et homogénéisation.

De suite la fraction solide et liquide sont analysées. Ces analyses seront comparées à celles du matériau/minéral argileux et de la solution avant réaction. L'expertise analytique est volontairement multi-techniques afin de recouper les conclusions issues de chaque type d'analyse.

Après analyse, les solutions sont conservées dans un réfrigérateur alors que les poudres lyophilisées sont placées dans des dessiccateurs anhydres. Les échantillons solides ne sont pas protégés d'une éventuelle réoxydation il importe donc de faire les analyses le plus rapidement possible après la fin des essais.

## 6. Techniques analytiques

### 6.1. Mesures pH-Eh en solution

Le pH et le Eh sont mesurés une fois que les solutions sont refroidies à température ambiante. Ils sont différents de ce qu'ils étaient à 80 ou 150°C. Les valeurs ne sont pas considérées comme absolues mais, pour des conditions d'expérimentation semblable (T°C, durée), sont comparées les unes aux autres pour voir les évolutions en fonction de l'apport en fer métal par exemple.

La signification de telles mesures est discutable lorsqu'elles sont effectuées dans des suspensions argileuses. Les particules se dispersant ou se déposant au fond du tube en fonction de l'agitation du milieu, il a été décidé d'effectuer les mesures sur les surnageants de centrifugation. Là encore, la valeur mesurée n'est pas représentative de celle dans la suspension argileuse mais est utilisée à titre de comparaison avec les autres échantillons.

De plus, comme l'indique (Habert, B. 2001), un pH peut être aussi défini au sein même de l'espace interfoliaire. Ce pH serait acide mais pas mesurable au moyen d'électrode classique ! Ceci engage une discussion sur la différence de conditions pH à l'intérieur de la structure argileuse et dans la solution. On peut d'ores et déjà définir deux compartiments dans le système expérimental, la solution et la structure argileuse.

Les mesures de Eh indiquent une très grande variabilité de ce paramètre. Au delà de 5 minutes de mesure, on atteint toujours pas une valeur stable. De ce fait, ce paramètre n'est mentionné qu'à titre exceptionnel, c'est à dire lorsque que la valeur mesurée est quasi invariable durant les 5 premières minutes de mesure. Ceci est le cas pour les surnageants des essais sur Tournemire, milieux dans lesquels les sulfures ont un pouvoir tampon et stabilisent le potentiel rédox.

### 6.2. Analyses multi-élémentaires des solutions

Ces analyses ont été effectuées par les Laboratoires Albhades Provence (Oraison, 84) sur les solutions filtrées à 0.22 µm et acidifiées avec 100 µL d'HNO<sub>3</sub> à 65% afin de prévenir de la précipitation des espèces en solution. Les dosages ont été effectués par ICP-OES.

### 6.3. Mesure de la Capacité d'Echange Cationique

Cette technique a été mise en oeuvre par M. Jean-Claude Pétronin du Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement au CEA de Cadarache.

La Capacité d'Echange Cationique des mélanges réactionnels est mesurée avant et après réaction selon la méthode à l'éthylène diamine de cuivre (Cu-En<sub>2</sub>) (Martin, I. 1969). 0.5 g de



matériau argileux et 30 mL de solution de Cu-En<sub>2</sub> sont mélangés par agitation dans un Turbula pendant 2 heures. La concentration en Cu-En<sub>2</sub> dépend de la CEC attendue : pour de fortes CEC, supérieures à 60 meq/100 g, la concentration en Cu-En<sub>2</sub> est égale à 30 meq, alors que pour des valeurs inférieures, la concentration en Cu-En<sub>2</sub> est égale à 10 meq. Après agitation, le mélange est centrifugé (à 7300 rpm pendant 30 minutes). Le surnageant est alors filtré à 0.22 µm et sa concentration résiduelle en Cu-En<sub>2</sub> est déterminée par spectrophotométrie, à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DU-7000. Une courbe de calibration est établie et les solutions sont analysées à 548 nm. Cette méthode n'est valable que si les solutions analysées ont un pH supérieur à 6. En effet, la valeur de la CEC peut simplement varier du fait de la variation du pH de la solution d'analyse.

### 6.4. Diffraction des Rayons X

Cette technique a été en partie mise en oeuvre par M. Philippe Lambert du Laboratoire Environnement et Minéralurgie de Vandoeuvre les Nancy.

La Diffraction des Rayons X (DRX) donne des informations qualitatives sur la minéralogie de l'échantillon.

#### 6.4.1. Principe de la Diffraction de Rayons X

Des électrons sont produits par une cathode et sont accélérés sous l'effet d'une haute tension, ils bombardent alors l'anode. Les atomes de métal constituant l'anode sont excités et émettent des rayons X. La longueur d'onde ( $\lambda$ ) du rayonnement émis dépend de la nature du métal. Ce rayonnement est filtré pour obtenir une radiation monochromatique et irradie l'échantillon.

Lorsqu'un atome de l'échantillon est frappé par un rayonnement X, il vibre et émet à son tour un rayonnement. Ce phénomène répété sur l'ensemble des atomes, constituant le réseau cristallin, génère par un phénomène d'interférence un rayonnement qui est enregistré.

Dans les cristaux présentant une périodicité des atomes, la quantité du rayonnement X n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase : on parle de diffraction de rayons X dans la partie cohérente, sans perte d'énergie. Pour qu'un rayonnement soit diffracté, les ondes générées par les différents atomes du cristal doivent vibrer en phase. Des interférences constructives existent alors et sont régies par des conditions géométriques strictes. Celles-ci sont exprimées par la loi de Bragg liant l'angle de réflexion  $\theta$  à la distance inter-réticulaire  $d$  :

$$2 d_{h,k,l} \sin\theta = n \lambda$$

$\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement diffracté,

n l'ordre de diffraction

d la distance inter-réticulaire du plan correspondant

Les intensités et les largeurs de raies sont influencées par :

- l'ordre cristallin au sein des particules
- la présence de défauts dans la structure,
- l'orientation et le mode d'empilement des feuillets.

La cristallinité est illustrée par le calcul du domaine cohérent défini comme le domaine au sein duquel la périodicité est conservée. Plus ce domaine est grand et meilleure est la cristallinité.

L'intensité des pics enregistrés n'apporte pas une valeur absolue sur la quantité de la phase cristallisée correspondante. En effet, même si la méthode de préparation limite l'orientation des phases cristallisées, certaines ont pu s'orienter de façon préférentielle et de fait l'intensité du pic correspondant s'en trouve amplifiée. Pour chaque minéral, les variations des hauteurs et des positions de pic au cours de la réaction seront détaillées. Un pic peut être associé à plusieurs minéraux : seule l'évolution des pics attribuables à une seule espèce minérale sera détaillée.

### 6.4.2. Description de l'appareil

Un diffractomètre D8 de la marque Bruker est utilisé dans la configuration suivante : 45 kV, 40 mA avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre). Afin de s'affranchir de l'effet de fluorescence et de la radiation  $K\beta$ , un monochromateur en graphite est associé à un détecteur SolX. Le pas est de  $0,02^\circ$  et le temps de comptage de 6 s par pas.

### 6.4.3. Préparation des échantillons

Les solides lyophilisés sont tout d'abord homogénéisés de sorte que l'aliquote qui servira à l'analyse soit le plus représentatif possible du contenu minéralogique de l'échantillon. Cet aliquote est ensuite broyé finement dans un mortier en agate.

L'aliquot est déposé sur un support en PMMA que l'on insère dans le porte-échantillon du diffractomètre. Le dépôt sur le support est fait de telle façon que l'échantillon ne soit pas orienté.

## 6.5. Spectroscopie Mössbauer du fer 57

Cette technique a été mise en œuvre par M. Dominique Bonnin de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie-Physique de Paris.

La spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  permet d'obtenir la distribution quantitative du fer aussi bien dans les structures argileuses que dans les oxyhydroxides et les phases magnétiques. Concernant la fraction argileuse, cette spectroscopie donne le degré d'oxydation du fer et les quantités respectives de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . La correction nécessaire imposée par la présence de pyrite n'est pas nécessaire pour FoCa7 et les smectites purifiées étudiées.

### 6.5.1. Panorama Mössbauer des argiles et minéraux associés

Le fer existe sous de nombreuses formes en milieu géologique. Et pour un minéral donné, le spectre Mössbauer peut être extrêmement variable puisque nous ne voyons que l'état du fer. Or cet état varie énormément en fonction des substitutions et des sites occupés par le fer. La sensibilité de la méthode entraîne également sa complexité. Pour appréhender le problème il faut d'abord faire appel aux données de la littérature : nous reprenons la revue de (Coey, J. M. D. 1980).

#### *Vision Mössbauer des argiles*

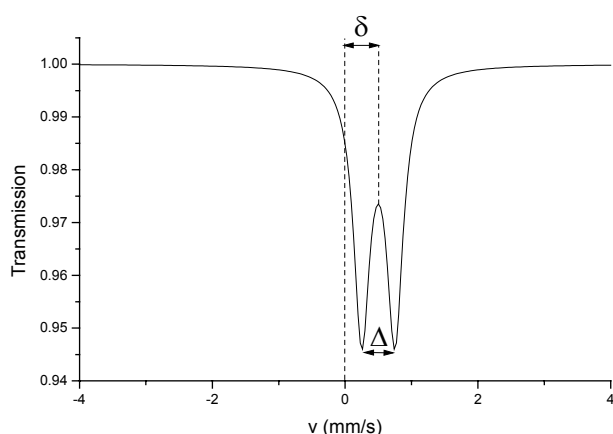
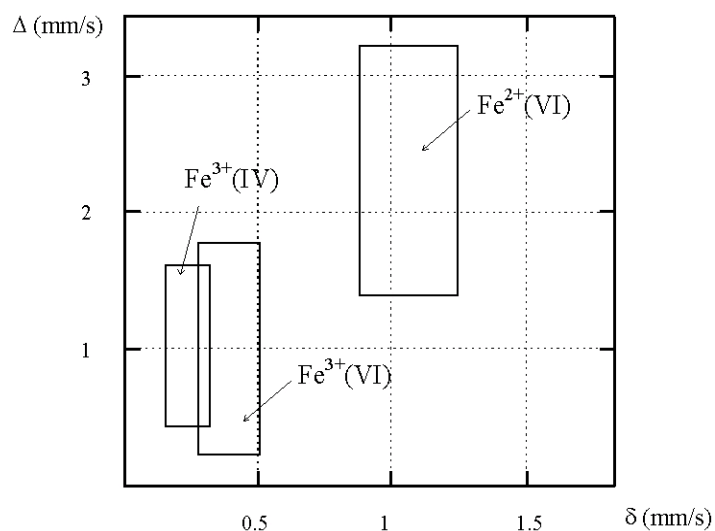


Figure 19: Vision Mössbauer d'un site occupé par le fer dans une argile

Les argiles contenant moins de 15% de fer n'ont pas de structure magnétique. Le spectre est la somme de plusieurs doublets, chacun caractérisé par le moment quadripolaire  $\Delta$ , et le déplacement isomérique  $\delta$ .

Le moment quadripolaire  $\Delta$  représente la symétrie du site, tandis que le déplacement isomérique  $\delta$  quantifie les différentes liaisons chimiques de l'élément. La Figure 20 présente un panorama général des différents paramètres en fonction du degré d'oxydation et du site. Le fer en plan interfoliaire n'a pratiquement pas été étudié et ne figure pas sur cette figure. Chaque site ( $\text{Fe}^{2+}$  octa et  $\text{Fe}^{3+}$  octa ou tétra) correspond à une des zones du diagramme. Si un site ne correspond pas à un point, c'est que la multitude des interactions possibles, substitution, liaisons hydrogène, mauvaise cristallinité, change ce point en une distribution.

Coey, à travers la multitude des valeurs de la littérature a pu néanmoins fixer chaque domaine.



**Figure 20 : Panorama général des paramètres Mössbauer, déplacement isomérique  $\delta$  et écart quadripolaire  $\Delta$ , pour les argiles (Coey, J. M. D. 1980)**

### Argiles 1:1

Les kaolinites substituées ont été principalement étudiées. Les variétés riches en fer ont été largement analysées par Mackenzie (Mackenzie, K. J. D. et Rogers, D. E. 1977 ; Mackenzie, K. J. D. et Berezowski, R. M. 1981 ; Mackenzie, K. J. D. et Berezowski, R. M. 1984 ; Mackenzie, K. J. D. et al. 1988).

### Argiles 2:1

Les cations interfoliaires ont peu d'effet sur les paramètres Mössbauer. (Murad, E. et Wagner, U. 1994) montrent toute la difficulté d'identifier les pics de l'illite. Pour la nontronite et la montmorillonite, (Coey, J. M. D. 1980) présente cependant l'interprétation donnée sur la Figure 21.

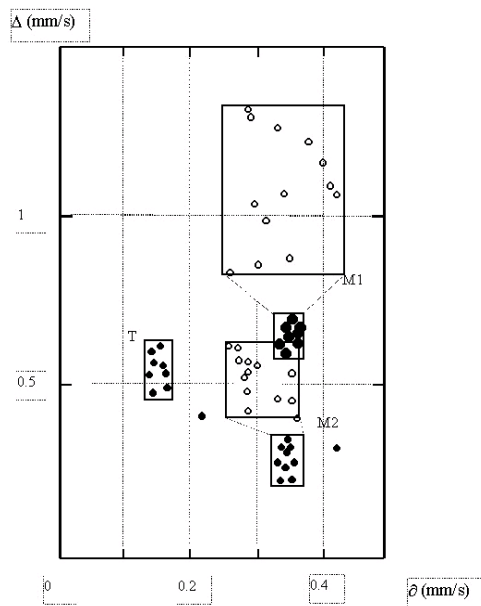


Figure 21 : Déplacement isomérique  $\delta$  et écart quadripolaire  $\Delta$  pour les montmorillonites (o) et les nontronites (●), T site tétraédrique, M1 site octaédrique trans et M2 site octaédrique cis (d'après (Coey, J. M. D. 1980))

### Argiles 2:1:1

Le fer est peu sensible au plan octaédrique intercalaire. Des études au dithionite ayant détruit le feuillet brucitique montrent le peu d'effet sur les paramètres des doublets.

### Le signal magnétique

Les argiles pures contenant plus de 15% de fer présentent un spectre magnétique, à des températures très basses : en dessous de 15K. On peut également obtenir un spectre magnétique par effet paramagnétique sous champ imposé. La valeur maximale du champ est alors reliée à l'ordre du fer dans la structure. L'étude de ce type de spectre est complexe, car il intervient des phénomènes comme la frustration de l'ordre antiferromagnétique due à la présence du fer tétraédrique (Murad, E. et al. 1990). La forme distribuée des raies des oxydes de fer peut cependant permettre de mieux appréhender le problème (voir paragraphe suivant).

### **Les phases accessoires**

#### Oxyhydroxydes de fer

La spectroscopie Mössbauer est le moyen privilégié d'étude des oxyhydroxydes de fer. Toutes les phases sont aisément identifiables, par exemple la différence entre goéthite et hématite est claire grâce à la différence de comportement magnétique. Depuis (Bocquet, S. et al. 1992), le désordre à l'intérieur de ces phases est même quantifiable. Il a été montré sur

des cas bien définis comment la morphologie ou la substitution en Al est identifiable sur un spectre (Habert, B. 1996).

### Pyrite

Bien que le fer soit Fe(II) dans ces solides le champ cristallin impose au fer d'être bas spin. Les valeurs  $\Delta = 0.6\text{mm/s}$  et  $\delta = 0.54\text{mm/s}$  se rapprochent de celles de Fe(III) octaédrique dans les argiles. Ceci représente une gêne considérable pour l'étude des échantillons naturels.

### Sidérite

La sidérite est un autre minéral important d'un point de vue géochimique. Il est visible sous forme d'un doublet de caractéristique :  $\Delta = 1.798\text{ mm/s}$  et  $\delta = 1.23\text{mm/s}$ , à température ambiante, et présente un spectre magnétique à basse température (Greenwood, N. N. et Gibb, T. C. 1971).

## **6.5.2. Description de l'appareil**

Les spectres sont réalisés grâce à un spectromètre Mössbauer muni d'une source en rhodium de 15mCi de  $^{57}\text{Co}$ . Le signal est collecté par 512 canaux en mode constant d'accélération triangulaire. Le spectromètre est calibré à température ambiante et le déplacement isomérique est donné par rapport à  $\alpha\text{-Fe}$ .

## **6.5.3. Préparation des échantillons**

Les solides lyophilisés sont tout d'abord homogénéisés puis broyés finement dans un mortier en agate et déposés dans un plot en plastique sur une épaisseur de 1 mm. Le dépôt sur le plot est tel que l'échantillon n'est pas orienté. A l'intérieur d'une cloche sous vide, placée à 25°C, de la résine est coulée sur la poudre qu'elle va imprégner. Une fois sec, l'ensemble est poli du côté de la résine de telle sorte que la hauteur de la pastille soit la plus petite possible, sans pour autant abraser la poudre.

## **6.6. Analyse thermique**

Cette technique a été mise en oeuvre par M. Joël Raynal du Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement au CEA de Cadarache.

Les analyses thermiques TG et DSC sont réalisées grâce à l'Analyser Netzsch STA 409 qui est couplé, par un capillaire chauffé à 160°C, à un spectromètre de masse quadripolaire Balzers ThermoStar afin d'analyser les gaz émis par chauffage (Kaiserberger, E. et Post, E. 1997). La procédure expérimentale est telle que 50 mg d'échantillon de référence (corindon)

et de mélange réactionnel sont nécessaires, que le taux de chauffage est de 10K/min jusqu'à atteindre 1100°C alors que le refroidissement s'effectue à 15K/min jusqu'à 350°C, qu'un thermocouple Pt/Pt10Rh, des creusets et leurs couvercles en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont utilisés. Neuf valeurs sont enregistrées chaque °C ; dans notre étude seule l'émission la plus significative, celle d' $\text{H}_2\text{O}$ , est décrite.

Afin d'éviter l'oxydation du fer métal et/ou des espèces réduites du fer, une procédure minutieuse est adoptée. Le creuset, dans lequel l'échantillon a été au préalable stabilisé à une humidité relative de 55%, est placé dans la chambre d'analyse et recouvert de son couvercle. L'atmosphère de la chambre est dans un premier temps pompé pour atteindre un vide primaire. Ensuite, de l'azote ultra pur est lentement introduit dans la chambre jusqu'à ce qu'elle soit en légère surpression par rapport à l'atmosphère. Cette surpression est maintenue au cours de la mesure grâce à un contrôleur de pression couplé à un contrôleur de flux (Broonkhorst Inc.). Le débit en azote est fixé à 30 ml par minute. Dans cette configuration, la pression partielle en oxygène est suivie, par le spectromètre de masse, afin de rester en deçà de 200 ppm dans le système de chauffage. Le calibration externe pour la quantité d' $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$  dégagés est effectuée en chauffant une masse connue de  $\text{NaHCO}_3$ , après avoir vérifié que la sensibilité du spectromètre n'a pas été modifiée (Maciejewski, M. et Baiker, A. 1997). En raison de l'influence des paramètres expérimentaux sur les courbes d'analyse thermique (Wendlandt, W. W. 1986 ; Raynal, J. 1989 ; Maciejewski, M. et al. 1997), une attention toute particulière est apportée au fait que les conditions d'acquisition soient maintenues strictement identiques tout au long de l'étude.

### 6.7. Analyse texturale par volumétrie continue d'adsorption d'argon

L'analyse texturale a été effectuée par volumétrie continue d'adsorption d'argon **en mode de quasi-équilibre**. Cette technique a été mise en oeuvre par Mme Angelina Razafitianamaharavo et M Frédéric Villiéras du Laboratoire Environnement et Minéralurgie de Vandoeuvre les Nancy.

#### 6.7.1. Principe

L'hétérogénéité superficielle des solides peut avoir plusieurs origines : elle peut être d'ordre texturale (ex. la microporosité), d'ordre structurale (ex. face basale/face latérale) ou d'ordre chimique (ex. sites chargés). L'adsorption de molécules de gaz (Azote ou Argon) dans le domaine des très faibles pressions relatives permet d'obtenir des informations sur l'hétérogénéité superficielle des solides. En effet, les toutes premières molécules de gaz vont s'adsorber d'abord sur les sites pour lesquelles elles ont le plus d'affinité, puis les suivantes, sur des sites pour lesquelles les affinités sont décroissantes. La réalisation d'isothermes aux très faibles pressions relatives et avec une grande quantité de points

expérimentaux permet de travailler sur les isothermes dérivées, et d'obtenir une véritable "empreinte" énergétique superficielle du solide pour un gaz donné.

L'utilisation de différentes molécules sondes permet de révéler différentes propriétés des sites d'adsorption [1, 2]. Ainsi l'argon est utilisé pour ses propriétés peu polaires, donnant accès aux informations géométriques, tandis que l'azote donne en plus des informations sur la présence de sites polaires [3].

### Procédure expérimentale

#### Mode opératoire

Suivant les échantillons, la prise d'essai est comprise entre 300 et 500 mg. L'échantillon est mis sous vide ( $10^{-5}$  Pa) et chauffé à 110 °C pendant 18 heures afin d'assurer la propreté superficielle de l'échantillon. Les gaz utilisés sont fournis par Alphagaz et la pureté est de 99.9996 % pour l'argon.

L'échantillon est dégazé sur l'appareil en plaçant la partie inférieure de la cellule de mesure en pyrex dans un four. Le vide est assuré par un ensemble pompe primaire - pompe turbomoléculaire. Pendant l'expérience, la cellule de mesure est placée dans un dewar d'azote liquide dont le niveau est maintenu constant pendant toute la durée de l'enregistrement.

### ***Volumétrie d'adsorption en quasi-équilibre***

La réalisation d'isothermes précises dans une large gamme d'énergie d'adsorption est obtenue par volumétrie continue en quasi-équilibre (Michot, L. et al. 1990). Cette technique est basée sur une introduction lente à flux constant du gaz dans la cellule de mesure. L'utilisation d'une microfuite de très faible débit permet de réaliser l'adsorption de la première couche de gaz en plus de 10 h.

Les isothermes expérimentales sont obtenues à l'aide d'un appareil fabriqué et mis au point au LEM (Figure 22). Les mesures de pression sont effectuées grâce à 3 capteurs de pression absolue de marque MKS (0-10 Pa, 0- $10^3$  Pa et 0- $10^5$  Pa).

L'acquisition informatisée contrôle la fréquence de mesure en fonction de la dérivée de la pression par rapport au temps. Ceci permet de mesurer entre 50 et 200 points par unité  $\ln P$ , soit au minimum 2500 points expérimentaux pour décrire l'adsorption de la première couche de gaz. Le grand nombre de points expérimentaux permet de calculer précisément la dérivée de l'isotherme d'adsorption par rapport à l'axe des abscisses exprimées en  $\ln(P/P_0)$  correspondant à l'échelle énergétique (en  $-kT$ ) (Villieras, F. et al. 1992). Cette nouvelle représentation permet d'augmenter considérablement la résolution sur les différents domaines de l'isotherme expérimentale en faisant apparaître des pics d'adsorption et donc d'envisager la modélisation dans de bonnes conditions.



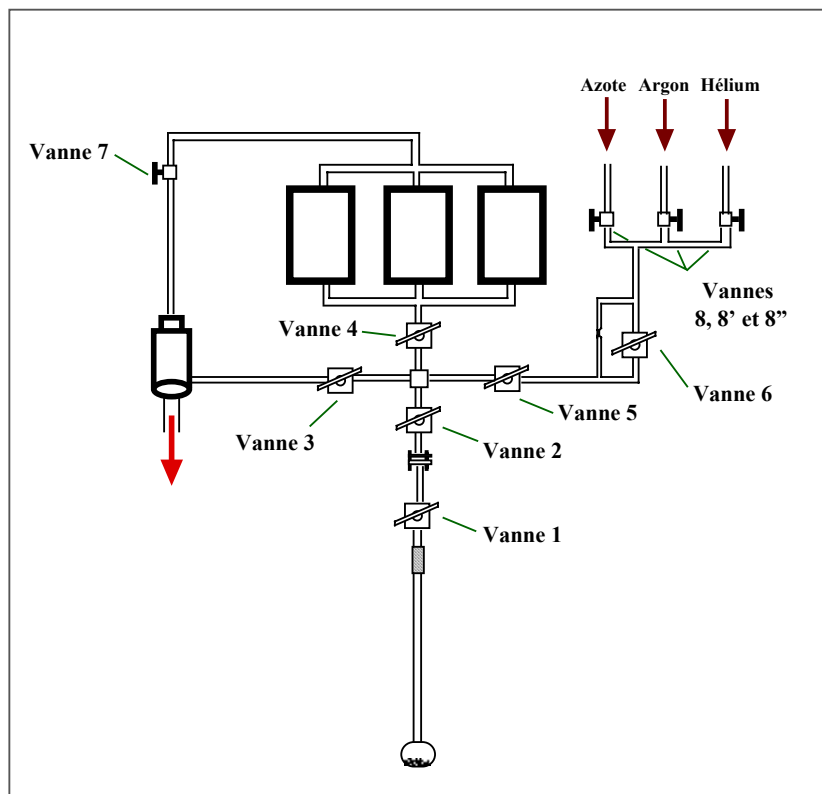


Figure 22 : Dispositif d'analyse en volumétrie continue d'adsorption d'azote et d'argon à 77K

### Modèles

L'isotherme d'adsorption d'une molécule sonde sur une surface hétérogène peut s'écrire selon l'équation :

$$\theta_{it} = \int_{\Omega} \theta_i(\varepsilon) \chi_i(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

Pour déterminer la fonction de distribution énergétique, il faut donc inverser l'équation (1) en se donnant, a priori, une expression de l'isotherme locale. De nombreuses méthodes sont proposées dans la littérature pour atteindre ce but, à l'aide d'une trentaine de points expérimentaux dans le domaine d'adsorption de la première couche de gaz.

Cependant, l'équation (1) ne peut, en toute rigueur, être applicable dans le cas des minéraux. En effet, cette équation doit être écrite autant de fois qu'il y a de faces cristallines différentes, soit :

$$\theta_t = \sum_{i=1}^{i=n} Q_i \theta_{it} \quad (2)$$

où  $i$  est le nombre de faces et  $Q_i$  la quantité relative de faces  $i$ . L'inversion de l'équation (2) est plus complexe, car il faut alors prendre en considération une double sommation, ce qui rend toutes les méthodes de calcul faisant appel à l'inversion de l'équation (1) inapplicables. La méthode DIS (*Derivative Isotherm Sommatio*n) a été développée afin de tirer partie des informations contenues dans l'isotherme dérivée expérimentale pour l'analyse précise des hétérogénéités énergétiques superficielles. La modélisation des isothermes d'adsorption est réalisée en considérant, pas à pas, les informations à déduire des isothermes dérivées. Dans un premier temps, la contribution de chaque face à l'isotherme totale (équation (2)) est déterminée en considérant les différentes faces à prendre en compte comme étant homogènes. Ainsi, dans l'équation (1), l'isotherme totale confond avec l'isotherme locale suffit alors, pour résoudre l'équation (2), de décomposer l'isotherme dérivée expérimentale à l'aide d'un faible nombre d'isothermes d'adsorption dérivées sur surface homogène : modèles BET et Langmuir (avec leur extension pour prendre en compte les liaisons latérales entre molécules adsorbées).

Pour chaque domaine homogène, la décomposition donne accès à la position des pics d'adsorption -proportionnelle à l'énergie d'adsorption-, à la largeur à mi-hauteur -fonction de l'énergie d'interaction latérale et de la dispersion des énergies normales d'adsorption-, et à la quantité de sites d'adsorption -volume à la monocouche.

## **6.8. Microscopie Electronique à Transmission couplée à la Spectroscopie à Dispersion d'Energie MET-EDS**

Le METHR/EDS permet une analyse ponctuelle à l'échelle des minéraux argileux et une sélection des cristaux en fonction de leur morphologie et de leur niveau de pureté.

Il s'avère toutefois très difficile de distinguer les beidellites des montmorillonites lors de leur étude sous le MET. Les différences sur le spectre brut non traité sont minimales et les habitus cristallins similaires. Si les conditions d'analyses sont optimales, la différence est plus facile à faire au niveau des formules structurales.

### **6.8.1. Description de l'appareil**

Cette technique a été mise en œuvre sur un microscope à transmission JEOL 2000 FX du LMTE. Il fonctionne dans la configuration suivante : tension d'accélération de 200 kV, le courant de faisceau jusqu'à 117 à 120  $\mu\text{A}$ , les cristaux utilisés ont été une pointe  $\text{CeB}_6$  puis une pointe  $\text{LaB}_6$  à  $90^\circ$ . Il permet d'avoir une résolution point par point en imagerie de 2.7 Å. Le signal analytique, constitué par les photons X réémis lors de l'interaction électrons-matière et dispersés en énergie, est collecté grâce à un détecteur Si-Li de la marque Oxford muni d'une fenêtre SATW de 30  $\text{mm}^2$  d'aire et traité par ISIS.

### 6.8.2. Conditions opératoires

Toutes les préparations sont analysées en mode convergent. Le diamètre maximal de la sonde est d'environ 5 nm, en faisceau convergent, en spot size 1 ou 2, jusqu'à 3 pour des phases particulièrement petites ou des assemblages intimement mélangés. Le temps de comptage est de 60s avec un temps mort compris entre 2 et 10 % et un nombre de coups par analyse compris entre 500 et 2500 coups. Ces microanalyses sont traitées semi-quantitativement à l'aide du logiciel TEMQUANT de ISIS (Oxford Instrument). Les éléments classiquement dosés sont Si, Al, Fe, Mg, Na, Ca, K, Ti et S.

Le traitement des données analytiques MET/EDS consiste en un tri croisé entre les différentes morphologies (gels, smectite, kaolinite, minéraux accessoires...), en évitant soigneusement les contaminations potentielles (excès de Fe, S, Ti...). Les formules structurales (beidellite, montmorillonite, kaolinite...) sont basées principalement sur les variations de Si, Al, Fe et Mg et regroupées, dans la mesure du possible, par famille morphologique.

Il est évident pour un microscopiste que la caractérisation fine des séquences réactionnelles impliquant des argiles reste très délicate et nécessite une multiplication des prises de vue et des analyses chimiques afin de garantir la représentativité des résultats.

L'omniprésence de gels diffus dans les préparations ne facilite pas non plus l'acquisition non bruitée des analyses et la construction de formule structurale propre.

### 6.8.3. Préparation des échantillons

Les solides lyophilisés sont tout d'abord homogénéisés de sorte que l'aliquote qui servira à l'analyse soit le plus représentatif possible du contenu minéralogique de l'échantillon. Cet infime aliquote est ensuite broyé finement dans un mortier en agate puis mis en suspension dans de l'eau milliQ dégazée. En fonction de sa limpidité, cette première suspension est diluée à nouveau. On prélève ensuite une goutte de ces suspensions que l'on dépose sur des grilles en cuivre de 3 mm de diamètre. On laisse cette préparation sécher lentement sous une hotte à flux laminaire.

Les données bibliographiques, les matériaux, les dispositifs expérimentaux et les techniques analytiques utilisés ont été présentés. Avant d'exposer les résultats acquis au cours de la thèse, ceux obtenus au terme des tests, sur la bentonite FoCa7 sous forme compactée sont exposés et analysés. Ce travail de synthèse et d'analyse critique (Perronnet, M. et al. 2002) a été effectué antérieurement à la thèse au cours d'un stage de DEA en collaboration entre le Laboratoire Environnement et Minéralurgie de Nancy et le Laboratoire d'étude des Transferts Chimiques et Radiochimiques du CEA de Cadarache. Il a permis de prendre conscience des

enjeux et de la phénoménologie des interactions acier-bentonite dans une situation réaliste de stockage de déchets HAVL.

## Chapitre 1.

# Bilan des connaissances sur la réactivité de la bentonite FoCa7

## 7. Objectifs

Les expérimentations antérieures les plus réalistes sont celles effectuées sur la bentonite FoCa7, sous forme compactée, au contact d'acier. Il est donc nécessaire de synthétiser et d'analyser les résultats acquis. Ceci constituera une base de réflexion quant au comportement de ce matériau argileux, potentiellement utilisable au sein de Barrière Ouvragée et dont la réactivité sera détaillée dans la suite de cette thèse.

En 2001, dans le cadre de mon stage de DEA, j'ai été amenée à recueillir l'ensemble des résultats expérimentaux des tests réalisés au CEA et portant sur le comportement de la bentonite FoCa7 sous forme compactée. Sur la base des notes techniques que j'avais à ma disposition (concernant le "Module Eau-Corrosion" : Locoge, P. et al. 1997 ; Bataillon, C. et al. 1998 ; Papillon, F. et al. 1999 ; Papillon, F. et al. 2000 et concernant le test in-situ de Stripa : Bouchet, A. et al. 1992 ; Jullien, M. et al. 1999 ; Habert, B. 2001 ; Latrille, C. et al. 2001) j'ai effectué un bilan des connaissances sur cette problématique. Le lecteur trouvera ci-dessous le bilan de ces connaissances ainsi qu'une analyse critique que j'ai effectuée au terme de mon DEA. Cette analyse a pour but de dégager les mécanismes réactionnels envisageables pour la réactivité de la bentonite FoCa7 compactée.

## 8. Dispositifs expérimentaux

### 8.1. Essai de laboratoire sur le « Module Eau Corrosion »

De 1997 à 2000, le CEA, en collaboration avec l'Andra et EDF, a travaillé sur une maquette intégrée nommée Module Eau Corrosion (MEC) avec pour objectif la détermination des caractéristiques de la corrosion métallique et de l'évolution de la B.O. argileuse resaturée en condition isotherme au sein de cellule de percolation (Locoge, P. et al. 1997 ; Bataillon, C. et al. 1998 ; Papillon, F. et al. 1999 ; Papillon, F. et al. 2000). Dans la suite de ce travail, le Module Eau Corrosion sera nommé MEC.

Le dispositif du MEC est présenté sur la Figure 23. Les éléments constitutifs du sous-ensemble « module corrosion » ont été assemblés sous boîte à gants anoxique.

Le fluide de ces expérimentations a été fourni par la partie Module Eau du MEC. Celle-ci utilisait l'eau alcaline de la périphérie du gisement uranifère du massif granitique de la mine du Bernardan (Vienne). L'eau était prélevée à -630 m en utilisant un préleveur PVV dont les bouteilles permettent de conserver les conditions de pression hydrostatique et les gaz dissous de la côte de prélèvement. Cette eau était dépourvue d'oxygène et présentait un potentiel rédox d'environ -300 mV.

L'apport en fer a été assuré dans la cellule de corrosion par l'ajout de 5 plaques d'acier noir au carbone de type XC38. Ces plaques avaient pour dimensions : 50 mm de longueur, 20 mm de largeur, 2 mm d'épaisseur et une masse de 15 g environ.

Un essai de dimensionnement à 25 °C pendant 6 mois a précédé une étude à 80°C pendant 8 mois.

Avant d'effectuer les analyses sur les échantillons solides (argile ou métal), une procédure a été mise en place pour les extraire du dispositif expérimental. Un repérage du positionnement des plaques a été effectué par radiographie RX, microtomographie RX ou encore scanner RX afin de les orienter. Ceci a permis d'obtenir une image 3D de la cellule et de préciser la disposition des plaques avant le découpage de l'ensemble. Des faces polies et des lames minces ont été réalisées perpendiculairement à la plaque 1 en vue d'observation au MEB. Le bloc contenant la plaque 2 a été utilisé comme référence.

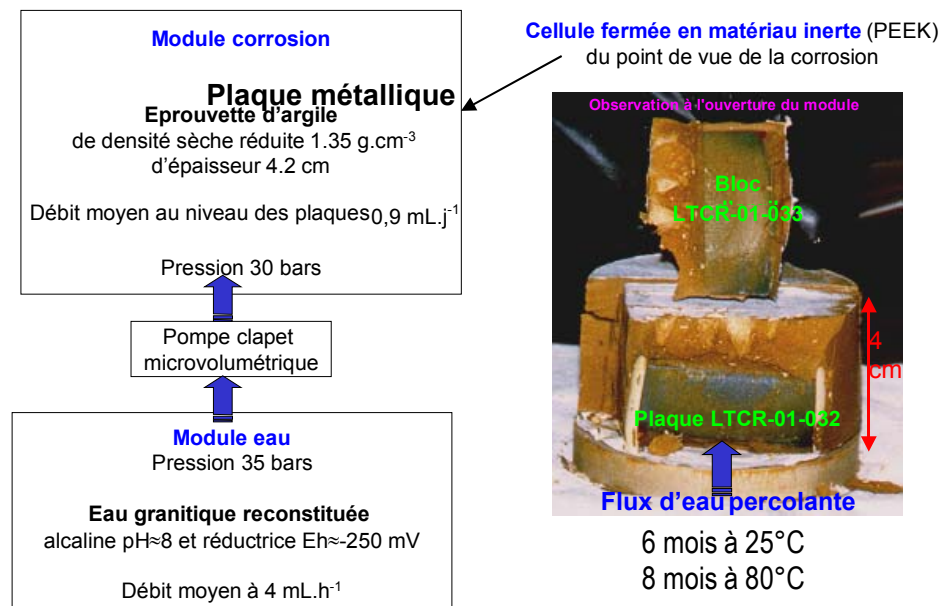


Figure 23: Schéma de principe du Module Eau Corrosion

## 8.2. Expérimentation in-situ de Stripa

De 1986 à 2000, des expériences *in situ* en Suède ont été menées conjointement entre le CEA et le SKB. Leur objectif était la simulation des premiers stades d'évolution d'une barrière ouvragée argileuse ressaturée, sous gradient thermique, en milieu granitique (Bouchet, A. et al. 1992 ; Jullien, M. et al. 1999 ; Habert, B. 2001 ; Latrille, C. et al. 2001).

Plus particulièrement, il s'agissait de déterminer comment s'effectuent les transferts de matière et de déterminer l'impact des différents paramètres sur la corrosion du conteneur métallique et la tenue de l'argile comme barrière ouvragée.

Le dispositif expérimental était constitué d'un corps chauffant métallique entouré de briques de FoCa7 compacté à 25 MPa (Figure 24).

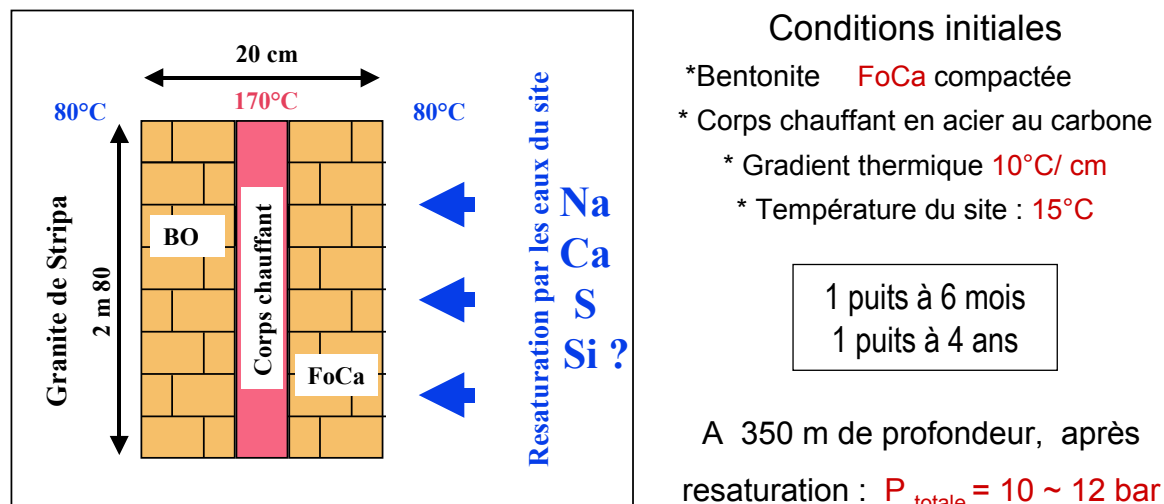


Figure 24 : Schéma de principe de l'essai *in-situ* Stripa (Latrille, C. et al. 2001)

Deux ensembles de ce type ont été placés dans 2 puits creusés dans le site granitique de Stripa en Suède à 350 mètres de profondeur. Dans un puits l'expérimentation a duré 6 mois, dans l'autre elle a duré 4 ans. En quelques semaines, l'argile a été resaturée par les eaux du site. La pression de gonflement a augmenté jusqu'à 6.9 et 5.8 bars au bout de quelques semaines, respectivement dans chaque puits, puis s'est stabilisée.

L'eau granitique du site a été étudiée par (Grimaud, D. et al. 1990). Elle était :

- saturée vis à vis de la calcédoine ;
- pauvre en carbonates ce qui la différencie de l'eau d'Evian ;
- riche en sulfates à 120 ppm (Fontes, J. C. et al. 1989) ;
- à une température initiale comprise entre 10 et 15°C.

### 8.3. Comparaison des conditions expérimentales avec les situations de stockage envisagées

Par rapport aux systèmes réactionnels employés dans la présente thèse, l'un des intérêts du MEC est qu'il y a une circulation de fluide. Le système n'est alors pas fermé mais contraint au volume de la cellule. De plus, le matériau argileux est compacté, il représente donc un cas plus réaliste. Un autre intérêt concerne la prise en compte, dans les essais à 80°C, de l'influence des populations de microorganismes présents. Or on sait que les bactéries jouent un rôle dans les phénomènes d'oxydo-réduction (§ 2.1.1 de l'Introduction).

C'est l'expérimentation Stripa qui est la plus aboutie et la plus représentative parmi les trois présentées. Elle est effectuée *in-situ* et le système est ouvert : les paramètres varient donc d'eux même en permanence. De plus, c'est la première fois que le gradient thermique spatial



depuis les fûts est pris en compte. La réactivité sera donc à comparer avec minutie avec les essais isothermes Fer-Argile de cette thèse et MEC.

Concernant les essais MEC, la succession entre la phase oxydante, consécutive aux travaux de creusement, et la phase réductrice, due au rétablissement du milieu, n'est pas encore prise en compte. Dans les essais MEC, ce transitoire est même volontairement évité. Au contraire, dans le cas de Stripa, le site perturbé par les travaux va se resaturer sous l'effet des eaux souterraines du massif en conditions oxydantes puis réductrices.

Enfin, tous les essais ne sont pas effectués sur des durées suffisantes pour appréhender l'évolution du site de stockage sur des milliers d'années. L'étude d'analogues archéologiques fer-argiles permettrait de parer à ce manque mais il faut surtout considérer ces expérimentations comme des outils permettant de décrire les modèles à utiliser en vue des simulations numériques de l'évolution à long-terme.

## **9. Synthèse sur les réactivités observées**

La description de la réactivité se limite dans cette étude à celle des solides qu'ils soient argileux ou métalliques. La réactivité se manifeste par différents phénomènes dont nous constatons les effets en fin d'expérimentation. Ainsi, en comparant les conditions opératoires de ces expérimentations, on va tenter de comprendre les processus physico-chimiques qui ont lieu et l'influence des paramètres expérimentaux sur les différentes modifications possibles des matériaux argileux et métalliques en présence.

### **9.1. Géométrie de la réactivité**

#### **9.1.1. Zonation de la réactivité**

L'ensemble des observations concernant une éventuelle zonation des réactivités dans les échantillons est reporté dans le Tableau 24.

Dans le cas de Stripa, ce qui explique la zonation des matériaux après essai (Figure 25) est la symétrie cylindrique de la géométrie du système expérimental et l'apport centrifuge de fer via la corrosion. Ceci est couplé à l'action du gradient thermique.

Dans le cas du MEC, il y a une zonation verticale depuis la plaque vers l'argile, sans qu'aucun gradient thermique ne soit en jeu. A 25°C, la zonation de la réactivité depuis la plaque métallique a fait apparaître un fossé au contact de cette même plaque. Celui-ci est soit dû à un décollement soit dû à une disparition de matière. Il correspond donc à une discontinuité mécanique qui est très certainement le fait d'un artefact de préparation de l'échantillon par imprégnation, sciage et polissage.

	Module Eau-Corrosion	Stripa
<b>Matériaux initiaux</b>	FoCa7 brute compactée + Plaque métallique	FoCa7 brute compactée à 25 MPa sous forme de brique + Corps chauffant métallique
<b>Zonation des réactivités</b>	<b>Différenciation "3 zones" à 25°C :</b> * plaque métallique * fossé * interface réactionnelle IR (50 µm) qui est incluse dans l'argile verte AV (300 µm) * argile "saine" AS <b>Différenciation "5 zones" à 80°C :</b> * plaque métallique * interface réactionnelle à argile verte homogène AV * interface réactionnelle à argile ocre hétérogène AO * argile interne à zone hétérogène ocre et beige AiHé * argile interne à zone homogène feuilleté et ocre AiHo * argile externe AE	<b>Différenciation "3 zones" à 6 mois:</b> * corps chauffant métallique * zone indurée ZI * zone transformée ZT * zone peu transformée ZPT <b>Différenciation "4 zones" à 4 ans :</b> * corps chauffant métallique * zone indurée ZI * zone de transition ZT° * zone transformée ZT * zone peu transformée ZPT

**Tableau 24 : Zonation des réactivités observées dans les différentes expérimentations**

A 80°C, on constate qu'à proximité des plaques la réactivité est mieux exprimée. Le fer y est directement disponible et plus réactif notamment au niveau de la zone à Argile Verte (AV). On peut alors se demander pourquoi se différencient des zones à coloration ocre et verte au niveau de l'argile adhérente à la plaque ? De plus, on distingue une zone d'Argile Interne (AiHé et AiHo) et une zone d'Argile Externe (AE). Des observations complémentaires sont nécessaires pour préciser ces phénomènes qui sont probablement liés à des gradients chimiques, des processus de transport en condition isotherme et aux conditions de corrosion.

De façon générale, nous constatons que la zonation est plus complexe avec l'augmentation de la température et de la durée.

**Le contact avec le fer métal induit une organisation macroscopique du matériau argileux. La corrosion entraîne la formation de zones ou de volumes de matière distincts alors qu'en début d'expérimentation ce matériau était uniformément compacté.**

**Des fronts de réactivité sont observés et dans le cas de Stripa, on peut ajouter que la corrosion a pour conséquence minéralogique locale la formation de la zone indurée (ZI). Tout ceci traduit le fait que c'est la proximité avec le métal qui accroît la réactivité du matériau argileux.**

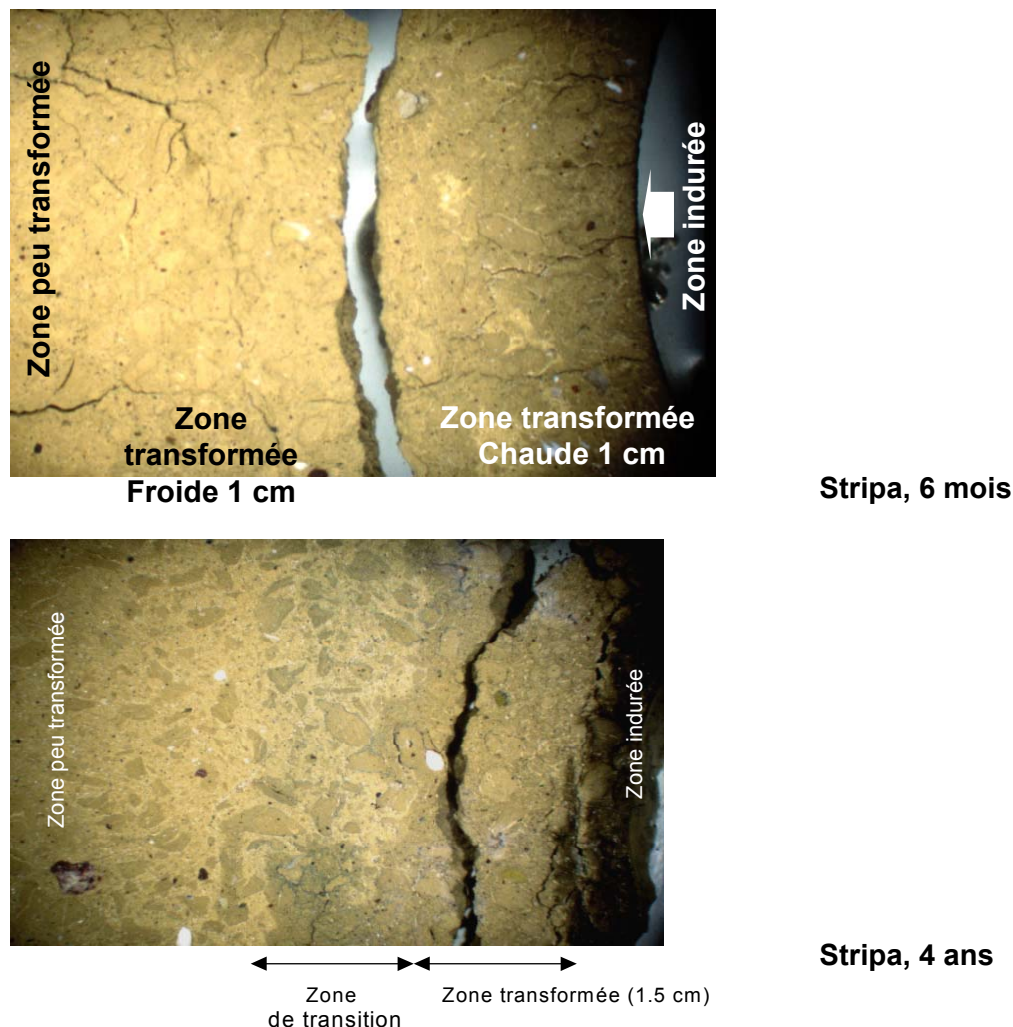


Figure 25 : Observations de la zonation de la réactivité à partir du corps chauffant métallique des tests in-situ de Stripa

### 9.1.2. Migrations élémentaires

L'ensemble des observations concernant les migrations élémentaires au sein des matériaux sont reportées dans le Tableau 25.

Dans le cas du MEC, on observe la migration du  $\text{Fe}^{2+}$ , produit par la corrosion de l'acier, en direction du matériau argileux.

Mais c'est dans le cas de Stripa, sous l'effet du gradient thermique, que ce phénomène est le plus marquant. Théoriquement le système va s'enrichir en éléments lourds vers le pôle froid externe alors que les éléments légers vont migrer vers le pôle chaud interne. On parle dans ce cas de température osmotique, le système est donc en déséquilibre permanent. Quant aux observations, elles indiquent au niveau de la zone indurée chaude (ZI) la présence de calcium et magnésium alors que le silicium et l'aluminium ont migré vers l'extérieur. Or on peut noter que ces éléments ont des masses molaires telles que  $\text{Mg} < \text{Al} < \text{Si} < \text{Ca} < \text{Fe}$ . Le phénomène de transport ne correspond donc pas à celui d'une phase homogène comme une solution mais comme  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont des cations compensateurs courants des

smectites, nous pouvons supposer que leur transport implique la réactivité de la phase argileuse elle-même.

	Module Eau-Corrosion	Stripa
<b>Matériaux initiaux</b>	FoCa7 brute compactée + Plaque métallique	FoCa7 brute compactée à 25 MPa sous forme de brique + Corps chauffant métallique
<b>Migration élémentaire</b>	A 25°C et 80°C : Fe <sup>2+</sup> migre depuis la plaque métallique.	A 6 mois et 4 ans : Migration des éléments lourds (Si) vers le pôle froid externe (ZPT) et des éléments légers (Ca, Mg) vers le pôle chaud (ZI).

**Tableau 25 : Mise en évidence de migrations élémentaires au sein des différentes expérimentations**

Enfin, en dehors de la zone indurée de Stripa à 4 ans, la concentration en fer est globalement supérieure à celle du matériau argileux transformé de l'expérience sur 6 mois. Ce phénomène peut s'expliquer par l'évacuation en masse du fer vers l'extérieur qui devient effective dans les expériences sur 4 ans.

La migration des éléments chimiques a deux moteurs :

- l'affinité chimique : la migration implique en effet une variation du potentiel chimique de l'élément au sein du milieu. Pour le fer, c'est évident compte-tenu du gradient de concentration alors que pour les autres éléments, tels le Mg, Ca, Al, Si, le gradient de concentration n'est pas en cause : le moteur de la migration est vraisemblablement liée à la réactivité du milieu, c'est à dire la déstabilisation des smectites de la bentonite FoCa7.
- l'affinité thermique : les éléments lourds migrent vers le pôle froid du système bitherme impliqué dans cette expérimentation.

**L'incorporation du fer dans la structure de l'argile conduit à une perte de ses propriétés de gonflement et rétention et la dissolution des oxydes de fer correspond en partie à la perte de la couche protectrice du métal face à la corrosion.**

## 9.2. Réactivité minéralogique

### 9.2.1. Déstabilisations de phyllosilicates

#### *Altération des smectites*

L'ensemble des observations concernant la déstabilisation des smectites dans les échantillons sont reportées dans le Tableau 26.

Concernant le MEC, sur les cent premiers micromètres de la couche à Argile Verte (AV) après 6 mois à 25°C et au sein des zones à Argile Verte et Ocre (AV et AO) après 8 mois à

80°C, les smectites sont peu différentes de celles présentes dans le matériau composite initial FoCa7 mis à part que l'on observe plus de montmorillonite Fe-Mg par Microscopie Electronique à Transmission.

Pour Stripa, dans la zone indurée (ZI) à 4 ans, le magnésium n'est plus présent ni dans les gels ni dans les beidellites. A proximité du métal, les phyllosilicates s'enrichissent en fer.

	Module Eau-Corrosion	Stripa
<b>Matériaux initiaux</b>	FoCa7 brute compactée + Plaque métallique	FoCa7 brute compactée à 25 MPa sous forme de brique + Corps chauffant métallique
<b>Smectites ]</b>	<b>A 25°C :</b> Smectite Fe-Mg ] sur AV. <b>A 80°C :</b> Sur AV et AO.	<b>A 6 mois :</b> En dehors de (ZI), beidellites et montmorillonites légèrement enrichies en Mg et appauvries en Fe. Au niveau de (ZI), déficit important en Si comblé par Fe structural. <b>A 4 ans :</b> Au niveau de (ZPT), beidellites Fe-Mg appauvries en Mg. Au niveau de (ZT°), beidellites Fe-Mg appauvries en Si et montmorillonites Fe-Mg très appauvries en Si. Au niveau de (ZT), montmorillonites absentes, les smectites évoluent vers un pôle beidellite purement Fe. Au niveau de (ZI), argile appauvrie en Al et enrichie en Mg.

**Tableau 26 : Déstabilisation des smectites observée dans les différentes expérimentations**

### **Déstabilisation des kaolinites**

L'ensemble des observations concernant la déstabilisation des kaolinites dans les échantillons est reporté dans le Tableau 27.

L'observation au MET des échantillons provenant du MEC à 80°C, révèle que les kaolinites en cours de déstabilisation sont associées à des gels incorporant du fer. C'est aussi le cas dans les échantillons des tests in-situ de Stripa.

	Module Eau-Corrosion	Stripa
<b>Matériaux initiaux</b>	FoCa7 brute compactée + Plaque métallique	FoCa7 brute compactée à 25 MPa sous forme de brique + Corps chauffant métallique
<b>Kaolinite ]</b>	<b>A 25°C :</b> Sur AV. <b>A 80°C :</b> Sur AV, AO et AE perpendiculairement à la plaque.	<b>A 6 mois :</b> Dès 40°C et avec T Z appauvrissement en Al et enrichissement en Fe pour les plus altérées avec formation de gels de même composition les englobant. <b>A 4 ans :</b> Kaolinites très altérées de (ZT°) à (ZT) et déstabilisation complète au sein de (ZI).

**Tableau 27 : Déstabilisation des kaolinites observée dans les expérimentations**

### 9.2.2. Oxydation du fer métal en Fe(II)

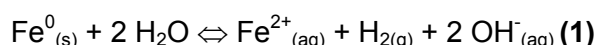
L'ensemble des observations concernant l'oxydation du fer métal en Fe(II) dans les échantillons est reporté dans le Tableau 28.

	Module Eau-Corrosion	Stripa
Matériaux initiaux	FoCa7 brute compactée + Plaque métallique	FoCa7 brute compactée à 25 MPa sous forme de brique + Corps chauffant métallique
Oxydation du fer métal en Fe(II)	<p><b>A 25°C :</b> Corrosion généralisée de la plaque métallique sur 2 µm d'épaisseur en moyenne après 6 mois. Libération de Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>.</p> <p><b>A 80°C :</b> Corrosion par piqûre de la plaque métallique sur une profondeur maximale de 50 µm après 8 mois. Libération de Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>.</p>	<p><b>A 6 mois :</b> Corrosion par voie sèche et argileuse en milieu oxydant avec formation de produits de corrosion sur environ 100 µm d'épaisseur.</p> <p><b>A 4 ans :</b> Corrosion par voie argileuse avec formation de produits de corrosion sur 40 à 100 µm d'épaisseur.</p>

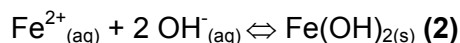
Tableau 28 : Oxydation du fer métal en Fe(II) observée dans les expérimentations

Pour le MEC, le phénomène de corrosion par piqûre est supposé linéaire, il peut en être déduit qu'après 6 mois à 80°C il s'établit une piqûration de 37,5 µm d'épaisseur. En revanche, au terme de l'expérimentation à 25°C pendant 6 mois, la corrosion est généralisée sur une profondeur moyenne de 2 µm. Il semblerait donc que la température ait une influence sur le type de corrosion et sur l'épaisseur d'acier corrodé.

Pour un pH proche de la neutralité, l'équation d'oxydation du Fe(0) en Fe(II) s'écrit :

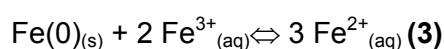


Cette équation transcrit un phénomène très bref puisque les hydroxyles se combinent instantanément au Fe<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> instable pour former des hydroxydes de fer de type rouilles vertes:



L'oxydation du fer métal peut faire intervenir le cation Fe<sup>3+</sup> qui est un oxydant puissant. Quand ce dernier entre en contact avec la surface du métal, il est alors susceptible d'amorcer la corrosion en surface en étant réduit en Fe<sup>2+</sup>.

Les demi-équations rédox couplées donnent :



puis formation d'hydroxyde de fer (2)

C'est ce type de **corrosion localisée** qui est observée sur la plaque du MEC à 80°C après 8 mois d'expérimentation. Or l'eau du Module Eau est réductrice et ne contient aucun oxydant

susceptible d'amorcer la piquûration. L'agent oxydant provient alors nécessairement de l'argile FoCa7. De plus, comme on constate que l'argile est d'autant plus déstabilisée que l'on se rapproche de la surface du métal, on peut alors supposer que c'est l'altération des smectites dès 40°C qui libère des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Compte tenu du fait que les expériences sont isothermes, ces cations n'ont pas une direction préférentielle de migration et sont donc aléatoirement en contact avec le métal (Kolthoff, I. M. et Lingane, J. J. 1952).

Au contraire, dans le cas du MEC à 25°C, le processus de **corrosion** sur 6 mois reste **généralisé** et homogène.

Le même phénomène est observé dans Stripa. A 6 mois, les processus de corrosion sont initiés et développés à chaud en milieu insaturé par voie sèche associant l'oxygène occlus dans la porosité de la B.O. Ceci entraîne notamment la formation d'hématite. L'eau constitutive de l'argile intervient aussi vraisemblablement dans les mécanismes d'oxydation du métal pour peu que l'argile soit en contact physique avec ce dernier notamment via un gel.

Dans le cas de Stripa à 4 ans, la présence d'anhydrite démontre que l'eau est venue mouiller la surface de métal. Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'argile a été pratiquement resaturée au cours des quatre années. La corrosion en milieu plus saturé et réducteur, de type aqueuse, est alors moins active que dans l'expérience à 6 mois avec une ambiance sèche et pratiquement oxydante. En parallèle, la zone franchement désaturée est plus développée à 4 ans qu'à 6 mois : départ centrifuge de l'eau à cause du gradient thermique. Enfin, les mécanismes d'oxydation du métal en voie sèche par l'oxygène occlus ne sont plus invocables car celui-ci a dû être très vite consommé. La corrosion se fait donc par voie argileuse à 4 ans et les produits de corrosion issus des premiers mois de fonctionnement ont été dissous et consommés.

Pour expliquer le fait que la corrosion soit généralisée, nous pouvons avancer les hypothèses suivantes :

- dans le cas du MEC à 25°C, les smectites  $\text{Fe}^{3+}$  sont assez stables la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  libérée par l'altération des argiles est suffisante pour initier et entretenir une corrosion localisée pour des raisons cinétiques : l'altération des argiles à l'origine de la libération du  $\text{Fe}^{3+}$  est un mécanisme lent et thermiquement activé.
- dans le cas de Stripa ceci est plus étonnant compte tenu des températures élevées de l'ordre de 170°C et des durées d'expérimentation allant jusqu'à 4 ans. Il faut alors mettre en avant le fait que bien que la production de  $\text{Fe}^{3+}$  ait été importante, ceux-ci ne se sont pas trouvés en quantité suffisante à la surface du métal pour provoquer et entretenir une piquûration. En effet, un gradient thermique fort de 10°C/cm a conduit à une ségrégation élémentaire thermochimique et a entraîné une migration du fer vers les zones froides, c'est à dire loin du métal. La durée influence ce phénomène puisque entre 6 mois et 4

ans, la quantité de fer augmente en dehors de la zone indurée : le fer migre vers l'extérieur sous l'effet du gradient thermique.

**Il semblerait donc que l'existence d'un gradient thermique, qui entraînerait une évacuation des  $\text{Fe}^{3+}$  vers le milieu géologique, soit un facteur hautement bénéfique vis à vis du concept de barrière ouvragée-conteneur/surconteneur puisqu'il empêcherait la piqûration.**

Dans tous les cas, la corrosion libère du  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{H}_2$ , ceci depuis l'acier vers l'extérieur. Au sein du MEC, l'hydrogène libéré par la corrosion du métal provoque la réduction du matériau initialement ocre et confère à la zone Argile Verte sa couleur.

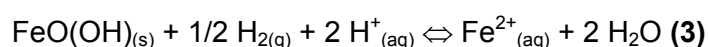
### 9.2.3. Déstabilisation des oxydes de fer

L'ensemble des observations concernant la déstabilisation des oxydes de fer dans les échantillons est reporté dans le Tableau 29.

	Module Eau-Corrosion	Stripa
Matériaux initiaux	FoCa7 brute compactée + Plaque métallique	FoCa7 brute compactée à 25 MPa sous forme de brique + Corps chauffant métallique
Oxydes de fer	<p><b>A 25°C :</b> Goethites] sur AV.</p> <p><b>A 80°C :</b> Goethites] sur AV et sur AE perpendiculairement à la plaque.</p>	<p><b>A 4ans :</b> Au niveau de (ZPT) seuls les plus gros oxydes de fer persistent. Au niveau de (ZT) les goethites sont émoussées. Au niveau de (ZI) les goethites ]. Au contact de la plaque, ] des oxydes de la couche de corrosion du métal formée à 6 mois.</p>

**Tableau 29 : Déstabilisation des oxydes de fer observée dans les différentes expérimentations**

Dans la majorité des expériences et quelle que soit la température, (valeur, isotherme ou gradient) les oxydes de fer se déstabilisent. Ce phénomène est bien visible pour la goethite du MEC. Au sein du MEC à 80°C, les oxydes de fer du matériau de départ semblent être affectés par la température et la corrosion. La réduction des petits cristaux de goethite pourrait être due à l'action du réducteur puissant présent dans le milieu, le  $\text{Fe}(0)$  mais une autre hypothèse est envisageable. En effet, la réduction même du  $\text{Fe}(0)$  (Equation (1)) libère de l'hydrogène, qui lui aussi pourrait réduire les goethites. Ce phénomène se traduirait par la libération de cation  $\text{Fe}^{2+}$  :



Pour prouver que la réduction des goethites est possible par l'action de l'hydrogène, il est possible de placer ces oxydes dans une poche à dialyse, les séparant du reste du milieu réactionnel dont le  $\text{Fe}(0)$ . L'analyse des produits de réaction permettra de constater les



goethites ont été réduites du fait de l'action de l'hydrogène libéré par la corrosion du fer et qui peut traverser la membrane.

#### 9.2.4. Déstabilisation du quartz

L'ensemble des observations concernant la déstabilisation du quartz dans les échantillons est reporté dans le Tableau 30.

	Module Eau-Corrosion	Stripa
<b>Matériaux initiaux</b>	FoCa7 brute compactée + Plaque métallique	FoCa7 brute compactée à 25 MPa sous forme de brique + Corps chauffant métallique
<b>Quartz ]</b>	<b>A 80°C :</b> Sur AV, AO et AE.	<b>A 4 ans :</b> Déstabilisation Z très légèrement jusqu'à 110-120°C puis s'amplifie jusqu'à 170°C.

Tableau 30 : Déstabilisation du quartz observée dans les différentes expérimentations

Une déstabilisation du quartz a été remarquée pour les essais MEC à 80°C au niveau des zones à Argile Verte (AV), Argile Ocre (AO) et Argile Externe (AE)

Nous ne pouvons pas faire de conclusion plus précise mis à part que la déstabilisation du quartz doit être liée à la corrosion du Fe(0) en milieu aqueux et ceci pour des eaux de nature chimique différente. Le quartz entre donc potentiellement dans les séquences réactionnelles. Il a par ailleurs été observé que l'adsorption de particule de fer à la surface de quartz inhibe la dissolution de ce silicate : l'association Fe-Si est très efficace.

### 9.3. Néoformations

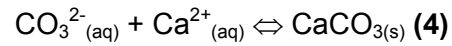
#### 9.3.1. Au sein du matériau argileux

Concernant les **carbonates de calcium**, l'observation de la zone d'Argile interne Hétérogène (AiHé) des échantillons du MEC à 80°C montrent que l'enrichissement en calcium au niveau des grains est anticorrélé avec O, Si, Al, Ti et Fe.

Il semblerait donc que la précipitation de calcite se fasse par un remplacement local de la matrice argileuse notamment dans les zones moins compactées. Quelle est alors l'influence du taux de compactage sur la réactivité et quel est le mécanisme de formation de la calcite à partir du matériau argileux ?

Concernant ce dernier point, une hypothèse peut être émise. En effet, l'altération des smectites Fe-Mg compensées Ca du matériau FoCa7 se produit dès 40°C. On peut donc supposer que du  $\text{Ca}^{2+}$  interfoliaire est libéré dans le milieu réactionnel ; on note aussi que les

cations  $\text{Ca}^{2+}$  peuvent provenir du fluide du Module Eau. En parallèle se produit la corrosion du fer métal dans un milieu où le fluide avait un pH quasi neutre (Equation **(1)**). Le système devient donc basique et en milieu carbonaté c'est le cation  $\text{CO}_3^{2-}$  qui prédomine. Les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et les ions  $\text{OH}^-$  produits vont réagir avec les bicarbonates de telle sorte que la calcite  $\text{CaCO}_3$  précipite à l'interface métal-argile :



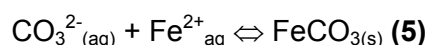
Dans le cas de l'expérience Stripa à 4 ans, la calcite disparaît dans la Zone Indurée et est encore présente en faible quantité dans la Zone Transformée.

Module Eau Corrosion (MEC)		Stripa	
25°C sur 6 mois	80°C sur 8 mois	$\Delta T$ (max=170°C) 6 mois	$\Delta T$ (max=170°C) 4 ans
<b>Carbonates de calcium</b>			
<b>Calcite</b> sur l'Interface réactionnelle (IR)	<b>Calcite</b> sur Argile Verte (AV) et Argile Ocre (AO) et sur (AiHé)	<b>Aragonite</b> en cristaux flexueux dans (ZI) à haute T°C	
<b>Carbonates de fer</b>			
	<b>Sidérinite calcique</b> sur AV <b>Sidérinite non calcique</b> sur AO		
<b>Sulfates de calcium</b>			
		<b>Anhydrite</b> jusqu'à (ZT) en front de précipitation du pôle froid au pôle chaud.	<b>Anhydrite</b> jusqu'à (ZI) en front de précipitation du pôle froid au pôle chaud.
<b>Sulfures de fer</b>			
			<b>Pyrrhotite</b> dans (ZT°) et (ZT)
<b>Oxydes de fer</b>			
<b>Magnétite</b> sur AV	<b>CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> lamellaire sur AV et AO	<b>Hématite</b> et <b>goethite</b> sur le corps chauffant <b>Oxyde de fer</b> opaque et millimétrique dans (ZT)	<b>Hématite</b> dans (ZI)
<b>Silice</b>			
	<b>Opale</b> sur Argile Interne Hétérogène (AiHé), sur AV sous forme de nodules ovoïdes et sur Argile Externe (AE) sous forme de colloïdes dans la porosité	<b>Opale</b> dans (ZT) en amas ou chapelet dans un gel grumeleux	<b>Opale A</b> dans (ZT) en amas ou chapelet dans un gel grumeleux avec quelques rares cristaux de <b>Quartz</b> <b>Opale</b> dans (ZI)
<b>Aluminosilicates</b>			
<b>Pseudo-berthiérine</b> au contact de la plaque	<b>Argiles ferrifères</b> sur AiHé <b>Pseudo-berthiérine</b> sur AV	<b>Berthiérine alumineuse</b> dans (ZI)	<b>Saponite</b> dans (ZI) <b>Berthiérine alumineuse</b> dans (ZI)
<b>Gels Aluminosilicatés</b>			
<b>Gels Si-Al-Fe</b> sur IR	<b>Gels Si-Al-Fe</b> sur AV	<b>Gels Si-Al-Fe</b> dans (ZI)	<b>Gel Si-Al-Fe</b> dans (ZPT)

Tableau 31 : Réactivité mise en évidence dans les expériences MEC et Stripa

Concernant les **carbonates de fer**, les observations sur les échantillons du MEC à 80°C montrent que la sidérinite semble se développer à proximité de la surface du métal alors que la calcite se développe plus vers l'extérieur de l'interface métal-argile.

Ceci traduirait alors un couplage microscopique entre les processus de corrosion et la réactivité locale des minéraux argileux dans le cycle des carbonates notamment. Le  $\text{Fe}^{2+}$  étant très vite instable, il n'y en a qu'à proximité de son lieu de production, la plaque, où peut se produire la réaction **(5)** :



La précipitation des carbonates est fortement influencée par les variations de pH et de température ainsi que par la solubilité des espèces telles que celles porteuses du fer.

Concernant les **sulfates de fer**, les observations de Stripa à 6 mois montrent de l'anhydrite dans toute la porosité de la matrice de la Zone Transformée. Il existe un front de précipitation du point froid vers le point chaud qui suit le front de réhydratation centripète, dont le soufre, nécessairement apporté par les eaux du site, en est l'illustration. Ce front crée une discontinuité mécanique qui s'est traduite par une fente de dessiccation millimétrique.

Concernant les **sulfures de fer**, les observations de Stripa à 4 ans, au niveau de la Zone de Transition et de la Zone Transformée, montrent la néoformation de cristaux de taille micrométrique automorphes de type FeS pyrrhotite à  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  smythite ou troïlite. Il semblerait qu'il existe une solution solide entre les deux pôles. Ces cristaux se présentent sous la forme d'encroûtements autour des agrégats argileux et des minéraux accessoires. Leur cristallisation et donc l'épisode de minéralisation réduite sont postérieurs à l'épisode oxydant pendant lequel s'est formée l'anhydrite. Le comportement du fer est majoritairement contrôlé par celui du soufre. En fonction du gradient thermique et de leur solubilité, la précipitation des sulfures peut être décrite sous la forme du front de percolation, observable macroscopiquement en limite de la Zone de Transition qui se déplace du point chaud vers le point froid.

Concernant les **oxydes de fer**, à la suite des observations sur les échantillons du MEC à 25°C nous pouvons supposer que la néoformation de magnétite,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ , au sein de la zone AV pourrait avoir son origine dans la libération de cations  $\text{Fe}^{2+}$  produits par :

la corrosion des plaques (Equation **(1)**) ;

la réduction des petits cristaux de goethite (Equation **(3)**).

Or les phénomènes de corrosion des plaques et de réduction des goethites se produisent aussi à 80°C, alors pourquoi n'y a-t-il pas de formation de magnétite à cette température? Nous pouvons supposer qu'à 80°C les cations du fer sont plus mobiles et ne forment pas des amas où l'espèce  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$  pourra croître. Cet accroissement de mobilité en fonction de la température permet aussi de comprendre pourquoi des espèces mixtes, (Fe, Si, Al) comme la pseudo-berthiérine ou (Fe,  $\text{CO}_3$ ) comme la sidérite, se forment à 80°C où il y a plus d'entropie de mélange qu'à 25°C.

Dans l'expérience Stripa à 6 mois, le fer provenant de la corrosion du corps chauffant migre par l'intermédiaire de gels, vers le point froid sur près de 2 centimètres dans un milieu insaturé, oxydant et sous gradient thermique. Il précipite alors jusqu'à près de 2 cm du corps chauffant sous forme d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

De même, dans la Zone Indurée de Stripa à 4 ans, de nombreuses hématites sont associées à des gels denses et granuleux de fer et à des smectites très altérées. Les phases néoformées de type oxydes de la zone indurée fixent préférentiellement le  $\text{Fe}^{3+}$  disponible qui dans tous les cas est beaucoup moins mobile que le  $\text{Fe}^{2+}$  vraisemblablement en transit vers le point froid.

Concernant la **silice**, des observations sur les échantillons du MEC à 80°C mettent en évidence au niveau de l'Argile Externe (AE), une dissolution locale de la matrice argileuse, interagissant avec l'eau alcaline et réductrice. Elle se matérialise par la déstabilisation des petites kaolinites et des smectites et par un phénomène de colmatage de la porosité de la matrice argileuse par des colloïdes ou des gels riches en silice amorphe (opale). Ceci entraîne une modification de texture et une légère variation de la composition.

Il semblerait que ce phénomène local soit dû à l'hétérogénéité de la compaction du matériau argileux qui crée des zones de circulation préférentielle à moins qu'il ne soit dû à la zonation de la réactivité.

Au sein de Stripa à 6 mois et 4 ans, des gels présentent une très grande quantité de sphérules d'opale. A 4 ans, ce sont des amandes d'opale qui sont intercalées entre des paquets de feuillets de smectites de la Zone Indurée. Ceci traduit une croissance simultanée.

Concernant les **aluminosilicates**, au sein du MEC à 25°C des indices de phyllosilicates de type berthiérine ont été détectés en petite quantité par DRX au niveau de la plaque. Leur formation est liée à l'incorporation de cations du fer dans des gels (Si, Al) de déstabilisation des kaolinites. Ces cations proviennent de la corrosion par voie aqueuse du fer métal (Equation (1)) ou de la réduction des goethites (Equation (3)). La formation de cette phase à 7 Å ferrique dans ces conditions indique que la réactivité est exacerbée par rapport à celle mise en évidence dans la Gamme Fer-Argile (Chapitre 2) où ce phyllosilicate n'apparaissait qu'à 80°C pour un certain seuil en fer. Est-ce attribuable à la présence de plaque et non de fer pulvérulent, à l'eau de site reconstituée, à la circulation de ce fluide ou encore au compactage de FoCa7 ?

Pour les essais à 80°C, les pseudo-berthiérines sont présentes dans la zone d'argile très transformée et en quantité limitée dans l'argile adhérente au métal. Sur les spectres de Diffraction des Rayons X, leur pic est d'autant plus important que le pic majeur des smectites est affecté. Il y a donc une néoformation de serpentine Fe aux dépens des phases argileuses préexistantes qui sont déstabilisées à cette température en présence de fer.

Enfin, les observations sur les essais Stripa à 6 mois et 4 ans permettent de confirmer que la néoformation de pseudo-berthiérine passe par une phase gel tout comme les processus de réorganisation du matériau. A 6 mois, il apparaît une espèce ferrifère, que l'on peut nommer berthiérine alumineuse ou pseudo-berthiérine. A 4 ans, se néoforme le même type de berthiérine alumineuse mais moins lacunaire ainsi que des saponites, smectite trioctaédrique, sans fer présentant des intercalations d'opale et de formule pour  $O_{10}(OH)_2$  :



L'ensemble des formules structurales des pseudo-berthiérines observées dans les différents essais figure dans le Tableau 32.

MEC 80°C (MEB)	$(Si_{1,97}Al_{0,03})(Al_{1,17}Fe_{0,75})Ca_{0,10}O_5(OH)_4$
Stripa 6 mois (MET)	$(Si_{1,82}Al_{0,18})(Al_{0,91}Fe_{0,73}Mg_{0,08})Ca_{0,44}Na_{0,12}K_{0,05}O_5(OH)_4$
Stripa 4 ans (MET)	$(Si_{1,81}Al_{0,19})(Al_{1,33}Fe^{III}_{0,59}Fe^{II}_{0,08})Na_{0,22}O_5(OH)_4$
Formule théorique (Caillière, S. et al. 1982)	$(Si_{2-x}(Al, Fe^{III})_x)((Al, Fe^{III})_x(Mg, Fe^{II})_{3-x}O_5(OH)_4$ avec x de 0,5 à 0,7 pour les variétés Al, $Fe^{II}$ , $Fe^{III}$ .

**Tableau 32 : Formules structurales (par demi-maille) des pseudo-berthiérines néoformées**

Il y a un problème avec les formules structurales de ces phases à 7 Å. En effet, de telles phases ne peuvent pas contenir des cations interfoliaires. Par ailleurs pour établir des formules structurales, il faut connaître la structure cristalline (obtenue en DRX et par microdiffraction au MET) ainsi que la composition chimique. Enfin, la position du pic de la raie (060) doit permettre de déterminer s'il s'agit de phase di ou trioctaédrique.

Les **gels aluminosilicatés** observés dans les échantillons du MEC à 25°C ont des compositions proches de celle de la kaolinite : ils sont vraisemblablement issus de la dissolution des kaolinites. Ils contiennent du fer qui provient de la corrosion des plaques. A long terme ils deviennent très certainement le siège de néoformations, leur mûrissement semblant être à l'origine des pseudo-berthiérines. Les observations du MEC à 80°C et de Stripa confirment que la formation des gels silicatés est un indice de la forte déstabilisation des minéraux argileux et ceci du fait de la proximité du métal et de l'effet de la température.

### 9.3.2. A l'interface métal-argile

L'ensemble des observations concernant l'éventuelle formation d'une couche passivante à l'interface avec le métal dans les échantillons est reporté dans le Tableau 33.

La calcite présente au sein du MEC se situe à l'interface métal-zone réactionnelle mais ne peut pas être considérée comme une couche protectrice au sens des couches passives qui

se forment sur les aciers de par sa faible épaisseur. Son procédé de formation est lié à la corrosion du fer en milieu argileux.

	Module Eau-Corrosion	Stripa
<b>Matériaux initiaux</b>	FoCa7 brute compactée + Plaque métallique	FoCa7 brute compactée à 25 MPa sous forme de brique + Corps chauffant métallique
<b>Couche passivante</b>	<b>NON</b> , à 25°C : Calcite sur 2 à 3 µm d'épaisseur seulement. <b>NON</b> , à 80°C : Couche adhérente de calcite et d'oxyde de fer Si de 2,8 à 4,7 µm d'épaisseur en fond de piquûre.	<b>NON</b>

**Tableau 33 : Formation d'une couche passivante observée dans les différentes expérimentations**

### Influence de la température

L'ensemble des observations concernant l'influence de la température sur la réactivité au sein des matériaux est reporté dans le Tableau 34.

	Module Eau-Corrosion	Stripa
<b>Matériaux initiaux</b>	FoCa7 brute compactée + Plaque métallique	FoCa7 brute compactée à 25 MPa sous forme de brique + Corps chauffant métallique
<b>Influence de la température</b>	A priori <b>OUI</b> , mais à voir car les essais à 25 et 80°C ont été fait sur des durées différentes.	<b>OUI</b> , influence du gradient thermique.

**Tableau 34 : Influence de la température sur la réactivité fer-argile des différentes expérimentations**

Dans tous les cas la température accentue la réactivité et le gradient thermique conduit à des ségrégations élémentaires dont l'étude sera plus approfondie et très certainement source de nombreux enseignements.

### 9.4. Etude bactériologique

Concernant l'étude bactériologique d'échantillons prélevés dans le Module Eau Corrosion (MEC) porté à 80°C (Papillon, F. et al. 2000), il faut remarquer que :

- les bactéries adhèrent à l'argile et peu au picot en Peek supportant les plaques d'acier. Elles forment un voile bactérien.

- Il n'y a pas de bactérie sulfato-réductrice ou méthanigène présente dans le module eau. Or, les bactéries sulfato-réductrices jouent un rôle dans la corrosion et le comportement rédox du fer.
- En revanche, la présence de bactéries utilisant  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  pour leur métabolisme a été confirmée. La consommation bactérienne de  $\text{H}_2$  entretiendrait-elle la corrosion par consommation de l'un des produits de cette corrosion ( $\text{H}_2$ ) ?

## 10. Synthèse des résultats

Des descriptions des transformations minéralogiques du matériau argileux FoCa7 en présence de fer métal nous pouvons élaborer une synthèse mettant en évidence les processus réactionnels à l'origine de ces modifications.

**En condition isotherme**, la réactivité peut être schématisée comme sur la Figure 26.

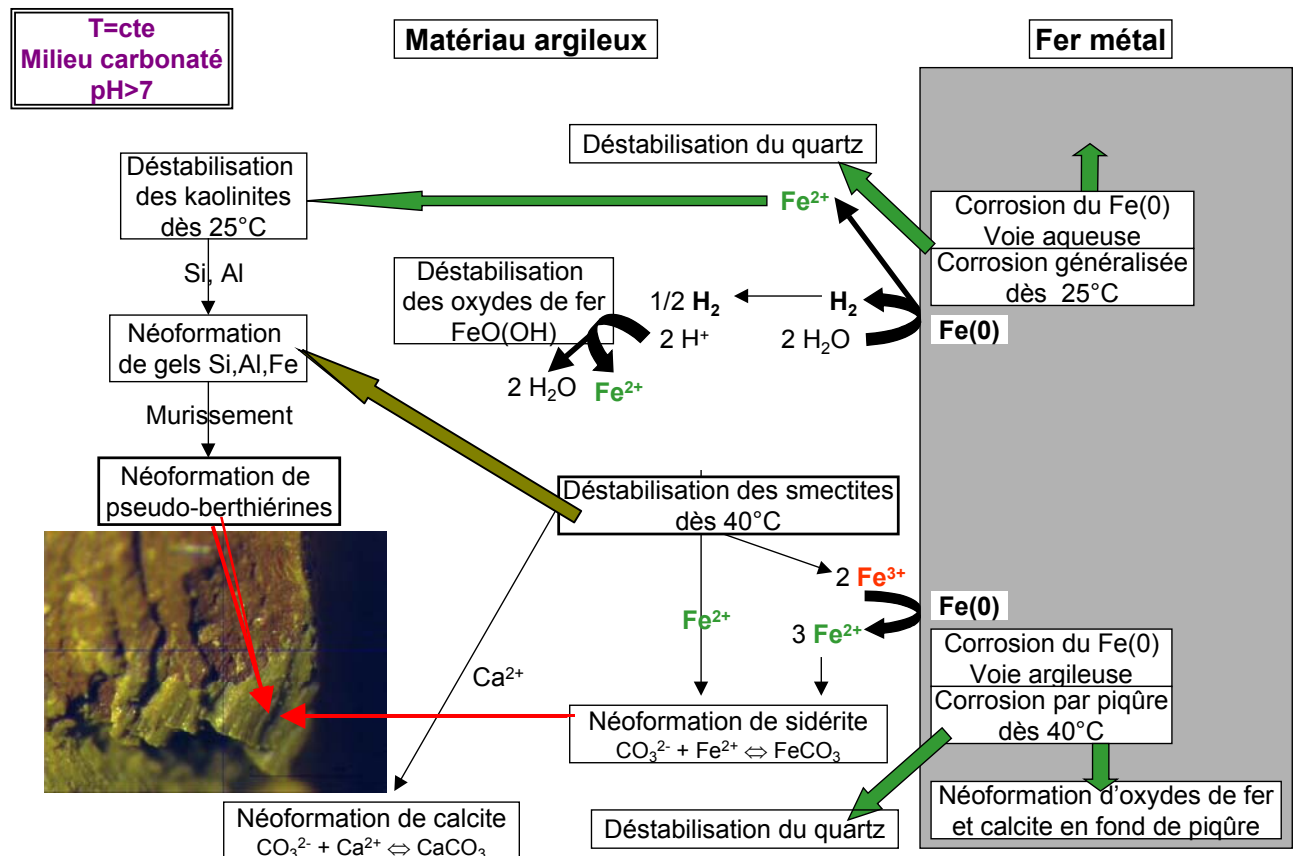


Figure 26 : Procédés de transformation du matériau argileux en présence de fer métal ( $T = \text{cte}$ )

Si le mécanisme de déstabilisation du quartz en parallèle de la corrosion métallique reste à préciser, le procédé de déstabilisation des smectites au profit de pseudo-berthiérines peut être décrit plus en détail. Les Figure 27 et Figure 28 proposent des mécanismes réactionnels moléculaires. Dès  $40^\circ\text{C}$ , l'altération des smectites Fe-Mg cède :



- des briques phyllosilicatées reliques incorporées dans les gels Si-Al-Mg donnant lieu à la néoformation de saponite magnésienne, phyllosilicate 2:1 trioctaédrique. Cette voie de néoformation est celle qui concentre le magnésium et le silicium des smectites initiales ;
- des reliques siliceuses qui sont à l'origine d'opale cristallisant en amande entre des paquets de feuillets de saponite ;
- du  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique qui peut participer aux processus de corrosion argileuse du métal et enrichir le milieu en  $\text{Fe}^{2+}$  ;
- des briques phyllosilicatées  $\text{Fe}^{3+}$  qui en incorporant le  $\text{Fe}^{2+}$  en position octaédrique donnent des berthiérines alumineuses  $\text{Al}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  qui pourraient être un intermédiaire dans une solution solide kaolinite-berthiérine ou bien une phase proche de l'odinite.

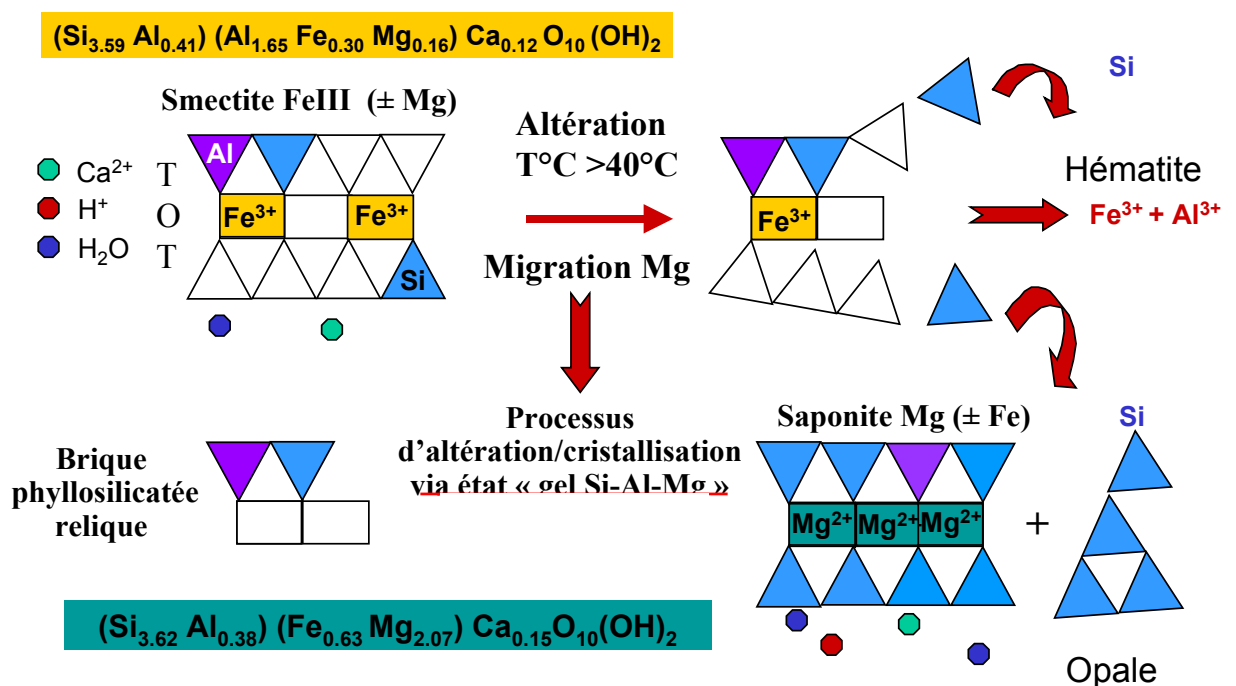


Figure 27 : Phase précoce de déstabilisation des smectites (Jullien, M. 1999)

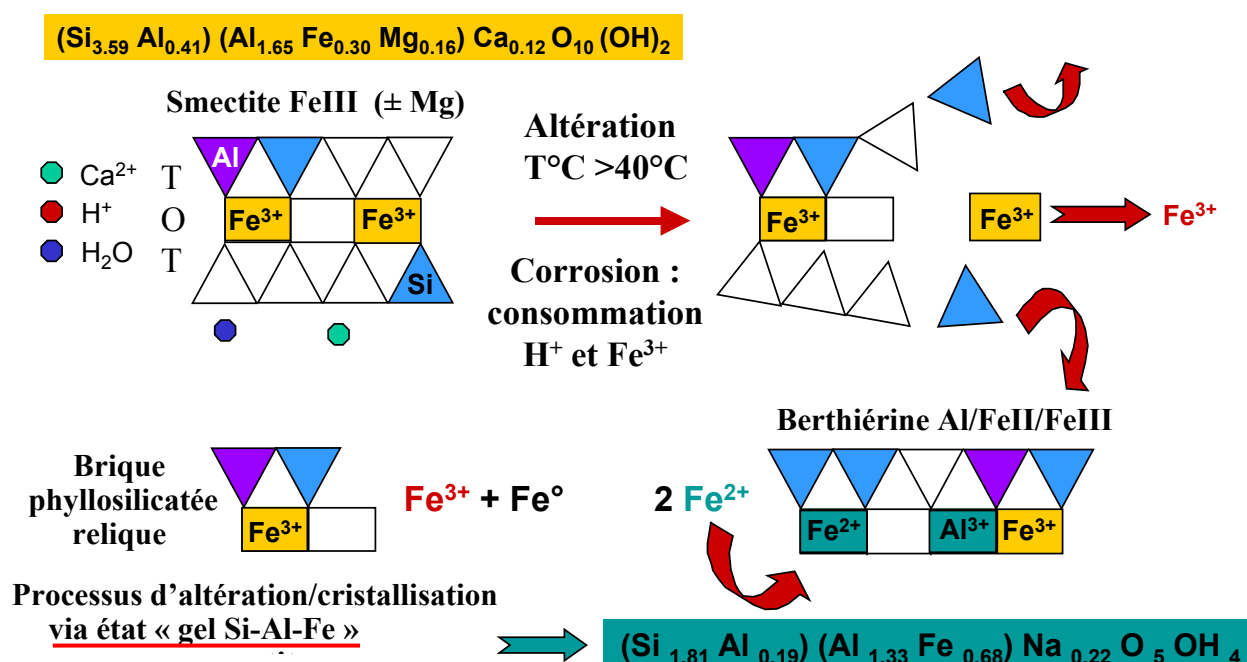


Figure 28 : Phase poussée de déstabilisation des smectites (Jullien, M. 1999)

Un tel mécanisme de déstabilisation est basé sur l'hypothèse que des briques pré-existantes sont conservées. La structure globale ne change pas. Une telle hypothèse peut être vérifiée par spectroscopie infra-rouge sur le produit de réaction pour lequel le signal infra-rouge devrait être identique à celui du matériau initial. Or c'est ce qui a été observé pour les produits de réaction de FoCa7 selon la gamme d'apport en Fe(0) (Chapitre 2) après 1.5 mois à 80°C.

Par ailleurs, pour confirmer le mécanisme de déstabilisation, il faudrait vérifier que la quantité de Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> dans l'octaèdre des phases néoformées est compatible avec la quantité présente dans les smectites du matériau initial. Ce qui serait possible en MET-EELS.

Enfin, pour les phases néoformées à 7 Å, il faudrait vérifier que la compensation des charges est bien assurée entre l'octaèdre et le tétraèdre. De plus, la réduction du Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> doit être confirmée par un déplacement du pic de la raie (060) vers les petits angles, c'est à dire vers les plus grandes valeurs de d(Å).

Quoiqu'il en soit, nous constatons que le fer est associé à l'aluminium dans la pseudo-berthiérine alors que le magnésium est concentré dans la saponite et intimement lié à des nodules de silice de type opale.

**Sous l'influence d'un gradient thermique** la nature des réactions ayant lieu va être modifiée du fait de la migration des éléments chimiques.

Les néoformations vont donc être orientées en fonction des éléments disponibles. Ainsi, l'affinité thermique et la formation de gels permettent d'expliquer un enrichissement en Si, Al vers le pôle froid et un enrichissement en Ca, Mg vers le pôle chaud.

C'est l'affinité chimique et la formation de gels qui permettent d'expliquer un enrichissement en fer à l'opposé du corps chauffant métallique vers le pôle froid. Même si le  $\text{Fe}^{3+}$  est moins mobile que le  $\text{Fe}^{2+}$ , sa migration loin du métal est vraisemblable.

Les migrations élémentaires sont à l'origine de la zonation de la réactivité présentée en détail aux paragraphes 9.1.1 et 9.1.2.

La réactivité décrite jusqu'à présent est influencée par les conditions du milieu. De ces **paramètres influents** il faut retenir les suivants :

- la température ;
- la durée ;
- l'activité bactérienne ;
- les conditions rédox ;
- le gradient thermique ;
- l'hétérogénéité du taux de compactage ;
- le fer.

L'**augmentation de la température et de la durée** d'expérimentation a pour conséquence une exacerbation de la réactivité. Le passage d'une corrosion homogène aqueuse à une corrosion par piqûre argileuse semble être lié en partie à cette augmentation.

L'**activité des microorganismes** joue aussi un rôle. Des populations de bactéries consommant du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{H}_2$  ont été mises en évidence et pourraient ainsi participer à l'initiation de la corrosion du métal.

L'**hétérogénéité du taux de compactage** joue aussi un rôle en induisant des chemins préférentiels pour les fluides et donc des réactivités localisées et une orientation texturale des matériaux transformés.

Enfin, l'**alternance des conditions rédox**, d'oxydant précoce à réducteur tardif, va réorienter la réactivité. Ceci permet d'expliquer la coexistence et la filiation d'anhydrite et de sulfure de fer dans les expériences Stripa à 4 ans.

**La quantité de fer métal disponible et mobilisable dans des séquences réactionnelles demeure cependant le facteur déterminant de la réactivité du matériau argileux.**

Des questions se posent encore quant aux processus réactionnels et aux paramètres expérimentaux déterminant la réactivité fer-argiles.

D'une part, il convient de tester si notre dispositif expérimental utilisant des matériaux pulvérulents n'induit pas des réactivités différentes par rapport à celle sous forme compactée : la comparaison entre la réactivité de la bentonite FoCa7 sous forme compactée et dispersée permettra de l'appréhender.

D'autre part, d'autre matériau envisagés pour constituer un dispositif de stockage réagissent-ils de façon semblable à la bentonite FoCa7 lorsqu'ils sont mis en présence de fer métal ? En particulier, il faut déterminer, comme on l'a vu pour les test sur FoCa7 compactée, si des serpentines-Fe, sans capacité de rétention, se forment-elles à « tous les coups ».

Les serpentines seront traquées :

- en DRX :  
par un déplacement vers les petits angles de la position du pic de la raie (060) traduisant la présence de phases trioctaédriques.  
par l'apparition de pic autour de 7 Å, dont la position de varierait pas après traitement à l'éthylène-glycol et qui ne serait donc pas attribuable à la raie (002) des smectites.
- en ATD-ATG :  
la courbe de perte de masse a un profil différent s'il s'agit d'une phase à 7 Å de type kaolin ou de type serpentine.
- en spectroscopie Mössbauer :  
cette technique permet de mettre en évidence la présence de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  structural au sein de la couche octaédrique des phyllosilicates. Cette technique englobe le  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  de la couche octaédrique des gels. L'idéal serait donc de pouvoir caractériser le statut du fer à l'échelle particulaire en MET-EELS.
- en MET-EDS :  
qui permet d'observer les assemblages réactionnels sur des coupes réalisées à l'ultramicrotome et permet aussi de réaliser des analyses ponctuelles des phases en présence et la caractérisation des structures cristallines par micro-diffraction. Les observations réalisées sur les dépôt goutte ne permettent pas de décrire les assemblages réactionnels.

## Chapitre 2.

Y-a-t-il une réactivité unique pour les  
différents matériaux argileux  
(bentonite, argilite) ?

## 11. Objectifs

Les expérimentations antérieures portant sur l'étude du comportement FoCa7 sous forme compactée au contact d'acier ont démontré qu'une réactivité minéralogique était observable au niveau de cette interface. Les argiles gonflantes perdent cette propriété et se transforment en saponites Mg et en serpentines Fe. L'objectif premier du présent travail est de tester si d'autres matériaux argileux, envisageables pour le confinement des déchets HAVL, évoluent de la même façon que la bentonite FoCa7 lorsqu'ils sont mis en présence de fer métal.

Pour tester la réactivité des matériaux argileux, le protocole expérimental suivi est celui présenté au chapitre « Méthodes ». Les essais sont effectués avec des réactifs sous forme pulvérulente afin d'activer les réactions. Or, si les études antérieures ont montré que FoCa7 réagissait sous forme compactée en présence d'acier, il doit en être logiquement de même sous forme pulvérulente. Cependant, pour vérifier que nos conditions opératoires n'induisent pas un biais par rapport à des conceptions plus réalistes (compactées), des essais sur la bentonite FoCa7 vont être réitérés en suivant ces conditions et les conclusions résultantes seront confrontées à celles des tests en compacté.

Par ailleurs, une autre bentonite, MX-80 du lot Andra, est étudiée afin de compléter les informations acquises au cours des expérimentations de (Guillaume, D., Neaman, A. et al. 2001).

Dans le cas d'un dispositif de stockage sans barrière ouvragée c'est la roche hôte qui fait office de barrière de confinement. Ces sites sont alors envisagés dans des couches profondes et épaisses d'argilite. Celle du site IRSN de Tournemire (Aveyron, France) est ici étudiée.

## 12. Réactivité de la bentonite FoCa7

La présentation de la réactivité de la bentonite FoCa7 selon une gamme d'apport en Fe(0) fait l'objet d'un article soumis à la revue American Mineralogist.

Dans un stockage en système multibarrière, la réactivité entre le fer et le matériau argileux pourra avoir lieu à l'interface bentonite ou argilite avec le conteneur en acier mais aussi au sein de la barrière argileuse de confinement si du fer est dégagé et libéré des enveloppes métalliques. Dans les systèmes expérimentaux, le fer est ajouté avant le début de l'expérience et sa quantité n'évolue pas au cours du temps. Pour contrebalancer cet écart au système réel et compte-tenu du fait qu'il est difficile de quantifier précisément la quantité de Fe(0) à fournir, il a été décidé d'utiliser une gamme d'apport en fer métal. Ceci permettra par ailleurs de déterminer s'il existe un seuil d'apport en fer métal pour lequel la bentonite FoCa7

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

présente la même réactivité qu'au terme des essais effectués en compacté par (Latrille, C. et al. 2001) et (Papillon, F. et al. 2003), à savoir la formation de phyllosilicates non gonflants à 7 Å et riches en fer structural.

### 12.1. Conditions expérimentales

<b>Matériaux argileux</b>	FoCa7 brute
<b>Température (°C)</b>	80
<b>Eau</b>	Evian
<b>Apport en Fe(0)</b>	1/30 1/15 1/7,5 1/5 1/3,75 1/3
<b>Rapport Argile/Eau</b>	1/16.66
<b>Durée (mois)</b>	1,5

Tableau 35 : Conditions expérimentales d'étude du comportement de la bentonite FoCa7 selon une gamme d'apport en Fe(0)

### 12.2. Suivi du pH des solutions

Pour l'intervalle de rapport massique fer métal-argile (F/A) compris entre 1/30 et 1/3.75, le pH vaut en moyenne 8.3 (Tableau 36). Il augmente lorsque F/A=1/3 : par rapport à la valeur du pH pour le blanc (F/A=0) l'augmentation est de 2 unités pH.

<b>Fe(0)/Argile</b>	<b>pH</b>
0	7.4
1/30	8.1
1/15	8.5
1/7.5	8.2
1/5	8.6
1/3.75	8.3
1/3	9.4

Tableau 36 : Evolution du pH de la solution d'expérimentation en fonction du rapport massique Fe(0)/Argile (mesuré à 25°C).

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

Cette augmentation du pH peut être expliquée par le phénomène de corrosion aqueuse du fer métal, qui libère des hydroxydes selon la réaction suivante :  $\text{Fe}(0) + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ . La stabilité du pH, observée pour l'intervalle F/A de 1/30 à 1/3.75, pourrait être provoquée par l'action de tampons qui consommeraient les hydroxydes. Ce ou ces tampons seraient saturés lorsque la production d'hydroxydes devient trop importante, c'est à dire quand l'apport de fer métal est important (F/A=1/3). La stabilité du pH ne peut pas être due à une consommation totale du fer métal puisque les études DRX et Mössbauer (présentées plus loin) indiquent que cet élément est encore présent dans tous les échantillons.

### 12.3. Capacité d'Echange Cationique

La Capacité d'Echange Cationique de chaque mélange réactionnel a été mesurée avant et après réaction (Figure 29) afin d'estimer si ce paramètre représentatif de la capacité de rétention du matériau argileux était modifiée du fait de l'interaction avec le fer métal au cours de l'essai. Puisque cette propriété est principalement portée par les smectites, une telle étude permet d'appréhender si ce minéral est stable ou non.

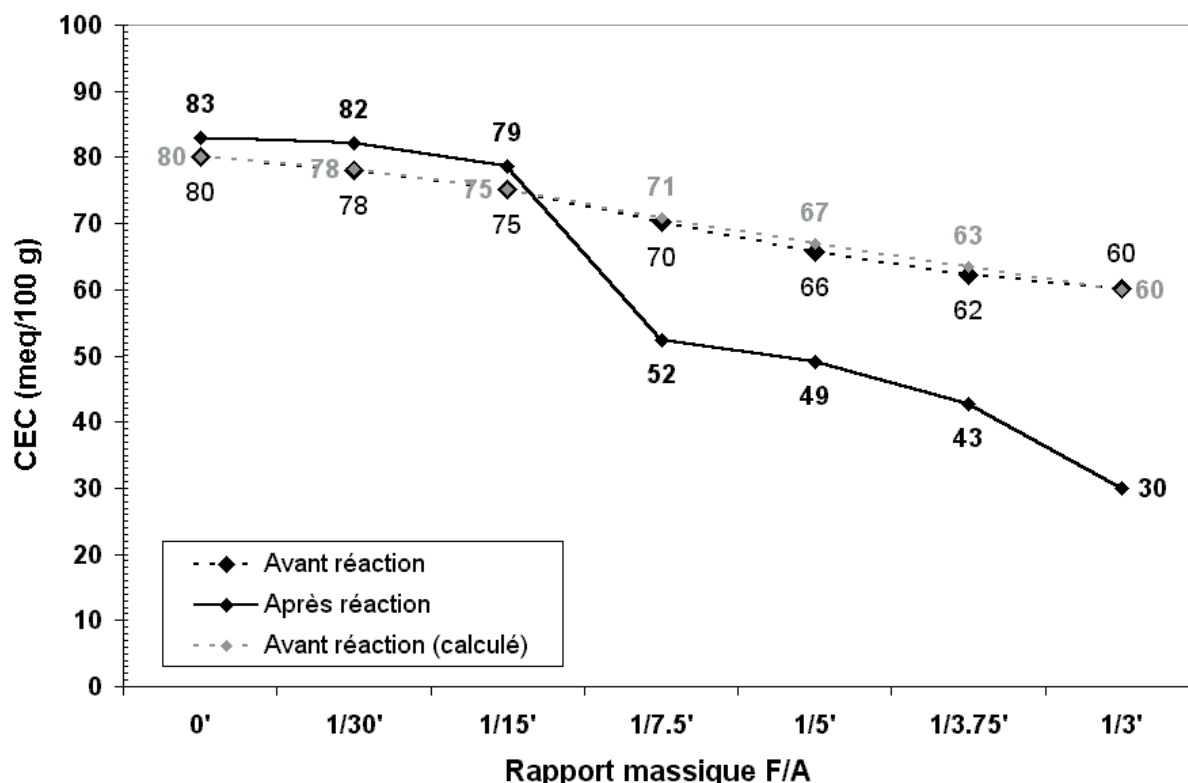


Figure 29 : CEC des mélanges réactionnels avant et après essai représentées en fonction du rapport massique Fe(0)/argile.

Pour les poudres qui n'ont pas encore réagi, la diminution de la CEC est en accord avec l'effet de dilution par le fer. Par exemple, 1g de fer métal, dont la CEC est de 1 meq/100 g,



Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argillite) ?

mélangé avec 3 g de bentonite FoCa7, dont la CEC est de 80 meq/100 g, crée une poudre dont la CEC théorique est de 60 meq/100 g. Quel que soit le rapport F/A, les valeurs théoriques sont proches des valeurs mesurées avant réaction.

De F/A=0 à 1/15, la légère différence entre la CEC avant et après réaction, d'environ 4 meq/100 g, n'est pas considérée comme significative puisqu'elle est comprise dans l'incertitude sur la mesure estimée à 5 meq/100 g. En revanche, à partir de F/A=1/7.5 la diminution de CEC est d'autant plus importante que l'apport initial en fer est fort. Pour les rapports F/A=1/7.5 et 1/5 la diminution est de 26%, pour F/A=1/3.75 elle est de 29% et devient considérable pour F/A=1/3 puisque la CEC est divisée par 2 du fait de l'expérimentation.

Ces observations mettent en évidence l'existence d'un seuil en terme d'apport en fer métal, compris entre F/A=1/15 et 1/7.5, pour lequel la quantité de sites échangeables du matériau chute, ce qui correspond pour la bentonite FoCa7 à une altération des smectites.

## 12.4. Diffraction des Rayons X

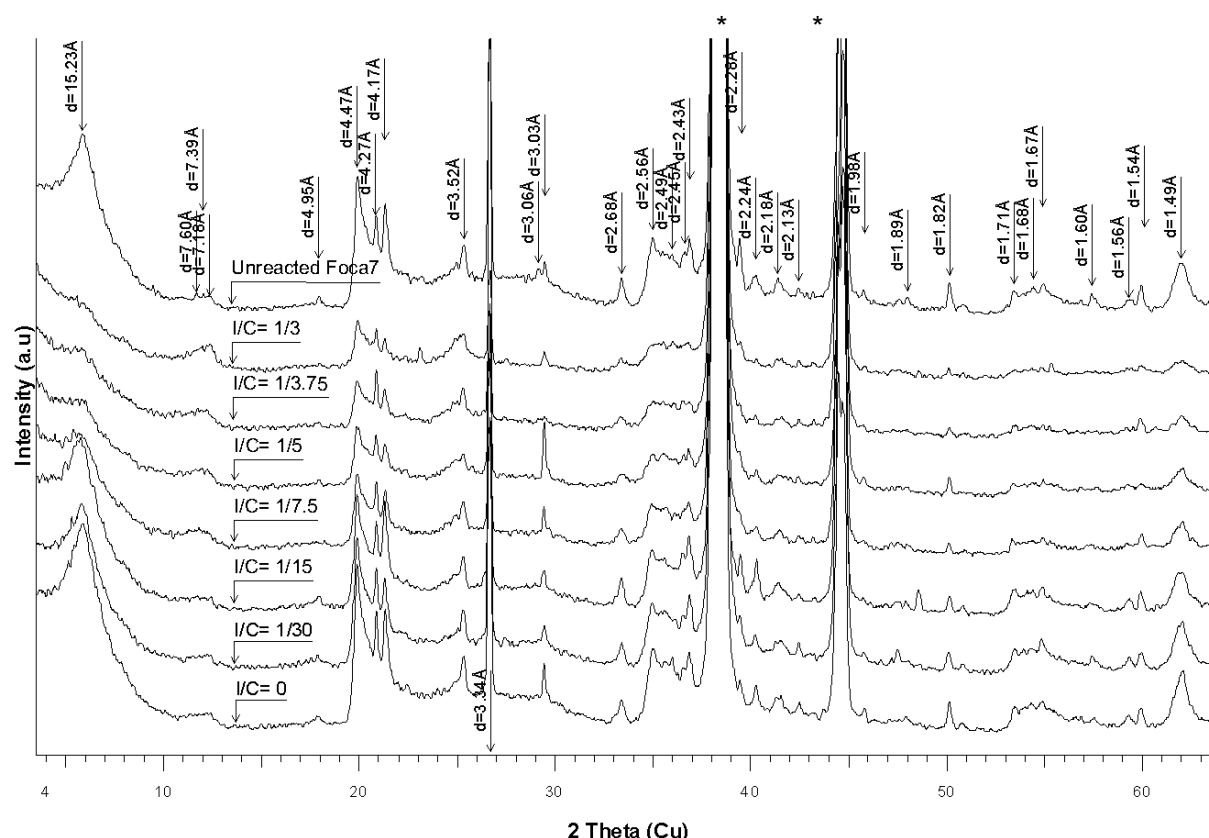


Figure 30 : Comparaison des diffractogrammes des mélanges réactionnels à celui de FoCa7 de référence. Les pics annotés d'un astérisque \* sont ceux de l'aluminium dont sont faits les portoirs à échantillons. I/C correspondent aux rapports massiques Fe(0)/argile.

La Diffraction des Rayons X permet de caractériser qualitativement l'évolution des minéraux présent dans les mélanges réactionnels. Les diffractogrammes sur poudre non orientée de

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argillite) ?

ces mélanges sont comparés (Figure 30) à celui de FoCa7 de référence, dont les pics sont annotés.

Ces diffractogrammes reflètent à la fois l'effet de la réaction et celui de la dilution créée par le fer métal. De ce fait, afin de prendre en compte cet artefact, il convient pour chaque rapport massique fer métal-argile de comparer les diffractogrammes du mélange avant et après réaction comme c'est fait pour les rapports  $F/A = 1/15$  sur la Figure 31,  $F/A = 1/7.5$  (Figure 32),  $F/A = 1/5$  (Figure 33) et  $F/A = 1/3$  (Figure 34). Sur ces figures seul l'intervalle compris entre  $2\theta = 3.5^\circ$  et  $2\theta = 37.37^\circ$  est représenté car les variations y sont les plus significatives.

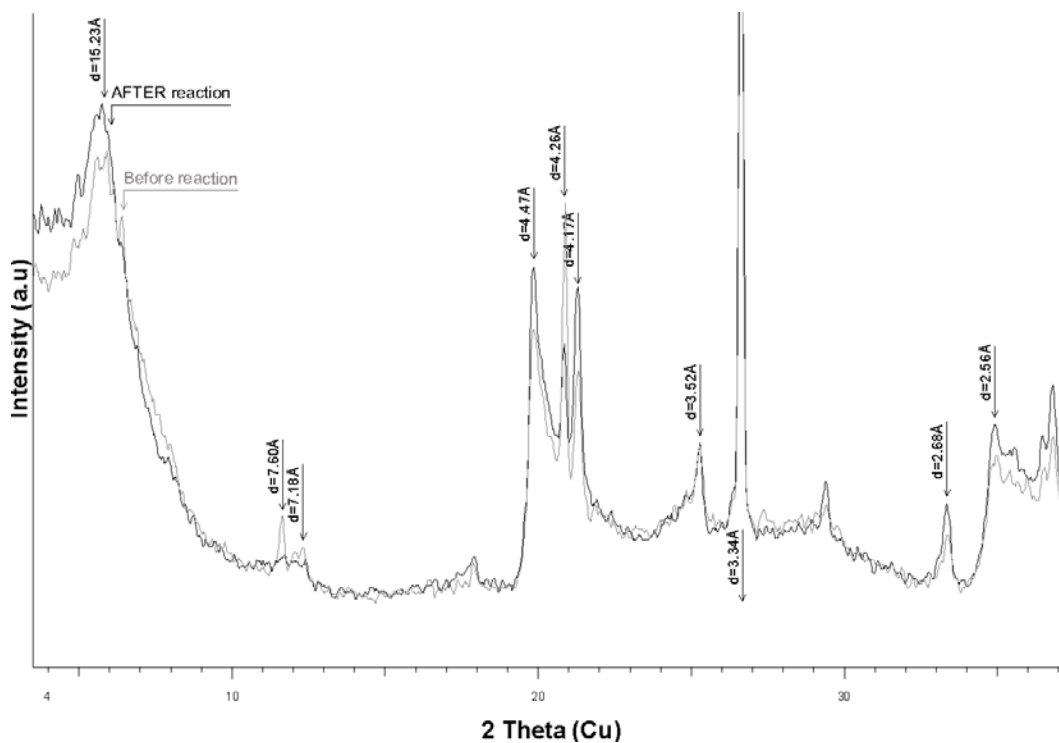


Figure 31 : Comparaison des diffractogrammes des poudres non orientées du mélange  $F/A=1/15$  avant et après réaction

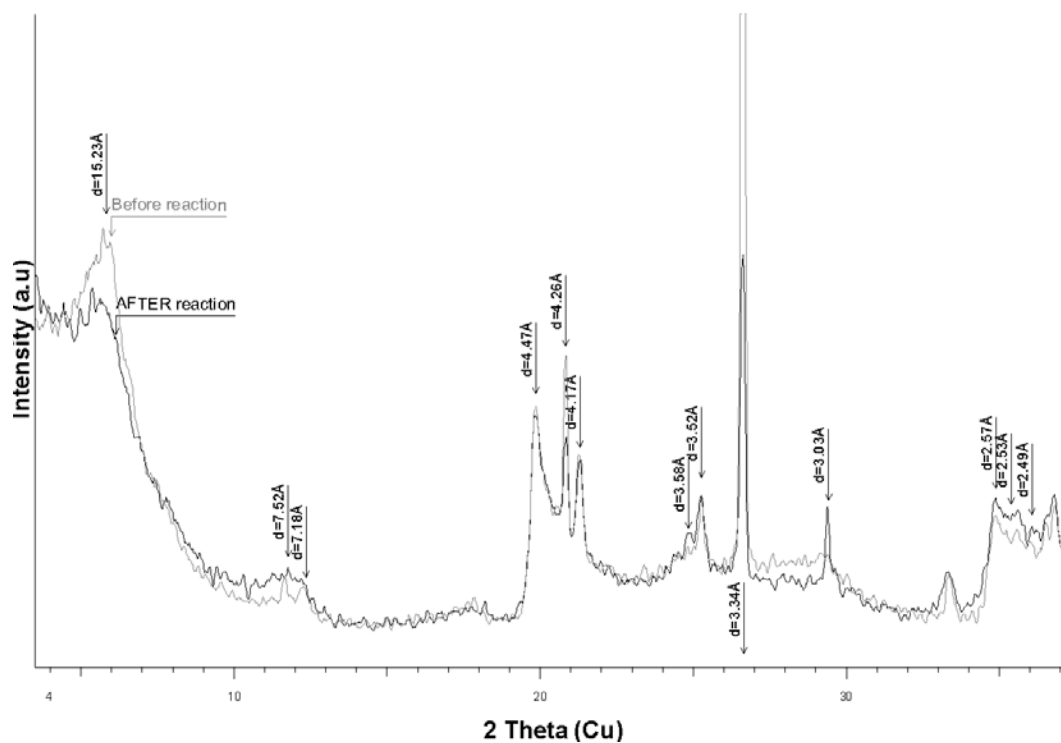


Figure 32 : Comparaison des diffractogrammes des poudres non orientées du mélange F/A=1/7.5 avant et après réaction

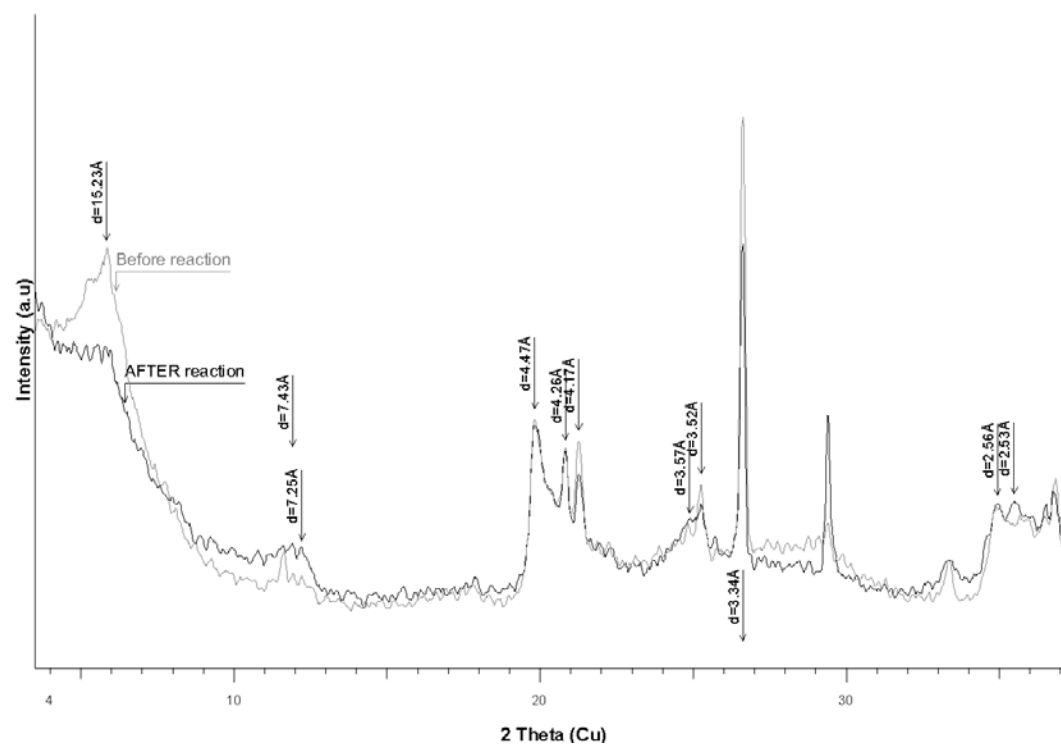
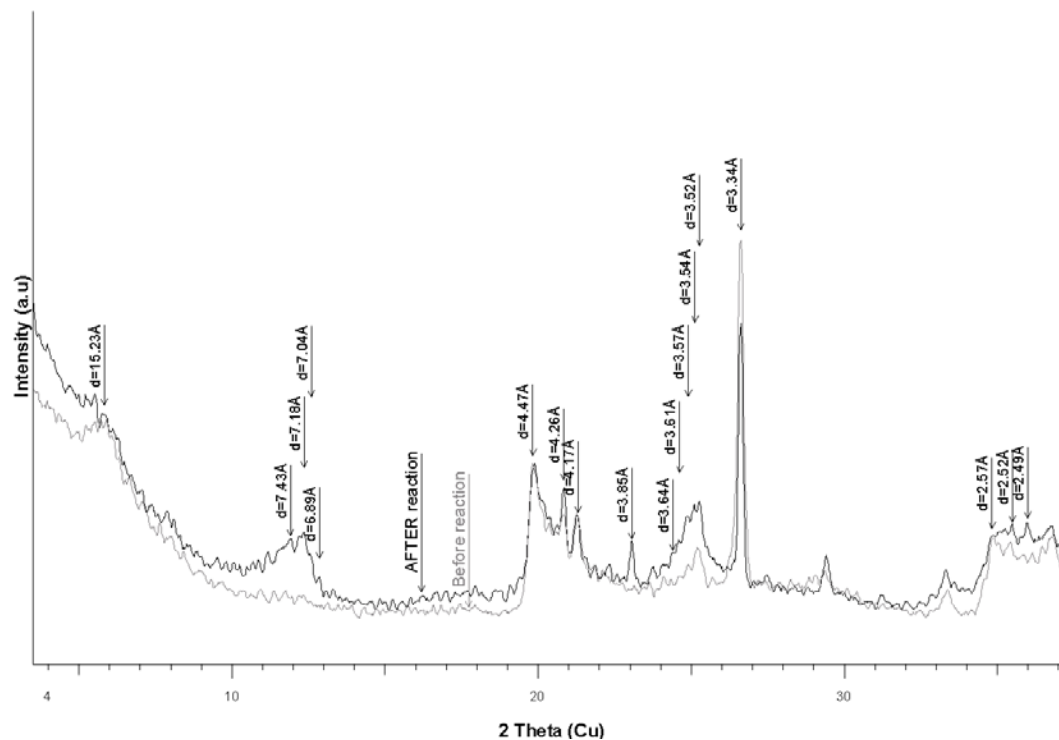


Figure 33 : Comparaison des diffractogrammes des poudres non orientées du mélange F/A=1/5 avant et après réaction



**Figure 34 : Comparaison des diffractogrammes des poudres non orientées du mélange F/A=1/3 avant et après réaction.**

De F/A=0 à F/A=1/15, les diffractogrammes sont semblables avant et après réaction (Figure 31 for F/A=1/15). Les seules variations sont dues à un effet d'orientation préférentielle des particules comme illustré sur la Figure 31 par l'évolution du pic du gypse à 7.60 Å, correspondant à la raie (020), qui est plus faible après réaction, alors que le pic à 2.68 Å, correspondant à la raie (022 ; 051), est un peu plus intense.

Au contraire, de F/A=1/7.5 (Figure 32) à F/A=1/3 (Figure 34), l'intensité du pic à 15.2 Å des smectites libres diminue alors que de nouveaux pics apparaissent de plus en plus nettement avec l'augmentation de l'apport en fer métal. A partir de F/A=1/7.5, une bosse apparaît pour une distance proche de 7 Å. Elle est de plus en plus visible avec l'augmentation du rapport massique fer métal-argile (Figure 32 à Figure 34). Cette bosse pourrait correspondre à des phases à 7 Å mal cristallisées. En raison de sa position qui est commune à celle de la kaolinite initiale, il faudra caractériser sa composition en Microscopie Electronique à Transmission couplé à un analyseur EDS. En revanche des préparations glycolées sont nécessaires pour déterminer si cette bosse centrée autour de 7 Å correspond à la raie (002) des smectites.

Sur le diffractogramme du mélange réactionnel F/A=1/7.5 (Figure 32), les nouveaux pics sont peu nombreux et peu intenses mais les pics observés à 3.58 Å, 2.57 Å et 2.53 Å combinés aux composantes présentes dans la bosse à 7.35 Å à 7.25 Å suggèrent l'apparition d'un minéral de type serpentine.

Pour les rapports massiques fer métal-argile plus importants, les indices de la présence de serpentine sont toujours présents et le maximum de la bosse à 7 Å se déplace à 7.15-7.12

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

Å. Ce déplacement pourrait être dû à une augmentation de la teneur en fer dans la structure argileuse. Cela devrait donc être confirmée par une modification de la position de la raie (060). Or si la Figure 30 atteste bien d'une modification du profil de la raie (060), un comptage sur un temps plus long dans la zone des grands angles serait nécessaire afin d'obtenir un spectre décomposable. Lorsque  $F/A=1/5$  (Figure 33), le pic à 3.57 Å combiné à la composante à 7.15 Å de la bosse, suggère la présence d'odinite telle que celle décrite d'après un échantillon de Los Islands, Guinée  $(\text{SiAl})_2(\text{Fe}^{3+}\text{MgAlFe}^{2+}\text{TiMn})\text{O}_5(\text{OH})_4$  ((Bailey, S. W. 1988)). Le pic observé à 3.53 Å combiné à la composante à 7.12 Å suggère la présence d'une autre serpentine  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  berthierine, la berthiérine, telle que celle décrite à partir d'un échantillon de Stanion Lane Pit, Corby, Angleterre  $(\text{SiAl})_2(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Al})\text{O}_5(\text{OH})_4$  ((Brindley, G. W. et Youell, R. F. 1953)). On observe donc des indices de serpentines-Fe.

Pour les apports en fer métal plus conséquents, c'est à dire pour  $F/A=1/3.75$  et  $F/A=1/3$  (Figure 34), les mêmes observations que pour  $F/A=1/5$  sont faites mais les nouveaux pics sont d'autant plus nets et nombreux que la quantité de fer métal ajouté est grande. Ainsi, pour  $F/A=1/3$ , les pics observés à 2.53 Å et 1.56 Å associés aux pics présents dans l'épaule à 7.3 Å et 6.95 Å indiquent la présence d'antigorite alors que ceux à 3.54 Å, 2.53 Å and 1.56 Å conjugués à la composante à 7.12 Å correspondraient à une berthiérine  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ .

Les données issues des analyses en DRX suggèrent la formation de serpentines riches en fer structural. Ces présomptions seront confrontées aux résultats en MET-EDS. Un seuil d'apport en fer métal, compris entre  $F/A=1/15$  et  $F/A=1/7.5$  et à partir duquel la diminution de la hauteur du pic de l'interstratifié kaolinite-smectite à 15.23 Å devient significative (supérieure à 50%), est mis en évidence : c'est le seuil d'altération. De plus, entre  $F/A=1/7.5$  et  $F/A=1/5$ , il y a une augmentation notable de l'intensité de la bosse à 7 Å, ce qui indique un seuil de néoformation. Ces nouvelles phases sont mal cristallisées et doivent être caractérisées par d'autres méthodes. Le fait qu'elles pourraient apparaître aux dépens des phases à 15.23 Å doit être confirmé. A la fois l'altération et la recristallisation ont été actives et sont maximum pour l'échantillon  $F/A=1/3$  sur lequel une étude MET est menée (paragraphe plus loin).

## 12.5. Spectroscopie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$

Tandis que l'analyse par Diffraction des Rayons X apporte des informations quant à l'évolution qualitative des phases minérales, la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  met en évidence les modifications de la distribution des espèces du fer. Pour un rapport  $\text{Fe}(0)/\text{argile}$  donné et pour une espèce du fer donnée (oxydes,  $\text{Fe}(0)$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  structuraux), on examine la variation de sa proportion dans l'échantillon au cours de la réaction (Figure 35).

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

Les paramètres Mössbauer, déplacement isomérique et effet quadropolaire, ne sont pas indiqués car ils ne sont significatifs dans le détail pour ces phases mal cristallisées (DRX et MET) mais permettent de décrire la localisation du fer.

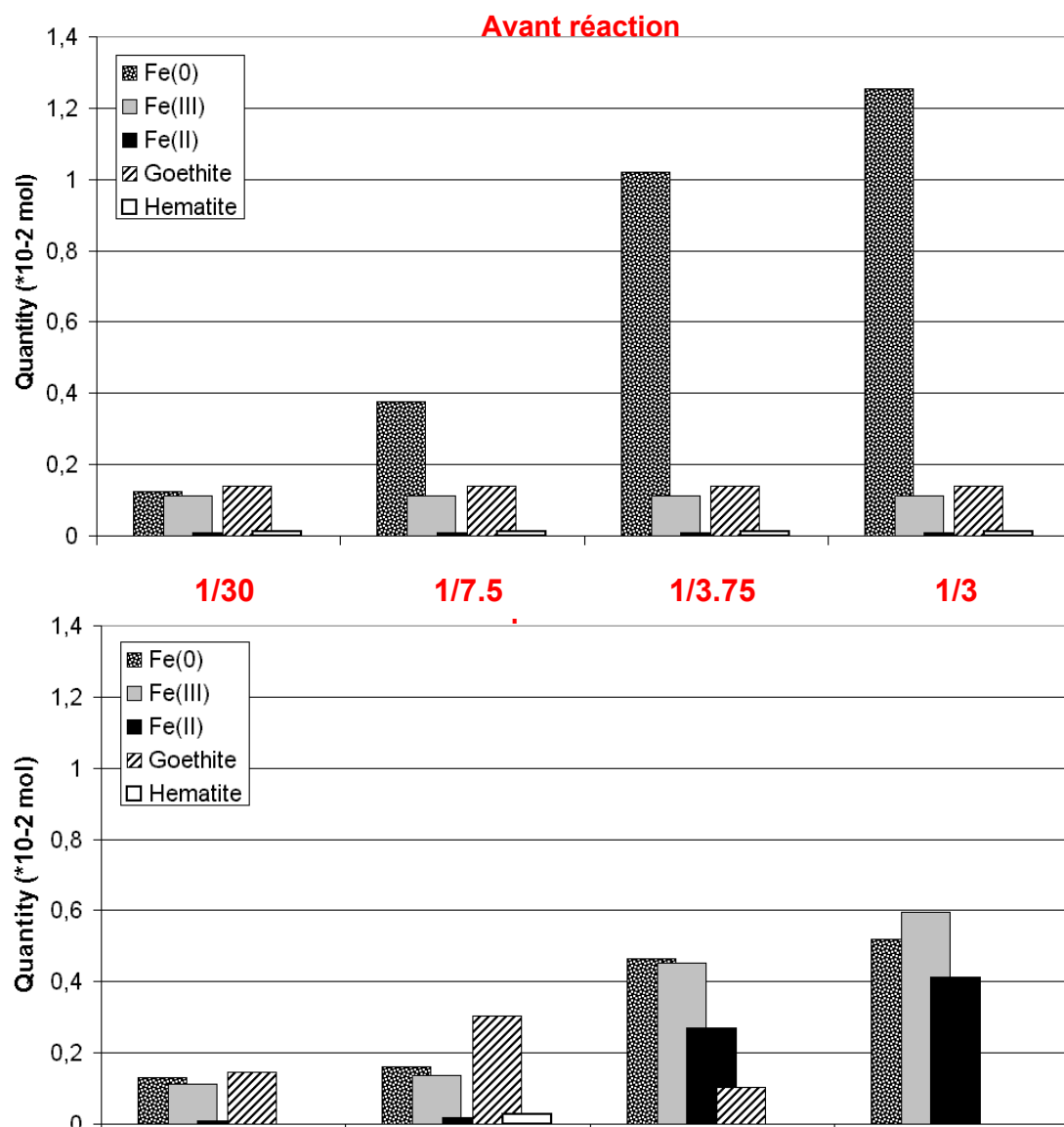


Figure 35 : Evolution de la répartition des composantes du fer au cours de la réaction en fonction des rapports massiques Fe(0)/argile initiaux. Obtenu par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ .

La consommation du fer métal n'est jamais totale. Pour le mélange réactionnel F/A=1/30, il n'est pas consommé alors que sa corrosion devient très active pour des rapports F/A plus élevés : 56.9%, 54.5% and 58.6% pour respectivement F/A=1/7.5, 1/3.75 et 1/3.

Pour F/A=1/30, l'hématite est complètement consommée. Ce phénomène doit participer à la formation d'une petite quantité de goethite (avant réaction :  $0.138 \cdot 10^{-2}$  mol et après réaction :  $0.147 \cdot 10^{-2}$  mol).

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

Pour  $F/A=1/7.5$ , le fer métal est en partie consommé pour former des oxydes de fer tels que de l'hématite (avant réaction :  $0.011 \cdot 10^{-2}$  mol et après réaction :  $0.026 \cdot 10^{-2}$  mol) ou de la goethite (avant réaction :  $0.138 \cdot 10^{-2}$  mol et après réaction :  $0.304 \cdot 10^{-2}$  mol).

Lorsque  $F/A=1/3.75$  ou  $1/3$ , il n'y a plus de formation d'oxydes. Ces oxydes sont même complètement consommés lorsque  $F/A$  atteint  $1/3$ .

La consommation du fer métal et des oxydes de fer est compensée par une incorporation du fer dans les structures argileuses ou des phases amorphes sous forme de  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  : la variation massique la plus considérable est celle du  $Fe^{2+}$ .

Un seuil en terme de rapport massique  $Fe(0)/argile$ , situé entre  $1/30$  et  $1/7.5$ , est mis en évidence par une variation du type des produits de réaction : la consommation du fer métal devient très active et la répartition des autres espèces est complètement modifiée. Un autre seuil, situé entre  $F/A=1/7.5$  et  $1/3.75$ , est tel que la corrosion du fer ne participe plus à la formation d'oxydes de fer qui sont eux-mêmes consommés.

## 12.6. Imagerie en MET couplée à la micro-analyse chimique en EDS

Afin d'observer les modifications mises en évidence par des techniques d'analyses globales, telles que la mesure de CEC, la DRX et la spectroscopie Mössbauer, l'échantillon pour lequel le rapport massique fer métal/argile est le plus grand ( $F/A=1/3$ ) et les transformations les plus notables est observé en microscopie électronique à transmission (MET). Les transformations minéralogiques sont déduites de la comparaison d'avec le matériau FoCa7 de référence, décrit dans (Latrille, C. et al. 2001). Les négatifs des photos prises sont en cours de traitement afin de remplacer les deux illustrations de qualité médiocre.

L'observation des coupes à l'ultramicrotome indique que les **smectites sont altérées** et que des **gels amorphes enrichis en fer** se forment (Figure 36 et Figure 37). A l'intérieur de ceux-ci des **phases à 7 Å** cristallisent. Sur l'ensemble des échantillons observés, les gels Si-Al-Fe sont très développés et contiennent souvent des filaments électroniquement denses, et donc sombres, de phases à 7 Å constitués de quelques feuillets (Figure 36). Des nodules siliceux de quelques dizaines de nanomètres sont fréquemment incorporés à ces gels et résultent de la phase d'altération de la smectite.

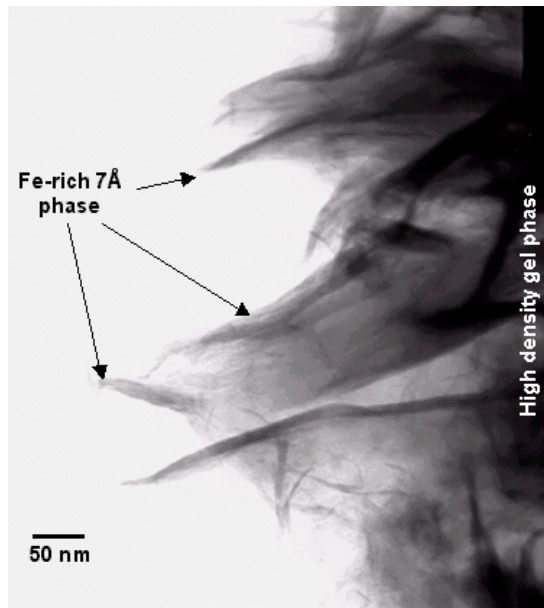


Figure 36 : Serpentine riche en fer naissant à partir de gels Si-Al-Fe \*100 K. Obtenu en METHR JEOL 2000 FX (200 kV).

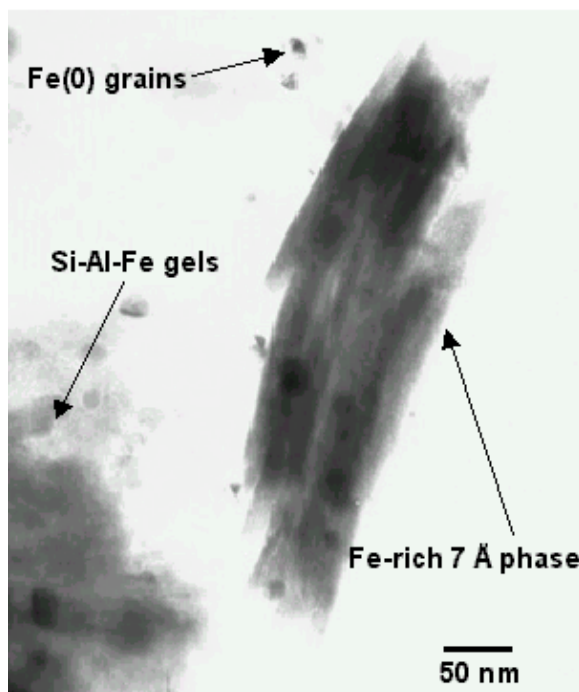


Figure 37 : Serpentine riche en fer en présence de gels Si-Al-Fe et de particules résiduelles de fer métal \*100 K. Obtenu en METHR JEOL 2000 FX (200kV).

Les **oxydes de fer** sont rarement observés, ce qui confirme les résultats de l'analyse Mössbauer indiquant une consommation de ces phases.

En plus des phases à 7 Å néoformées, on observe **des kaolinites résiduelles** présentant malgré leur forme hexagonale des traces d'altération.

Le **fer métal résiduel**, initialement d'environ 10  $\mu\text{m}$ , est présent sous forme de particules indépendantes. Parfois de très petite taille (10 nm), comme on peut le voir sur la Figure 37,



Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

associé à des phases à 7 Å tabulaires, le fer métal a été consommé par la réaction avec l'argile.

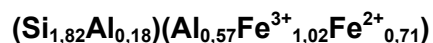
Enfin, on trouve des **oxydes de titane** sous forme de nodule ou de billes, reliques du matériau initial.

Les **phases à 7 Å néoformées** sont observables sous de nombreuses formes, le plus souvent de petite taille. A l'intérieur des gels et en périphérie immédiate, de très nombreux cristaux, sous forme de filaments fins de 5 à 15 nm d'épaisseur (une dizaine de feuillets), sont observables (Figure 36). Hors des gels, des cristaux trapus en forme de latte sont plus développés, jusqu'à 150 ou 200 nm d'épaisseur (près de 300 feuillets !) comme le montre la Figure 37. Ces gros cristaux sont beaucoup plus rares et leur morphologie est très différente de celle des smectites initiales.

En plus de cette grande variabilité morphologique, il est essentiel de souligner **la grande variété de composition chimique des phases à 7 Å**. On a distingué ainsi 7 familles différentes, sans pour autant relier directement leur facies à leur chimie. Seules les formules structurales pour les groupes d'analyses ne présentant pas de cation compensateur ont été établies (Tableau 39, Tableau 40 et Tableau 43). Les analyses sans cation compensateur sont celles qui ont été acquises dans les conditions optimales avec le faisceau le plus fin possible pour éviter toute pollution. Les autres traduisent de toute évidence des intermédiaires réactionnels ou bien des mélanges intimes avec le gel Si-Al-Fe. L'équilibre des charges fait alors appel à des cations compensateurs.

Les formules structurales moyennes (tableaux en fin de chapitres) sont données pour 7 oxygènes, **pour  $O_5(OH)_4$** . En marge droite de chaque formule structurale est figuré l'écart au taux d'occupation dioctaédrique par unité formulaire (puf). Cet écart devrait s'illustrer par une position du pic de la raie (060) entre le pôle dioctaédrique à 1.49 Å et le pôle trioctaédrique à 1.54 Å.

**Si>Fe>Al sans cation compensateur** (Tableau 39) :



**soit +0.30 puf**

**Si>Fe>Al sans cation compensateur** (Tableau 40) :



Ces phases à 7 Å (analyses « 17 et 7 du job 59 ») ont une composition chimique très proche de celles des **gels analysés à leur contact** (Tableau 44).

**soit +0.19 puf**

**Fe>Si>Al sans cation compensateur** pour une seule particule (Tableau 43) :



**soit +0.37 puf**

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

Si la variabilité est évidente, elle reste quand même dans le cadre des phyllosilicates 1:1 (cliché de diffraction à ajouter). Les phases à 7 Å présentent dans tous les cas un excès par rapport à une occupation dioctaédrique complète de 2 qui va de +0.19 à +0.37 puf. Ceci correspond à une occupation proche de celle décrite par Bailey (1988) pour l'odinite. Ce minéral, dont l'échantillon le plus pur provenant de Koukoure River mouth en Guyane française (Bailey, S. W. 1988) présente la formule structurale suivante :

$(\text{Si}_{1.788}\text{Al}_{0.212})(\text{Fe}^{3+}_{0.784}\text{Mg}^{2+}_{0.772}\text{Al}^{3+}_{0.556}\text{Fe}^{2+}_{0.279}\text{Ti}^{4+}_{0.016}\text{Mn}^{2+}_{0.015}\delta_{0.558})$  par  $\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

(Bailey, S. W. 1988) considère cette formule comme unique en comparaison aux autres phyllosilicates. En effet, ce minéral est di-trioctaédrique avec une occupation octaédrique de 2.4 par demi-maille, et peut varier de 2.30 à 2.54 puf pour 3 sites, en configuration trioctaédrique, ce qui la rapproche de celles des phases à 7 Å néoformées dans cette étude. Il y a donc un écart avec le champ de lacunes trioctaédriques décrit par Brindley (1982) et qui va de -0.045 à -0.32 puf soit un minimum de 2.68 puf pour 3 sites. Mais l'odinite comble clairement le champ entre la kaolinite et la greenalite. Nos produits de la réactivité  $\text{Fe}(0)/\text{argile}$  s'inscrivent dans une forme intermédiaire 1:1 di- et trioctaédrique.

La composition des familles de phases à 7 Å néoformées est présentée (**croix bleues**) dans les diagrammes ternaires Al-Si-Fe et  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{Al}_{\text{VI}} - \text{R}^{2+}_{\text{VI}}$  (Figure 38), et comparée à celle des phyllosilicates de FoCa7 et des phases cristallisées au terme des essais impliquant cette bentonite. On rappelle que tout le  $\text{Fe}^{3+}$  est en couche octaédrique (hormis pour la cronstedtite de référence) et que les formules des minéraux à 7 Å de référence sont :

- cronstedtite  $(\text{SiFe}_{3+})(\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$
- greenalite  $\text{Si}_2\text{Fe}^{2+}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$
- kaolinite  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- antigorite  $\text{Mg Si}_2\text{Mg}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$

Le critère de discrimination permettant de dire que les compositions représentées par les croix bleues sont attribuables à des minéraux néoformés, et non à un état du mélange entre le pôle des smectites et kaolinites de FoCa7 et le pôle Fe, est de voir une modification de la position du pic de la raie (060). Une augmentation de  $d(060)$  Å vers 1.56 Å confirmerait la formation de phases à 7 Å ayant incorporé du fer. Nous avons vu en DRX que le profil du pic de la raie (060) est modifié. Cependant, il faudrait que le temps de comptage sur cette zone soit plus long afin que le pic de la raie (060) soit décomposable.

Les diagrammes ternaires obtenus illustrent la variabilité chimique des phases néoformées. Par rapport aux smectites de la bentonite FoCa7, les nouvelles phases à 7 Å sont enrichies en Fe mais pas en Mg. Ceci corrobore les diffractogrammes de rayons X pour laquelle la bosse à 7 Å se déplace depuis une valeur élevée à une valeur faible de la distance interfoliaire alors que le rapport massique Fer métal/Argile augmente.

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

La morphologie et la composition des nouvelles phases, mis à part le contenu en magnésium, sont semblables à celles des plaquettes riches en fer, décrites comme des berthiérines par (Ryan, P. C. et Hillier, S. 2002) et qui peuvent être comparées aux précurseurs mal cristallisés des interstratifiés berthierine-chlorites documentés par (Aagaard, P. et al. 2000). Les compositions des phases néoformées, reportées dans le diagramme Al-Si-Fe, sont comprises entre le pôle greenalite et le pôle odinite.

Le diagramme  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{Al}_{\text{VI}} - \text{R}^{2+}_{\text{VI}}$  met en évidence le caractère di-trioctaédrique de toutes les phases néoformées. L'appauvrissement en aluminium est compensé par un enrichissement en  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Le rapport  $\text{R}^{2+}_{\text{VI}} / \text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$  est proche du rapport  $\text{Fe}^{2+}_{\text{VI}} / \text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} = 0.41/0.59$ , déterminé par spectroscopie Mössbauer, compte-tenu de la faible teneur en magnésium. Contrairement à la série  $\text{Mg-Al}^{3+}$ , qui est décrite comme une solution-solide entre un pôle serpentine (Mg) et un pôle de berthiérine (Al-Mg) (Velde 1985), la série  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$  est représentée par deux groupes distincts, l'un proche du pôle dioctaédrique de la kaolinite et un autre proche du pôle trioctaédrique de la greenalite ((Toth, T. A. et Fritz, S. J. 1997)) mais la structure lacunaire de l'odinite et par conséquent celle des phases néoformées ne sont pas bien renseignées ((Meunier, A. 2003)). Une telle occupation est peu commune pour les espèces naturelles mais correspond à celle de phases intermédiaires dans une **séquence réactionnelle en cours** telle que nous pouvons la décrire dans cette expérience.

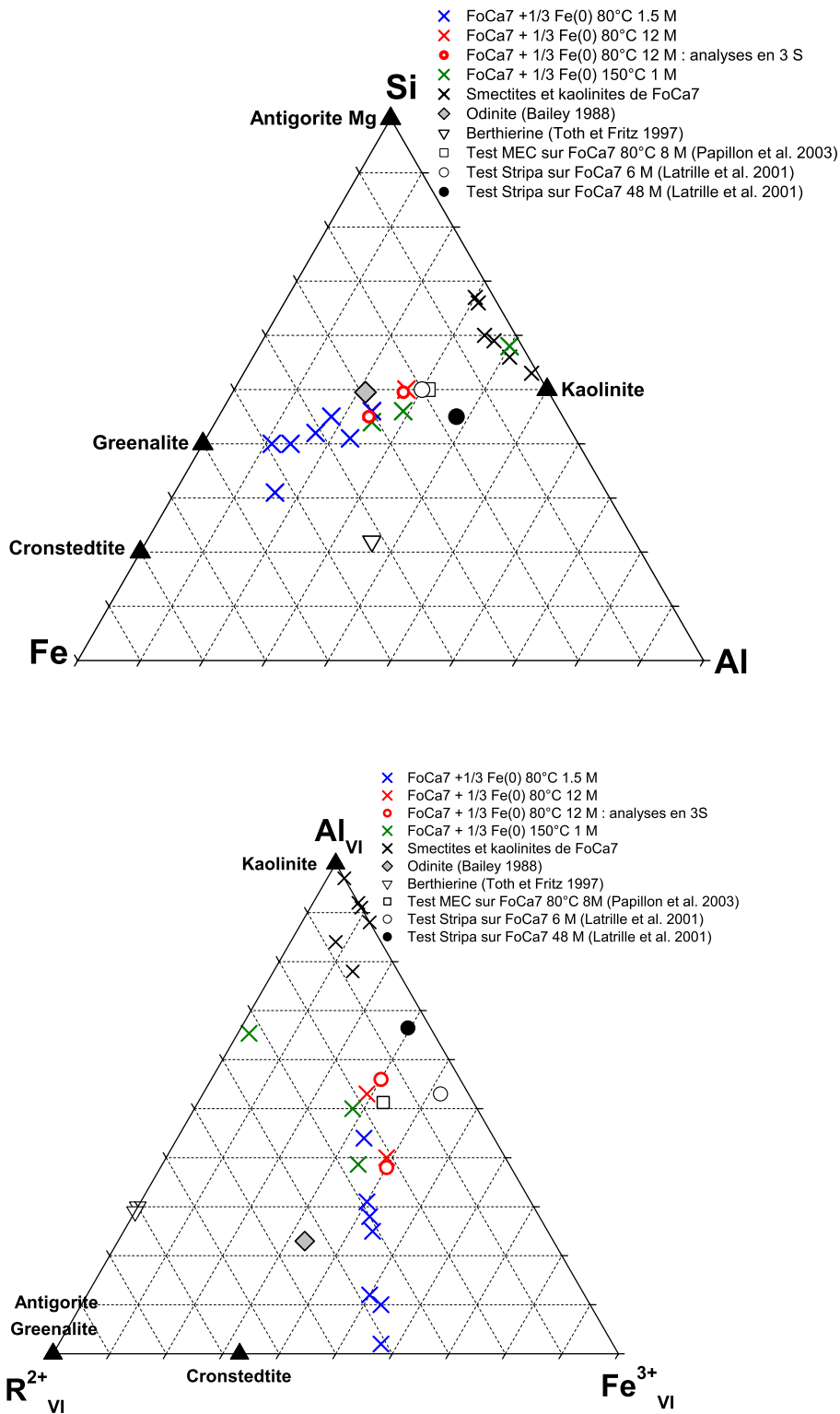


Figure 38 : Composition des familles de phases à 7 Å néoformées (croix bleues) au terme de l'essai à 80°C pendant 1.5 mois, F/A=1/3 présentée dans les diagrammes ternaires Al-Si-Fe et  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{Al}_{\text{VI}} - \text{R}^{2+}_{\text{VI}}$ .

Il faut toutefois noter que l'attribution du caractère dioctaédrique ou trioctaédrique repose sur l'occupation octaédrique et donc sur la valence du fer. Or dans notre étude le rapport

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  est déterminé par l'analyse globale Mössbauer et donne donc une valeur moyenne pour l'échantillon et non pas par des analyses à l'échelle de la particule que l'on pourraient obtenir en utilisant la technique MET couplée à la perte d'énergie (EELS) ((Guillaume, D., Pironon, J. et al. 2001 ; Lantenois, S. 2003)).

Lorsque la réactivité de FoCa7 a été testée sous forme compactée en présence d'une plaque d'acier par (Papillon, F. et al. 2003) et (Latrille, C. et al. 2001) (cf. Introduction), les phases néoformées étaient aussi des argiles riches en fer à 7Å. Leurs compositions sont reportées dans le diagramme ternaire (Figure 38). Ces phases sont plus proches en terme de composition des smectites de FoCa7 que ne le sont les phases néoformées de cette étude : elles sont moins riches en fer. Ceci peut être attribué au fait que le Fe(0) et l'argile sont moins réactifs sous forme compactée que sous forme pulvérulente.

### **Tableaux analytiques :**

Les analyses chimiques EDS sont données en % atomique des phases à 7 Å. Les composantes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sont calculées à partir de l'analyse globale de l'échantillon par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ .

n° d'analyse	Si	Al	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	Mg	Ca	Na	K	O
37	15.42	9.19	7.33	5.10	0	0.27	1.14	0	61.56
51	15.07	8.5	7.48	5.20	0.52	0.26	1.93	0	61.05
22	15.15	7.52	7.75	5.39	0.39	0.59	2.19	0.26	60.78
36	14.76	8.95	7.79	5.42	0	0.34	1.58	0	61.17
52	14.72	7.71	8.27	5.75	0.51	0.31	1.85	0	60.89
<b>Moyenne</b>	<b>15.02</b>	<b>8.37</b>	<b>7.72</b>	<b>5.37</b>	<b>0.28</b>	<b>0.35</b>	<b>1.74</b>	<b>0.05</b>	<b>61.09</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0.29</b>	<b>0.74</b>	<b>0.36</b>	<b>0.25</b>	<b>0.26</b>	<b>0.13</b>	<b>0.4</b>	<b>0.11</b>	<b>0.3</b>

Tableau 37.

n° d'analyse	Si	Al	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	Mg	Ca	Na	K	O
2	17.17	5.88	8.32	5.78	0	0.72	0	0	62.13
59	16.67	8.01	7.26	5.05	0	0.32	0.73	0	61.97
17	16.35	6.58	8.11	5.63	0	0.6	1.18	0	61.55
33	15.72	5.66	8.65	6.01	0	0.55	2.63	0	60.78
<b>Moyenne</b>	<b>16.48</b>	<b>6.53</b>	<b>8.08</b>	<b>5.62</b>	<b>0</b>	<b>0.55</b>	<b>1.13</b>	<b>0</b>	<b>61.61</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0.61</b>	<b>1.06</b>	<b>0.59</b>	<b>0.41</b>	<b>0</b>	<b>0.17</b>	<b>1.11</b>	<b>0</b>	<b>0.6</b>

Tableau 38.

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

n° d'analyse	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K	O
57	15.64	7.07	9.11	6.33	0	0	0	0	61.86
50	16.79	6.44	8.62	5.99	0	0	0	0	62.16
16	16.03	6.33	9.28	6.45	0	0	0	0	61.92
<b>Moyenne</b>	<b>16.15</b>	<b>6.61</b>	<b>9.00</b>	<b>6.26</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>61.98</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0.58</b>	<b>0.40</b>	<b>0.34</b>	<b>0.24</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.16</b>

Tableau 39

n° d'analyse	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K	O
28	17.61	8.44	6.70	4.66	0	0	0	0	62.59
27	17.09	8.32	7.18	4.99	0	0	0	0	62.42
17 – j59	16.97	10.17	6.08	4.22	0	0	0	0	62.55
6- j59	16.94	9.46	6.57	4.56	0	0	0	0	62.47
7- j59	18.08	8.78	6.12	4.25	0	0	0	0	62.77
<b>Moyenne</b>	<b>17.34</b>	<b>9.04</b>	<b>6.53</b>	<b>4.54</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>62.56</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0.5</b>	<b>0.77</b>	<b>0.45</b>	<b>0.32</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.13</b>

Tableau 40.

n° d'analyse	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K	O
15	15.11	5.31	9.23	6.41	0	0.54	2.94	0	60.45
5	15.36	4.63	9.92	6.90	0	1.86	0	0	61.32
31	14.37	5.17	10.37	7.21	0	0.36	1.93	0	60.59
7	14.58	4.78	9.41	6.54	0.75	0.66	3.25	0	60.02
56	14.91	6.13	9.57	6.65	0.85	0.52	0	0	61.38
35	13.89	5.05	10.16	7.06	1.02	0	2.74	0	60.06
34	13.53	5.07	10.73	7.46	0.78	0	2.30	0	60.14
<b>Moyenne</b>	<b>14.53</b>	<b>5.16</b>	<b>9.91</b>	<b>6.89</b>	<b>0.49</b>	<b>0.56</b>	<b>1.88</b>	<b>0</b>	<b>60.57</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0.66</b>	<b>0.48</b>	<b>0.54</b>	<b>0.38</b>	<b>0.46</b>	<b>0.63</b>	<b>1.35</b>	<b>0</b>	<b>0.57</b>

Tableau 41.

n° d'analyse	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K	O
19	10.93	5.79	11.70	8.10	0	0	4.93	0	58.59
23	12.57	5.71	11.74	8.16	0.32	0	1.11	0	60.37
<b>Moyenne</b>	<b>11.75</b>	<b>5.75</b>	<b>11.70</b>	<b>8.13</b>	<b>0.16</b>	<b>0</b>	<b>3.02</b>	<b>0</b>	<b>59.48</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>1.16</b>	<b>0.05</b>	<b>0.06</b>	<b>0.04</b>	<b>0.23</b>	<b>0</b>	<b>2.70</b>	<b>0</b>	<b>1.26</b>

Tableau 42.

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

n° d'analyse	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K	O
58	15.56	4.11	11.07	7.69	0	0	0	0	61.57

Tableau 43: Analyse chimique EDS, donnée en %atomique de la phase à 7 Å telle que Fe>Si>Al sans cation compensateur.

n° d'analyse	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K	O
16 - j59	19.78	11.08	3.34	2.32	0	0	0	0	63.49
19 – j59	15.11	9.24	8.11	5.64	0	0	0	0	61.90
8 – j59	16.84	7.75	5.80	4.03	1.75	0	2.68	0	61.14
<b>Moyenne</b>	<b>17.25</b>	<b>9.36</b>	<b>5.75</b>	<b>3.99</b>	<b>0.58</b>	<b>0</b>	<b>0.89</b>	<b>0</b>	<b>62.18</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>2.36</b>	<b>1.66</b>	<b>2.39</b>	<b>1.66</b>	<b>1.01</b>	<b>0</b>	<b>1.55</b>	<b>0</b>	<b>1.20</b>

Tableau 44: Analyses chimiques EDS, données en % atomique des gels d'altération. Les composantes Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> sont calculées à partir de l'analyse globale de l'échantillon par spectroscopie Mössbauer du <sup>57</sup>Fe.

## Conclusions

### Le rapport massique Fe(0)/argile contrôle la réactivité fer-argile

A partir d'un rapport massique fer-argile, compris entre F/A=1/15 et F/A=1/7.5, la bande (001) de l'interstratifié kaolinite-smectite perd en intensité (DRX) (Figure 30) et la CEC des échantillons diminue (Figure 29). Or, cette dernière est principalement due à la présence de smectites dans la bentonite. Ainsi une diminution de la CEC illustre une déstabilisation des smectites qui se produit à partir d'un seuil d'apport en fer métal tel que F/A est compris entre 1/15 et 1/7.5 (Figure 39a).

A partir d'un rapport massique fer-argile, compris entre F/A=1/7.5 et F/A=1/5, un pic large centré à 7 Å apparaît sur les diffractogrammes de rayons X (Figure 30). Ceci est cohérent avec l'apparition de serpentines Mg telle que l'antigorite et lorsque le rapport F/A augmente des pics attribuables à des serpentines Fe, telles que la berthierine ou l'odinite, s'ajoutent à ceux de l'antigorite. Ainsi, un seuil de cristallisation pour les phases à 7 Å mal cristallisées peut être défini entre F/A=1/7.5 et F/A=1/5 (Figure 39b).

Par ailleurs, entre F/A=1/30 et F/A=1/7.5, la consommation en fer métal devient conséquente (Figure 35 et Figure 39c). Une modification logique des espèces du fer s'ensuit (Mössbauer) et est telle que pour F/A = 1/30 et F/A=1/7.5 (Figure 39d), la corrosion du fer conduit à la formation d'oxydes secondaires alors que pour des apports en fer plus importants, F/A=1/3.75 et 1/3, les oxydes primaires sont consommés (Figure 39e) et participent à l'incorporation de Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> dans des gels ou des octaèdres de phyllosilicates. Ainsi, la distribution des espèces du fer évolue avec le rapport massique fer métal-argile.

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

En considérant l'échantillon pour lequel l'apport en fer est le plus important ( $F/A=1/3$ ), les processus d'altération des smectites de cristallisation des serpentines et de consommation du fer conduisant à l'incorporation de  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$  dans des gels ou des octaèdres de phyllosilicates sont avancés. Les observations en microscopie électronique à transmission de cet échantillon montre que les phases néoformées riches en fer à 7Å et les smectites et le  $Fe(0)$  résiduels sont mélangés dans une phase amorphe de composition Si-Al-Fe. Ceci implique un processus d'altération suivi par une phase de cristallisation, qui sont tous les deux efficaces au-delà d'un rapport massique  $Fe(0)/argile$  égal à 1/5 (Figure 39).

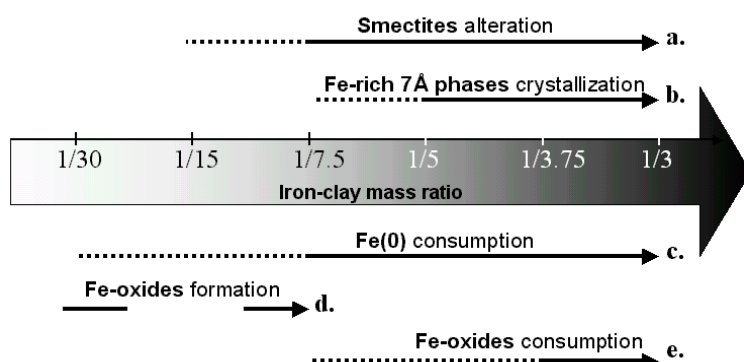


Figure 39 : Rapports massiques  $Fe(0)/argile$  définissant les seuils de la réactivité du système fer -argile. Pour chaque phénomène, le seuil est compris dans l'intervalle  $F/A$  décrit par la ligne en pointillés.

**Pour  $F/A$  de 0 et 1/3, test à 80°C pendant 1.5 mois.**

Au delà d'une certaine quantité de fer métal ( $F/A > 1/15$ ), cet élément provoque la déstabilisation des smectites contenues dans  $FoCa7$ . Les gels d'altération néoformés mûrissent en phases à 7 Å riches en fer et/ou magnésium au-delà de  $F/A = 1/7.5$ . La capacité d'échange cationique de la bentonite transformée diminue alors. Différentes familles de serpentines se forment et leur composition chimique moyenne est compris entre celui de la greenalite et de l'odinite. Ces phases di-trioctaédriques sont mal cristallisées, le système réactionnel est loin de l'équilibre.

Tout comme la bentonite  $FoCa7$ , la bentonite MX-80 est envisagée pour constituer la barrière ouvragée de voisinage des colis de déchets à haute activité et vie longue. Sa réactivité est alors testée.



### 13. Réactivité de la bentonite MX-80 du lot Andra

(Guillaume, D. 2002) et (Guillaume, D. et al. 2003) ont testé la stabilité de la bentonite MX-80 lorsqu'elle est mise en présence avec du Fe(0) et des oxydes de fer. La solution employée est sodi-calcique ( $[Cl^-]=3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et les rapports massiques solide/solution et Fe(0)/bentonite étaient égaux à 1/10. L'expérience à 80°C, qui n'a été réalisée qu'en présence d'oxydes de fer, montre la stabilité de la bentonite. En revanche, après 9 mois à 300°C, les smectites dioctaédriques de MX-80 évoluent pour former des smectites trioctaédriques, des saponites, qui peuvent évoluer, par l'intermédiaire d'un interstratifié, en chlorite riche en fer de type amésite. Lorsqu'une plaque de métal est ajoutée, des chlorites riches en fer apparaissent au contact de la plaque, alors qu'à 2 mm du contact ce sont des chlorites Fe-Mg. Des modélisations thermodynamiques (Cathelineau, M. et al. 2001) prédisent une évolution minéralogique très forte de la bentonite, telle que la formation d'assemblages chlorite-saponite-zeolite quand le système smectite-Fe(0) système interagit avec une solution à une température supérieure à 150°C. Ces données vont être complétées par des tests à 80°C en présence de Fe(0).

Les conditions expérimentales choisies (Tableau 45) sont telles que le rapport massique Fe(0)/bentonite et la durée d'essai sont supérieurs à ceux pour lesquels la réactivité de la bentonite FoCa7 a été mise en évidence.

#### 13.1. Conditions expérimentales

<b>Matériaux argileux</b>	MX-80 brute
<b>Température (°C)</b>	80
<b>Eau</b>	Evian
<b>Apport en Fe(0)</b>	0 1/1
<b>Rapport Argile/Eau</b>	1/16.66
<b>Durée (mois)</b>	3

Tableau 45 : Conditions expérimentales des tests sur la réactivité de la bentonite MX-80 en présence d'un apport massif de Fe(0)

Des apports intermédiaires en fer, F/A=1/20, 1/10 et 1/3 ont été faits mais seule la mesure de CEC a été effectuée sur les produits de réaction.

## 13.2. Résultats

### 13.2.1. Mesures en solution

A terme de la réaction à 80°C pendant 3 mois sans fer, le pH de la solution est de 8.6 alors qu'il vaut 9.9 lorsque MX-80 Andra brute a réagit avec du fer métal. La encore, la corrosion du fer métal est observable en solution par une augmentation du pH, due à la libération de groupements hydroxyle.

### 13.2.2. Diffraction des Rayons X

Au terme de la réaction sans fer menée à 80°C et d'une durée de 3 mois, les différences entre le diffractogramme du produit de réaction et celui de MX-80 brute sont les suivantes :

- Les pics caractéristiques de la smectite Na-Ca sont modifiés. Le pic à 12,52 Å de la raie (001) s'élargit et son maximum se déplace à 11,85 Å. De plus deux bosses apparaissent : l'une de 33,60 Å à 16,92 Å et l'autre de 5,43 Å à 4,72 Å. L'origine de ces modifications sera discutée plus loin.
- La hauteur des tous les pics de la biotite diminue (10,03 Å et 2,92 Å).
- La tête de bande observable à 4,48 Å est peu modifiée tout comme la raie (060) à 1,50 Å. La smectite conserve son caractère dioctaédrique mais la raie (060) devient disymétrique.
- L'évolution des hauteurs des pics du quartz ne suit pas une tendance : les hauteurs des pics à 4,25 Å et 2,46 Å diminuent alors que celle du pic à 3,34 Å augmente et que ceux à 1,82 Å et 1,67 Å sont stables. L'évolution du quartz ne peut être évaluée.
- La hauteur de tous les pics de la cristobalite diminue (4,04 Å, 3,14 Å et 1,61 Å).
- La hauteur de tous les pics de la calcite diminue (3,02 Å, 2,50 Å et 2,28 Å).
- La hauteur de tous les pics du gypse diminue (7,61 Å, 4,28 Å et 2,87 Å).
- La hauteur de tous les pics des feldspaths diminue très fortement (7,61 Å, 4,18 Å, 3,22 Å pour le microcline et 3,18 Å pour l'anorthite).
- L'évolution des espèces du soufre telles que la pyrite n'est pas visible par cette technique du fait du faible signal DRX au sein de ce matériau composite.

Le chauffage de MX-80 pendant 3 mois provoque donc une perturbation du signal de la smectite Na-Ca. Cette modification a aussi été observée sur MX-80 purifiée ainsi que sur MX-80 échangée Ca, elle pourrait être créée par la mise en suspension de l'argile, qui forme alors de nombreux gels d'hydratation, suivie d'une lyophilisation, qui réduit sous forme de poudre le matériau. Ce dernier traitement pourrait expliquer l'élargissement de la raie (001) des smectites et par la même la diminution de la taille des tactoïdes et de ce fait. La biotite ainsi que les minéraux accessoires cristobalite, calcite, gypse et feldspaths sont perturbés

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

par le chauffage et semblent être déstabilisés en partie. Les phases les plus sensibles sont les feldspaths.

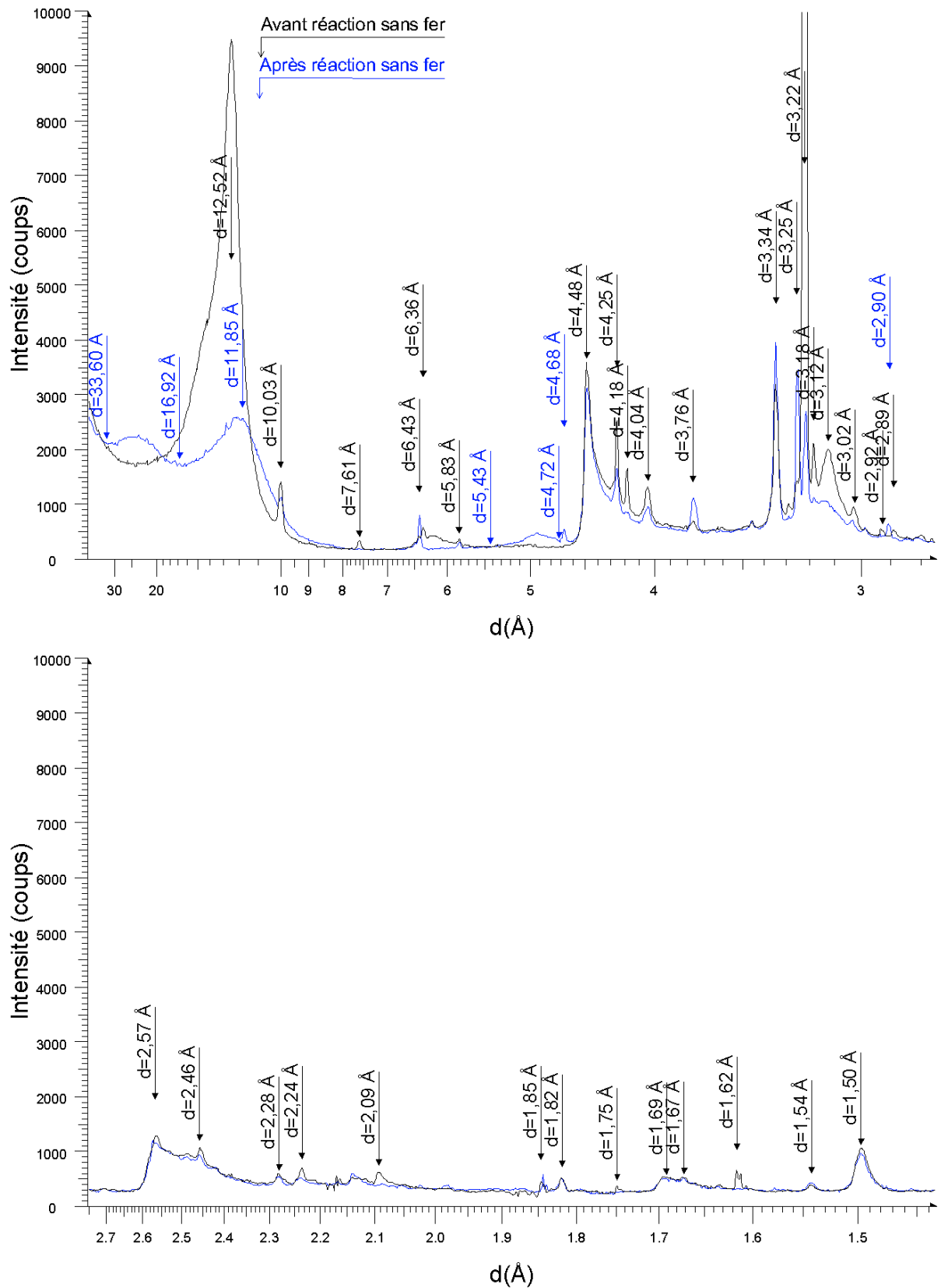


Figure 40 : Comparaison du diffractogramme de rayons X de MX-80 avant et après réaction sans fer ajouté à 80°C pendant 3 mois.

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

Avant de juger de l'influence de la réaction en présence de fer sur le diffractogramme de MX-80, il est à noter que le seul apport de fer métal dans ce matériau argileux provoque une diminution de l'intensité du signal recueilli en DRX. Le signal de la biotite n'est d'ailleurs plus du tout visible (Diffractogramme noir de la Figure 41).

Au terme de la réaction en présence de fer métal ( $F/A=1$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ , 3 mois), les différences entre le diffractogramme du mélange « MX-80 brute-Fe(0) » avant réaction et après réaction sont les suivantes :

- Le pic de la raie (001) de la smectite Na-Ca s'élargit et son maximum se déplace à  $11,23 \text{ \AA}$ .
- Pour le mélange avant réaction, le signal DRX de la biotite n'est plus visible du fait de la dilution par le fer. Au terme de la réaction, les pics caractéristiques de ce mica ne sont pas non plus observables.
- La hauteur du pic de la tête de bande, observable à  $4,48 \text{ \AA}$ , et celle de la raie (060), à  $1,50 \text{ \AA}$ , augmentent légèrement. La smectite conserve son caractère dioctaédrique.
- La hauteur de tous les pics du quartz, encore visibles malgré la dilution par le fer, diminue ( $4,25 \text{ \AA}$ ,  $3,34 \text{ \AA}$  et  $1,82 \text{ \AA}$ ).
- La hauteur de tous les pics de la cristobalite diminue ( $4,04 \text{ \AA}$  disparaît,  $3,14 \text{ \AA}$  et  $1,61 \text{ \AA}$  disparaît).
- Le signal de la calcite et du gypse sont tout aussi faibles qu'avant réaction. Il en est de même pour les feldspaths, à ceci près qu'une bosse apparaît dans l'intervalle angulaire dans lequel figurent leurs raies les plus intenses, de  $3,32 \text{ \AA}$  à  $3,08 \text{ \AA}$ .

L'élargissement de la raie (001) des smectites peut s'expliquer, au moins en partie, par la lyophilisation du produit de réaction. Ce dernier est dans le cas de MX-80 sous la forme d'un gel dense qui après lyophilisation apparaît sous forme de fins filaments. La diminution de la taille des particules peut expliquer la largeur du pic des smectites.

La biotite ainsi que les minéraux accessoires, cristobalite, calcite, gypse et feldspaths étaient déjà perturbés par la seule réaction en température. Ils le sont aussi par cette réaction en température et en présence de fer métal qui semble déstabiliser en plus le quartz.

Par ailleurs le profil du diffractogramme est modifié et des bosses ou des pics apparaissent : les pics apparus à  $4,84 \text{ \AA}$ ,  $2,97 \text{ \AA}$ ,  $2,53 \text{ \AA}$ ,  $2,10 \text{ \AA}$ ,  $1,61 \text{ \AA}$  et  $1,48 \text{ \AA}$  sont attribuables à de la **magnétite**.

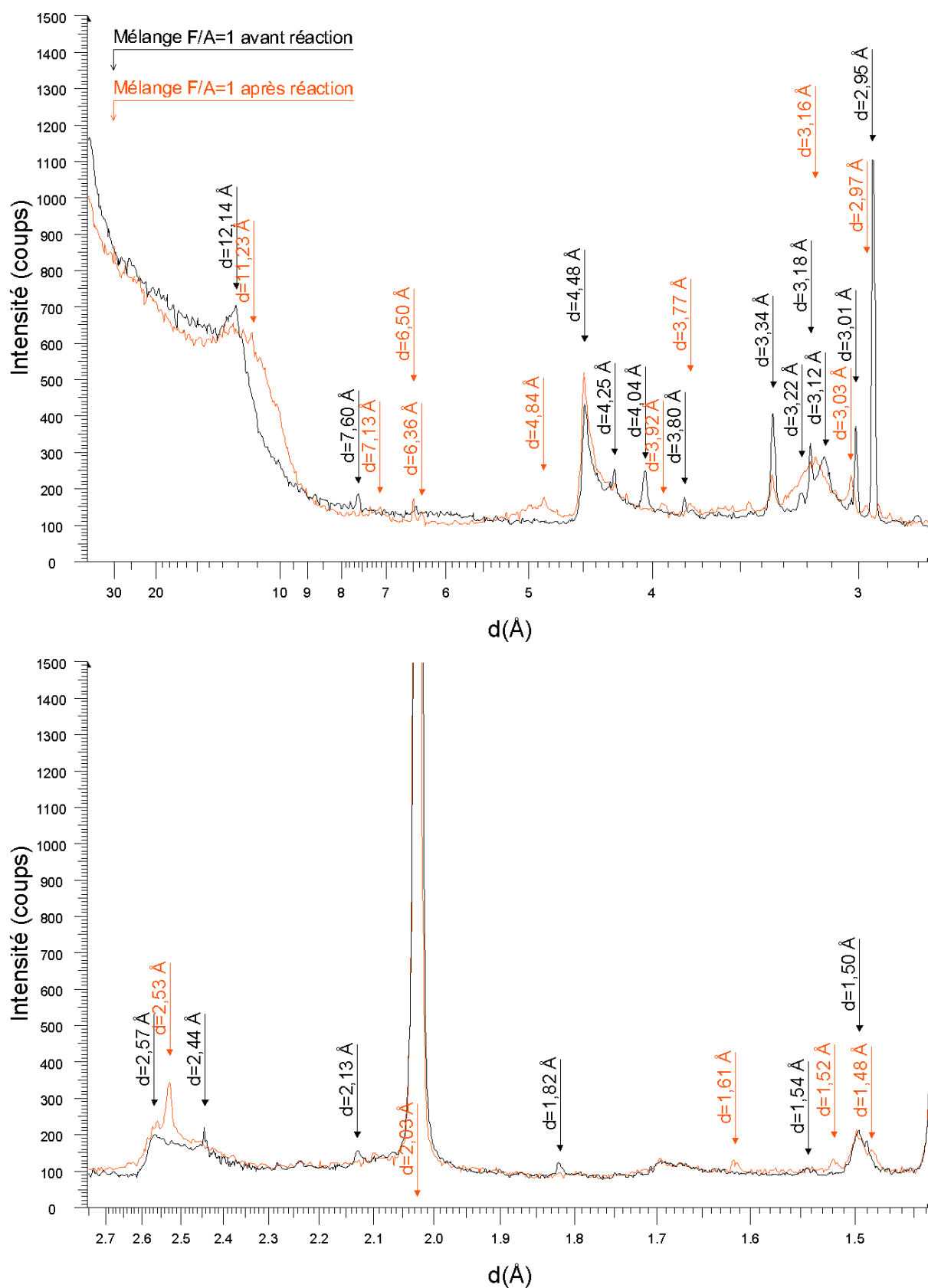


Figure 41: Comparaison du diffractogramme de rayons X du mélange « MX-80 + Fe(0) F/A=1 » avant et après réaction à 80°C pendant 3 mois.

### 13.2.3. Capacité d'Echange Cationique des solides

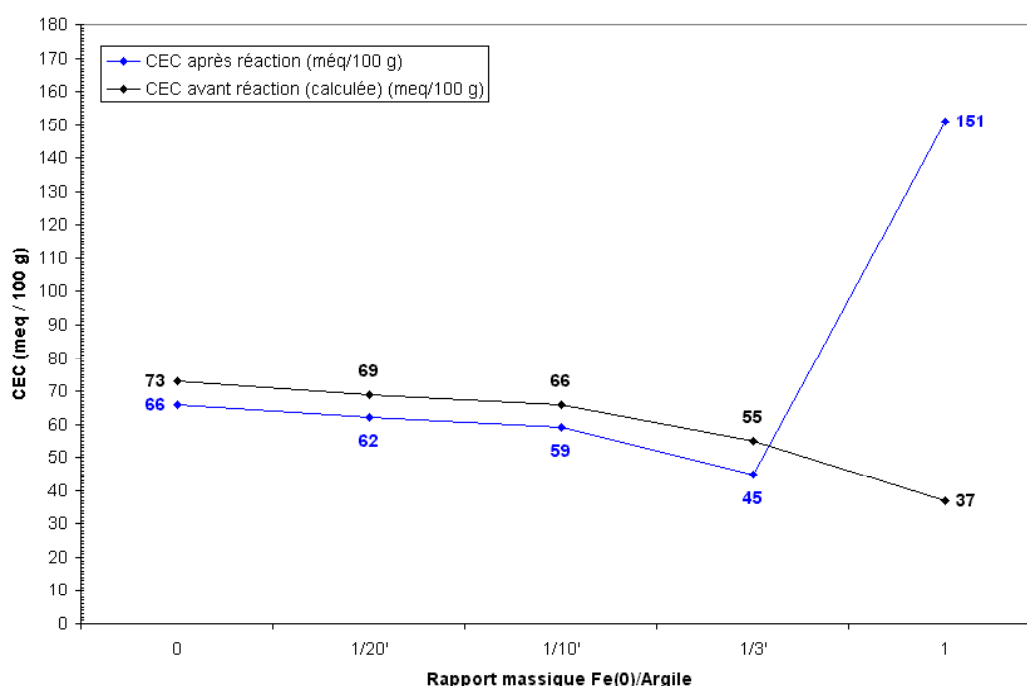


Figure 42 : Evolution de la CEC des produits de réaction de MX-80 brute selon une gamme d'apport en métal. Comparaison des valeurs avant et après réaction à 80°C pendant 3 mois.

Tant que l'apport en fer métal est inférieur ou égal à 0.7 g pour 2.1 g de montmorillonite K10 ( $F/A=1/3$ ), la réaction à 80°C pendant 3 mois provoque une diminution faible de la capacité d'échange cationique du mélange par rapport à la valeur mesurée avant réaction. Cette diminution est d'environ -10% pour  $F/A$  de 0 à 1/10 et de -18% pour  $F/A=1/3$ .

En revanche, pour  $F/A=1$ , la CEC du matériau augmente très fortement : +335 %.

### 13.2.4. Conclusions

*Pour  $F/A=0$  et 1, test à 80°C pendant 3 mois.*

Pour des conditions expérimentales plus critiques (apport en fer métal plus massif et durée d'expérimentation plus longue) la bentonite MX-80 est bien moins réactive que la bentonite FoCa7. Les smectites ne sont pas totalement détruites comme c'était le cas pour FoCa7 mais forment des gels d'altération réticulés (augmentation de la CEC). Le Fe(0) participe à la formation de magnétite, à la destabilisation du quartz et interagit peu avec la smectite.

Les minéraux accessoires de la bentonite sont réactifs même pour les essais sans fer : la calcite, la cristobalite, le gypse et les feldspaths sont plus ou moins destabilisés.

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

La différence de composition minéralogique de ces deux bentonites pourrait expliquer cette différence de réactivité :

- MX-80 brute contient des sulfures mais pas de kaolinite ;
- FoCa7 ne contient pas de sulfures mais des kaolinites.

La différence de réactivité entre ces deux bentonites correspond-elle à une réactivité des kaolinites-Fe contenues uniquement dans FoCa7 ? ou bien à une réactivité soufre-fer qui empêche une réactivité silicium-aluminium-fer dans MX-80 ? En effet, les données sur la géochimie des environnements naturels indiquent que le soufre a une affinité bien plus forte que la silice ou l'aluminium par rapport au fer (§ 2.1.1 de l'Introduction).

L'étude de l'argilite de Tournemire, contenant à la fois des smectites, de la kaolinite et des sulfures, peut participer à la résolution de ces problèmes.

## 14. Réactivité de l'argilite du site de Tournemire

L'étude sur FoCa7 a montré que la réactivité fer-argile dépendait du rapport massique Fe(0)-argile (F/A). Les transformations, c'est à dire l'altération des smectites, des kaolinites et des oxydes de fer au profit de serpentines plus ou moins riches en fer, sont maximales pour un rapport  $F/A=1/3$  lorsque l'essai est conduit à 80°C pendant 1,5 mois. Des études complémentaires sur FoCa7, qui seront présentées au chapitre 2, ont montré que les produits de réaction des tests sur 1 mois ou de 1,5 mois sont de même nature. Dans les mêmes conditions expérimentales (80°C, 1 mois,  $F/A=1/3$ ) l'argilite de Tournemire va être elle aussi déstabilisée et transformée des suites de son interaction avec le Fe(0) ?

### 14.1. Conditions expérimentales

Le Tableau 46 présente les conditions expérimentales suivant lesquelles la réactivité Fe(0)-argilite de Tournemire est testée.

<b>Matériaux argileux</b>	Tournemire brute
<b>Température (°C)</b>	80
<b>Eau</b>	Evian
<b>Apport en Fe(0)</b>	0 1/3
<b>Rapport Argile/Eau</b>	1/16.66
<b>Durée (mois)</b>	1

Tableau 46 : Conditions expérimentales des essais portant sur la réactivité de Tournemire

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

## **14.2. Résultats**

Les analyses des produits de réaction portent à la fois sur les phases solides et liquides. Ceci permettra de voir si une éventuelle réactivité du solide a son miroir en solution et participera à la compréhension du système.

### **14.2.1. Mesures en solution**

Du fait de l'apport en fer métal le pH de la solution après essai augmente : il passe de 7,7 (essai sans fer) à 9,1 (essai avec fer).

Ceci peut être expliqué par le phénomène de corrosion aqueuse du Fe(0) qui libère des OH<sup>-</sup> selon la réaction suivante :  $\text{Fe}(0) + 2 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

La valeur du potentiel réox est stable sur l'intervalle de mesure de 5 minutes. Pour cette raison, elle est mentionnée. L'Eh diminue fortement du fait de l'apport en Fe(0) : il vaut 5 meV/ENH pour l'essai sans fer mais -571 meV/ENH pour l'essai avec du Fe(0), ce qui traduit l'établissement d'un milieu fortement réduit.

Ceci est cohérent avec l'évolution du pH et peut être expliqué par la corrosion aqueuse du métal qui libère de l'H<sub>2</sub>. Par ailleurs, l'action d'agents réducteurs contenus dans l'argilite de Tournemire, comme les sulfures de type pyrite, peut être évoquée.

L'analyse élémentaire des solutions va permettre de préciser la stabilité des espèces dans ces conditions Eh-pH.

### **14.2.2. Analyse élémentaire des solutions**

Ces analyses montrent que les espèces prédominantes en solution sont les sulfures, les sulfates et le Ca<sup>2+</sup>. A concentration moindre, on trouve Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et Cl<sup>-</sup>. Les résultats sur les espèces majoritaires et minoritaires sont présentées séparément.



Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

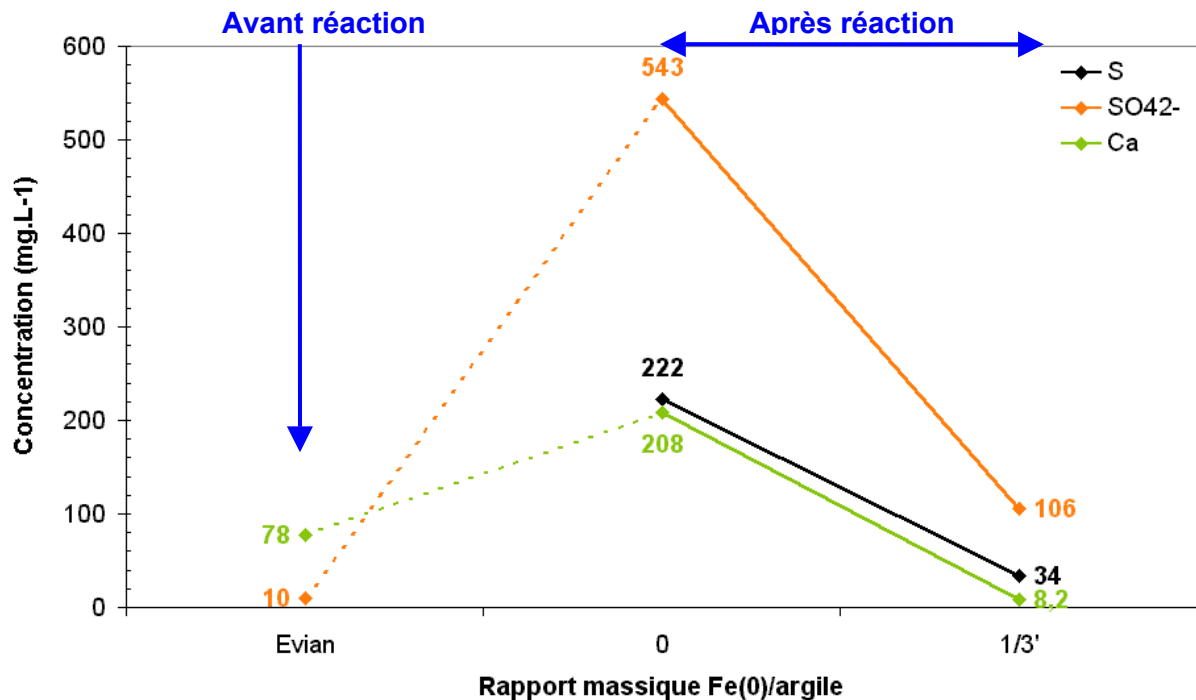


Figure 43 : Evolution de la concentration des éléments majeurs en solution en fonction de l'apport en fer métal. Essais à 80°C pendant 1 mois.

En comparant les concentrations des espèces majoritaires (sulfures, sulfates et calcium) présentes en solution avant l'essai à celles de ces espèces dans l'eau d'Evian, qui représente la solution au temps  $t=0$  de l'essai, il vient que :

- sous le seul effet de la température (essai à 80°C sans fer), les sulfures présents dans Tournemire (pyrite) s'oxydent et se dissolvent tout comme les porteurs de calcium (calcite) ;
- sous l'effet conjugué de la température et du Fe(0) (essai à 80°C, F/A=1/3), la logique d'évolution est complètement opposée puisque la concentration de tous ces éléments diminuent fortement.

**L'apport en Fe(0) stabilise ou remobilise sous une autre forme les sulfures et les porteurs du Ca de l'argilite de Tournemire.**

Pour les éléments minoritaires, il est observé que :

- sous le seul effet du chauffage du milieu réactionnel à 80°C, les concentrations en Mg, Na et Cl augmentent en solution par rapport à la solution initiale d'Evian
- en revanche, pour l'essai à 80°C avec du Fe(0), les concentrations en Mg et Cl<sup>-</sup> diminuent.

L'apport en Fe(0) favorise la précipitation d'espèce(s) porteuses de Mg et Cl.

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

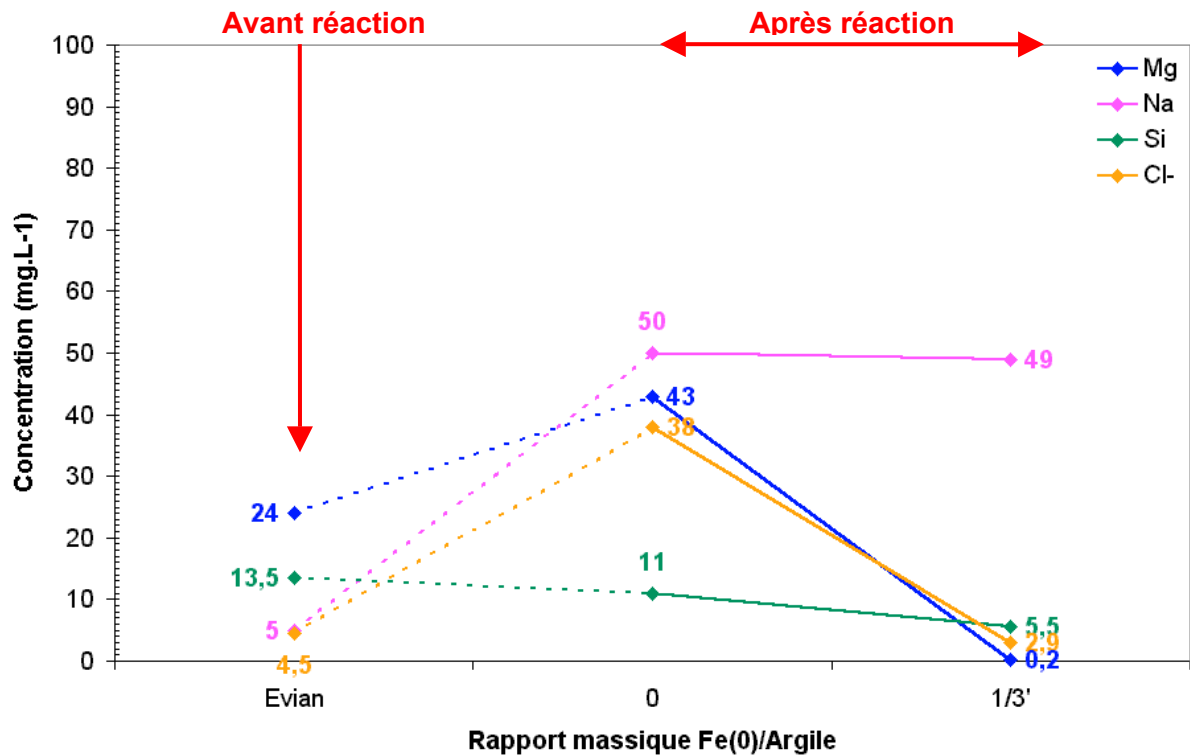


Figure 44 : Evolution de la concentration des éléments « moyens » en solution en fonction de l'apport en fer métal. Essais à 80°C pendant 1 mois.

L'analyse des solides va permettre de préciser les observations faites sur les solutions.

#### 14.2.3. Capacité d'Echange Cationique

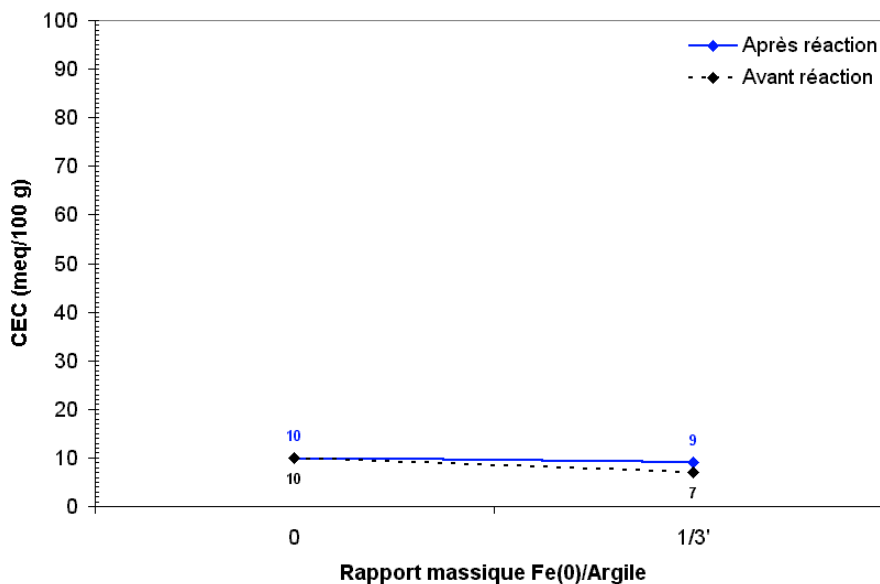


Figure 45 : Comparaison de la Capacité d'Echange Cationique des solides avant et après réaction selon l'apport en fer métal. Essais à 80°C pendant 1 mois.

Pour interpréter au mieux les résultats des mesures de Capacité d'Echange Cationique (CEC) (Figure 45), il faut tout d'abord noter que l'apport de fer métal provoque une

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

diminution de la CEC du solide avant même toute réaction. Ceci est dû au seul effet de dilution du matériau argileux par le fer. Ainsi, en théorie, 1 g de Fe(0) (CEC=1 meq/100 g) mélangé avec 3 g d'argilite (CEC=11 meq/100 g) crée une poudre dont la CEC est de  $(1+3*11)/4=8,5$  meq/100 g, ce qui est proche de la valeur mesurée de 7 meq/100 g.

Contrairement aux évolutions vues sur les caractéristiques de la solution, l'apport en fer métal n'a pas d'influence notable sur la capacité d'échange cationique des solides de l'argilite.

#### 14.2.4. Diffraction des Rayons X

Au terme de la réaction sans fer menée à 80°C et d'une durée d'1 mois, les différences entre le diffractogramme du produit de réaction et celui de l'argilite de Tournemire sont les suivantes :

- Les pics caractéristiques de la chlorite sont bien moins intenses (14,22 Å et 7,14 Å).
- La hauteur des tous les pics des micas diminue fortement (9,97 Å et 4,98 Å).
- La hauteur des tous les pics de la kaolinite diminue fortement (7,15 Å et 3,57 Å).
- La tête de bande observable à 4,47 Å est légèrement plus intense alors que le pic des (060) à 1,50 Å est inchangé.
- La hauteur des pics du quartz diminue (4,25 Å, 3,34 Å et 1,54 Å).
- Le signal de la calcite varie peu (3,02 Å, 2,50 Å, 2,28 Å et 1,87 Å).
- La hauteur de tous les pics des feldspaths diminue fortement (3,25 Å, 1,99 Å, pour le microcline, 3,233 Å pour la sanidine, 3,20 Å et 3,19 Å pour l'albite et 3,24 Å pour l'anorthite).
- La hauteur du pic de la raie principale de la pyrite est inchangée (2,70 Å) alors que celle des autres pics diminue (2,42 Å, 2,21 Å, 1,91 Å et 1,63 Å).
- La hauteur des pics de la dolomite diminue (2,49 Å et 1,99 Å).

Le chauffage de l'argilite de Tournemire pendant 1 mois provoque donc une déstabilisation généralisée des minéraux constitutifs. Exception à cela, la calcite qui semble être peu affectée. Le comportement de la pyrite devra être déterminé par la mise en commun des informations acquises en DRX avec celles des autres techniques analytiques.

Notons tout d'abord que le fait de mélanger du fer à l'argilite provoque une atténuation de son signal DRX : certaines raies n'apparaissent plus nettement du fait de la dilution par le fer. C'est le cas des chlorites qui sont presque indiscernables sur le spectre du mélange avant réaction.

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

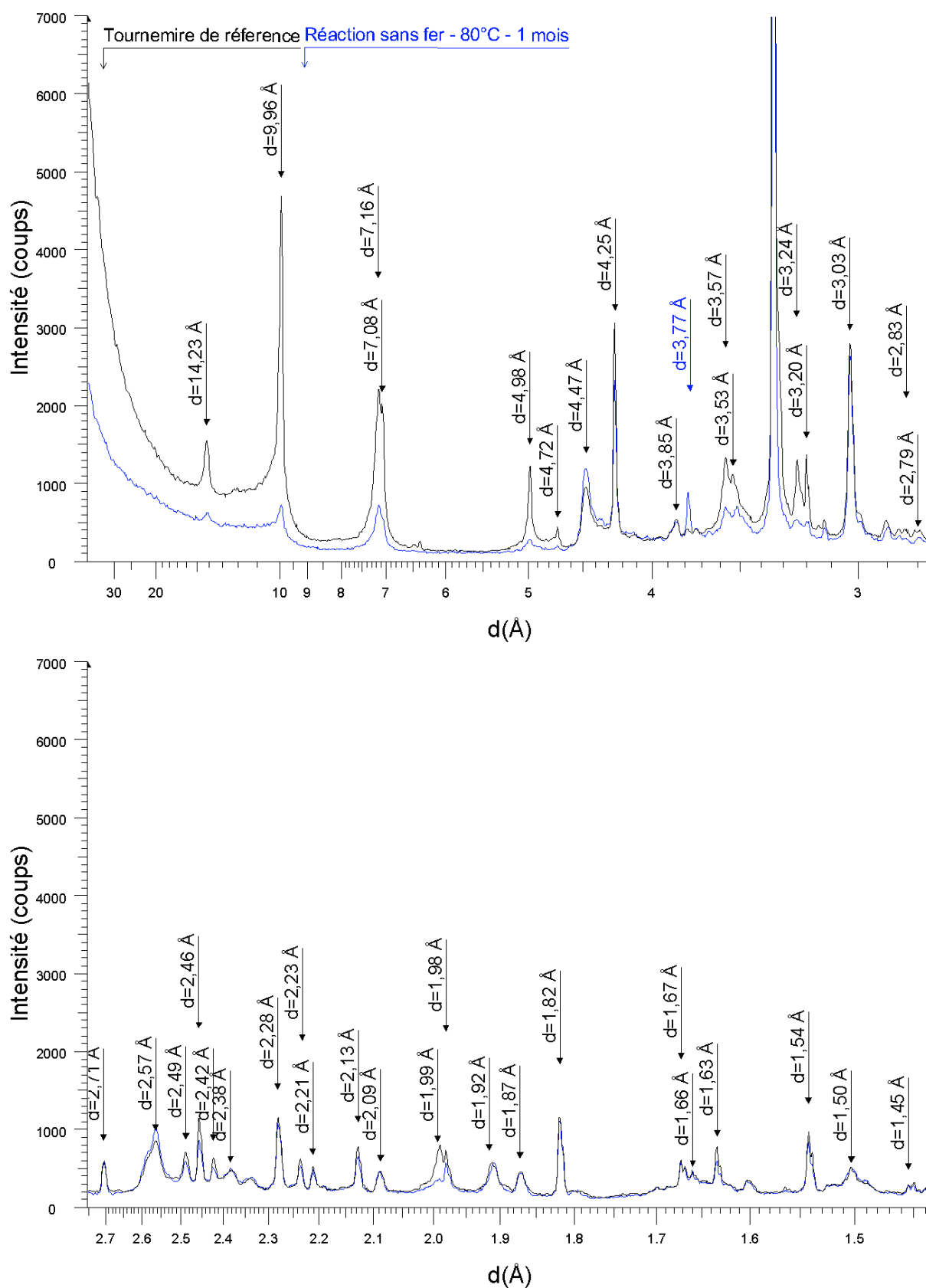


Figure 46 : Comparaison du diffractogramme de rayons X de l'argilite de Tournemire avant et après réaction sans fer ajouté à 80°C pendant 1 mois.

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

Au terme de la réaction en présence de fer métal ( $F/A=1$ ), menée à 80°C et d'une durée de 1 mois, les différences entre le diffractogramme du mélange « Tournemire-Fe(0) » avant réaction et après réaction sont les suivantes :

- Les pics caractéristiques de la chlorite sont plus intenses (14,22 Å et 7,14 Å).
- La hauteur de tous les pics des micas augmente (9,97 Å et 4,98 Å).
- La hauteur des tous les pics de la kaolinite augmente (7,15 Å et 3,57 Å).
- La tête de bande observable à 4,47 Å est inchangée. Le pic des (060) à 1,50 Å s'élargit un peu vers les grands angles.
- La hauteur des pics du quartz diminue (4,25 Å, 3,34 Å, 1,67 Å et 1,54 Å).
- Le signal de la calcite diminue (3,02 Å et 1,87 Å).
- La hauteur de tous les pics des feldspaths, pour les pics encore visibles malgré la dilution par le fer métal, diminue fortement (3,25 Å pour le microcline, 3,19 Å pour la sanidine, et l'albite et 3,24 Å pour l'anorthite).
- La hauteur du pic de la raie principale de la pyrite diminue légèrement (2,70 Å) alors que celle des autres pics augmente (1,91 Å et 1,63 Å).
- Le signal de la dolomite n'est plus visible.

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

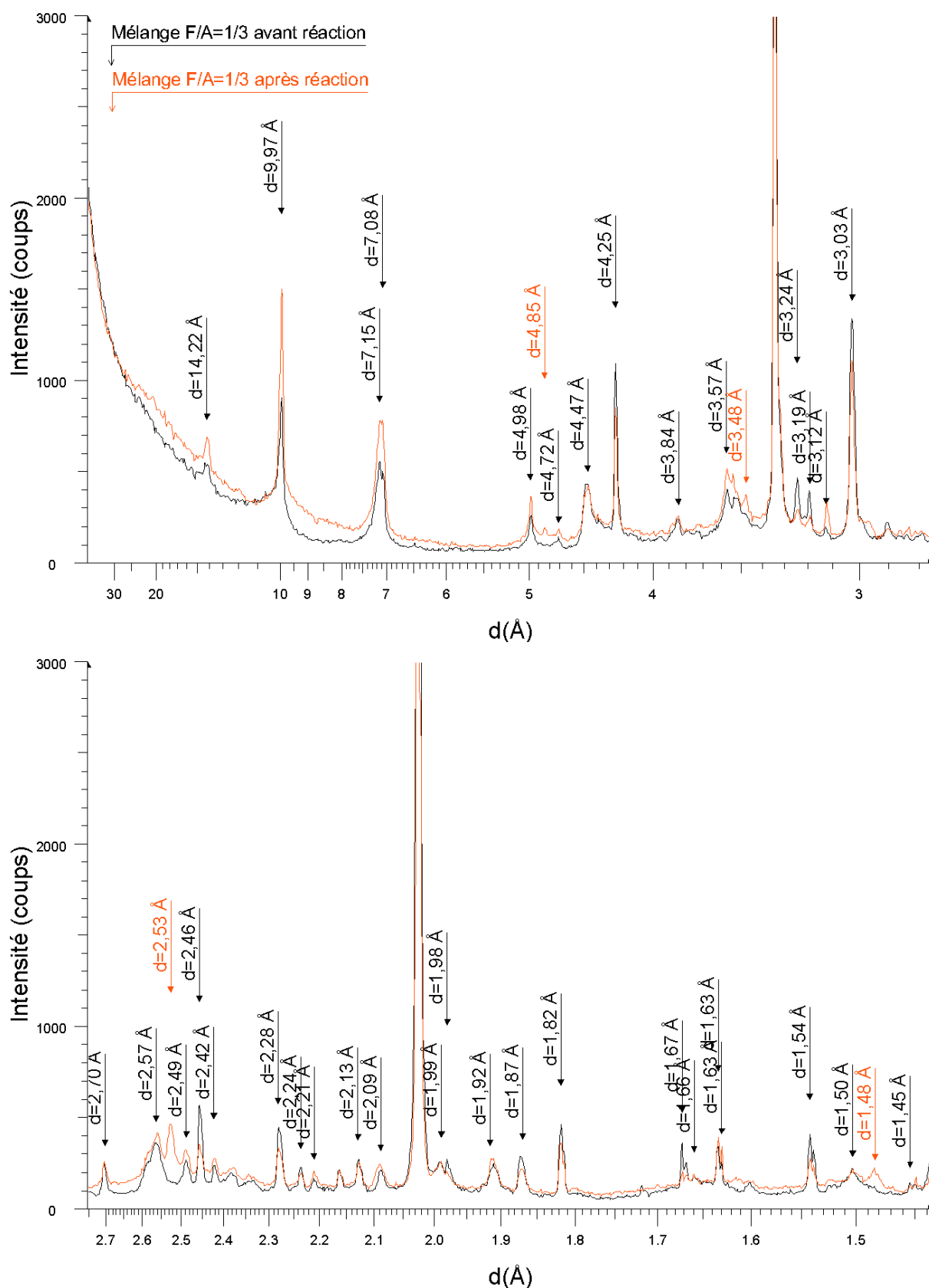


Figure 47 : Comparaison du diffractogramme de rayons X du mélange "Tournemire + Fe(0), F/A=1/3" avant et après réaction à 80°C pendant 1 mois.

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

Le signal des phases argileuses est renforcée après la réaction avec le fer métal. C'est la première fois que nous observons cela pour un matériau argileux. De ce fait, les spectres devront être refaits afin de confirmer ou non ce point.

En revanche, le signal des minéraux accessoires tels que le quartz, la calcite, les feldspaths et la dolomite diminue.

L'évolution de la pyrite n'est pas clairement indiqué par cette technique.

Par ailleurs, les pics apparus à 4,85 Å, 2,53 Å et celui à 1,48 Å traduisent la formation de **magnétite** (fiche JCPDS 19-629).

### 14.3. Conclusions

#### *Pour F/A=0 et 1/3, test à 80°C pendant 1 mois.*

La réactivité des minéraux argileux de Tournemire est limitée en présence de Fe(0). Aucune phase à 7 Å riche en fer ne s'est formée. Le Fe(0) participe à la formation de magnétite. Les phases accessoires de l'argilite sont beaucoup plus réactives que les smectites : les feldspaths, la calcite et le quartz sont déstabilisés alors que les sulfures sont stables et ceci dans un milieu pour lequel le potentiel rédox est très négatif. L'hypothèse selon laquelle la réactivité soufre-fer bloquerait la réactivité argile-fer peut être avancée tout comme c'était le cas pour la bentonite MX-80 : le soufre impose le

## 15. La réactivité n'est pas unique

Les expérimentations sous forme pulvérulente ou compacté menées sur la bentonite FoCa7 conduisent à la formation de phyllosilicates à 7 Å riches en fer. Les tests en batch ont montré que ces néoformations ne s'opèrent que si l'apport en Fe(0) est suffisant : le rapport massique Fe(0)/argile doit être supérieur à une valeur seuil comprise entre 1/15 et 1/7.5. Par ailleurs, les différentes espèces minérales contenues dans cette bentonite ne réagissent pas de la même façon à la présence de fer métal : il existe différents seuils de réactivité :

- un seuil d'altération des smectites ;
- un seuil de consommation du fer métal ;
- un seuil de destruction des oxydes de fer.

Au-delà du seuil de réactivité établi pour la transformation des smectites de FoCa7 en serpentines Fe, les phases argileuses de la bentonite MX-80 et de l'argilite de Tournemire ne sont pas altérées. A conditions expérimentales égales, la réactivité des matériaux argileux n'est donc pas unique. Plusieurs faits peuvent être invoqués pour expliquer cette différence :

Chapitre 2. Y-a-t-il une réactivité unique pour les différents matériaux argileux (bentonite, argilite) ?

- La bentonite FoCa7 est déstabilisée et transformée en partie en serpentines-Fe au delà d'un certain seuil d'apport en fer métal. Le rapport  $F/A=1/3$  est peut être inférieur au seuil de réactivité des phases argileuses de la bentonite MX-80 et de l'argilite de Tournemire?
- Ou bien est-ce tout simplement du à la minéralogie de la bentonite MX-80 et de l'argilite ? En effet, elles contiennent initialement des sulfures qui restent stables dans les conditions de l'expérimentation. Or, dans un système contenant du soufre, l'affinité Fe-S est plus grande que l'affinité Si-Al-Fe.
- Enfin, est-ce du à la durée d'expérimentation ? La cinétique de transformation de ces deux matériaux argileux n'est peut être pas la même que celle de la bentonite FoCa7, elles seraient plus lentes ?

C'est précisément l'effet de la durée et de la température d'essai sur la réactivité minéralogique qui va être étudiée au chapitre suivant.



## Chapitre 3.

Quel(s) paramètre(s) influence(nt) la  
réactivité fer-argiles ?

## 16. Objectifs

L'étude présentée dans le chapitre précédent a mis en évidence que la bentonite FoCa7, la bentonite MX-80 et l'argilite de Tournemire ne réagissent pas de la même façon pour un même apport en fer métal. Ces réactivités sont décrites au terme d'essais à 80°C d'une durée maximale de 3 mois. Est-ce que pour des durées ou des températures d'expérimentation plus importantes, la réactivité des matériaux serait similaire : c'est à dire, est-ce que les smectites gonflantes se transforment en serpentines Fe/Mg non gonflantes ? L'influence de la durée et de la température d'essai va être décrite à la fois pour la bentonite FoCa7, afin de voir si la nature des serpentines riches en fer évolue, mais aussi sur l'argilite de Tournemire afin de voir si le contrôle des réactions par le soufre est pérenne.

## 17. Influence de la durée d'expérimentation

Les phases à 7 Å riches en fer, apparues au terme des essais sur FoCa7 pendant 1 mois à 80°C, se retrouvent-elles dans les produits de réaction de tests de plus longue durée ? Y-a-t-il une orientation des séquences réactionnelles sur le long terme ? Les minéraux argileux présents dans l'argilite de Tournemire vont-ils se déstabiliser au-delà d'un mois d'essai ou bien est-ce que la réactivité restera l'apanage des espèces du soufre ?

Pour répondre à ces questions, les tests présentés au Tableau 47 sont conduits.

### 17.1. Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales des tests présentés dans ce paragraphe sont résumées dans le Tableau 47

Durée (mois)	1	3	12	1	6
Température (°C)	80			80	
Eau	Evian			Evian	
Apport en Fe(0)	0 1/3			0 1/3	
Rapport Argile/Eau	1/16.66			1/16.66	
Matériaux argileux	FoCa7			Tournemire	

Tableau 47 : Conditions expérimentales adoptées pour tester l'influence de la température

## 17.2. Réactivité de la bentonite FoCa7 au cours du temps

### 17.2.1. Mesures en solution

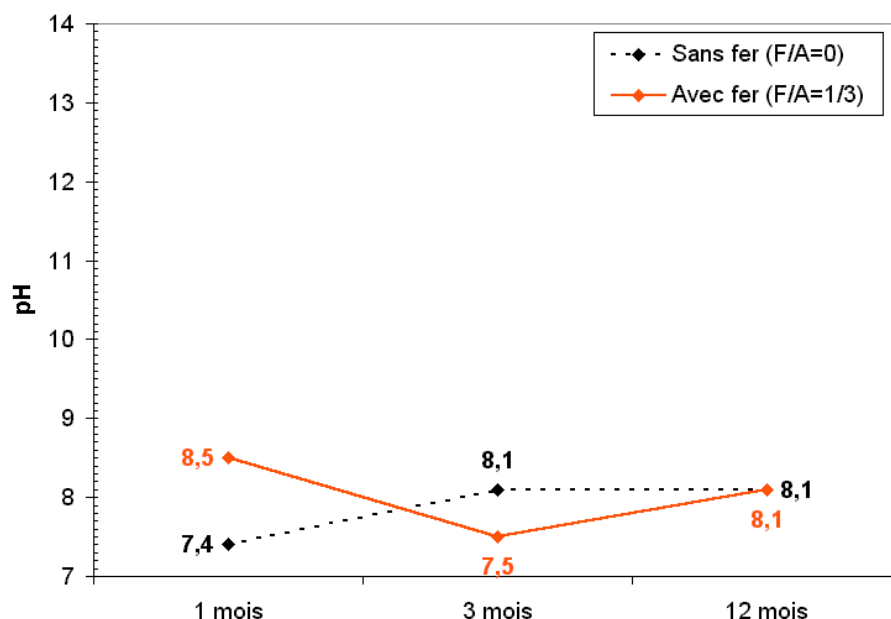


Figure 48 : Evolution du pH de la solution en fonction de l'apport en fer métal et selon la durée d'expérimentation

**L'influence du chauffage à 80°C** (test sans fer) de la bentonite n'est visible sur le pH des solutions qu'au delà d'1 mois d'essai. En effet, le pH égal à 7.4 après 1 mois s'élève à 8.1 après 3 ou 12 mois.

Ceci pourrait illustrer la consommation de protons par l'argile lors de sa transformation par échange avec des cations de bordure.

**Le seul effet de l'apport en Fe(0)** est déduit de la comparaison de la valeur du pH pour l'essai « F/A=1/3 à 80°C » à celui « F/A=0 à 80°C ». Pour le test ayant duré 1 mois, l'effet de l'apport en fer métal se traduit de façon classique par une augmentation du pH qui peut être attribuée à la libération d' $\text{OH}^-$  du fait de la corrosion aqueuse du Fe(0). En revanche, l'apport en fer métal fait chuter le pH de la solution de l'essai effectué pendant 3 mois alors qu'il n'a pas d'influence visible pour l'essai sur 12 mois.

L'invariance du pH au cours du test sur 12 mois qu'il y ait eu ou non apport en Fe(0) peut signifier que ce métal n'est plus corrodé en solution, ou bien que les  $\text{OH}^-$  issus de son oxydation sont consommés par d'autres espèces, des phases tampons présentes en solution.

### 17.2.2. Capacité d'Echange Cationique des solides

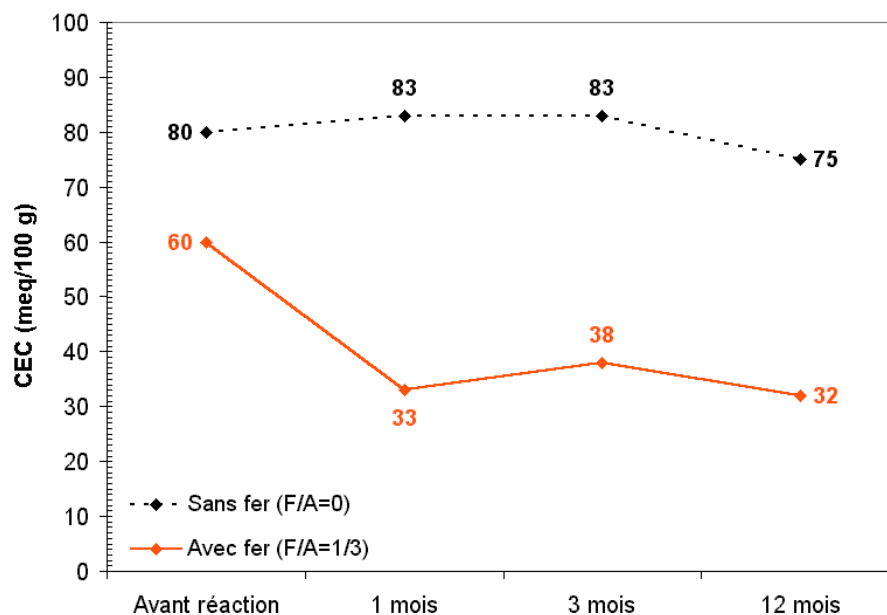


Figure 49 : Evolution de la CEC des solides en fonction de l'apport en fer métal et selon la durée d'expérimentation

La mesure de la CEC sur les échantillons avant qu'ils n'aient réagi indique que l'apport de Fe(0) provoque par dilution du matériaux argileux une diminution de CEC de 80 meq/100 g (FoCa7 seul) à 60 meq/100 g (mélange FoCa7-Fe(0)).

Par ailleurs, toute variation de CEC n'est considérée comme significative que si elle est supérieure à 5 meq/100 g.

Pour les tests effectués sans fer métal, la CEC des poudres est invariante (+4 % ou -7 % à 12 mois) quelle que soit la durée d'expérimentation.

En revanche, l'apport en Fe(0) provoque une forte chute de CEC quelle que soit la durée du test : -45% après 1 mois, -37% après 3 mois et -47% après 12 mois.

Ainsi, contrairement aux évolutions du pH-Eh au cours du temps, l'apport en Fe(0) provoque le même effet sur les poudres pour tous les essais. La déstabilisation en présence de fer métal des phases argileuses, ayant des capacités d'échange, est très rapide : elle s'observe dès 1 mois pour la bentonite FoCa7.

### 17.2.3. Diffraction des Rayons X

Au terme de la réaction sans fer menée à 80°C, les modifications des diffractogrammes par rapport à celui de la bentonite FoCa7 et selon la durée d'essai sont les suivantes :

- Les pics caractéristiques de l'interstratifié kaolinite-smectite sont peu modifiés sauf après 12 mois, ils sont alors plus intenses (15,31 Å, 7,17 Å et 2,57 Å).
- La hauteur des tous les pics de la kaolinite est inchangée (7,17 Å, 2,57 Å et 2,28 Å).

- La tête de bande observable à 4,47 Å tout comme le pic de la raie (060) à 1,50 Å sont inchangés.

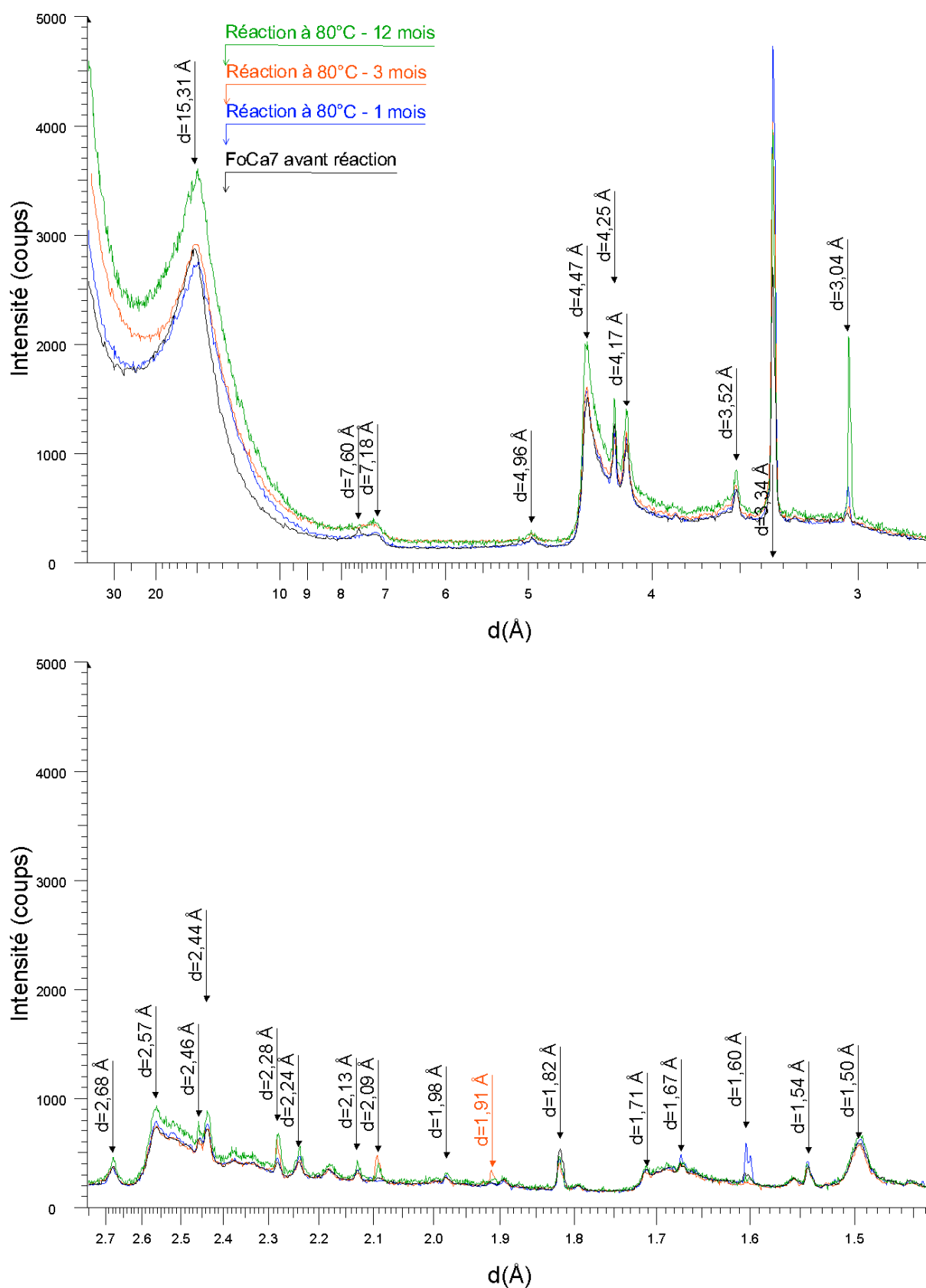


Figure 50 : Spectres DRX des essais sans fer (F/A=0) en fonction de la durée d'expérimentation comparés à FoCa7 avant réaction. Essais à 80°C.

### Chapitre 3. Quel(s) paramètre(s) influence(nt) la réactivité fer-argiles ?

- La hauteur des pics du quartz est invariable jusqu'à 3 mois et augmente pour 12 mois d'essai (4,25 Å, 2,46 Å, 2,24 Å, 1,82 Å, 1,67 Å et 1,54 Å). La hauteur du pic à 3,34 Å augmente quelque soit la durée, ce qui ne suit pas la même logique que les autres pics pour les essais à 1 et 3 mois.
- Le signal de la calcite est invariable pour 1 mois et augmente pour les essais plus longs (4,96 Å, 4,17 Å, 3,85 Å, 3,04 Å, 2,28 Å, 1,91 Å et 1,60 Å).
- Le signal du gypse disparaît (7,60 Å et 2,68 Å).
- La hauteur des pics de la goethite est invariable jusqu'à 3 mois et augmente pour 12 mois d'essai (4,96 Å, 4,17 Å et 2,68 Å).
- Le signal de l'anatase pour le matériau argileux composite FoCa7 se distingue en DRX par un unique pic à 3,52 Å. Ce pic est inchangé jusqu'à 3 mois d'essai, sa hauteur augmente pour 12 mois d'essai.
- Le signal de l'hématite, présente dans la bentonite FoCa7, n'est pas visible.

Le chauffage de la bentonite FoCa7 à 80°C ne provoque aucune modification du diffractogramme de rayons X tant que la durée de l'essai est inférieure ou égale à 3 mois. Après 12 mois d'essai, le signal de l'interstratifié kaolinite-smectite est plus intense, tout comme celui de quartz, de la calcite et de l'anatase. Après 3 mois d'essai, le signal de la calcite est tout de même plus intense. Dans tous les cas, le gypse semble déstabilisé.

Au terme de la réaction en présence de fer métal ( $F/A=1/3$ ) menée à 80°C, les modifications des diffractogrammes par rapport à celui du mélange « FoCa7-Fe(0) » et selon la durée d'essai sont les suivantes :

- La hauteur des pics caractéristiques de l'interstratifié kaolinite-smectite diminue fortement (15,31 Å et 2,57 Å) mais pas celui à 7 Å.
- L'évolution des pics de la kaolinite ne peut être déterminée car une bosse centrée autour de 7 Å avec ses harmoniques apparaissent. Ses harmoniques perturbent aussi la détermination de l'évolution de la goethite.
- La hauteur de la tête de bande, observable à 4,47 Å, diminue à partir de 3 mois. La pic de la raie (060) à 1,50 Å est inchangé. L'allure du pic de la raie (060) est modifiée et le fond continu du signal est bien plus intense de 1.58 à 1.52 Å.
- La hauteur des pics du quartz est invariable jusqu'à 3 mois et diminue pour 12 mois d'essai (4,25 Å, 2,46 Å, 2,24 Å, 1,82 Å, 1,67 Å et 1,54 Å).
- Le signal de la calcite est modifié : il diminue pour 1 et 12 mois et le pic à 3,03 Å apparaît vers les plus petits angles pour 3 mois de réaction (4,96 Å, 4,17 Å, 3,85 Å, 3,03 Å, 2,28 Å, 1,91 Å et 1,60 Å).
- Le signal du gypse disparaît (7,60 Å et 2,68 Å).

Le signal de l'interstratifié kaolinite-smectite diminue du fait de la réaction avec le fer métal. Il en est de même pour le quartz pour l'essai sur 12 mois. Par ailleurs, quelle que soit la durée

la calcite et le gypse sont affectés. Le matériau argileux garde tout de même un caractère dioctaédrique.

Par ailleurs le profil du diffractogramme est modifié et des bosses ou des pics apparaissent.

D'une part :

- dès 1 mois, un pic large de 8,00 Å à 6,60 Å,
- dès 1 mois, une bosse se situant au pied de la tête de bande,
- dès 1 mois, l'augmentation généralisée de l'intensité du signal de 3,68 Å à 3,44 Å, moins marquée pour l'essai sur 12 mois,
- pour 3 mois, un pic à 2,85 Å,
- dès 1 mois, l'augmentation généralisée de l'intensité du signal de 2,78 Å à 2,38 Å avec un pic à 2,52 Å
- dès 1 mois, l'augmentation généralisée de l'intensité du signal de 1,58 Å à 1,52 Å,
- dès 3 mois, un pic à 1,46 Å,

sont attribuables à la présence de phyllosilicates à 7 Å et plus particulièrement à la **berthiérine** (fiche JCPDS 31-618 et 7-315), à une **cronstedtite** (fiches JCPDS 72-1673 et 82-2238) ou à une **antigorite** (fiches JCPDS 44-1447, 12-583 et 10-402)

D'autre part, le pic large autour de 4,84 Å et le pic à 2,52 Å peut traduire la présence de **magnétite** (fiche JCPDS 19-629) mais les autres raies caractéristiques de ce minéral ne sont pas nettement visibles.

Les pics observés à 2.85 Å, 2.09 Å et 1.93 Å qui apparaissent au terme de l'essai de **3 mois** sont attribuables à la **calcite**.

Par ailleurs il reste du fer métal dans les échantillons : la hauteur du pic à 2.02 Å est semblable pour le test d'1 et de 3 mois mais est inférieure pour celui de 12 mois.

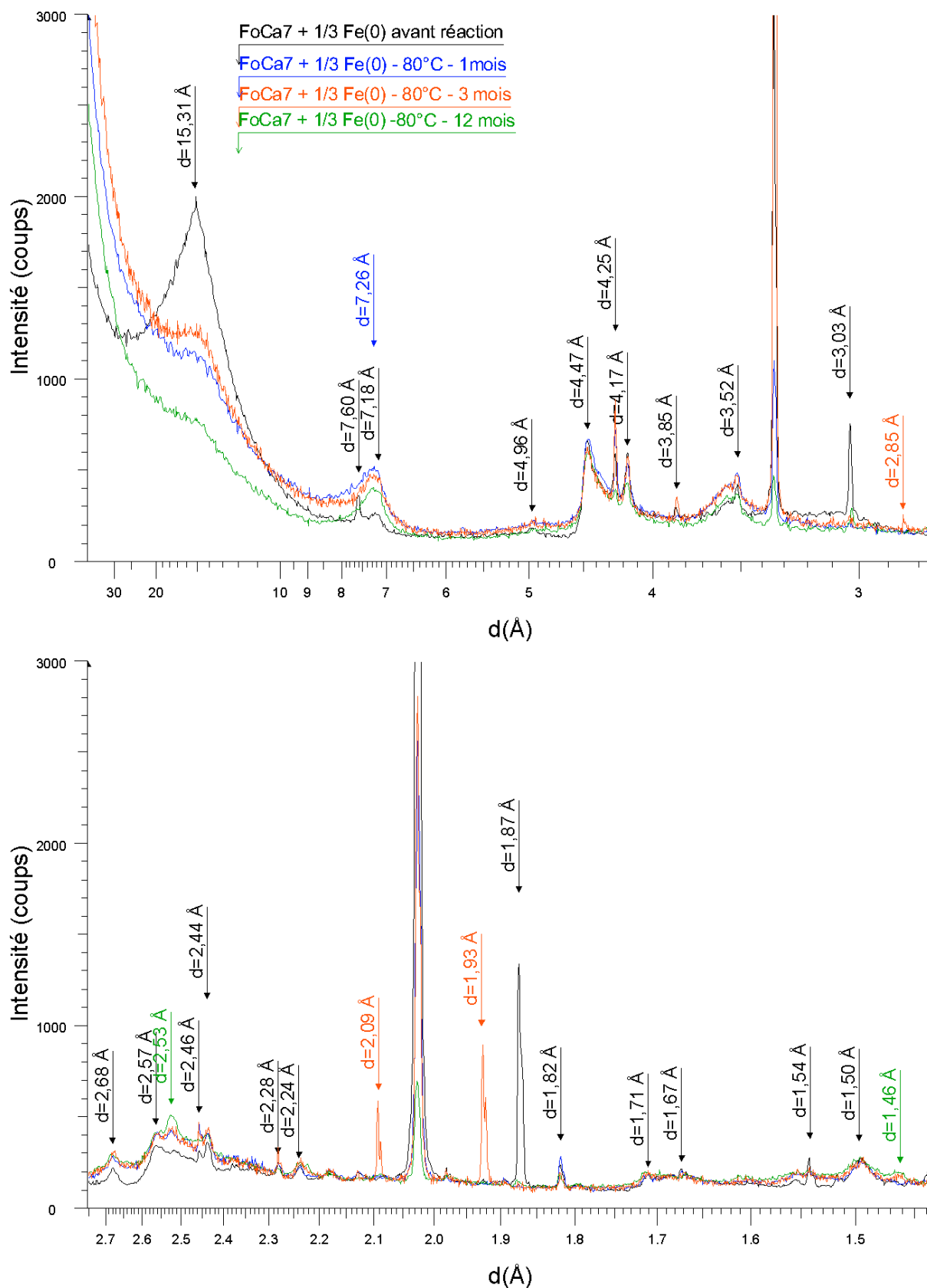


Figure 51 : Spectres DRX des essais avec fer (F/A=1/3) en fonction de la durée d'expérimentation comparés à FoCa7 avant réaction. Essais à 80°C.



#### 17.2.4. Microscopie Electronique à Transmission

Les assemblages minéralogiques caractéristiques du produit de la réaction de FoCa7 en présence d'un apport massif de Fe(0) (F/A=1/3) à 80°C pendant 12 mois sont représentés sur la Planche 1.

Ils sont composés de baguettes denses, plus ou moins trappues, notées A, présentant des pas à 7 Å, (non observables à ces grossissements, photos en développement) qui coexistent avec des masses amorphes B. Ces amorphes sont plus ou moins développés (figures b & d de la Planche 1). Enfin, on trouve des lattes massives C à l'aspect grumeleux (contrairement aux lattes A) superposées (figure a de la Planche 1) ou juxtaposées (figure c de la Planche 1) en amas étoilé. Les gels sont nombreux sur l'ensemble des échantillons observés.

L'observation et l'analyse du dépôt sur grille permettent d'identifier :

- des oxydes de titane ;
- de la silice sous forme de nodules denses ;
- des particules sphériques de fer métal relique qui sont assez rares ;
- des reliques de smectite initiale
- plusieurs populations de phases à 7 Å mais dont le champ de composition chimique est beaucoup moins étendu.

On a distingué ainsi 2 familles différentes, sans pour autant relier directement leur facies à leur chimie. Les formules structurales moyennes (tableaux en fin de paragraphe) sont données pour 7 oxygènes, **soit  $O_5(OH)_4$** . En marge droite de chaque formule structurale est figuré l'écart au taux d'occupation dioctaédrique par unité formulaire (puf).

Dans l'ensemble il est important de noter que ces phases à 7Å sont plus riches en silicium que dans l'expérience à 45 jours et qu'elles ne sont que très peu ou pas substituées au niveau tétraédrique.

La composition des baguettes denses A est représentée par le spectre 3 du Tableau 51. Elles font partie de la famille des **phases à 7 Å pour lesquelles  $Si > Al > Fe$** .

La formule correspondant à l'analyse très ponctuelle en convergent 3S du spectre 41 est :

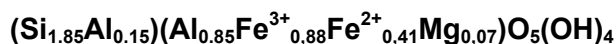


**+ 0.09 puf**

Le tétraèdre n'est plus substitué. L'ensemble de la variabilité cristallographique est donc porté au niveau octaédrique. Cette absence de substitution tétra est rare chez les serpentines pour lesquelles elle ne se rencontre que dans les phases pauvres en Al comme l'antigorite (Mg), la greenalite (Fe) ou encore la népouite (Ni). Nous sommes en présence d'une phase dioctaédrique et l'écart d'occupation octa est très faible, au plus 0.09 puf. L'analyse MET-EDS de cette population doit être développée pour lever toute ambiguïté sur la nature de ces phases à 7Å.

La composition chimique moyenne des baguettes trappues et filaments fins des **phases à 7 Å telles que Si>Fe>Al** est présentée dans le haut du Tableau 52.

La formule correspondant aux analyses très ponctuelles en 3S (bas du Tableau 52) a été acquise dans des conditions qui permettent une grande précision spatiale et dans ce cas, il n'y a pas de cation compensateur :



+ 0.21 puf

La composition des familles de phases à 7 Å est présentée dans les diagrammes ternaires Al-Si-Fe et  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{Al}_{\text{VI}} - \text{R}^{2+}_{\text{VI}}$  et comparée à celle des phyllosilicates de FoCa7 et des phases se néoformant au terme des essais impliquant cette bentonite. On considère que tout le  $\text{Fe}^{3+}$  est en couche octaédrique. Des minéraux à 7 Å de référence y sont présentés :

- cronstedtite  $(\text{SiFe}^{3+})(\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$
- greenalite  $\text{Si}_2\text{Fe}^{2+}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$
- kaolinite  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- antigorite  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{Mg}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$

Les deux familles de phases à 7 Å sont très proches dans les deux diagrammes utilisés : elles sont enrichies en fer par rapport aux phyllosilicates présents dans FoCa7 et ont un caractère di-trioctaédrique (excès de 0.09 à 0.21 puf) toutefois on rappelle que seul la caractérisation du rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  à l'échelle particulaire permettrait de lever l'ambiguïté sur l'occupation octaédrique. Pour cette durée, la variabilité chimique entre les familles est faible contrairement à celles néoformées dans l'essai à 80°C pendant 45 jours (croix bleues) : le mûrissement de ces deux familles s'effectue alors qu'à plus court terme, on observe la germination explosive de phases à 7 Å dont la composition chimique diffère.

Sur le diagramme Al-Si-Fe, les deux familles sont superposées. Elles sont très proches de l'odinite et des phases néoformées au terme des essais sur FoCa7 compactée de type Module Eau Corrosion 8 mois à 80°C et Stripa 6 mois sous gradient thermique (Chapitre 1).

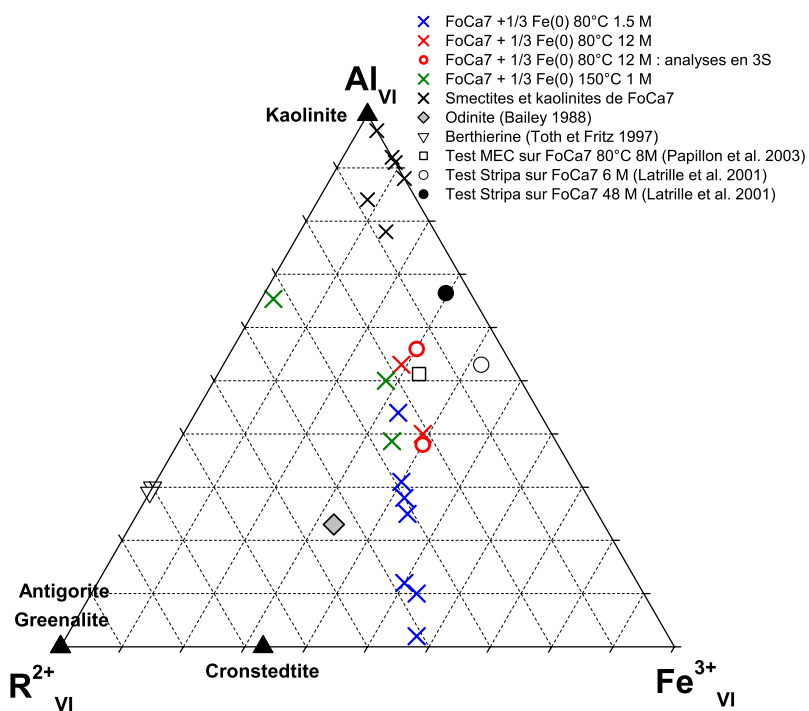
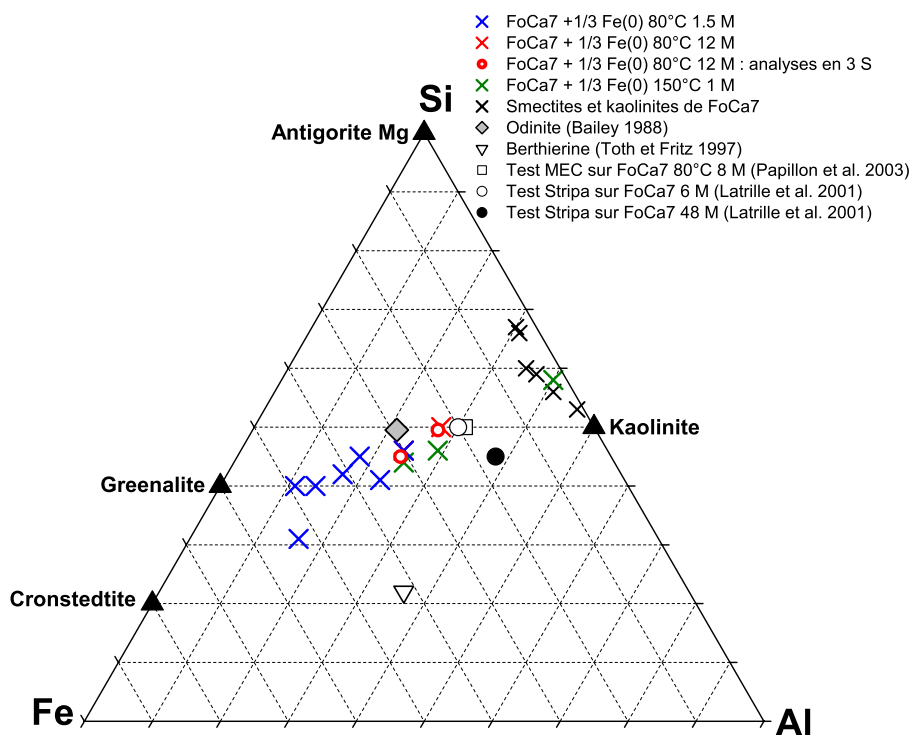


Figure 52 : Composition des familles de phases à 7 Å néoformées (croix et ronds rouges) au terme de l'essai à 80°C pendant 12 mois, F/A=1/3 présentée dans les diagrammes ternaires Al-Si-Fe et  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{Al}_{\text{VI}} - \text{R}^{2+}_{\text{VI}}$ .

### Chapitre 3. Quel(s) paramètre(s) influence(nt) la réactivité fer-argiles ?

Les phyllosilicates sont fréquemment observés en bordure de **gel** (figure b Planche 1). Par exemple les phases à 7 Å de la famille Si>Fe>Al, spectres 31 à 33 du Tableau 52, sont à proximité de gels, spectres 34 et 37 du Tableau 48, dont les compositions sont proches. Tant que les analyses ne sont pas extrêmement ponctuelles, il faut faire attention à toute pollution de l'analyse des phases cristallisées par la présence du gel environnant.

	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K	O
<b>Sp 34</b>	16.50	9.17	7.56	3.56	0.53	0.25			62.43
<b>Sp 37</b>	15.72	9.62	7.85	3.70	0.51	0.37			62.23

**Tableau 48: Composition de gels (sp 3 pseudo-kaolinites Fe-Mg).**

Les gels ne sont pas uniformes. Différents types ont été observés :

- 1) à oxydes de fer de type goethite à gros éléments distincts ou à lépidocrocite.
- 2) à très nombreux nodules denses.
- 3) à petites baguettes très nombreuses et très denses.
- 4) à baguettes plus grosses et moins nombreuses.
- 5) à belles baguettes mieux développées, denses, sur un fond de gel rare (Spectres 24 à 27 correspondants aux familles Si>Al>Fe et Si>Fe>Al de phases à 7 Å). Les lattes les mieux cristallisées sont observées en bordure de gels (figure b).

On associe ces 4 assemblages (photos non encore développées) à 4 stades de réactivité :

- 2) correspond à la mise en contact gel-Fe(0) ;
- 3) correspond à la germination ;
- 4) correspond au stade de croissance 1 ;
- 5) correspond au stade de croissance 2 : le gel est presque épuisé.

La composition chimique des baguettes juxtaposées à l'aspect grumeleux (C figure c Planche 1) est reportée dans le Tableau 49.

	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K	O
<b>Sp 5</b>	7.05	4.77	17.56	8.26	0.66	0.45	2.86	0	58.39
<b>Sp 35</b>	10.73	5.35	15.82	7.44	0	0	0	0	60.66
<b>Sp 47</b>	9.40	4.80	17.38	8.18	0	0	0	0	60.24

**Tableau 49: Composition des oxydes de fer en baguettes juxtaposées.**

Les **oxydes de fer** sous forme de baguettes massives sont vraisemblablement des lépidocrocites. On les observe parfois associées à du gel dont la composition est hétérogène (Tableau 50).

	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K	O
<b>Sp 6 (métal)</b>	3.77	3.76	22.03	10.37	1.03	0	0.94	0	58.10
<b>Sp 18</b>	5.45	3.88	18.80	8.85	1.81	0.54	3.04	0	57.64
<b>Sp 23</b>	7.30	3.73	18.25	8.59	0.95	0	2.71	0	58.47
<b>Sp 21</b>	7.47	3.08	20.17	9.49	0	0	0.32	0	59.47
<b>Sp 20</b>	6.30	2.71	21.28	10.01	0	0.56	0	0	59.15
<b>Sp 28</b>	4.07	3.20	21.77	10.25	1.53	0.91	0	0	58.28
<b>Sp 29 (gel de 28)</b>	6.58	2.89	20.63	9.71	0	0.67	0.46	0	59.05
<b>Sp 30 (gel de 28)</b>	11.39	4.52	14.94	7.03	0.41	0.65	0.68	0	60.39
<b>Moyenne</b>	6.06	3.43	20.11	9.46	0.76	0.22	1.4	0	58.56
<b>Ecart-type</b>	1.51	0.51	1.60	0.75	0.77	0.30	1.39	0	0.75

Tableau 50 : Composition des oxydes de fer en lattes massives.

Dans ce produit de réaction, on trouve peu de smectite. On observe en revanche des gels et des phases à 7 Å en quantité. Les oxydes de fer sont moins nombreux et la présence d'oxyde de titane et de silice est peu développée.

n° d'analyse	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K	O	Si/Al
26	18.00	9.04	5.50	2.59	1.47	0.32	0.59	0	62.49	1.99
24	17.86	9.05	5.87	2.76	1.41	0.39	0	0	62.66	1.97
2	17.31	9.82	5.57	2.62	0.54	0.23	1.44	0.46	62.03	1.76
3	18.30	9.77	4.94	2.32	0.41	0.18	1.25	0.40	62.41	1.87
27	18.06	10.30	4.92	2.31	1.08	0.25	0.32	0	62.75	1.75
<b>Moyenne</b>	<b>17.91</b>	<b>9.60</b>	<b>5.36</b>	<b>2.52</b>	<b>0.98</b>	<b>0.28</b>	<b>0.72</b>	<b>0.17</b>	<b>62.47</b>	<b>1.87</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0.37</b>	<b>0.54</b>	<b>0.42</b>	<b>0.20</b>	<b>0.49</b>	<b>0.08</b>	<b>0.61</b>	<b>0.24</b>	<b>0.28</b>	<b>0.11</b>
<b>41 (3 S)</b>	18.07	10.44	5.72	2.69	0	0	0	0	63.08	1.73

Tableau 51: Analyses chimiques EDS, données en %atomique des phases à 7 Å telles que Si>Al>Fe (famille 2). Les composantes Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> sont calculées à partir de l'analyse globale de l'échantillon par spectroscopie Mössbauer du <sup>57</sup>Fe.

n° d'analyse	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg	Ca	Na	K	O	Si/Al
13	18.22	8.92	6.23	2.93	0.40	0.41	0	0	62.90	2.04
25	17.75	9.02	6.83	3.22	1.07	0.52	0	0	62.59	2.21
16	16.73	8.99	7.08	3.33	0.47	0.33	0.93	0	62.15	1.86
15	17.00	8.81	7.11	3.34	0.49	0.34	0.58	0	62.33	1.93
32	16.33	9.10	7.80	3.67	0.47	0.22	0	0	62.39	1.79
31	15.64	8.23	8.58	4.04	0.42	0.41	0.89	0	61.80	1.90
<b>Moyenne</b>	<b>16.95</b>	<b>8.68</b>	<b>7.27</b>	<b>3.42</b>	<b>0.55</b>	<b>0.37</b>	<b>0.40</b>	<b>0</b>	<b>62.36</b>	<b>1.96</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0.94</b>	<b>0.44</b>	<b>0.82</b>	<b>0.38</b>	<b>0.26</b>	<b>0.1</b>	<b>0.45</b>	<b>0</b>	<b>0.37</b>	<b>0.15</b>
48 (3 S)	17.67	8.69	6.88	3.24	0.78	0	0	0	62.73	2.03
40 (3 S)	16.35	9.83	7.66	3.61	0	0	0	0	62.55	1.66
33	16.65	8.80	7.80	3.67	0.61	0	0	0	62.47	1.89
44 (3 S)	15.52	8.22	8.97	4.22	1	0	0	0	62.06	1.89
<b>Moyenne</b>	<b>16.55</b>	<b>8.89</b>	<b>7.83</b>	<b>3.68</b>	<b>0.60</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>62.45</b>	<b>1.87</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0.89</b>	<b>0.68</b>	<b>0.86</b>	<b>0.41</b>	<b>0.43</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.28</b>	<b>0.15</b>

Tableau 52 : Analyses chimiques EDS, données en %atomique des phases à 7 Å telles que Si>Fe>Al (famille 3). Les composantes Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> sont calculées à partir de l'analyse globale de l'échantillon par spectroscopie Mössbauer du <sup>57</sup>Fe.

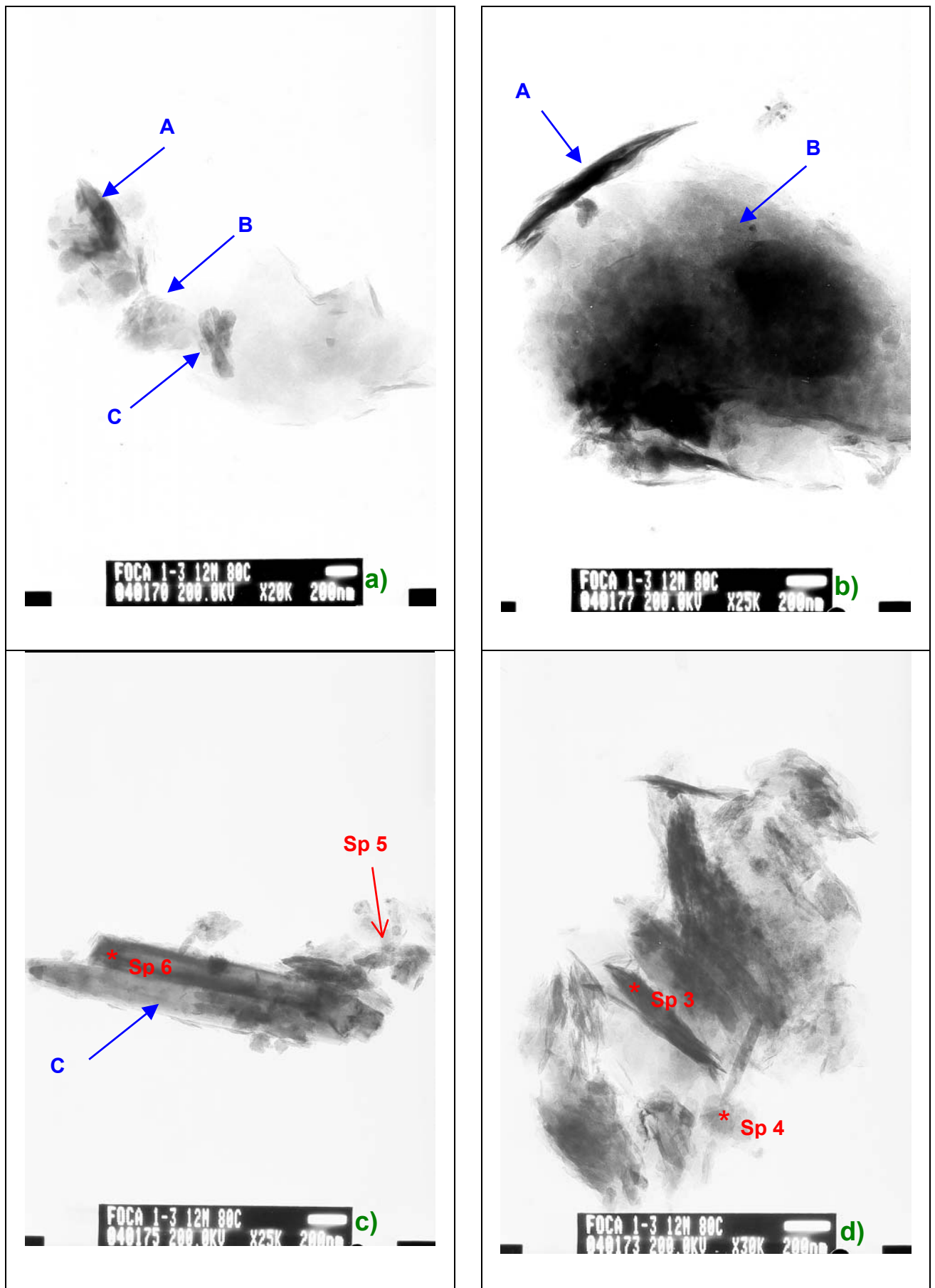


Planche 1: Assemblages réactionnels les plus fréquemment observés dans le produit de réaction après 12 mois d'essai à 80°C (F/A=1/3)

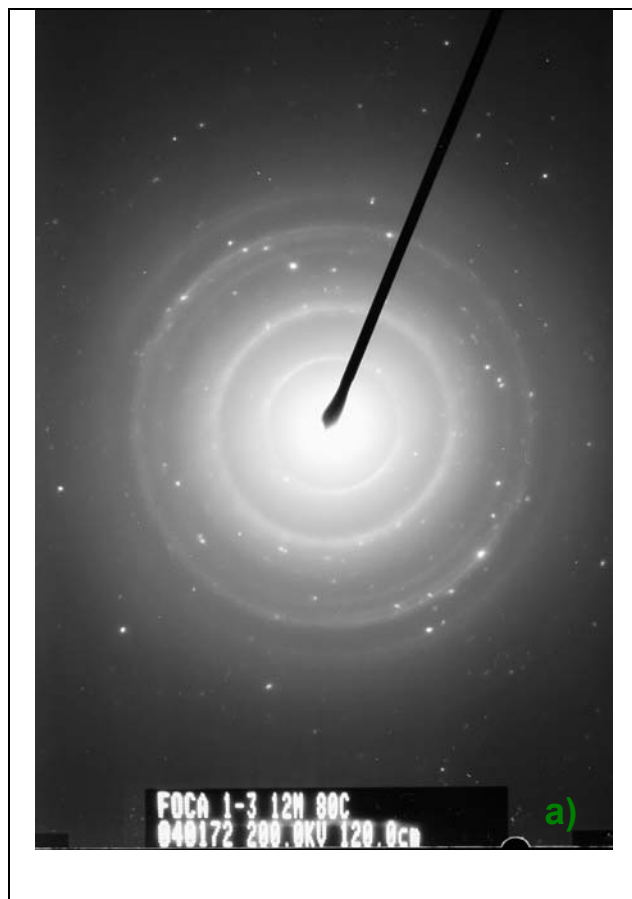


Planche 2 : Cliché de diffraction de relique de smectite

#### 17.2.5. Conclusions

##### *Influence de la durée. F/A=1/3, test à 80°C.*

La réactivité de FoCa7 est peu influencée par la durée de réaction. Dès 1 mois, les smectites sont déstabilisées et se transforment en phase à 7 Å riches en fer. Ceci s'accompagne d'une diminution de la capacité d'échange cationique, de l'ordre de 45%. La cristallinité des phases néoformées s'améliorent et le nombre de familles observées diminue avec la durée d'essai. On passe du stade de germination (pour F/A=1/3, 80°C et 45 jours) au stade de cristallisation-croissance (pour F/A=1/3, 80°C et 12 mois). Les phases néoformées s'apparentent à des berthiérines, des cronstedtites, des odinites pour les phases à 7 Å riches en fer et à des antigorites pour les variétés magnésiennes. Par ailleurs, de la magnétite se forme.



### 17.3. Réactivité de l'argilite de Tournemire au cours du temps

#### 17.3.1. Mesures en solution

Quelle que soit la durée de l'essai, l'apport en Fe(0) provoque une augmentation très nette du pH. Cette augmentation est du même ordre de grandeur pour les tests d'1 et 6 mois (Figure 53). Elle est liée au phénomène de corrosion du fer métal, qui libère des hydroxydes dans le milieu.

L'augmentation de la durée ne modifie pas le pH en solution et ceci que le milieu contienne ou non du Fe(0).

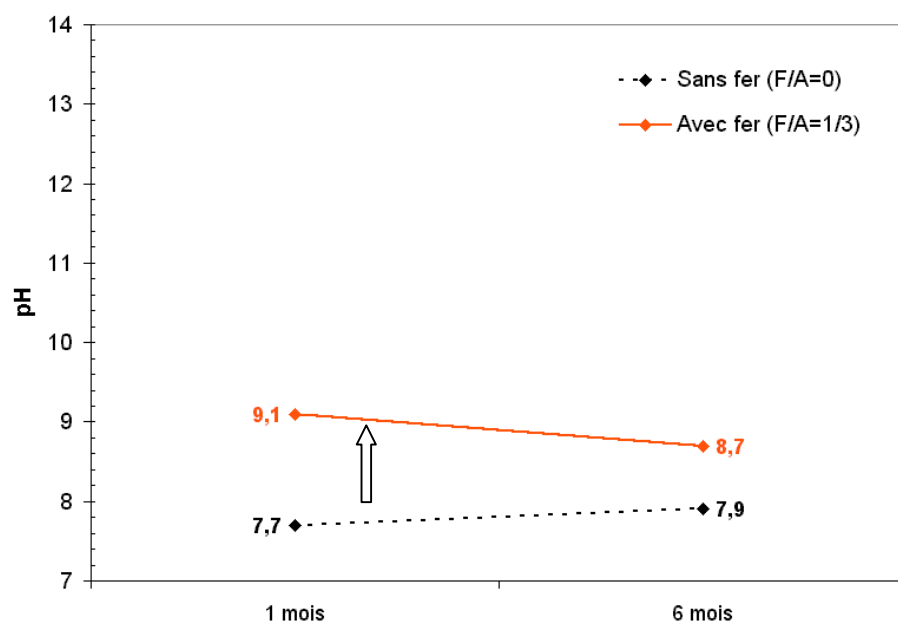


Figure 53: Evolution du pH de la solution en fonction de la durée de l'essai. Essais avec ou sans fer métal, à 80°C.

#### 17.3.2. Analyses élémentaires des solutions

Quelle que soit la durée de l'essai, l'apport en fer métal dans le milieu réactionnel provoque une diminution de la concentration du S, des  $\text{SO}_4^{2-}$  et du  $\text{Ca}^{2+}$  en solution.

Le fer stabiliserait ou remobiliserait sous une autre forme les sulfures et les porteurs de calcium.

**En présence de fer métal, les concentrations en S,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  augmentent avec l'augmentation de la durée de l'essai.**

L'interaction entre le fer et ces espèces diminue avec le temps. Ceci est confirmé par la mesure des concentrations de ces espèces après un test de 12 mois :  $[\text{S}] = 98 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 263 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $[\text{Ca}^{2+}] = 79 \text{ mg.L}^{-1}$ .

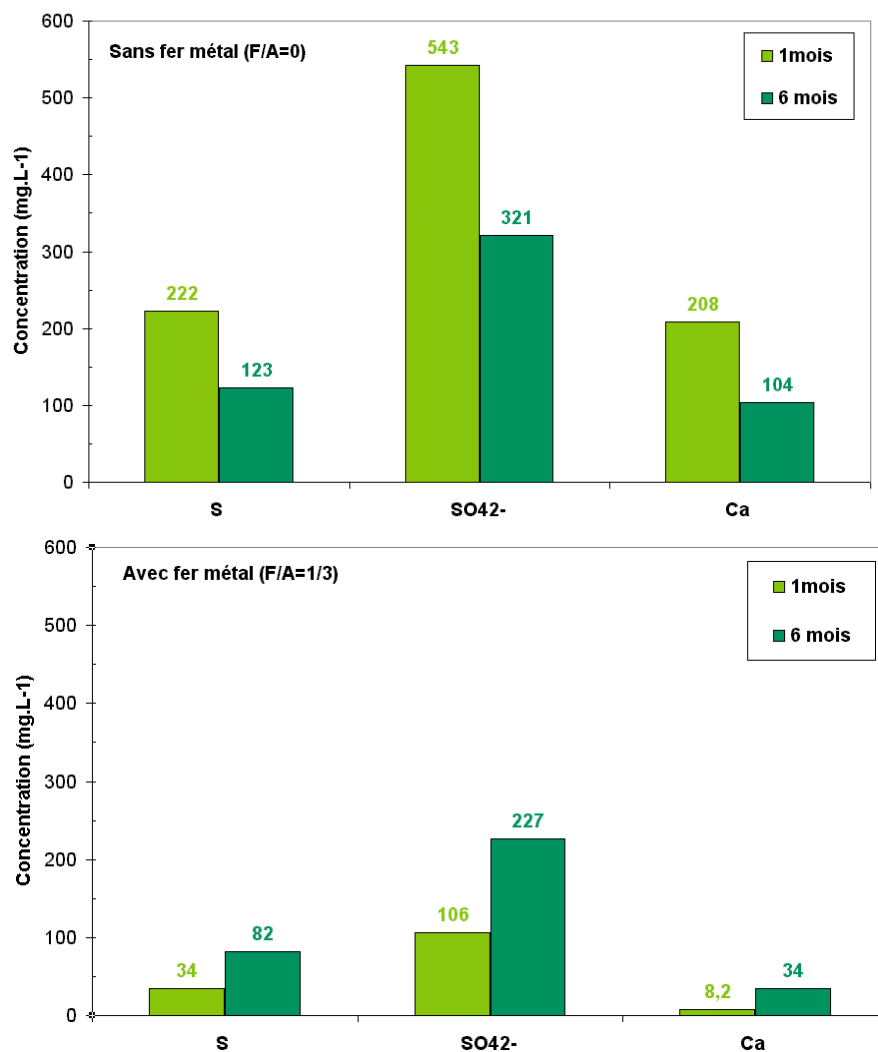


Figure 54: Concentrations en S, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Ca en solution en fonction de la durée du test. Comparaison entre l'essai sans fer métal (F/A=0) et l'essai avec fer métal (F/A=1/3) à 80°C.

### 17.3.3. Capacités d'Echange Cationique des solides

La mesure de la CEC des échantillons a été faite avant qu'ils n'aient réagi : l'apport en Fe(0) provoque par dilution une diminution de CEC du mélange réactionnel de 10 meq/100 g sans fer à 7 meq/100 g avec fer.

**Avec ou sans fer métal ajouté au système, la CEC du produit de réaction n'évolue pas avec l'augmentation de la durée du test (Figure 55).**

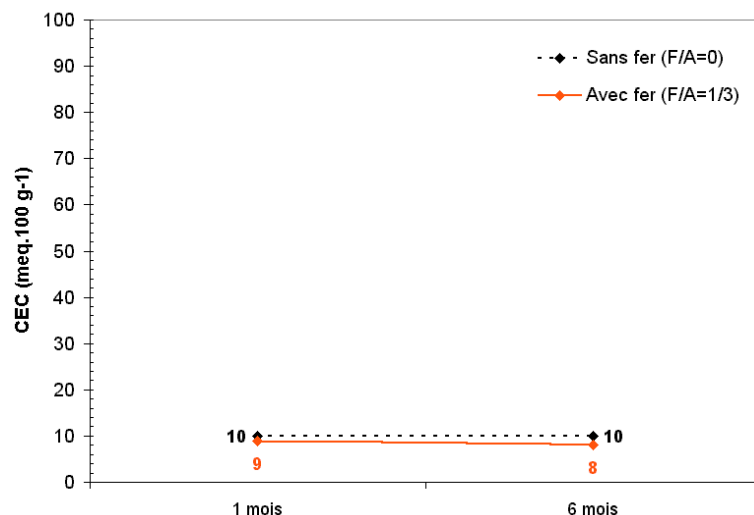


Figure 55 : Evolution de la CEC des produits de réaction en fonction de la durée de l'essai. Essais avec ou sans fer métal, à 80°C.

#### 17.3.4. Diffraction des Rayons X sur poudre non orientée

Le produit de la réaction sans fer de 6 mois est comparé à celui du test d'1 mois, déjà décrit au Chapitre 2. Les diffractogrammes de ces deux échantillons sont tout à fait semblables (non représenté) et présentent les écarts suivants par rapport au diffractogramme de Tournemire avant réaction :

- Les pics caractéristiques de la chlorite sont bien moins intenses (14,22 Å et 7,14 Å).
- La hauteur des tous les pics des micas diminue fortement (9,97 Å et 4,98 Å).
- La hauteur des tous les pics de la kaolinite diminue fortement (7,15 Å et 3,57 Å).
- La tête de bande observable à 4,47 Å est légèrement plus intense alors que le pic de la raie (060) à 1,50 Å est inchangé.
- La hauteur des pics du quartz diminue (4,25 Å, 3,34 Å et 1,54 Å).
- Le signal de la calcite varie peu (3,02 Å, 2,50 Å, 2,28 Å et 1,87 Å).
- La hauteur de tous les pics des feldspaths diminue fortement (3,25 Å, 1,99 Å, pour le microcline, 3,233 Å pour la sanidine, 3,20 Å et 3,19 Å pour l'albite et 3,24 Å pour l'anorthite).
- La hauteur du pic de la raie principale de la pyrite est inchangée (2,70 Å) alors que celle des autres pics diminue (2,42 Å, 2,21 Å, 1,91 Å et 1,63 Å).
- La hauteur des pics de la dolomite diminue (2,49 Å et 1,99 Å).

Quelle que soit la durée du test, le chauffage de l'argilite de Tournemire provoque donc une déstabilisation des minéraux constitutifs. Exception à cela, la calcite qui semble être peu affectée.

Le fait de mélanger du fer à l'argilite provoque une atténuation de son signal DRX. : certaines raies n'apparaissent plus nettement du fait de la dilution par le fer. C'est le cas des chlorites qui sont presque indiscernables sur le spectre du mélange avant réaction.

Au terme de la réaction en présence de fer métal (F/A=1/3) menée à 80°C (Figure 56), on constate que le signal des phases argileuses (sauf la phase à 7 Å) diminue du fait de la réaction avec le fer métal. Il en est de même pour le signal des minéraux accessoires tels que le quartz, la calcite, les feldspaths et la dolomite. En revanche, l'évolution de la pyrite n'est pas clairement définie.

Plus la durée du test est longue et plus l'intensité des pics du quartz, des feldspaths et de la calcite est faible. De plus, les indices de la présence de **magnétite** (fiche JCPDS 19-629) sont de plus en plus nets. La formation de **phyllosilicates à 7 Å** n'est pas à exclure compte-tenu de l'augmentation marquée de la hauteur du pic à 7 Å. Ce point sera précisé ultérieurement en étudiant les produits de réaction en MET afin de déterminer s'il s'agit de kaolinite ou de phases ayant incorporé du fer comme classiquement observé. Les pics à 3,74 Å et 2,76 Å correspondent à de l'ilménite.

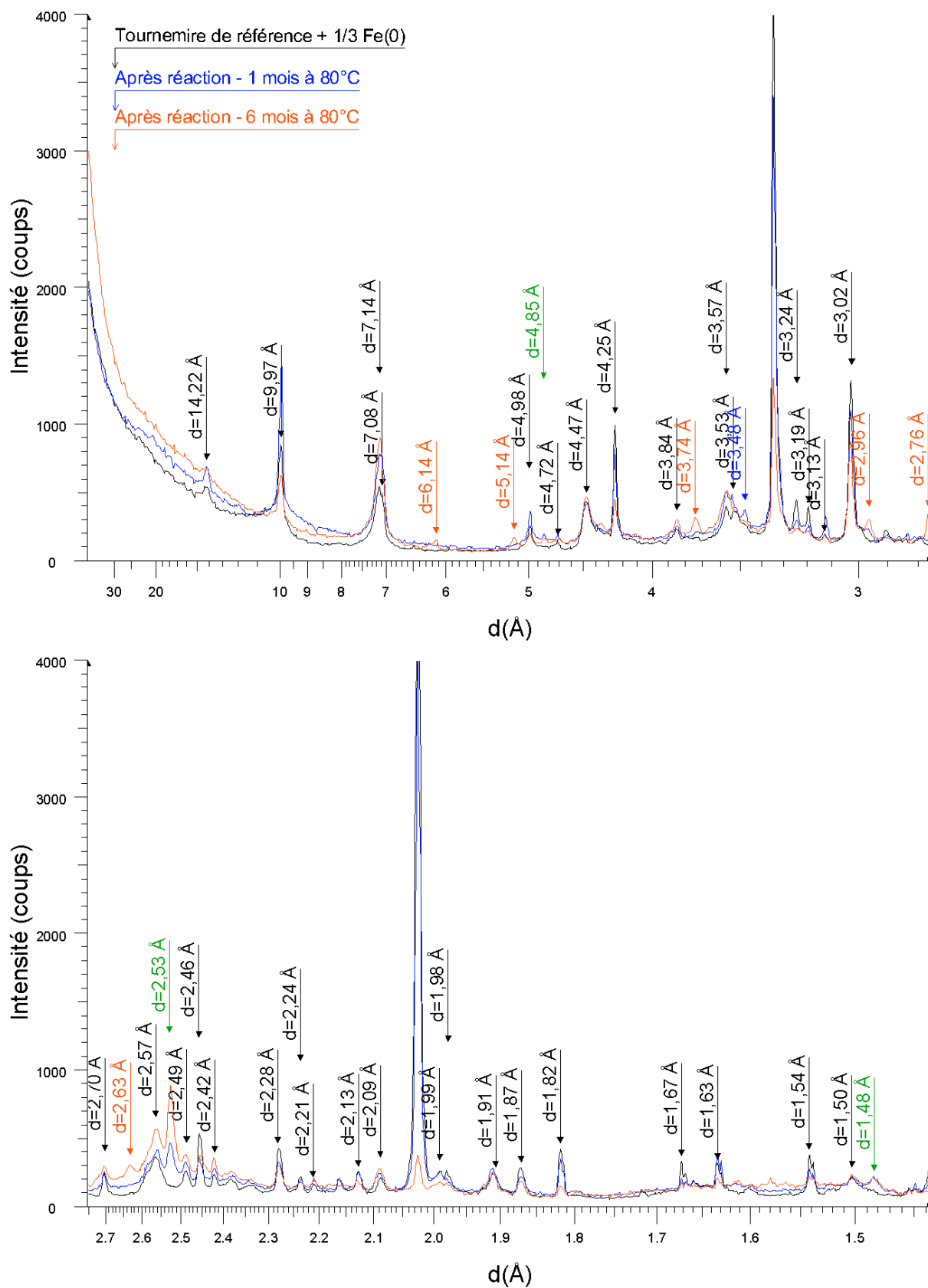


Figure 56: Spectres DRX des essais avec fer (F/A=1/3) en fonction de la durée d'expérimentation comparés au mélange « Tournemire+1/3 Fe(0) » avant réaction. Essais à 80°C.

Après 6 mois, le tampon géochimique créé par l'interaction fer-soufre semble toujours efficace, toutefois la formation de phases à 7 Å n'est pas à exclure et mériterait d'être recherchée en MET-EDS.

#### 17.3.5. La réactivité de Tournemire illustrée par les analyses en solution

Les concentrations de S,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca et Mg diminuent lorsque du fer métal est ajouté dans le système réactionnel. Le S, le Ca et le Mg pourrait se combiner au fer pour précipiter sous forme de sulfures de fer, des espèces Ca-Fe et des oxydes mixtes Mg-Fe précipiteraient ?

Ceci avait été observé pour les tests à 80°C sur 1 mois et est confirmé par ceux ayant duré 6 mois. Toutefois, la tendance s'infléchit à partir de 6 mois de test puisque [S],  $[\text{SO}_4^{2-}]$  et  $[\text{Ca}^{2+}]$  augmentent de 1 à 12 mois. La pérennité du tampon Fe-S nécessiterait d'être étudiée à plus long terme et la formation de phases à 7 Å devrait être traquée en MET.

Les concentrations du K et Na augmentent. Ceci peut refléter la déstabilisation des feldspaths potassiques et les plagioclases observée en DRX.

### 18. Influence de la température

En plus de la durée, la température est un paramètre dont l'effet sur les séquences réactionnelles est classiquement étudié. Il va l'être sur la bentonite FoCa7 afin d'appréhender la cinétique des interactions Fe(0)-argiles en venant compléter les conclusions déduites de l'étude de l'effet de la durée. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 53.

#### 18.1. Conditions expérimentales

Température (°C)	25	80	150
Eau	Evian		
Apport en Fe(0)	0 1/3		
Rapport Argile/Eau	1/16.66		
Durée (mois)	1		
Matériaux argileux	FoCa7		

Tableau 53 : Conditions expérimentales adoptées pour tester l'influence de la température sur la réactivité de FoCa7

## 18.2. Etude analytique des produits de réaction

### 18.2.1. Mesures en solution

Les valeurs du pH des solutions sont présentées sur la Figure 57 en fonction de la température d'expérimentation.

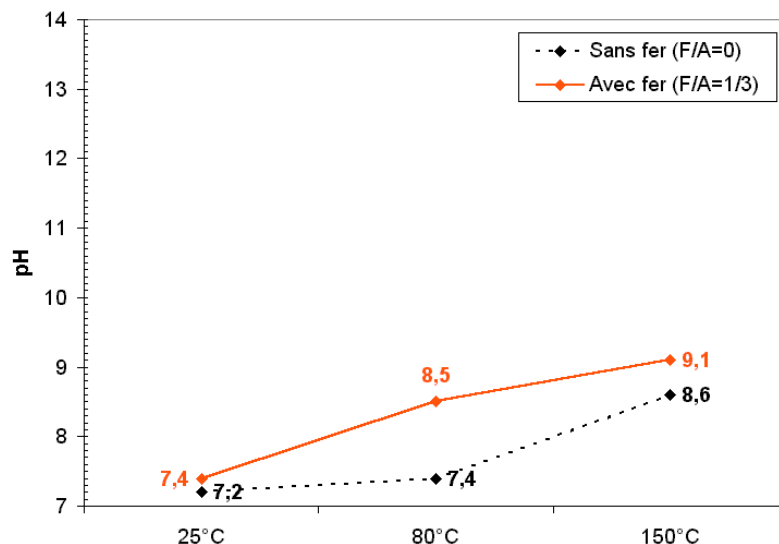


Figure 57 : Evolution du pH de la solution en fonction de l'apport en fer métal et de la température d'expérimentation

L'étude du pH au terme des essais sans fer permet d'apprécier la seule influence du chauffage sur les matériaux. Le pH vaut 7.2 et 7.4 pour les essais à 25 et 80 °C alors qu'il vaut 8.6 pour l'essai à 150°C.

Ceci pourrait s'expliquer par l'altération du matériau argileux à une température élevée, telle que 150°C, qui entraînerait une consommation des protons par échange avec des cations de bordure de la structure argileuse.

En comparant ces essais en température à ceux effectués en température en présence de fer, on peut déduire l'apport du fer métal. A 25°C, le pH n'est pas influencé par l'apport en fer métal : il est de 7.4 (7.2 sans fer). En revanche, lorsque la température est plus élevée le pH augmente du fait de l'apport en fer : 8.5 à 80°C et 9.1 à 150°C. L'effet de l'apport en fer métal se ressent en solution si la température d'essai est au moins de 80°C : le pH augmente.

Ceci peut s'expliquer par le phénomène de corrosion du fer métal en milieu neutre qui libère des hydroxydes selon l'équation suivante  $\text{Fe}(0) + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$  (Aogaki, 1999). Cette réaction semble favorisée par l'augmentation de la température.

### 18.2.2. Diffraction des Rayons X

La comparaison des spectres DRX de FoCa7 ayant réagi à 25, 80 et 150°C à celui de FoCa7 de référence, nous permet d'apprécier la réactivité en température de cette bentonite (Figure 58).

Au terme de la réaction sans fer pendant 1 mois (Figure 58), les modifications des diffractogrammes par rapport à celui de la bentonite FoCa7 et selon la température de réaction sont les suivantes :

- La hauteur des pics caractéristiques de l'interstratifié kaolinite-smectite augmente sauf pour l'essai à 80°C (15,31 Å et 2,57 Å).
- La hauteur des tous les pics de la kaolinite est inchangée (7,17 Å, 2,57 Å et 2,28 Å).
- La hauteur du pic de la tête de bande augmente sauf pour l'essai à 80°C. Le pic de la raie (060) à 1,50 Å est inchangé.
- La hauteur des pics du quartz est invariable (4,25 Å, 2,46 Å, 2,24 Å, 1,82 Å, 1,67 Å et 1,54 Å). La hauteur du pic à 3,34 Å augmente quelle que soit la température, ce qui ne suit pas la même logique que les autres pics.
- La hauteur des pics de la calcite augmente (4,96 Å, 4,17 Å, 3,85 Å, 3,04 Å, 2,28 Å, 1,91 Å et 1,60 Å).
- Le signal du gypse disparaît (7,60 Å et 2,68 Å).
- Le signal de l'anatase pour le matériau argileux composite FoCa7 se distingue en DRX par un unique pic à 3,52 Å. La hauteur de ce pic augmente sauf pour la réaction à 80°C.

Le chauffage de la bentonite FoCa7 provoque une augmentation du signal de l'interstratifié kaolinite-smectite, de la tête de bande, de l'anatase mais pas pour l'essai à 80°C.

En revanche, le signal de la calcite augmente quelle que soit la température de réaction.



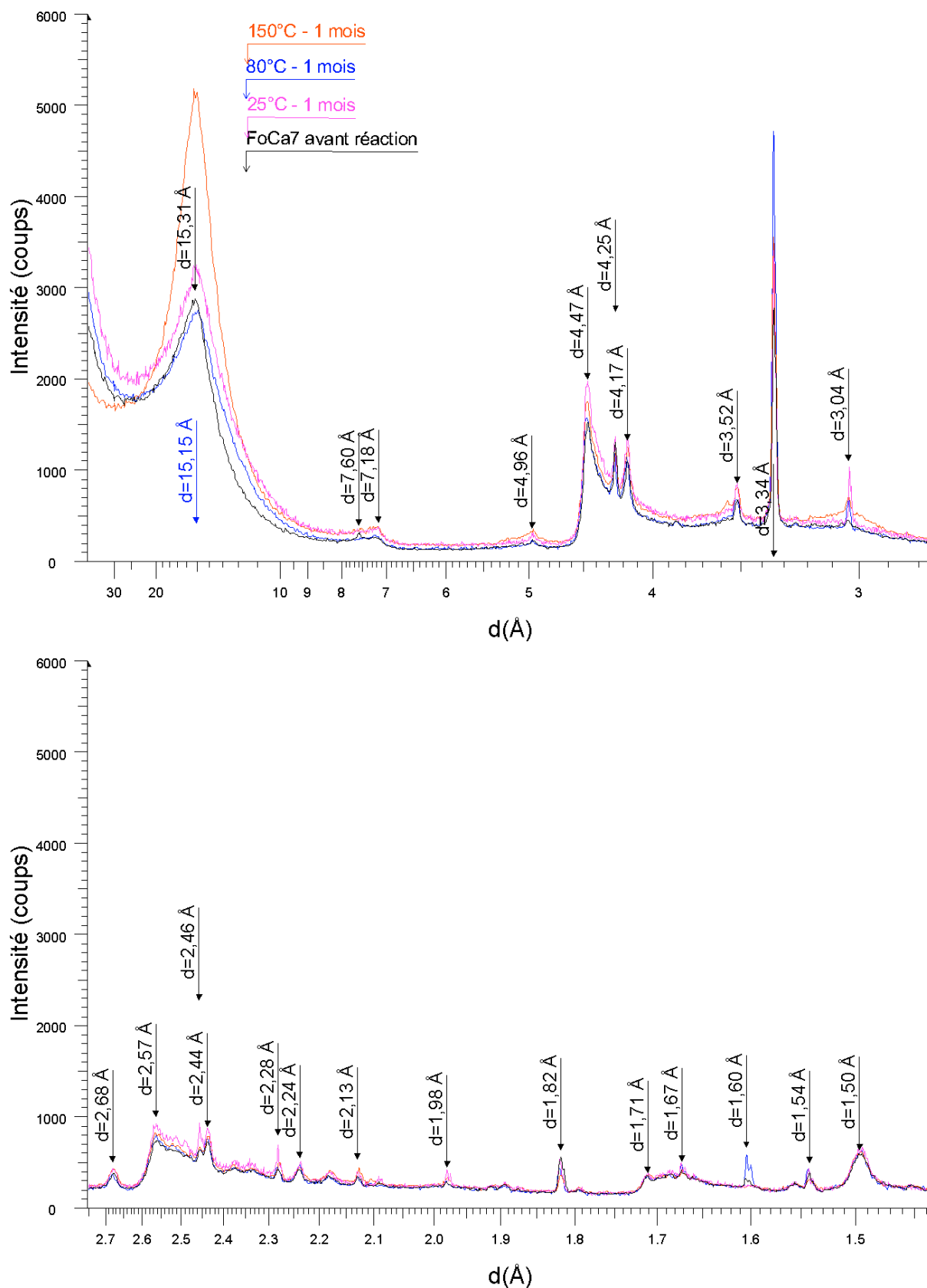


Figure 58 : Comparaison du diffractogramme de FoCa7 avant et après 1 mois de réaction sans fer, en fonction de la température du milieu réactionnel.

Au terme de la réaction en présence de fer métal (F/A=1/3) d'une durée de 1 mois, les modifications des diffractogrammes par rapport à celui de la bentonite FoCa7 et selon la température de réaction sont les suivantes :

- La hauteur des pics caractéristiques de l'interstratifié kaolinite-smectite diminue fortement, ils disparaissent dès 80°C (15,31 Å et 2,57 Å).
- A 25°C, le signal de la kaolinite est peu visible. Dès 80°C, l'évolution des pics de la kaolinite ne peut être déterminée car une bosse centrée autour de 7 Å avec ses harmoniques apparaît. Ses harmoniques perturbent aussi la détermination de l'évolution de la goethite.
- La hauteur de la tête de bande, observable à 4,47 Å, diminue pour une réaction à 150°C. Il en est de même pour le pic de la raie (060) dont il faudrait préciser l'évolution en effectuant une acquisition sur un temps de comptage plus long dans cette zone.
- La hauteur des pics du quartz est invariable (4,25 Å, 2,46 Å, 2,24 Å, 1,82 Å, 1,67 Å et 1,54 Å) sauf pour le pic à 3,34 Å dont la hauteur diminue quelle que soit la température.
- La hauteur des pics de la calcite diminue (4,96 Å, 4,17 Å, 3,85 Å, 3,03 Å, 2,28 Å, 1,91 Å et 1,60 Å).

Le signal de l'interstratifié kaolinite-smectite diminue du fait de la réaction avec le fer métal. Il en est de même pour la calcite. Le matériau argileux garde tout de même un caractère dioctaédrique (à 150°C, c'est dur de le préciser). La déstabilisation du matériau argileux est d'autant plus prononcée sur le diffractogramme que la température de réaction est importante.

Par ailleurs le profil du diffractogramme est modifié et des bosses ou des pics apparaissent.

D'une part :

- à 80°C une bosse de 8,26 Å à 6,72 Å alors qu'à 150°C ce pic est moins large de 7,83 Å à 6,72 Å et plus symétrique,
- dès 80°C, une bosse se situant au pied de la tête de bande de 4,85 Å à 4,52 Å,
- dès 80°C, l'augmentation généralisée de l'intensité du signal de 3,69 Å à 3,45 Å, d'autant plus marqué que la température d'expérimentation est importante,
- dès 80°C, l'augmentation généralisée de l'intensité du signal de 2,78 Å à 2,39 Å avec un pic à 2,53 Å
- dès 80°C, l'augmentation généralisée de l'intensité du signal de 1,58 Å à 1,51 Å,
- dès 3 mois, un pic à 1,46 Å,

sont attribuables à la présence de phyllosilicates à 7 Å et plus particulièrement à la **berthiérine 1H** (fiche JCPDS 31-618) ou à une **antigorite** (fiches JCPDS 44-1447, 12-583 et 10-402)

D'autre part, le pic large autour de 4,85 Å, le pic à 2,53 Å et celui à 2,10 Å (observable à 150°C) peut traduire la présence de **magnétite** (fiche JCPDS 19-629).

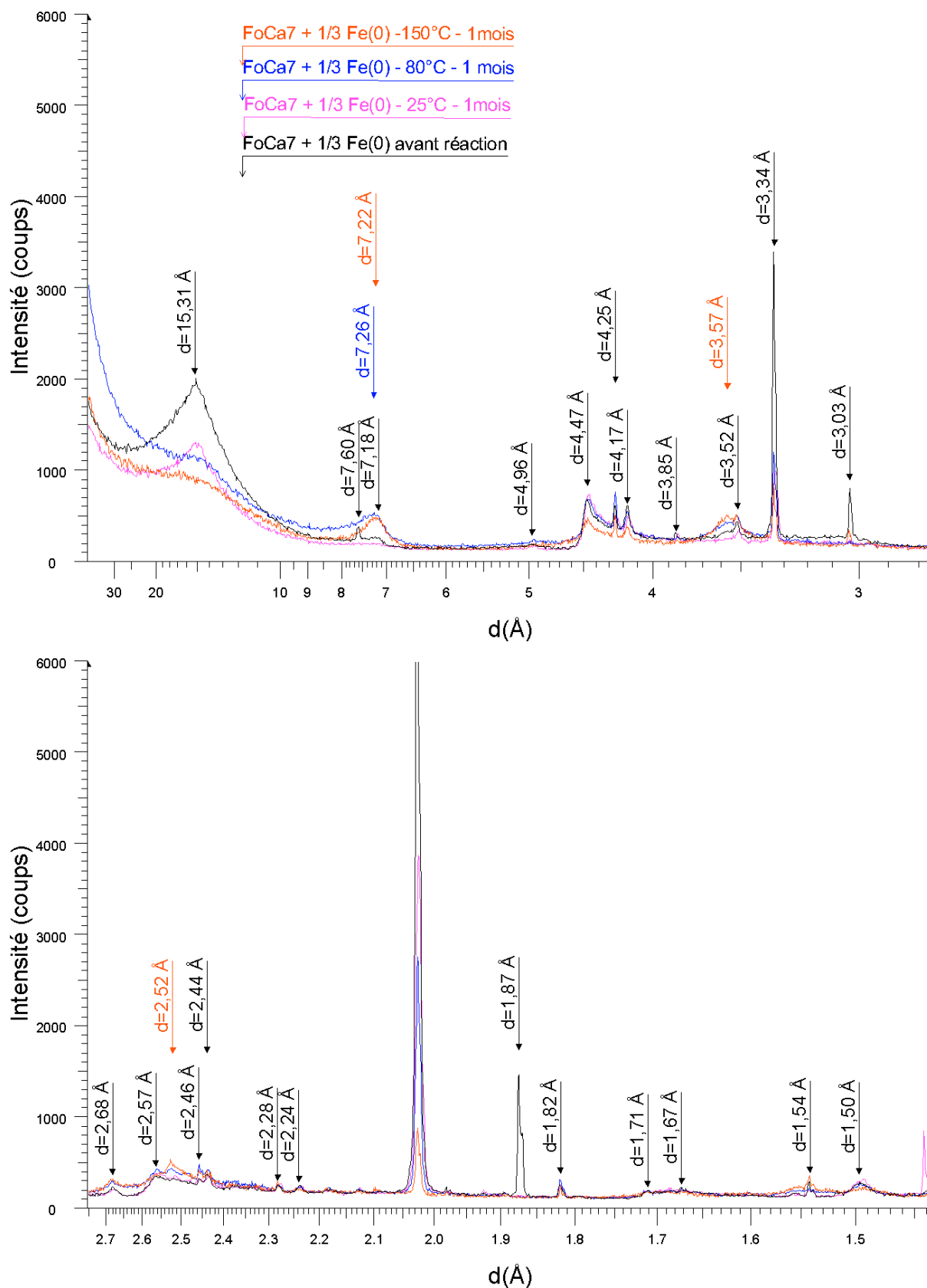


Figure 59 : Comparaison du diffractogramme du mélange « FoCa7 + Fe(0), F/A=1/3) avant et après 1 mois de réaction, en fonction de la température du milieu réactionnel.

### 18.2.3. Thermogravimétrie couplée DSC-EGA

Avant d'effectuer les analyses sur les mélanges réactionnels fer-argile, une mesure est faite sur un mélange fer-corrindon. Le rapport massique fer-corrindon est égal à 1/3 à l'identique du rapport massique fer-argile des essais. Le but de cette analyse sur le mélange fer-corrindon est double :

- vérifier l'efficacité de la procédure de vide-surpression ;
- apprécier le comportement du fer métal à haute température.

En effet, il y a très peu de données en analyse thermique sur le comportement du fer métal sous atmosphère inerte. Les données publiées concernent généralement des essais sous atmosphère oxydante.

Le mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}(0)$  est chauffé jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$  sans gain de masse, comme observé sur la courbe de TG (non reproduite). Ainsi, la procédure adoptée suffit à s'affranchir d'une oxydation partielle : les analyses sur les produits de réaction ne seront donc pas perturbées par des réactions à haute température impliquant le fer métal et l'oxygène. En analyse DSC, un petit pic endothermique est observable à  $770^\circ\text{C}$  : il correspond au point de Curie du fer métal. Ceci est réversible puisqu'au cours du cycle de refroidissement, un petit pic exothermique est observé à la même température. Ainsi, le fer métal demeure inerte jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$  dans les conditions opérationnelles de l'analyse.

L'interprétation des courbes d'analyse thermique est faite à partir des informations acquises par les différentes méthodes : TG (Figure 60) et sa dérivée première DTG (non représentée), DSC (Figure 61) et les signaux EGA (Figure 62). Les valeurs numériques sont reportées dans le Tableau 54 et Tableau 55.

#### ***Mélange FoCa7-Fe(0) initial***

Les courbes TG du mélange initial présentent 4 pertes de masse principales :

- une première entre la température ambiante et  $200^\circ\text{C}$ ,
- une deuxième vers  $320^\circ\text{C}$ ,
- une autre vers  $500^\circ\text{C}$ ,
- et la dernière vers  $700^\circ\text{C}$ .

La première, qui est la plus intense, est associée à la perte de l'eau adsorbée et interfoliaire, et est typique des smectiques. Un épaulement est nettement observable à  $180^\circ\text{C}$ , montrant que le cation interfoliaire pour les smectites de FoCa7 est principalement du  $\text{Ca}^{2+}$ . Cette perte de masse entre  $25$  et  $198^\circ\text{C}$  représente 7.1 % de la masse de l'échantillon initial équilibré à 55% d'humidité relative. Les pertes de masse suivantes (et la teneur en calcite, goethite correspondante) sont recalculées par rapport à la masse sèche à  $198^\circ\text{C}$ .

Entre 280 et 345°C, la goethite est deshydroxylée ; la perte de masse mesurée est de  $0,37 \pm 0,06\%$  de la masse initiale. Ainsi, la teneur en goethite dans le mélange initial est estimée à  $3,9 \pm 0,6\%$  (basée sur la masse sèche). En tenant compte de la dilution de FoCa7 par le fer métal, la valeur est proche de la valeur théorique de  $6 \pm 1\%$  déterminée par (Lajudie, A. et al. 1995b) (Matériaux). Cette observation est corrélée par la présence d'un pic endothermique à 319°C, typique de la goethite, et par un pic à 323°C sur la courbe EGA de l'eau (Mitov, I. et al. 2002).

A 501°C, le pic endothermique accompagné d'un départ d'H<sub>2</sub>O est associé à la perte des groupements hydroxyle de la couche octaédrique. Dans un domaine de température allant de 420 à 560°C, la perte de masse due à la perte des groupements hydroxyle est estimée à 2,49 %. La courbe EGA de H<sub>2</sub>O est asymétrique. Jusqu'à 420°C son aspect est classique mais un épaulement est visible à plus haute température (entre 550 et 650°C), indiquant qu'il y a plusieurs types de smectites. Ceci est confirmé par la décomposition de la courbe EGA dans ce domaine de température, selon la procédure de (Drits, V. A. et al. 1998). D'après ces auteurs, au moins deux phyllosilicates 2:1 trans-vacant ou cis-vacant sont présents dans FoCa7, chacun ayant un pic de deshydroxylation différent. Des études plus anciennes indiquent qu'il y a une relation entre la position de ce pic et la composition chimique ou bien le type de smectite : beidellite ou montmorillonite (Trauth, N. 1964) ; (Trauth, N. et Lucas, J. 1967) ; (Chantret, F. et al. 1971). La beidellite se dissocie à une température plus basse que la montmorillonite et à une température plus haute que la nontronite (Todor, D. N. 1976). Dans la présente étude, le pic principal à 501°C correspond à la deshydroxylation de la kaolinite et des beidellites Fe-Mg. L'épaulement vers 600°C correspond à la deshydroxylation des deux types de montmorillonites identifiées en MET-EDS sur l'échantillon de FoCa7 (Latrille, C. et al. 1999).

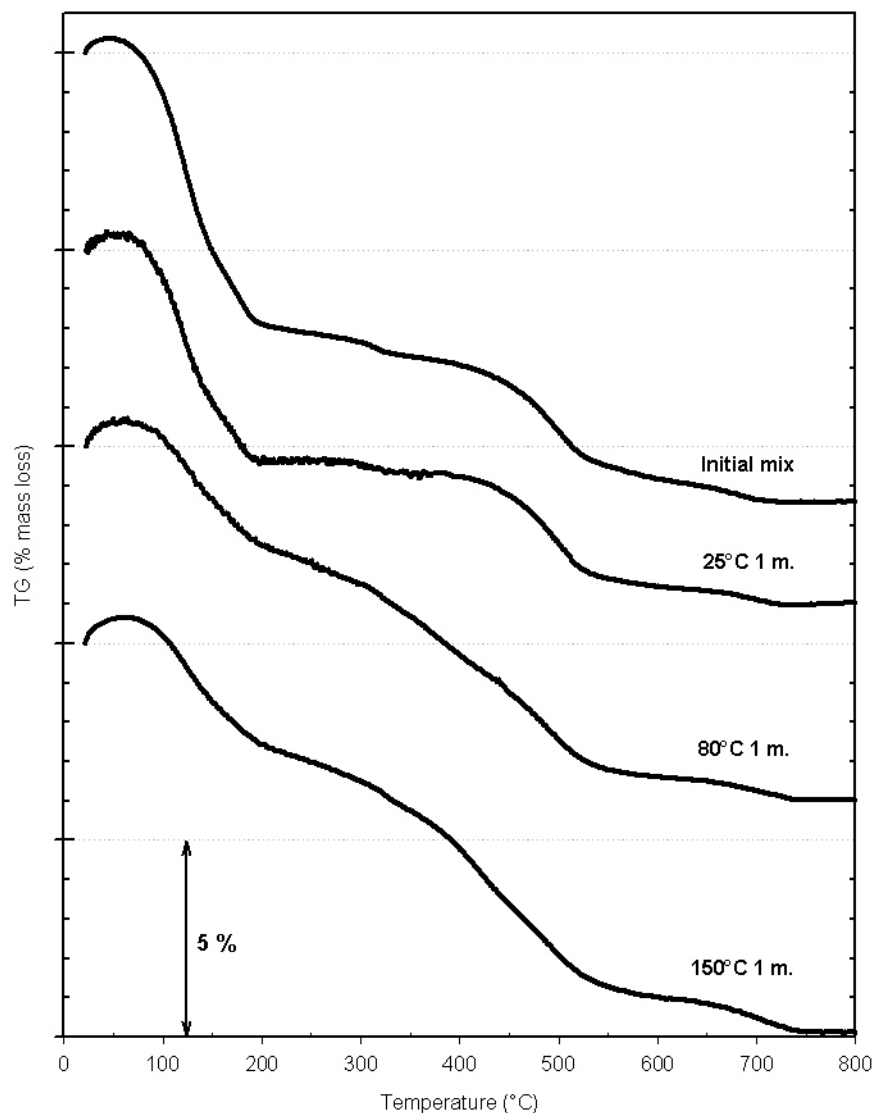
Deux pics endothermiques situés à 576 et 594°C, sont visibles sur la courbe DSC sans qu'il y ait de variation de masse associée. Le premier est typiquement associé à la présence de quartz. La teneur de ce minéral dans FoCa7 de référence a été mesurée selon différentes méthodes dont la DSC : elle représente 6 % de FoCa7 en masse (Raynal, J. 1989) ; (Lajudie, A. et al. 1995a). Pour le mélange fer-bentonite, la dilution par le métal et la faible teneur en quartz ne permet pas de quantifier ce minéral avec une précision suffisante.

Le pic endothermique à 594°C n'est pas identifié dans la littérature et n'est pas présent sur les courbes d'analyse thermique de FoCa7 et du mélange Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe(O). L'origine de ce pic sera discutée plus loin.

Une dernière perte de masse de 0,85 % est enregistrée entre 600 et 750°C et est accompagnée d'un pic endothermique à 691°C et d'une perte en CO<sub>2</sub>. Ceci correspond à une décarbonatation de la calcite. Un tel signal signifie que la teneur en calcite dans FoCa7 est de 2,0%, ce qui est bien plus élevé qu'en réalité. En effet, dans ce domaine de température, il n'y a pas que la calcite qui se décompose mais c'est aussi la fin de la

deshydroxylation des smectites. Ainsi, le signal EGA du  $\text{CO}_2$  à la masse 44 est plus juste pertinent pour déterminer la teneur en calcite : 1.2 % of calcite (sur masse sèche).

Plus aucune autre perte de masse n'est enregistrée à plus haute température. A  $771^\circ\text{C}$ , le pic endothermique correspond au point de Curie du fer métal. Bien que la succession classique des pics endo et exo des smectites ne soit pas clairement identifiable sur la courbe DSC, certainement à cause de la minéralogie complexe de FoCa7, un pic exothermique est visible à  $943^\circ\text{C}$ . A plus haute température, des réactions à l'état solide ont lieu entre les phases en présence à  $1030$  et  $1043^\circ\text{C}$ .



**Figure 60 :** Courbe en thermogravimétrie de perte de masse sur le mélange « FoCa7-Fe(0), F/A=1/3 » avant et après réaction, en fonction de la durée d'essai.

***FoCa7 + 1/3 Fe(0) à 25°C***

L'aspect général des courbes d'analyse thermique du mélange ayant réagit à 25°C pendant 1 mois, est assez proche de celles du mélange initial (Figure 60, Figure 61 et Figure 62). La teneur des différentes phases est proche de celles du mélange initial.

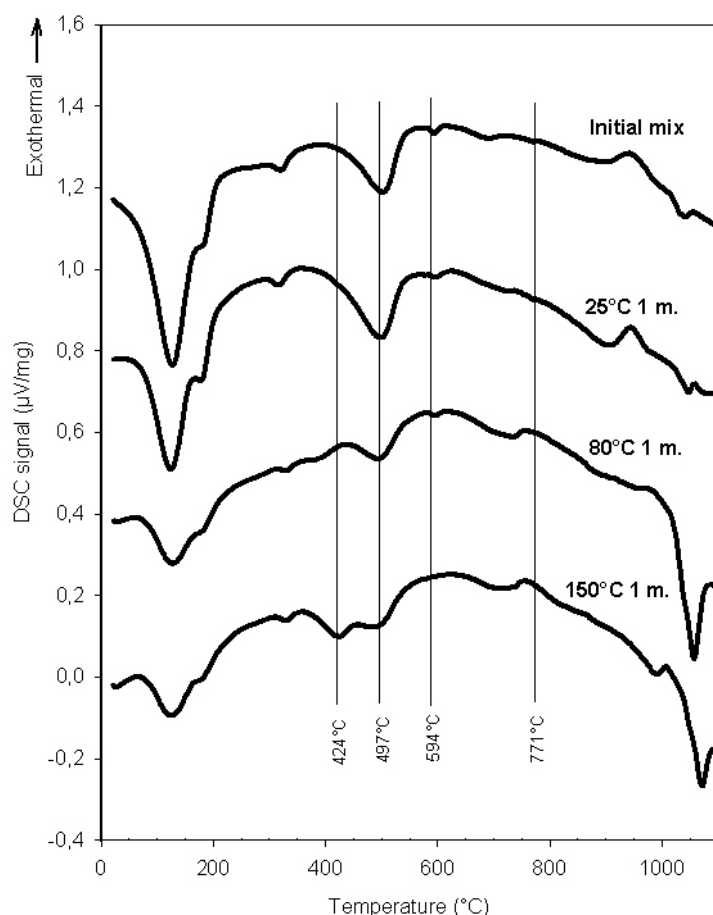
La teneur en eau d'hydratation est plus faible que celle du mélange initial.

La goethite semble moins abondante sur la courbe TG (3.0 % au lieu de 3.9 %). Une telle diminution n'est pas confirmée par les courbes EGA et DSC qui montrent que 90% de ce minéral est toujours présent après réaction. Avant et après la deshydroxylation de la goethite, la courbe TG est plus horizontale que celle du mélange initial, indiquant que les particules les moins cristallisées ou les plus fragiles se sont dissoutes au cours de la réaction à 25°C.

La perte de masse de 2.48 % due à la deshydroxylation, le profil du pic associé et l'épaulement de 550 à 650°C sont proches de ceux du mélange initial.

Le contenu en calcite estimé à 1.3 % de la masse sèche par EGA est quasiment identique à celle du mélange initial.

La succession des pics endo-exothermiques des smectites entre 900 et 950°C est toujours visible et l'absence d'intervalle entre ces deux pics indiquent que les smectites sont plus riches en Fe qu'en Mg dans la couche octaédrique : ce sont des beidellites de type Wyoming. D'après (Chantret, F. et al. 1971), le fait que le pic endothermique à 906°C soit plus prononcé pourrait signifier que les montmorillonites-Fe ou les beidellites-Fe initialement présentes soient déstabilisées au cours de la réaction à 25°C. Ceci pourrait expliquer la disparition du pic endothermique à 1033°C (Grim, R. E. et Kubilicki, G. 1961) ; (Lucas, J. et Trauth, N. 1965).



**Figure 61 : Courbe dérivée de la thermogravimétrie de perte de masse sur le mélange « FoCa7-Fe(0), F/A=1/3 » avant et après réaction, en fonction de la durée d'essai.**

### ***FoCa7 + 1/3 Fe(0) à 80°C***

La courbe de thermogravimétrie du mélange « FoCa7-Fe(0) » ayant réagit à 80°C diffère des deux précédentes : une perte de masse continue est enregistrée entre la température ambiante et 550°C (Figure 60). L'allure de la courbe, présentant un seuil en perte de masse, est semblable à celle des hydrates peu cristallisés, tels que les hydrates de calcium et silicates présents dans les ciments (Wendlandt, W. W. 1986) ou les gels associés aux minéraux argileux (Caillère, S. et al. 1982). La teneur en eau d'hydratation est de 3.1%, une valeur qui est moins importante que pour le mélange initial avant réaction (7.1 %). Ceci indique une destruction partielle des smectites qui serait induite par la réaction entre ces argiles et le fer métal à 80°C.

La perte de masse continue rend difficile la décomposition en composantes élémentaires, telle que la teneur en goethite : cette valeur (7.6%) mesurée par TG est surestimée (Tableau 54). Les courbes EGA et DSC indiquent en effet que cette teneur est comprise entre 1.3 et 1.5%.

Un nouveau pic endothermique apparaît à 386°C, il correspond à une perte en H<sub>2</sub>O, visible sur la courbe EGA. Comme indiqué précédemment, la perte de masse exacte ne peut être donnée : elle est d'environ 1.51% entre 340 et 420°C.



Le pic de deshydroxylation à 494°C est associée à une perte de masse d'environ 2.53%. Contrairement à ce qui était observable pour les deux autres courbes EGA, ce pic n'est pas associé à un épaulement entre 550 et 650°C sur la décomposition EGA. Ceci indique que les deux types de montmorillonite, identifiés précédemment, ont été détruites au cours de la réaction à 80°C avec le fer. Ceci a déjà été observé au terme de l'expérimentation in-situ de Stripa (Latrille, C. et al. 2001).

La décomposition en température de la calcite est différente par rapport aux deux cas précédents : deux pics sont observables, suggérant qu'un nouveau carbonate a cristallisé au cours de la réaction par précipitation d'éléments provenant de l'eau minérale d'Evian. Ceci est cohérent avec le signal obtenu en EGA qui est plus précis que la perte de masse. Ce nouveau carbonate est supposé être de la calcite comme cela a été observé dans l'étude de Papillon et al. (2001), la teneur dans l'échantillon est de 1.8 %.

Les pics endothermiques à 575°C (quartz) et 594°C sont toujours observables alors que celui correspondant au point de Curie du fer est peu visible, suggérant qu'il reste peu de fer libre dans le produit de réaction.

Entre 800 et 1000°C, les signaux DSC sont faibles avant un fort pic endothermique à 1057°C, température à laquelle le produit est entré en fusion et forme une « perle » dans le creuset. C'est le seul échantillon pour lequel un tel phénomène s'est produit.

Avant réaction	Après réaction			Signification des pics
Mélange initial	25°C	80°C	150°C	
127	125	127	124	Déshydratation
180	176	179	176	Déshydratation (cation divalent)
319	317	329	329	Goethite
non	non	386	424	H <sub>2</sub> O dégagée
501	497	494	485	Deshydroxylation
576	576	575	575	Quartz
594	594	594	non	?
690	726	701 - 733	706 - 733	Calcite
771	771		non	Point de Curie du fer
899 ?	906	878 ? - 958	878 ? - 991 ?	Déstabilisation des smectites
942	943	970	1007	Formation d'oxydes
1033	non	non	non	Réaction à l'état solide
1043	1048	1057 (fusion)	1072	Réaction à l'état solide

**Tableau 54 : Températures auxquelles sont observés les pics DSC et signification de ces pics associées**

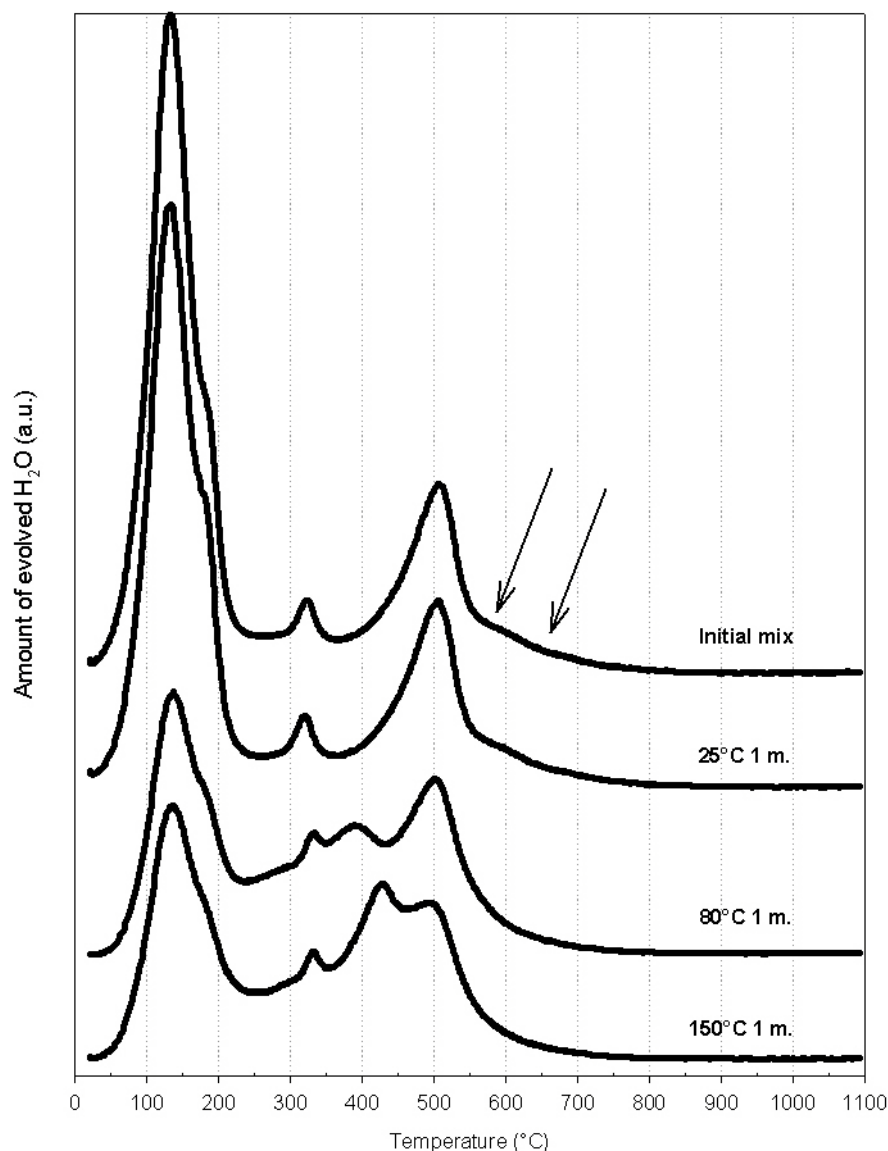


Figure 62 : Signaux EGA à la masse d'eau 18 sur le mélange « FoCa7-Fe(0), F/A=1/3 » avant et après réaction, en fonction de la durée d'essai.

#### **FoCa7 + 1/3 Fe(0) à 150°C**

L'aspect général de la courbe TG pour cet échantillon ressemble beaucoup à celui du produit de réaction à 80°C, avec une perte de masse continue jusqu'à 550°C et une teneur en eau d'hydratation proche.

L'EGA et DSC indiquent un contenu en goethite de 1.6 %.

La perte en eau précédemment enregistrée à 386°C (pour le produit de réaction à 80°C) l'est maintenant à une température supérieure, 424°C, et elle est plus importante que la perte en eau due à la deshydroxylation. Les pertes de masse associées sont égales à 2.4 % pour la perte d'eau d'hydratation et la deshydroxylation.

Tout comme pour l'échantillon à 80°C, aucun épaulement est visible sur la courbe EGA entre 550 et 650°C. Les deux types de montmorillonite ont été détruites dans cette expérience du

fait de la réactivité fer-argile : ceci est semblable à ce qui a été observé pour la réaction à 80°C.

La transition endothermique du quartz est toujours visible à 573°C, ce n'est pas le cas des pics à 594 et 771°C.

Le doublet des carbonates est toujours présent, avec la même teneur en calcite 1.8 %.

	<b>Eau d'hydratation</b> 20-198 °C	<b>Goethite</b> 280 - 340 °C	<b>H<sub>2</sub>O dégagée</b> 340-420°C	<b>Hydroxyle</b> 420 - 560°C	<b>Calcite</b> 560 - 750 °C
<b>Avant réaction</b>	7,14	0,37		2,49	0,85
<b>25°C</b>	5,70	0,29		2,48	0,62
<b>80°C</b>	3,10	0,75	1,51	2,53	0,74
<b>150°C</b>	3,17	0,73	2,40	2,38	0,89

**Tableau 55 : % de pertes de masse observées sur le mélange "Foca7-Fe(0)" avant et après réaction pendant 1 mois, en fonction de la température de l'essai**

Les réactions à 800-1000°C ne sont pas encore identifiées. Le pic endothermique à 1072°C correspond à une réaction à l'état solide mais sans fusion. Après refroidissement, le produit issu de l'analyse thermique a été étudié par DRX : le diffractogramme est très différent de celui du produit d'analyse thermique du mélange « FoCa7-Fe(0) » avant réaction.

### **Discussion**

L'aspect différent de la courbe d'analyse thermique et l'aspect du produit de fusion à 1100°C pour ces trois échantillons indiquent qu'ils ont une composition minéralogique et chimique différente alors que le mélange avant réaction était le même. Le produit de réaction à 25°C est proche du mélange initial. Une dissolution des minéraux mal cristallisés est observée. En revanche, les produits de réaction à 80 et 150 °C ont des courbes d'analyse (principalement sur le graphe TG) thermique dont le profil ressemble à celles des gels. Ainsi, la réaction entre le fer métal et le matériau FoCa7 conduit à la formation d'une phase gel, dont la signature ATD a un maximum de déshydratation centrée à 80°C pour l'échantillon ayant réagi à 80°C pendant 1 mois. Ce maximum est visible à plus haute température pour l'échantillon ayant réagi à 150°C, ce qui suggère que le gel formé est plus stable que le précédent. Cette phase gel est vraisemblablement le précurseur de la phase mieux cristallisée, qui a été identifié en DRX et en MET-EDS comme un phyllosilicate à 7 Å, dont la composition est proche de l'odinite (§18.2.6).

La forte teneur en calcite des échantillons ayant réagi à 80°C et 150°C peut s'expliquer par la solubilité rétrograde de ce minéral par rapport à la température.

Le pic endothermique observé à 594°C pour les échantillons altérés à 25 et 80 °C existe aussi sur la courbe DSC du mélange initial. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'existence de ce pic mais seulement une vérifie les conditions suivantes : pic endothermique, qui n'apparaît ni sur la courbe de FoCa7 seule ni sur la courbe du fer seul, ne s'accompagnant pas de perte de masse. L'existence de ce pic doit être interprétée comme la conséquence d'une réaction entre la smectite déshydroxylée et le fer métal. Celui-ci réduit le  $\text{Fe}^{3+}$  présent dans la smectite déshydroxylée. Ceci est en accord avec la présence d'un pic endothermique, typique des réactions de réduction, sans perte de masse associée, puisqu'il s'agit d'une réaction de transfert d'électron entre le fer métal et le  $\text{Fe}^{3+}$ . Cette réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  a été observée dans le cas de la déshydroxylation des feuillets TOT d'une chlorite (Villieras, F. 1993). Cette réduction est liée à l'état désorganisé de la smectite provoquée par la deshydroxylation.

Au terme de la réaction, si du fer métal est toujours présent dans l'échantillon, le Point de Curie est observé à 771 °C.

Sur la courbe d'analyse thermique de l'échantillon ayant réagi à 150°C, le pic à 594 °C n'est plus visible. Ceci doit s'expliquer par l'absence d'un des deux réactifs : la smectite deshydroxylée ou le fer métal. Il semble qu'il y ait du fer métal dans l'échantillon (DRX du § 18.2.2 et Mössbauer du § 18.2.4) même si on ne voit pas le Point de Curie. Ceci peut alors être expliqué par le fait que la structure de la smectite déshydroxylée soit différente par rapport aux échantillons ayant réagi à 25 ou 80 °C. Ceci confirme en tout cas, que la réaction entre le Fe(0) et la bentonite FoCa7 à trois températures différentes conduit à la formation de trois produits différents.

#### **18.2.4. Spectroscopie Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$**

La réactivité au terme de l'essai à 25°C étant très limitée, celle pour l'essai à 80 °C étant déjà présentée au paragraphe 17.2, ne figure ici que l'analyse par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  de l'échantillon ayant réagi avec du fer métal pendant 1 mois à 150°C.

Cet échantillon contient des oxydes de fer qui ont été identifiés comme étant de la magnésioferrite ( $\text{MgFe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ ) et qui représente 10 % du fer total. Le signal Mössbauer de la magnésioferrite se distingue par la présence de 2 composantes qui pourraient être dues à la forme particulière de l'oxyde. En revanche, il n'y pas d'hématite ou de goethite (ceci remet en cause la dénomination goethite des analyses ATD) dans l'échantillon analysé, alors qu'ils constituent le mélange d'oxydes de l'échantillon avant réaction. L'oxyde de fer présent est donc un oxyde néoformé.

Le fer métal restant représente 14 % du fer total. Les composantes principales du fer sont le Fe(II) (31%) et le Fe(III) (45 %). Leurs paramètres Mössbauer indiquent que ces éléments sont présents dans la couche octaédrique d'un réseau silicaté de type argileux ou d'un gel.

La comparaison de ces résultats à ceux issus de l'analyse du mélange « FoCa7-Fe(0), F/A=1/3 » avant réaction (Figure 63) indique une forte réactivité des espèces contenant du fer. Le Fe(0) est consommé de façon massive (- 84 %). Par ailleurs, les oxydes de fer initiaux sont la goethite et l'hématite alors qu'après réaction il n'y a que de la magnétite.

Une fraction du fer contenue à la fois dans les oxydes initiaux et dans le Fe(0) sert à la formation de magnésioferrite et l'autre fraction est incorporée sous la forme Fe(II)/Fe(III) dans les réseaux argileux.

L'oxydation du fer métal libère de l' $H_2$  qui va influencer l'état rédox du fer structural dans la structure argileuse.

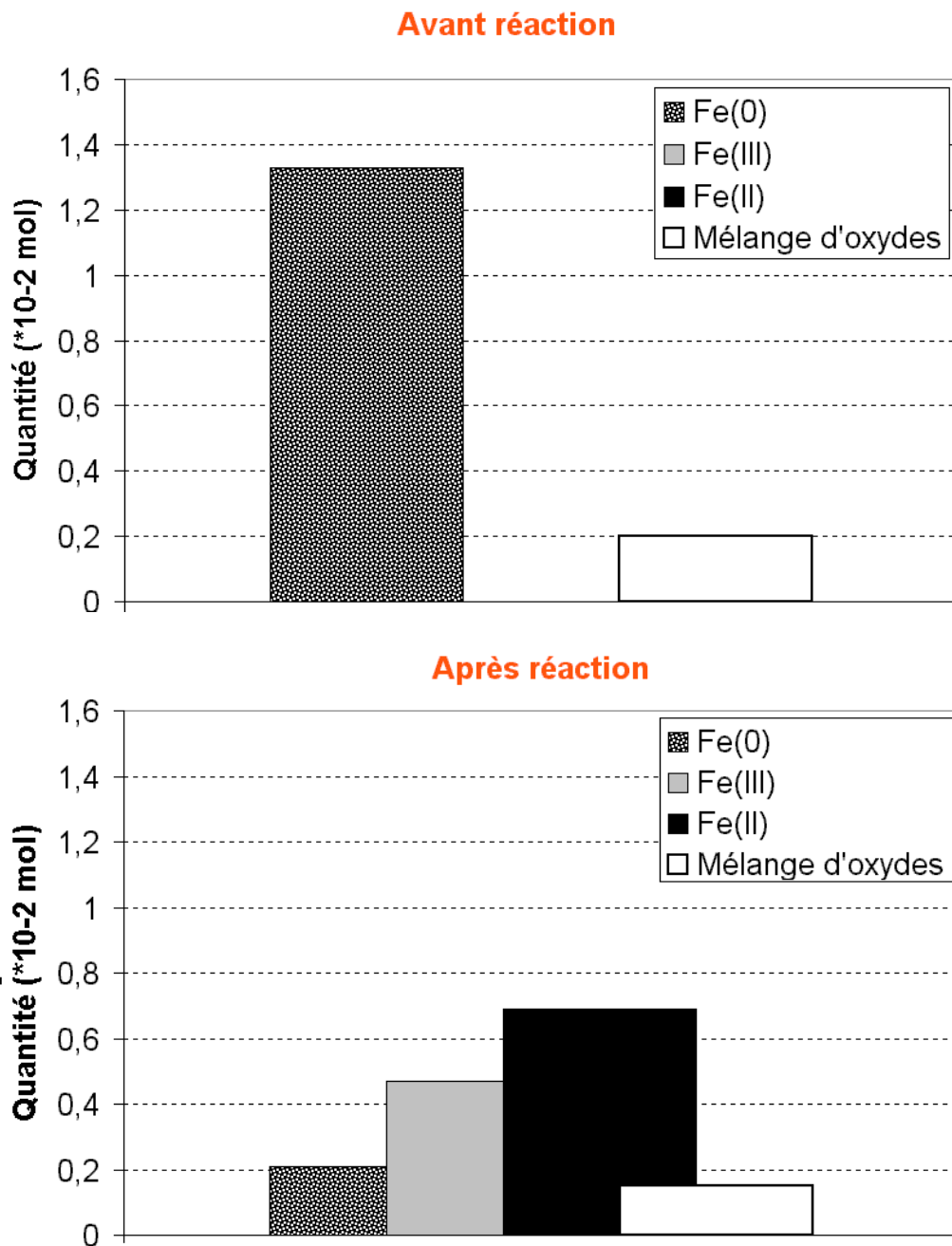


Figure 63: Evolution de la distribution des composantes du fer au cours de la réaction d'un mois à 150°C pour le mélange « FoCa7-Fe(0), F/A=1/3 ».

### 18.2.5. Capacités d'Echange Cationique

#### Mélange « FoCa7-Fe(0), F/A=1/3 » avant réaction

Pour l'échantillon avant réaction, l'apport en fer métal provoque une diminution de la CEC : de 80 meq/100 g sans fer, la valeur diminue à 60 meq/100 g pour un rapport massique Fe(0)-argile=1/3. Ceci est en parfait accord avec la dilution théorique par le fer. En effet, 1 g de fer métal dont la CEC est de 1 meq/100 g, mélangé avec 3 g de bentonite FoCa7, dont la CEC est de 80 meq/100 g, crée une poudre dont la CEC théorique est de 60 meq/100 g  $((1+3*80)/4=60)$ .

#### Après réaction en température sans fer

Le chauffage de FoCa7 ne provoque pas de variation de CEC tant que la température ne dépasse pas 80°C. En revanche, elle augmente fortement (+ 56%) lorsque la température de réaction est de 150°C (125 meq/100 g). Ceci est en accord avec les études antérieures portant sur l'altération de FoCa7 (Proust et *al.*, 1990) dans une solution de NaCl à 150°C et qui montre une augmentation de la CEC.

#### Après réaction en température en présence de fer métal

A partir de 80°C, la réaction entre le fer métal et l'argile provoque une diminution de la CEC : de -45 % à 80°C et de -32 % à 150°C. L'interaction fer métal-FoCa7 déstabilise les smectites et provoque ainsi une diminution de la quantité de sites échangeables.

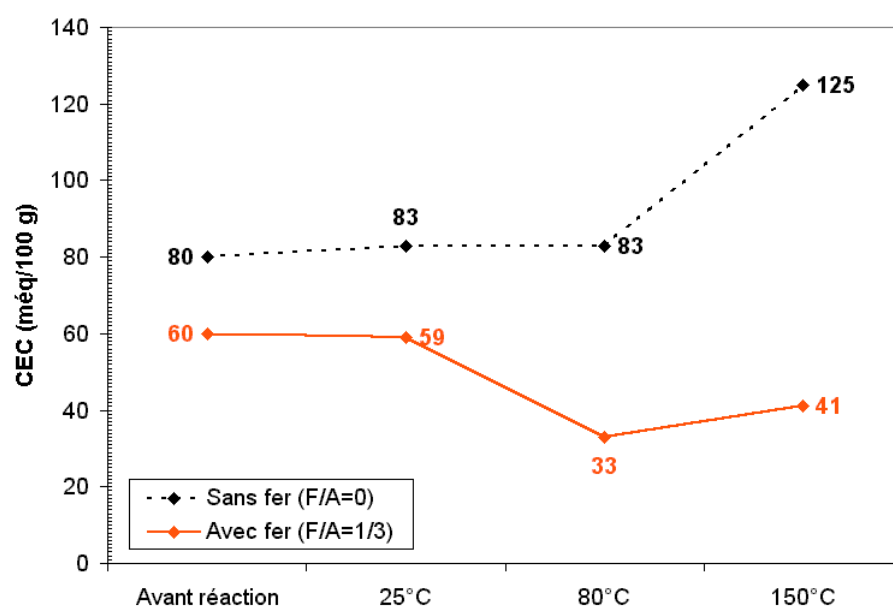


Figure 64 : Evolution de la CEC des solides en fonction de l'apport en fer métal et de la température d'expérimentation

### 18.2.6. Microscopie Electronique à Transmission

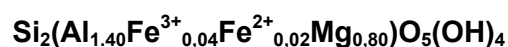
Les assemblages minéralogiques observés dans le produit de réaction de « FoCa7-Fe(0), F/A=1/3 » à 150°C pendant 1 mois sont représentés sur les figures de la Planche 3.

On observe :

- des gels denses associés à des phyllosilicates à 7 Å en filaments (peu de feuillets empilés) (figure a et c). Ces filaments sont plus facilement observables en bordure de gel (figure b) comme cela avait été déjà le cas pour les expériences à 80°C.
- des oxydes de fer à aspect ponctué ou grumeleux (figure b), en forme de cube comme la magnétite ou d'étoile comme la goethite en amas (figure d).
- très rarement, des particules trappues et tronquées de silice, ou des nodules sont observés.

Du point de vue de la composition chimique, on peut considérer qu'il n'existe plus que **trois familles de phases à 7 Å néoformées**, qu'on peut classer selon leur occurrence :

Famille **Si>Al>Mg** assez rare. On l'observe intimement liée à des gels réactionnels et présentant des moirés (figure a et zoom sur figure b Planche 4). Le cliché de diffraction est typique (figure c Planche 4), proche du plan **[ab]**. Ce sont des phases pseudo-hexagonales qui ont une composition chimique de serpentine Al-Mg particulière. La formule structurale, pour l'analyse donnée, est :



+ 0.26 puf

Le fer est ici en quantité infime et ces phases sont proches des serpentines magnésiennes comme la lizardite. Mais la forte teneur en Al ne permet pas de la classer dans les serpentines magnésiennes trioctaédriques d'autant plus cette phase présente un excès de +0.26 puf par rapport à une occupation octaédrique. Notons ici que la faible teneur en fer structural fait que la caractérisation du rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  par Mössbauer ne fausse pas la détermination du caractère dioctaédrique ou trioctaédrique. Comme pour les phases Si>Al>Fe de l'expérience à 80°C d'1 an (§ 17.2.4), ce type de phase n'est pas substituée tétraédriquement. Sous le MET, ces phases sont très visibles, très homogènes et totalement inattendues. D'autres investigations seront nécessaires pour mieux cerner leur nature particulière.

Famille **Si>Al>Fe** représentée sur les figures a et b de la Planche 6 dont la composition des phases est détaillées dans le Tableau 57.

Enfin la famille la mieux représentée **Si>Fe>Al** dont la composition de ses représentants est présentée dans le Tableau 56. Ces minéraux sont souvent observés à proximité d'un amas de gel (figure a Planche 5) : les fuseaux analysés (spectres 26 et 27) prennent naissance à partir des gels et présentent des zones de densité forte pouvant correspondre à des

enrichissements ponctuels en fer. La planche 5 donne une illustration de ces phases à 7 Å bien développées. Le cliché de diffraction électronique associé montre une rangée 00L caractéristique à 7 Å.

Tout comme pour les produits de réaction de FoCa7 à 80°C pendant 12 mois, la composition des familles de phases à 7 Å est présentée dans les diagrammes ternaires Al-Si-Fe et  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}}$  -  $\text{Al}_{\text{VI}}$  -  $\text{R}^{2+}_{\text{VI}}$  (croix vertes) et comparée à celle des phyllosilicates de FoCa7 et des phases se néoformant au terme des essais impliquant cette bentonite. On considère que tout le  $\text{Fe}^{3+}$  est en couche octaédrique. Des minéraux à 7 Å de référence y sont présentés :

- cronstedtite  $(\text{SiFe}_{3+})(\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$
- greenalite  $\text{Si}_2\text{Fe}^{2+}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$
- kaolinite  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- antigorite  $\text{Mg Si}_2\text{Mg}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$



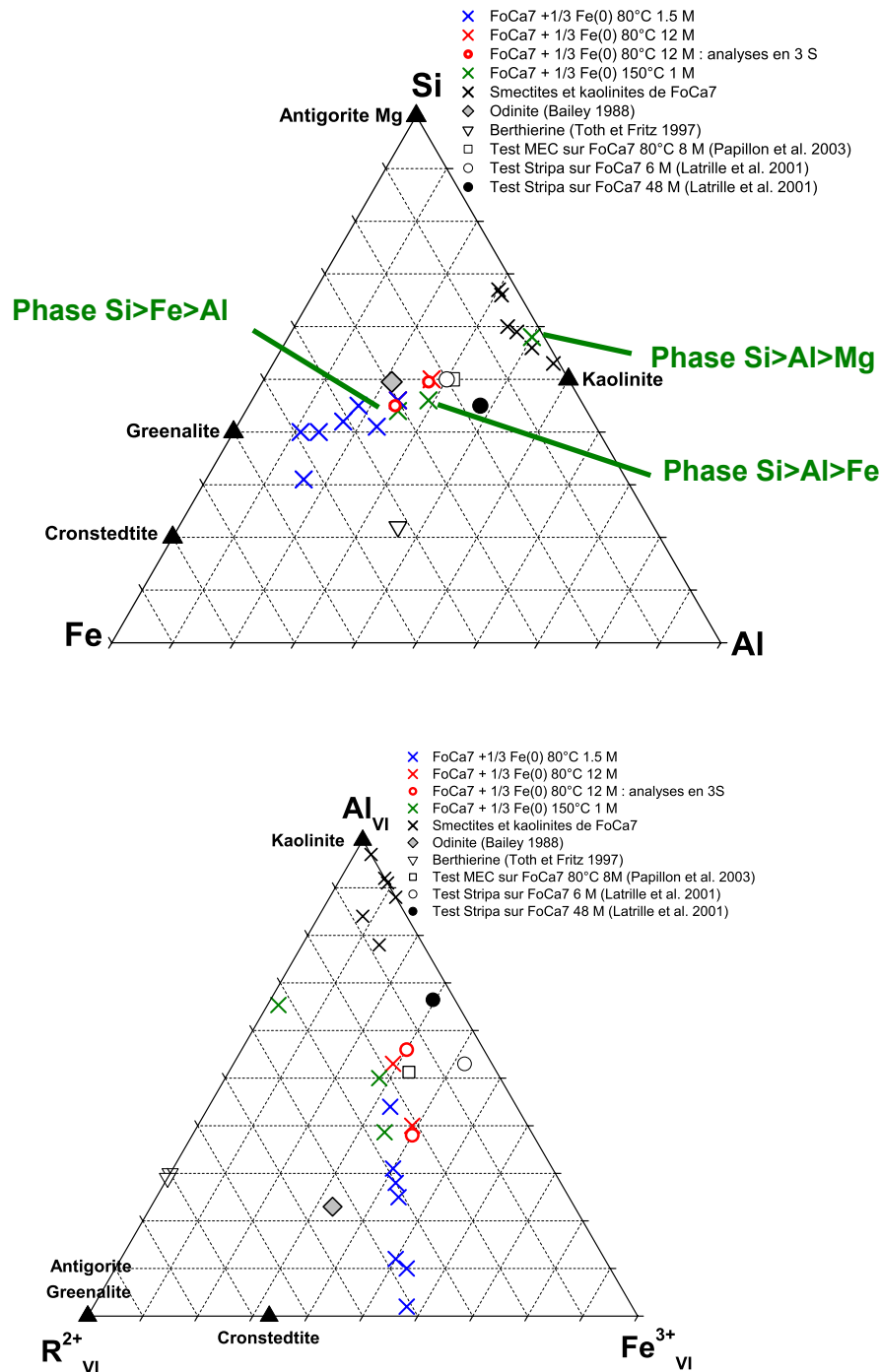


Figure 65: Composition des familles de phases à 7 Å néoformées (croix vertes) au terme de l'essai à 150°C pendant 1 mois, F/A=1/3 présentée dans les diagrammes ternaires Al-Si-Fe et  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{Al}_{\text{VI}} - \text{R}^{2+}_{\text{VI}}$ .

Les deux familles de phases à 7 Å  $\text{Si}>\text{Al}>\text{Fe}$  et  $\text{Si}>\text{Fe}>\text{Al}$  sont très proches dans les deux diagrammes utilisés. A 150°C, la variabilité chimique entre les familles est faible contrairement à ce qui est observé à 80°C au terme de 45 jours d'essai. Sur le diagramme Al-Si-Fe, ces deux familles sont proches du champ de composition de l'odinite et des phases néoformées au terme des essais sur 12 mois à 80°C (2.2.4).

### Chapitre 3. Quel(s) paramètre(s) influence(nt) la réactivité fer-argiles ?

Tout comme pour le test à 80°C de 12 mois, le diagramme  $\text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} - \text{Al}_{\text{VI}} - \text{R}^{2+}_{\text{VI}}$  met en évidence le caractère di-trioctaédrique des phases  $\text{Si} > \text{Al} > \text{Fe}$  et  $\text{Si} > \text{Fe} > \text{Al}$ .

Les analyses des phases à 7 Å ne sont pas assez ponctuelles et sont perturbées par la présence des gels d'altération. D'où la présence de cations compensateurs dans les tableaux de composition chimique. On ne peut donc pas établir de formule structurale.

En plus des phases à 7 Å néoformées, on observe des **kaolinites résiduelles** conservant en partie leur forme hexagonale et des **reliques de smectites** (figure a Planche 4 où elles sont associées aux phases à 7 Å riches en magnésium).

Le **fer métal résiduel** est présent sous forme de particules indépendantes ou associé à des **oxydes de fer**.

La proportion des différentes phases observées suit le classement suivant :

Phases à 7 Å < Gel > Smectites et kaolinites résiduelles > Fer résiduel > Nodule de silice

n° d'analyse	Si	Al	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	Mg	Ca	Na	K	O	Si/Al
20	16.58	9.33	5.88	4.08	0.64	0.22	1.02	0	61.44	1.78
25	16.09	9.51	6.08	4.23	0.57	0.43	0.99	0	61.28	1.69
29	16.40	8.78	6.24	4.34	0.78	1.07	0	0	61.53	1.87
19	16.16	9.25	6.30	4.38	0.30	0.31	1.19	0	61.25	1.75
3	15.92	9.36	6.47	4.50	0	0.48	1.23	0	61.17	1.70
26	16.03	9.08	6.51	4.53	0.75	0.23	0.68	0	61.30	1.76
23	15.91	8.14	7.03	4.89	0.59	0.52	0.93	0	61.04	1.96
18	16.06	7.97	7.05	4.90	0.4	0.47	1.2	0	61.01	2.02
3bis	15.23	9.47	7.05	4.90	0	0.36	1.02	0	61.01	1.61
27	15.96	8.36	7.07	4.92	0.52	0.30	0.58	0.15	61.18	1.91
17	15.04	8.24	7.70	5.35	0.34	0.27	1.36	0	60.65	1.82
<b>Moyenne</b>	<b>15.94</b>	<b>8.86</b>	<b>6.67</b>	<b>4.64</b>	<b>0.44</b>	<b>0.42</b>	<b>0.93</b>	<b>0.01</b>	<b>61.17</b>	<b>1.81</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0.45</b>	<b>0.58</b>	<b>0.55</b>	<b>0.38</b>	<b>0.27</b>	<b>0.24</b>	<b>0.39</b>	<b>0.05</b>	<b>0.24</b>	<b>0.12</b>

Tableau 56 : Analyses chimiques EDS, données en %atomique des phases à 7 Å telles que  $\text{Si} > \text{Fe} > \text{Al}$ . Les composantes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sont calculées à partir de l'analyse globale de l'échantillon par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ .

n° d'analyse	Si	Al	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	Mg	Ca	Na	K	O	Si/Al
24	16.74	10.04	5.28	3.67	0.73	0.26	0.96	0	61.60	1.67
4	16.64	10.18	5.76	4	0	0.73	0	0	61.91	1.63
5	16.59	10.22	5.44	3.78	0.64	0.77	0	0	61.84	1.62
28	16.52	10.96	4.70	3.27	0.43	0.47	1.31	0.22	61.47	1.51
<b>Moyenne</b>	<b>16.62</b>	<b>10.35</b>	<b>5.29</b>	<b>3.68</b>	<b>0.45</b>	<b>0.56</b>	<b>0.57</b>	<b>0.06</b>	<b>61.71</b>	<b>1.61</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0.09</b>	<b>0.41</b>	<b>0.44</b>	<b>0.31</b>	<b>0.32</b>	<b>0.24</b>	<b>0.67</b>	<b>0.11</b>	<b>0.2</b>	<b>0.07</b>

Tableau 57 : Analyses chimiques EDS, données en %atomique des phases à 7 Å telles que  $\text{Si} > \text{Al} > \text{Fe}$ . Les composantes  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sont calculées à partir de l'analyse globale de l'échantillon par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ .

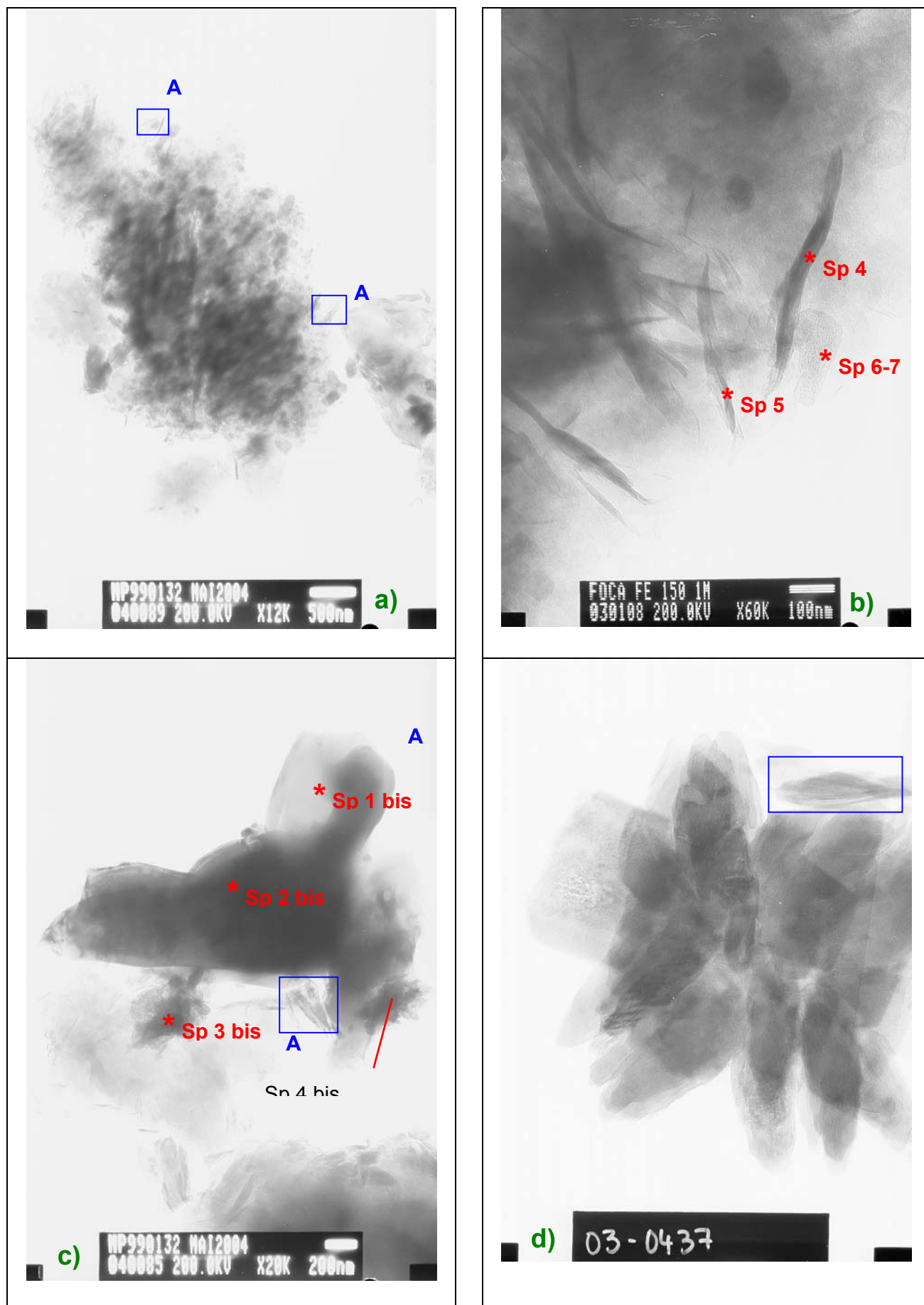


Planche 3 : Systèmes réactionnels observés à petit grandissement en MET

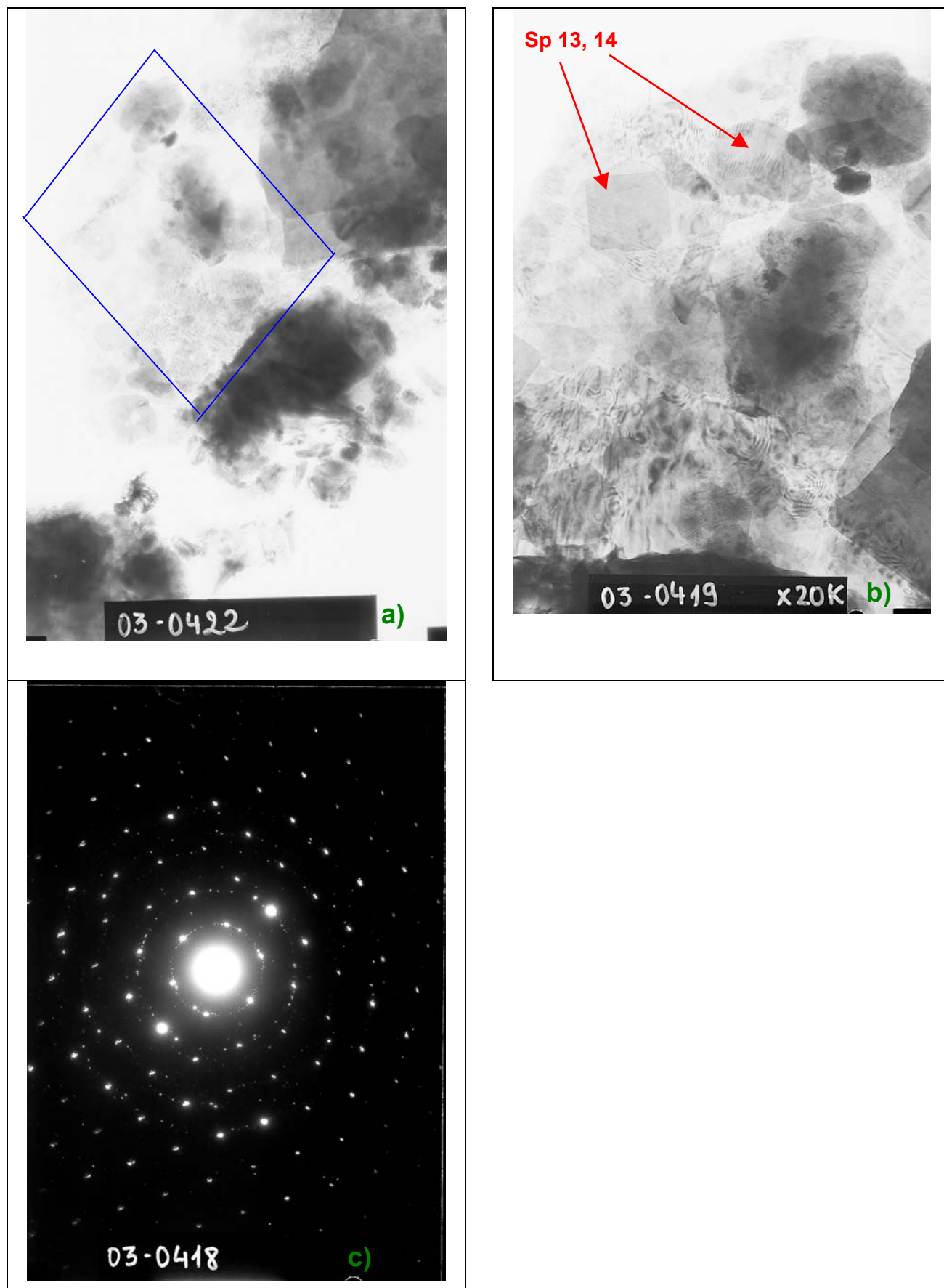


Planche 4 : Phases hexagonales de type pseudo-kaolinite enrichies en magnésium

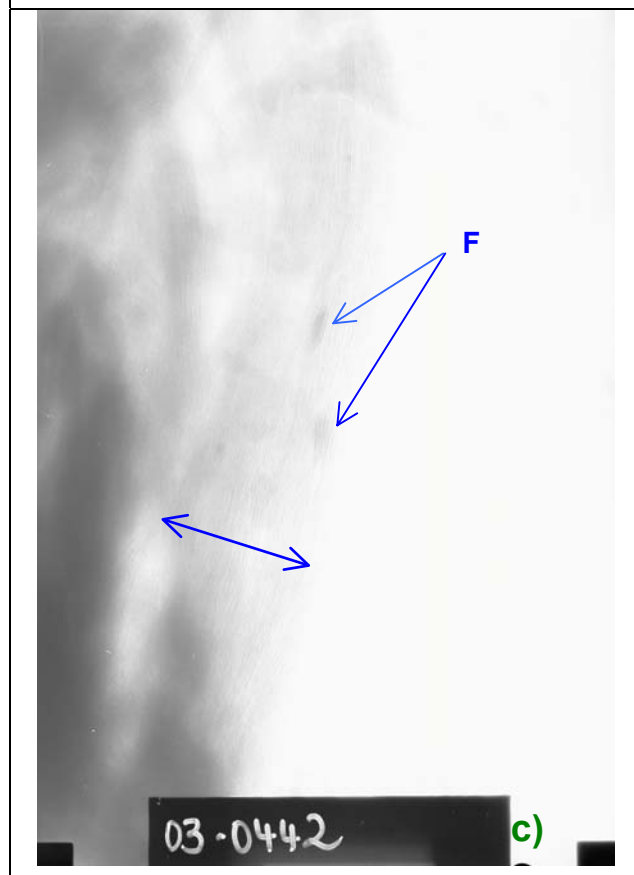
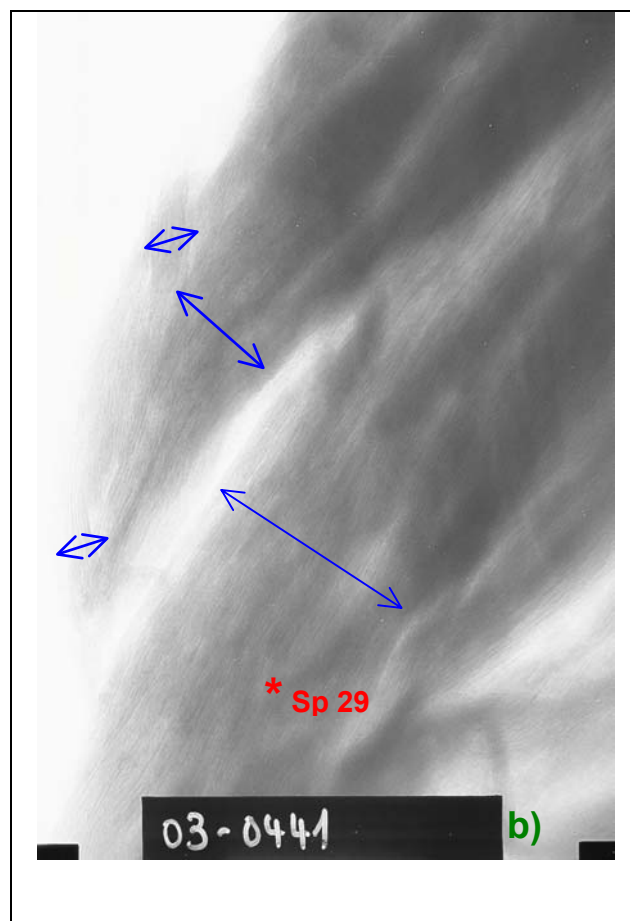
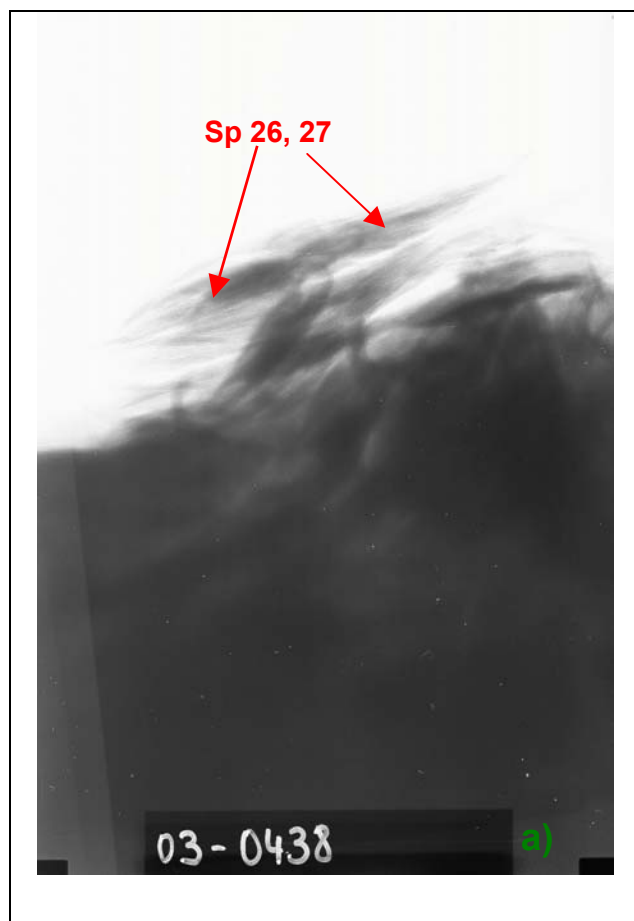


Planche 5 : Phases à 7 Å très enrichies en fer, croissant à partir de gels

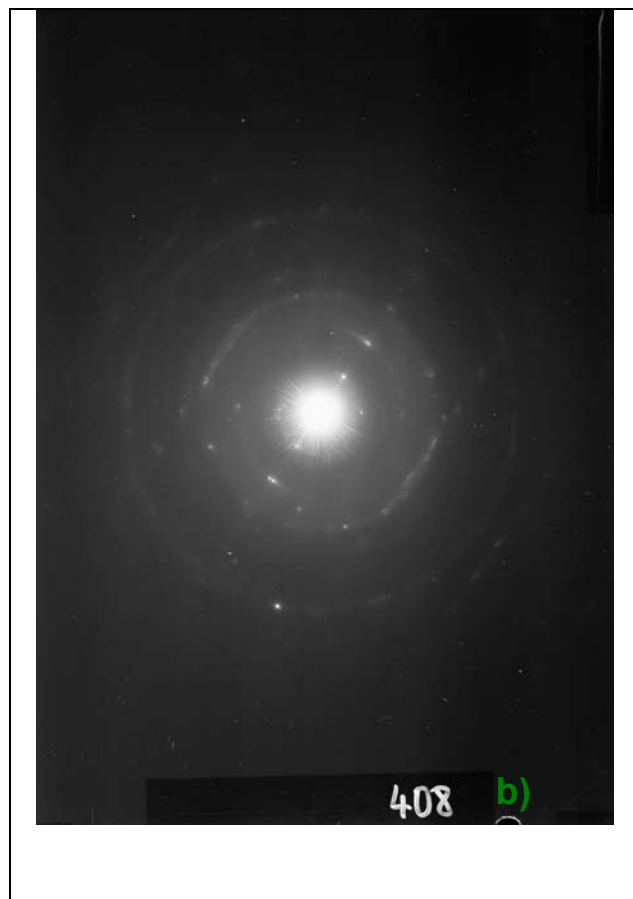


Planche 6 : Phases à 7 Å très résistantes

### 18.3. Conclusions

#### *Influence de la T°C. F/A=1/3, test d'1 mois.*

La réactivité typique de FoCa7 est observable au-delà de 25°C. Les phases néoformées à 80°C - 12 mois sont de mêmes type que celles qui le sont à 150°C – 1 mois (DRX). Ce sont essentiellement des phases à 7 Å riches en fer de type serpentine assez proche des odinites ou bien riches en magnésium (antigorite) et des oxydes de fer (magnétite). La transformation des smectites et kaolinites de FoCa7 semble passer par une étape « phase amorphe ». Ces gels apparaissent plus réticulés à 150°C qu'à 80°C (ATD-ATG), il est donc envisageable qu'ils soient des précurseurs pour les phases à 7 Å. Ceci met en évidence un processus d'activation simple du à l'augmentation de la température sans modification du type de réactivité minéralogique : le degré d'avancement de la réaction augmente avec la température.

L'ATD met en évidence la présence de gels d'altération et indiquent que ceux-ci mûrissent avec la température de réaction. Il serait alors intéressant de voir pour une réaction thermiquement activée (150°C) et sur une longue durée (12 mois) s'il y a toujours des gels

dans le produit réactionnel ou bien s'ils ont complètement mûri au profit de phases néoformées. Ces dernières seraient-elles différentes de celles coexistant avec des gels (MET) ?

## 19. Dynamique de la réactivité de FoCa7 : température vs durée

Au terme des tests à 80°C pendant 45 jours, il a été mis en évidence que la déstabilisation des phases argileuses de FoCa7 est initiée pour un seuil en terme de rapport massique Fe(0)/Argile compris entre 1/15 et 1/7.5. Cette déstabilisation s'opère au profit de phases à 7 Å riches en fer qui sont observables à partir de F/A=1/7.5 (Perronnet et al., soumis à American Mineralogist).

La dynamique de cette réactivité a alors été mise en évidence en testant l'influence de la durée et de la température d'expérimentation.

Ainsi, pour un même apport en fer métal (F/A=1/3) après 1 mois de réaction à 25°C ni déstabilisation, ni néoformation ne sont visibles en Diffraction des Rayons X sur poudre non orientée.

En revanche à 80°C la réaction après 1 mois d'essai est tout autant avancée qu'après 45 jours et les phases néoformées ont des signatures semblables en DRX. L'initiation des transformations minéralogiques débute donc très précocement si tant est que la température du milieu réactionnel soit suffisante (80°C).

Les transformations pour le test à 150°C sur 1 mois aboutissent à la formation de phases ayant des diffractogrammes très semblables à celles observées à 80°C. L'augmentation de température n'influence pas la nature du produit de réaction (MET). Cependant, les pics des phases Fe à 7 Å sont mieux résolus et plus intenses à 150°C et un nouveau pic endothermique apparaît plus nettement à cette température (ATD-ATG) : l'augmentation de température accroît le degré de mûrissement des gels d'altération et donc la cristallisation de nouvelles phases minérales.

Pour mettre en balance le rôle de la température et de celui de la durée, les diffractogrammes du produit de réaction de l'essai à 150°C pendant 1 mois et celui de l'essai à 80°C pendant 12 mois sont comparés pour un même rapport fer-argile égal à 1/3 (Figure 66).

Ces deux diffractogrammes sont très semblables en terme de phases néoformées qui correspondent à des phases à 7 Å contenant du fer et à de la magnétite. Les bandes des phases à 7 Å sont moins intenses sur le spectre du test à 80°C pendant 12 mois que celui du test à 150°C pendant 1 mois. Ceci met en évidence la prépondérance de l'influence de l'augmentation de la température par rapport à l'augmentation de la durée en ce qui concerne la cinétique des transformations minéralogiques.

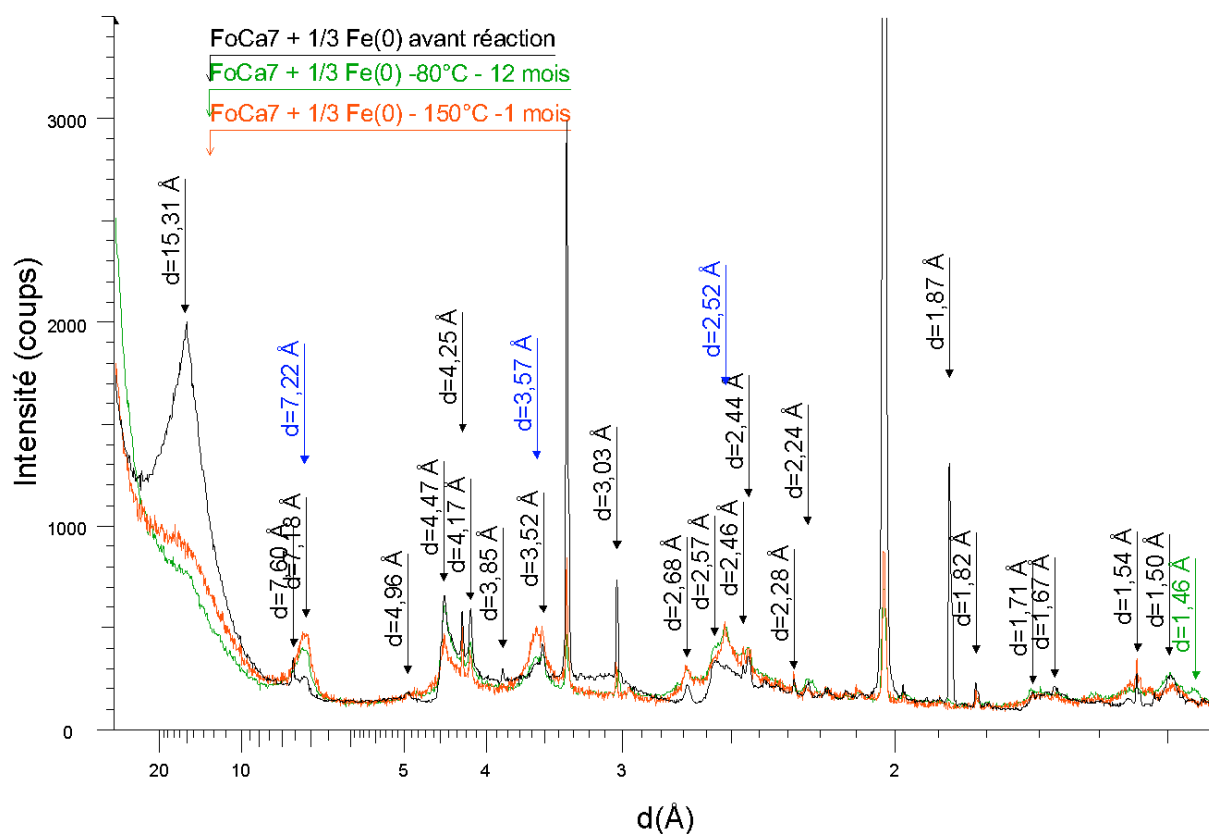


Figure 66 : Comparaison des diffractogrammes des produits de réaction du mélange "FoCa7 + 1/3 Fe(0)" après essai à 80°C pendant 12 mois ou à 150°C pendant 1 mois.

## 20. Influence des conditions rédox

Lantenois (2003) a imposé des conditions anoxiques par un système de double enceinte pour ses essais d'interaction fer métal-smectites. Dans la présente étude, ce qui est investigué est ce qui se passerait juste après la mise en place des fûts, c'est à dire quand le milieu est oxydant. On cherche à voir l'initiation des phénomènes qui pourraient avoir des conséquences sur la pérennité du confinement. C'est l'apport en fer métal qui va imposer les conditions rédox.



## Chapitre 4.

Quelle(s) phase(s) réagisse(nt) au sein  
des matériaux argileux composites ?

## 21. Problématique

Le chapitre 2 illustre la différence de réactivité minéralogique en présence de fer métal entre la bentonite FoCa7, la bentonite MX-80 et l'argilite de Tournemire. Les smectites de FoCa7 se transforment en serpentines riches en fer alors que les phases argileuses de Tournemire et de la bentonite MX-80 ne réagissent pas de la sorte dans des systèmes où les sulfures de fer sont susceptibles de contrôler la géochimie du milieu.

A conditions expérimentales similaires, cette différence de réactivité pourrait s'expliquer par la composition minéralogique de ces matériaux composites (Tableau 58). La bentonite FoCa7 est plus riche en smectites que l'argilite or ce sont précisément ces phases argileuses qui réagissent dans la bentonite FoCa7. Par ailleurs, la bentonite MX-80 et l'argilite de Tournemire contiennent des sulfures, dont l'affinité et la réactivité avec le fer sont fortes telles que décrites en Introduction de cette thèse.

	Phases argileuses	Minéraux accessoires
FoCa7	Kaolinite-smectite Kaolinite Smectite	Quartz (6%) Calcite (1.4%) Gypse (0.4%) Hématite (0.25%) Goethite (1.4%)
MX-80	Smectite (79%) Micas (3%)	Plagioclases (9%) Quartz (3%) Feldspaths K (2%) Carbonates (2%) Pyrite, phosphates, hematite (2%)
Tournemire	Micas (21.5%) Illite-smectite (25.8%) Kaolinite (13%) Chlorite (4.3%) Chlorite-smectite	Quartz (17.2%) Calcite (12.8%) Pyrite (2.3%) Sidérite (2.3%) Feldspaths K Feldspaths plagioclases Phosphates de calcium Oxydes de titane

Tableau 58: Comparaison de la minéralogie des bentonites FoCa7 et MX-80 et de l'argilite de Tournemire

A la lumière de ces premiers résultats, deux études doivent donc être menées :

- Quel est le rôle des minéraux accessoires (sulfures, carbonates) ?
  - Bloquent-ils la réactivité argile-fer ?

- Quel est le rôle des phases argileuses ?
  - La bentonite Foca7 est un matériau composite. Les mécanismes de la réaction fer-argiles seront donc compris en décomposant sa réactivité : quelle est la part de la réactivité de la smectite, de la kaolinite par rapport à la réactivité d'ensemble ?
  - L'illite et l'illite-smectite de Tournemire seraient-elles réactives en présence de fer et en l'absence de minéraux accessoires ?

## 22. Rôle des minéraux accessoires

Au terme des essais en présence de fer métal d'un mois à 80°C, la bentonite MX-80 et l'argilite de Tournemire ne se transforment pas en serpentine alors que c'est le cas pour les smectites de la bentonite FoCa7: est-ce dû au fait que les réactions des sulfures/sulfates avec ce dernier sont prédominantes. Le rôle des minéraux accessoires doit donc être déterminé.

Les minéraux accessoires de la bentonite MX-80 sont très proches de ceux de l'argilite de Tournemire et sa fraction argileuse est riche en smectites. Une fois séparées des minéraux accessoires, les smectites présentes dans MX-80 vont-elles réagir comme celles de la bentonite FoCa7 ?

### 22.1. Conditions expérimentales

<b>Matériaux argileux</b>	MX-80 purifiée
<b>Température (°C)</b>	80
<b>Eau</b>	Evian
<b>Apport en Fe(0)</b>	0 1/1
<b>Rapport Argile/Eau</b>	1/16.66
<b>Durée (mois)</b>	3

### 22.2. Résultats

#### 22.2.1. Mesures en solution

À terme de la réaction à 80°C pendant 3 mois sans fer, le pH de la solution est de 8.6 alors qu'il vaut 9.9 lorsque MX-80 purifiée a réagi avec du fer métal (F/A=1). Là encore, la

corrosion du fer métal est observable en solution par une augmentation du pH, due à la libération de groupements hydroxyle.

### 22.2.2. Diffraction des Rayons X

Au terme de la réaction sans fer menée à 80°C et d'une durée de 3 mois, les différences entre le diffractogramme du produit de réaction et celui de MX-80 purifiée sont les suivantes (Figure 67) :

- Les pics caractéristiques de la smectite Na-Ca sont modifiés. Le pic à 12,30 Å de la raie (001) est moins large et son maximum se déplace à 11,78 Å. De plus une bosse apparaît de 33,74 Å à 17,26 Å alors que celle de 6,20 Å à 4,61 Å est toujours observable.
- Le signal de la biotite est toujours faible : le pic à 10,03 Å n'est pas distinct mais il y a toujours des coups alors que le pic à 2,28 Å diminue.
- La hauteur de la tête de bande observable à 4,48 Å et la raie (060) à 1,50 Å diminuent.
- La hauteur des pics du quartz diminue (4,25 Å, 3,34 Å, 2,46 Å et 1,67 Å).
- La hauteur de tous les pics de la cristobalite diminue (4,04 Å, 2,49 Å et 1,69 Å).
- La hauteur de tous les pics de la calcite diminue (2,50 Å et 2,28 Å). L'évolution du pic à 3,02 Å n'est pas caractérisable car il se situe dans la bosse de 3,32 Å à 3 Å.
- La hauteur de tous les pics des feldspaths diminue (4,18 Å, 3,22 Å pour le microcline. L'évolution du pic à 3,18 Å de l'anorthite n'est pas caractérisable car il se situe dans la bosse de 3,32 Å à 3 Å).

Le chauffage de MX-80 purifiée pendant 3 mois provoque une perturbation du signal de la smectite Na-Ca et notamment une variation de la position de la raie (001). Par ailleurs, le signal de la biotite ainsi que les minéraux accessoires cristobalite, calcite, gypse et feldspaths, qui étaient déjà faibles avant la réaction du fait de la purification, diminue encore. Ces modifications sont toutefois limitées.

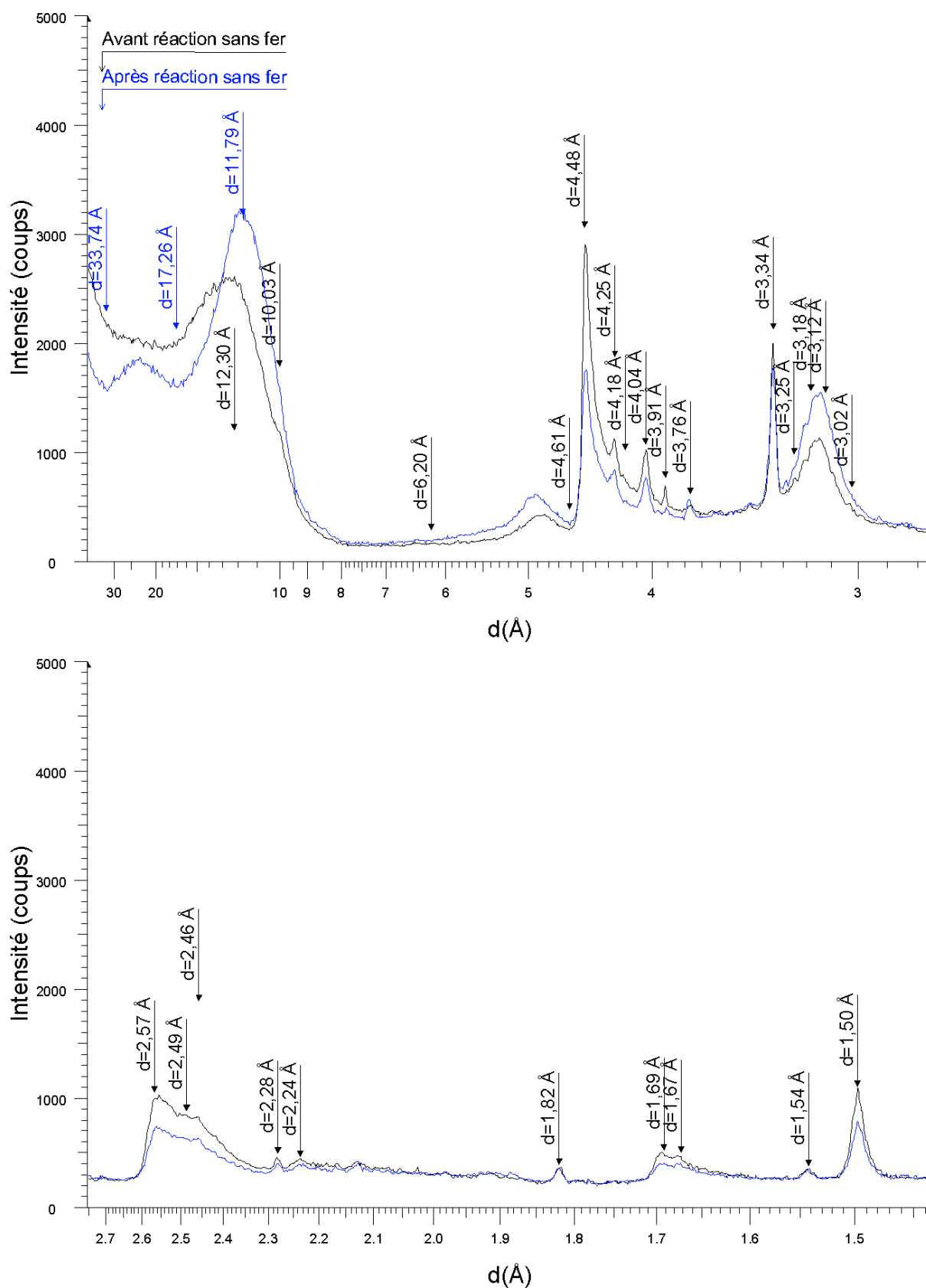


Figure 67 : Comparaison du diffractogramme de rayons X de MX80 purifiée avant et après réaction sans fer ajouté, à 80°C pendant 3 mois

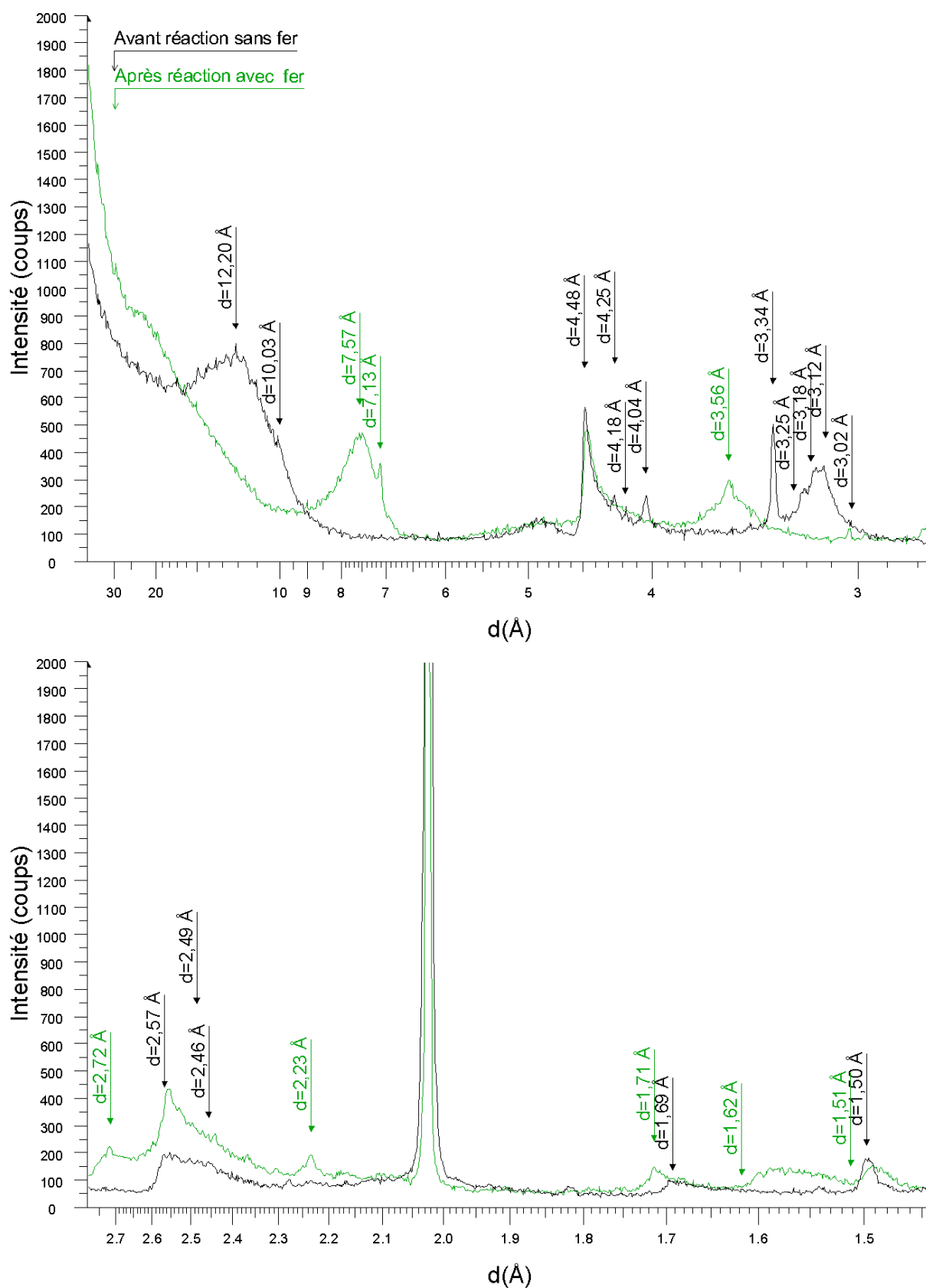


Figure 68 : Comparaison du diffractogramme de rayons X du mélange « MX80 purifiée-Fe(0), F/A=1 » avant et après réaction à 80°C pendant 3 mois

Au terme de la réaction en présence de fer métal ( $F/A=1$ ), menée à 80°C et d'une durée de 3 mois, les différences entre le diffractogramme du mélange « MX-80 purifiée-Fe(0) » d'avant réaction et d'après réaction sont les suivantes (Figure 68) :

- Le pic de la raie (001) de la smectite Na-Ca n'est plus observable. En revanche un épaulement apparaît aux petits angles.
- Pour le mélange d'avant réaction, le signal DRX de la biotite est peu visible du fait de la dilution par le fer. Au terme de la réaction, les pics caractéristiques de ce mica ne sont plus observables.
- La hauteur du pic de la tête de bande, observable à 4,48 Å, et celle de la raie (060) diminuent très légèrement. La position de ce dernier pic évolue : son maximum est visible vers les plus petites valeurs de  $d(\text{Å})$  et il s'élargit.
- La hauteur de tous les pics du quartz, encore visibles malgré la dilution par le fer, est presque nulle (4,25 Å et 3,34 Å).
- La hauteur de tous les pics de la cristobalite est presque nulle (4,04 Å, 3,14 Å et 1,69 Å).
- Le signal de la calcite et du gypse sont tout aussi faibles qu'avant réaction. Il en est de même pour les feldspaths.

L'influence du seul apport en fer métal est déduite de la comparaison des observations pour la réaction en température et celle en température en présence de Fe(0). De cette comparaison, il vient que la diminution du signal des smectites et de la biotite suggère que ces phases sont déstabilisées au cours de la réaction avec le fer métal. Les quelques minéraux accessoires qui étaient présents dans le matériau malgré sa purification sont eux aussi affectés par le test.

Par ailleurs le profil du diffractogramme est modifié et des bosses ou des pics apparaissent. D'une part :

- Le pic large de 9,06 Å à 6,74 Å, ayant un maximum en 7,57 Å et 7,13 Å,
  - le pic large de 4,75 Å à 4,53 Å avant la tête de bande,
  - le pic large de 3,79 Å à 3,39 Å, ayant un maximum en 3,56 Å,
  - l'augmentation généralisée de l'intensité du signal de 2,80 Å à 2,29 Å présentant des pics en 2,56 Å et 2,72 Å,
  - l'augmentation généralisée de l'intensité du signal de 1,62 Å à 1,51 Å,
  - l'élargissement du pic de la raie (060) vers les grands angles
- sont attribuables à la présence de phyllosilicates à 7 Å et plus particulièrement à la **berthiérine 1H** (fiche JCPDS 31-618) ou à une **cronstedtite** (fiches JCPDS 72-1673 et 82-2238).

D'autre part, le pic large à 1,71 Å et celui à 1,48 Å traduisent la présence de **magnétite** (fiche JCPDS 19-629).

### 22.2.3. Capacité d'Echange Cationique des solides

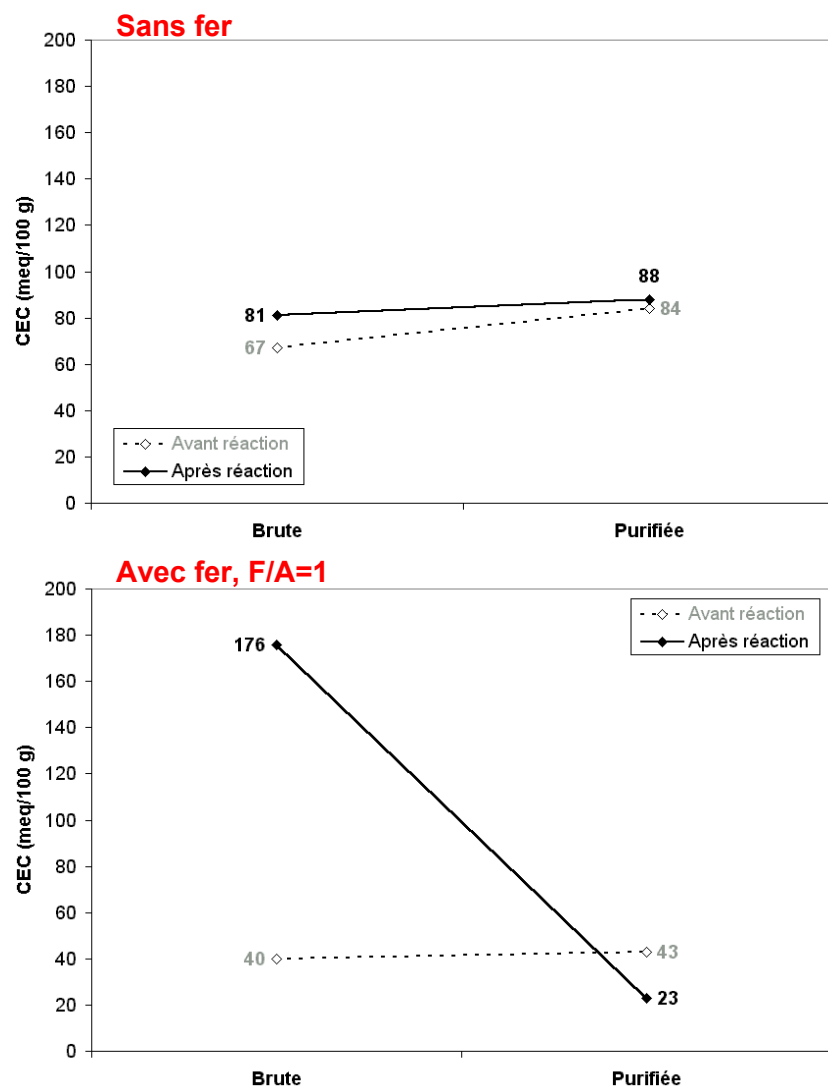


Figure 69 : Comparaison de l'évolution de la CEC des solides en fonction de l'état brut ou purifié de la bentonite MX-80. Réaction à 80°C pendant 3 mois avec (F/A=1/1) ou sans fer métal ajouté.



#### 22.2.4. Conclusions

***Pour  $F/A=0$  et 1, test à 80°C pendant 3 mois.***

Contrairement à MX-80 brute :

- les smectites de MX-80 purifiée sont déstabilisées en présence de fer métal, ce qui provoque une forte diminution de la capacité d'échange des solides d'autant plus que les phases néoformées sont non gonflantes ;
- la magnétite se forme en moindre proportion ;
- des phyllosilicates à 7 Å riches en fer, de type berthiérine ou cronstedtite, apparaissent très nettement.

On envisage deux hypothèses pour expliquer la différence de réactivité entre le matériau brut et purifié :

- l'élimination des sulfures qui imposaient une réactivité soufre-fer et inhibaient la réactivité smectite-fer.
- la diminution de la taille des cristallites de smectite, rendant les surfaces accessibles au fer métal plus importantes et favorisant ainsi la réactivité fer – smectites.

### 23. Décomposition de la réactivité de matériaux argileux composites

La réactivité de chacun des minéraux argileux constitutifs des matériaux composites étudiés précédemment, est testée en présence de fer métal afin de déterminer quelle est leur participation à la réactivité d'ensemble du matériau.

Les études présentées au chapitre 2 indiquent que les smectites et les kaolinites présentes dans la bentonite FoCa7 réagissent avec le fer métal. En revanche, du fait de la présence de sulfures, la réactivité entre les interstratifiés illite-smectite, les illites et le fer métal n'est pas engagée. Or, pour appliquer les résultats de cette étude à une gamme étendue de matériaux argileux composites, il est important de ne pas étudier seulement une réactivité d'ensemble mais de pouvoir décomposer cette dernière en testant le comportement de chaque phase argileuse en présence de Fe(0).

### 23.1. Conditions expérimentales

Le Tableau 59 présente les phases argileuses étudiées. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles employées au chapitre 2 et pour lesquelles une réactivité smectite-Fe(0) et kaolinite-Fe(0) a été observée au sein du matériau composite FoCa7.

<b>Matériaux argileux</b>	Kaolinite BT purifiée Prassa purifiée Ca Illite du Puy PyOr2 brute Illite-smectite FzGr1 brut
<b>Température (°C)</b>	80
<b>Eau</b>	Evian
<b>Apport en Fe(0)</b>	0 1/3
<b>Rapport Argile/Eau</b>	1/16.66
<b>Durée (mois)</b>	1 mois

Tableau 59: Conditions des expérimentations phases argileuses-Fe(0)

### 23.2. Résultats

La variation de CEC est utilisée comme un indicateur de la réactivité phyllosilicate-Fe(0).

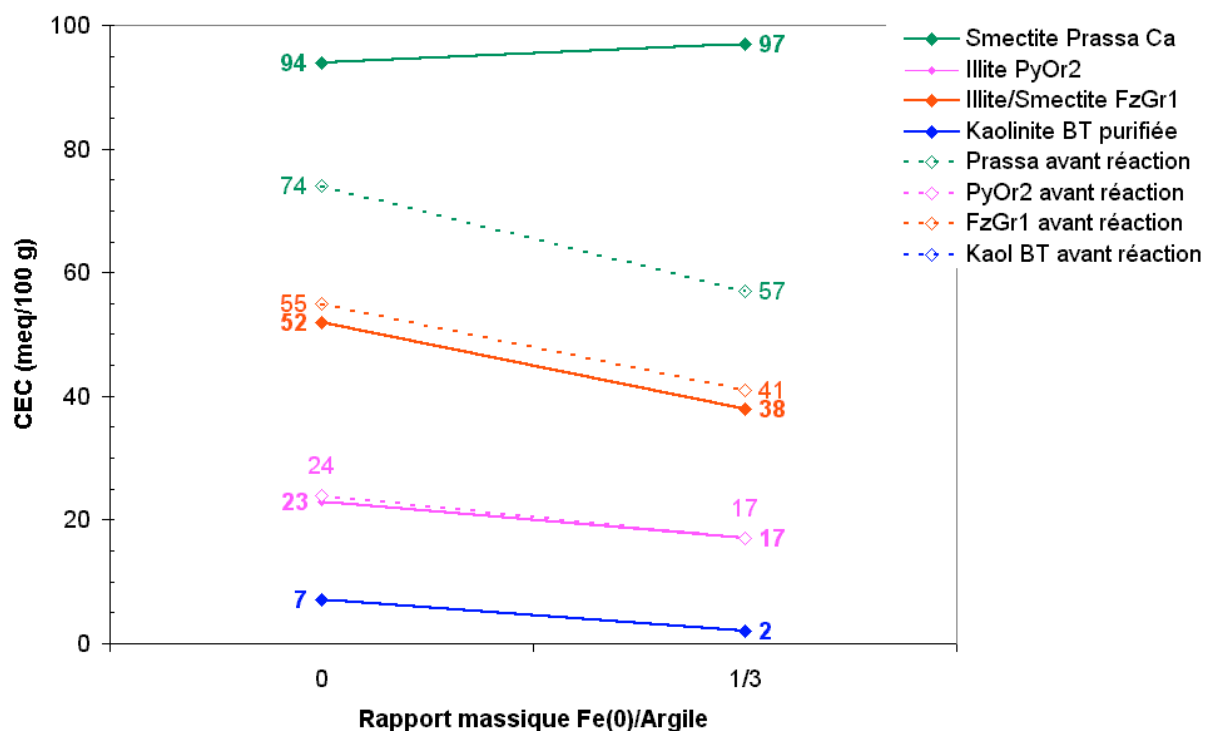


Figure 70: Evolution de la CEC pour les différents minéraux argileux en fonction de l'apport en fer métal. Données avant et après réaction à 80°C pendant 1 mois.

Il faut tout d'abord rappeler que l'apport de fer métal provoque une diminution de la CEC, avant toute réaction, par le seul effet de dilution du matériaux argileux par le fer. Ainsi, en théorie, 1 g de Fe(0) (CEC=1 meq/100 g) mélangé avec 3 g de smectite Prassa Ca (CEC=74 meq/100 g) crée une poudre dont la CEC est de  $(1+3*74)/4=56$  meq/100 g, ce qui est proche de la valeur mesurée de 57 meq/100 g.

En comparant la CEC des mélanges avant et après leur réaction, on constate que la réaction à 80°C pendant 1 mois :

- a des conséquences sur la CEC de la smectite Prassa Ca.
- n'a pas de conséquence sur la CEC de l'illite (- 4% pour F/A=0 et invariant pour F/A=1/3), de l'illite-smectite (- 5% pour F/A=0 et - 7% pour F/A=1/3) et de la kaolinite (invariant avec ou sans fer).

et ceci avec ou sans fer métal ajouté.

Quel que soit l'apport en fer, la CEC des produits de réaction impliquant la smectite Prassa Ca est bien supérieure à celle mesurée avant réaction : + 27% sans fer et + 70% avec fer. Est-ce du à la formation de gels ?

En revanche, les sites échangeables des autres minéraux ne sont pas affectés.

Dans tous les essais conduits jusqu'alors, la mesure de la CEC s'est avérée être un excellent indicateur de la réactivité Fe(0)-argiles. Ainsi, ne voyant pas de modification de ce paramètre pour l'illite et l'illite-smectite, nous ne pousserons pas plus en avant l'étude des produits de réaction. Il faut toutefois indiquer que cette absence de réactivité est peut être due à la courte durée des tests. Des études complémentaires pourraient être menées par ailleurs afin de juger de l'influence de la durée sur leur réactivité.

Par exemple, il serait intéressant de préciser en MET-EDS, l'évolution des smectites constituant l'interstratifié illite-smectite. Y-a-t-il un retard à la réactivité des smectites du à l'interstratification ? Ou bien, est-ce que cette structure stabilise durablement les smectites ?

En ce qui concerne, la kaolinite BT, il faut toutefois pousser plus en avant la caractérisation.

En effet :

- les kaolinites contenues dans FoCa7 présentent des figures d'altération ;
- la CEC d'une kaolinite est faible mais si elle se transforme en phase à 7 Å, le produit de réaction aura lui aussi une CEC faible ;
- la non-évolution de la CEC d'une kaolinite est un mauvais descripteur de sa réactivité.

## 24. Cinétique de transformation des phases réactives des matériaux composites

Des tests visant à juger de la cinétique des transformations des phases argileuses identifiées comme étant réactives sont effectués : ceci concerne la smectite Prassa Ca et la kaolinite BT. Les conditions expérimentales sont reportées dans le Tableau 60.

Seuls les produits de réaction sous forme solide ont été analysés car l'objectif premier est de décrire l'influence de la cinétique sur la nature des phases néoformées.

Pour ces essais sans fer métal ajouté, les CEC sont comparées avant et après réaction (Figure 71) afin de caractériser l'influence du chauffage sur la capacité d'échange cationique des solides.

Concernant la smectite **Prassa Ca** :

- après 1 mois, le chauffage a provoqué une hausse de la CEC de 27% (94 meq/100 g contre 74 meq/100 g) ;
- après 3 mois, le chauffage provoque encore une hausse de CEC de 22% (90 meq/100 g contre 74 meq/100 g) ;
- après 12 mois, le chauffage provoque une légère hausse de CEC de 9% (81 meq/100 g contre 74 meq/100 g).

On attribue cette hausse de CEC à la formation des gels d'altération consécutivement au chauffage de la smectite. Cette formation est précoce, maximum pour les tests sur 1 et 3 mois, et s'atténue avec le temps.

Concernant la **Kaolinite BT**, le chauffage à 80°C n'a aucune influence sur la CEC de la kaolinite BT et ceci quelle que soit la durée de l'expérience.

Durée (mois)	1	3	12
Matériaux argileux	Prassa purifiée échangée Ca Kaolinite BT purifiée		
Température (°C)	80		
Eau	Evian		
Apport en Fe(0)	0 1/3 1/1		
Rapport Argile/Eau	1/16.66		

Tableau 60: Conditions expérimentales des tests visant à juger la cinétique des transformations

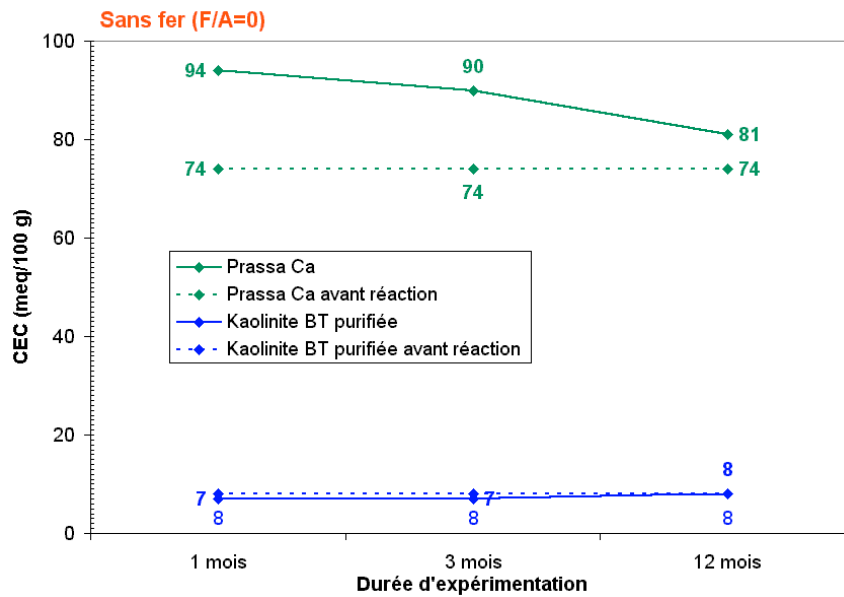


Figure 71 : Evolution de la CEC des solides en fonction de la durée d'expérimentation sans fer métal (F/A=0). CEC données avant et après réaction à 80°C.

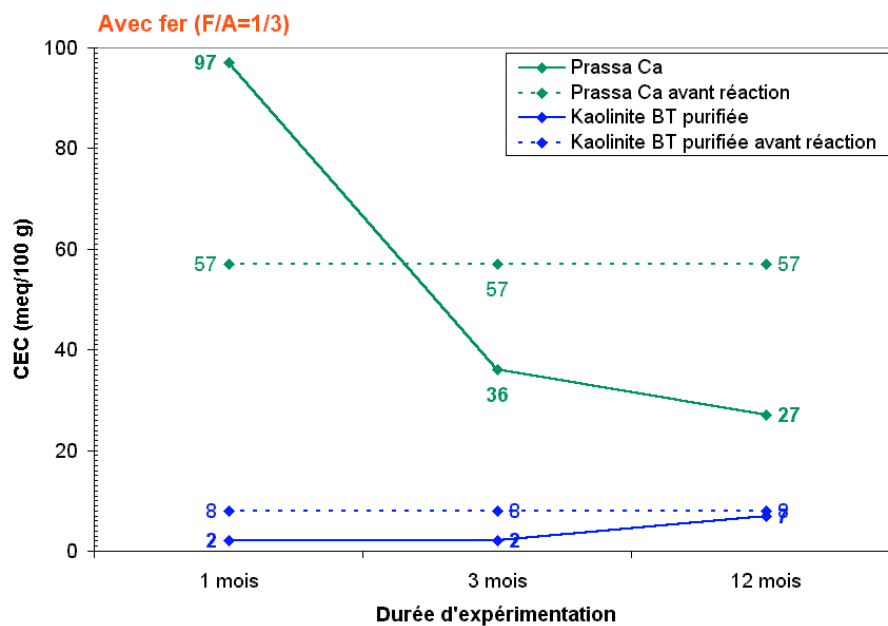


Figure 72 : Evolution de la CEC des solides en fonction de la durée d'expérimentation en présence de fer métal (F/A=1/3). CEC données avant et après réaction à 80°C.

Pour les essais en présence de Fe(0) (Figure 72) sur **Prassa Ca** :

- après 1 mois, la CEC augmente fortement + 70% (97 meq/100 g contre 57 meq/100 g) ;
- après 3 mois, la CEC diminue de façon marquée – 37%(36 meq/100 g contre 57 meq/100 g) ;
- après 12 mois, la CEC diminue très fortement – 53 % (27 meq/100 g contre 57 meq/100 g).

Les tests sans fer métal ajouté permettait d'estimer le seul effet de la température sur la CEC. En tenant compte de cet effet, on peut alors décrire le seul effet de l'apport en Fe(0) :

- il va dans le sens d'une augmentation de la CEC au terme d'1 mois de test ;
- il provoque une chute brutale de la CEC à plus long terme.

Dans l'état actuel des connaissances, il vient que la réactivité de Prassa Ca a atteint le stade d'altération après 1 mois de test (gels d'altération à forte CEC) alors que le mûrissement des phases à 7 Å non gonflantes, donc à faible CEC, est opérationnel dès 3 mois d'essai et se poursuit après 12 mois. On a peu de points d'observation mais il semble que le maximum de réactivité de la phase solide soit atteint entre 1 et 3 mois.

La CEC de l'échantillon de **Kaolinite BT** purifiée ayant réagit en présence de fer métal à 80°C est constante à 2 meq/100 g pour les essais sur 1 et 3 mois et augmente à une valeur de 7 meq/100 g après 12 mois d'essai. Cette valeur est inférieure à la valeur mesurée avant l'expérience (8 meq/100 g). Il est difficile de donner une réelle signification à ces variations, compte tenu de la faible valeur de CEC initiale et de l'incertitude sur les mesures estimées à 5 meq/100 g. Toutefois, la perte de CEC est plus marquée que du simple fait du chauffage.

La réaction à 80°C sans fer (non représenté) modifie très peu le diffractogramme de Prassa Ca et ceci quelle que soit la durée d'expérimentation. On note toutefois, quelle que soit la durée, un déplacement de la raie (001) de 15,25 Å avant réaction à 15,08 Å après, du pic à 5,05 Å avant réaction à 5,01 Å après réaction et du pic à 3,03 Å avant réaction à 3,01 Å après réaction.

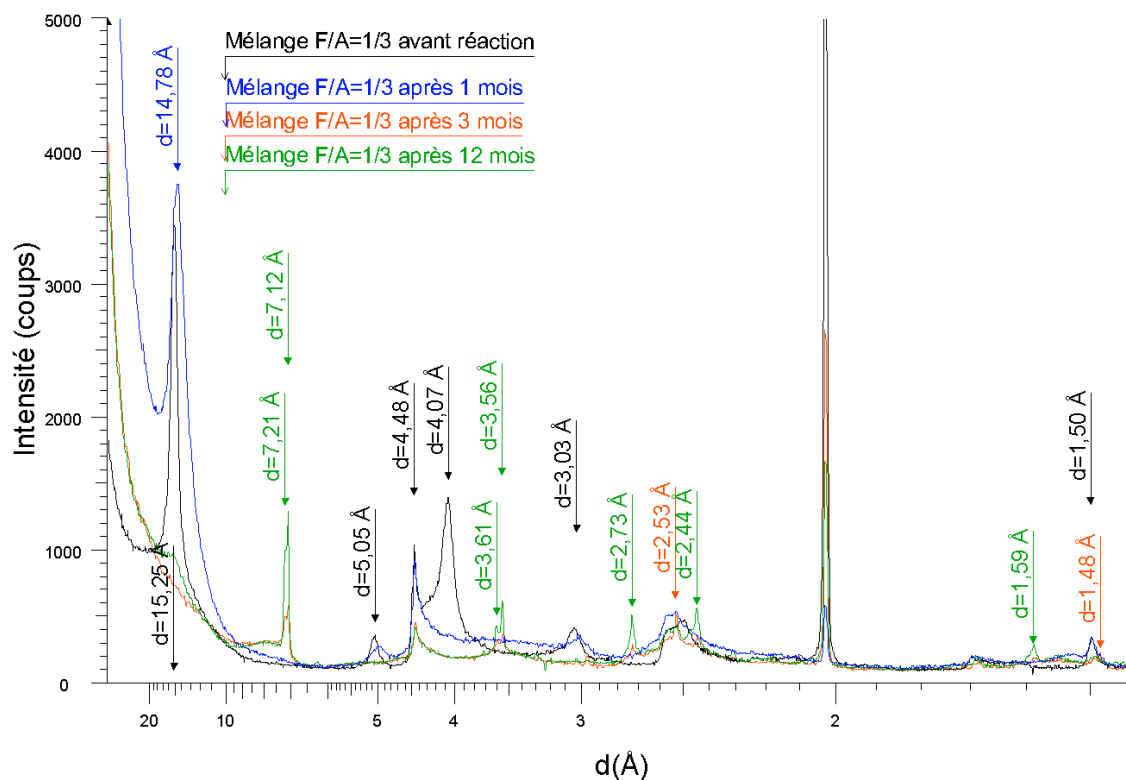
Au terme de la réaction en présence de fer métal (F/A=1/3), les modifications des diffractogrammes par rapport à celui de Prassa Ca n'apparaissent qu'à partir de 3 mois d'essai. Au terme de l'essai sur 1 mois, on note tout de même un déplacement de la raie (001) de 15,25 Å à 14,78 Å. Pour les durées plus importantes, la hauteur des pics à 15,25 Å, 5,05 Å, 4,48 Å, 3,03 Å, 2,50 Å et 1,50 Å diminue très fortement.

Dès 3 mois, l'altération des smectites se fait au profit de phyllosilicates à 7 Å dont les pics caractéristiques apparaissent d'autant mieux que la durée de l'essai est longue :

- un pic fin et intense présentant 2 composantes en 7,21 Å et 7,12 Å,
- un pic fin et intense présentant 2 composantes en 3,60 Å et 3,56 Å,
- des pics en 2,73 Å, 2,53 Å, 2,44 Å,
- un pic à 1,59 Å pour l'essai sur 12 mois

sont attribuables à la présence de phyllosilicates à 7 Å et plus particulièrement à la **berthiérine 1H** (fiche JCPDS 31-618) ou à une **cronstedtite** (fiches JCPDS 82-2234 et 82-2238) ou à une **antigorite** (fiche JCPDS 12-583). L'intensité de ces pics est due aux grands nombre de feuillets cohérents par particule.

D'autre part, les pics à 2,53 Å et 1,48 Å pourraient traduire la présence de **magnétite** (fiche JCPDS 19-629) mais les autres pics ne sont pas observables.



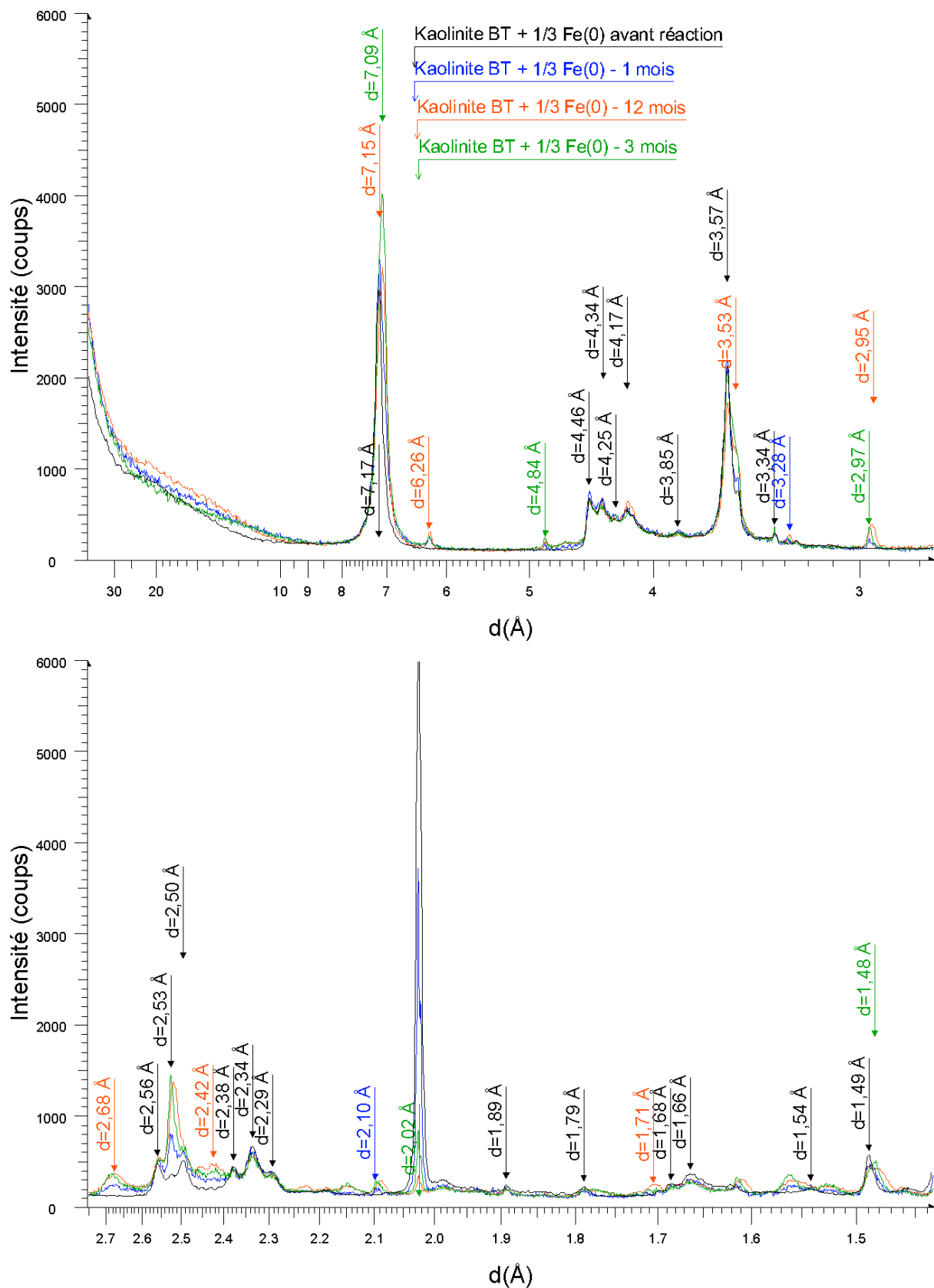


Figure 74 : Evolution des spectres DRX de la kaolinite BT purifiée en fonction de la durée d'expérimentation et comparaison au mélange de référence avant réaction. Essais à 80°C en présence de fer métal ajouté (F/A=1/3).



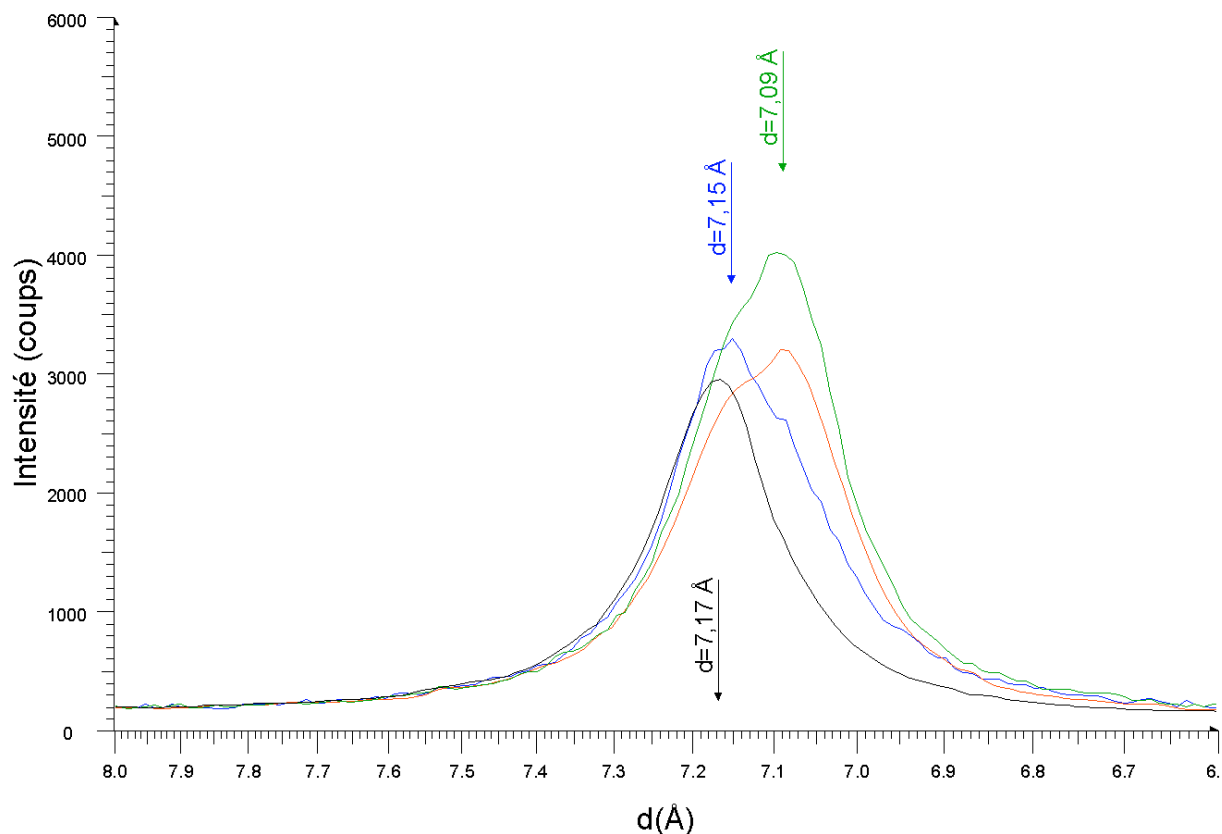


Figure 75 : Détail de la Figure 74 pour juger de l'évolution en fonction de la durée d'essai du pic à 7 Å au cours des tests "KaoliniteBT-Fe(0) »

Au terme de la réaction en présence de fer métal ( $F/A=1/3$ ), les modifications des diffractogrammes par rapport à celui de la kaolinite BT (Figure 74) sont du même type quelle que soit la durée de réaction :

- Le pic à 7,18 Å avant réaction s'élargit vers les grands angles (7,15 Å et 7,09 Å). La composante principale passe de 7,18 Å à 7,09 Å d'autant plus que la durée de réaction est longue.
- Les autres pics de la kaolinite sont inchangés.

Quelle que soit la durée de réaction :

- les composantes à 7,15 Å et 7,09 Å pour la phase à 7 Å qui apparaissent,
- l'augmentation généralisée de l'intensité du signal de 2,72 Å à 2,39 Å avec des pics à 2,68 Å, 2,53 Å et 2,52 Å,
- une augmentation modérée de l'intensité du signal avant et après la raie (060) à 1,49 Å, sont attribuables à la présence de phyllosilicates à 7 Å et plus particulièrement à la **berthiérine** (fiche JCPDS 31-618 et 7-315) ou à une **cronstedtite** (fiches JCPDS 82-2238 et 72-1673)

D'autre part, le pic large autour de 4,84 Å, le pic à 2,96 Å et celui à 2,01 Å peuvent traduire la présence de **magnétite** (fiche JCPDS 19-629).

Au terme de l'essai sur 12 mois, les pics suivants apparaissent en plus :

- des pics à 3,52 Å, 2,68 Å, 2,50 Å, une bosse autour de 2,14 Å et 1,56 Å qui sont attribuables à la **berthiérine**.
- un pic supplémentaire de magnétite à 2,42 Å.

## 25. Conclusions

Au sein d'un matériau argileux composite de type bentonite ou argilite de site, ce sont principalement les smectites et les kaolinites qui réagiront en présence de Fe(0).

L'augmentation de la durée de réaction de tels phyllosilicates favorise la cristallisation d'un type de phase à 7 Å, la berthiérine, par rapport à tous ceux qui cristallisaient déjà pour des durées de réaction inférieures (berthiérine, cronstedtite).

Pour Prassa :

- stade d'altération observé au bout d'1 mois ;
- stade de néoformation observé au-delà de 3 mois
- après 12 mois d'essai, le signal DRX des phases néoformées est beaucoup plus fins : elles sont mieux cristallisées.

Pour la Kaolinite BT, on observe en DRX un déplacement du pic à 7 Å selon le temps de mise en présence avec le Fe(0) : la kaolinite évolue vers des phases de type serpentine-Fe.

## Chapitre 5

Les smectites sont-elles condamnées à  
évoluer en serpentines-Fe ?

## 26. Problématique

Le chapitre 4 a démontré qu'à conditions expérimentales équivalentes, la smectite PrassaCa est plus réactive au Fe(0) qu'une kaolinite, qu'un interstratifié illite-smectite ou qu'une illite. Il existerait donc une relation entre l'intensité de la réactivité des matériaux argileux et leur teneur en smectites, à condition qu'il n'y ait pas de soufre dans le système.

Toutefois, la variabilité minéralogique des smectites est très grande. Sont-elles toutes autant réactives que la smectite Prassa Ca en présence de Fe(0) ? Pour répondre à cette question, nous avons pris en compte les données issues de la thèse de Sébastien Lantenois et avons entrepris des essais complémentaires.

## 27. Paramètres cristallochimiques influençant la réactivité des smectites

La thèse de (Lantenois, S. 2003) apporte de nombreuses informations quant à l'amplitude de la réactivité des smectites en fonction des caractéristiques suivantes :

- le caractère dioctaédrique ou trioctaédrique,
- la quantité de fer structural,
- l'ouverture de l'espace interfoliaire,
- la nature des cations interfoliaires.

Pour ce faire, il a étudié les smectites dont les caractéristiques figurent dans le Tableau 61.

Smectites étudiées par Lantenois			
<b>Saponite SapCa-2</b>	$(\text{Si}_{3.595}\text{Al}_{0.37}\text{Fe}^{3+}_{0.035})$	$\text{Mg}_{3.00}$	$\text{Ca}_{0.57}\text{Na}_{0.395}\text{K}_{0.035}$
<b>Saponite SapFe12</b>	$(\text{Si}_{3.6}\text{Fe}^{3+}_{0.4})$	$\text{Mg}_{3.00}$	$\text{Na}_{0.6}$
<b>Montmorillonite Swy2</b>	$(\text{Si}_{3.99}\text{Al}_{0.01})$	$(\text{Al}_{1.505}\text{Fe}^{3+}_{0.205}\text{Mg}_{0.27}\text{Ti}_{0.01})$	$\text{Ca}_{0.06}\text{Na}_{0.16}\text{K}_{0.025}$
<b>Beidellite Sbld</b>	$(\text{Si}_{3.765}\text{Al}_{0.235})$	$(\text{Al}_{1.78}\text{Fe}^{3+}_{0.105}\text{Mg}_{0.045}\text{Ti}_{0.035})$	$\text{Ca}_{0.13}\text{Na}_{0.09}\text{K}_{0.01}$
<b>Nontronite Garfield</b>	$(\text{Si}_{3.61}\text{Al}_{0.39})$	$(\text{Al}_{0.16}\text{Fe}^{3+}_{1.82}\text{Mg}_{0.02})$	$\text{Ca}_{0.175}\text{Na}_{0.055}$
Smectites étudiées dans cette thèse			
<b>Nontronite Ca</b>	$(\text{Si}_{3.64}\text{Al}_{0.36})$	$(\text{Al}_{1.01}\text{Fe}^{3+}_{0.93})$	$\text{Ca}_{0.26}$
<b>Montmorillonite Prassa avant échange Ca</b>	$\text{Si}_4$	$(\text{Al}_{1.52}\text{Fe}^{3+}_{0.10}\text{Mg}_{0.37}\text{Ti}_{0.01})$	$\text{Ca}_{0.09}\text{Na}_{0.04}\text{K}_{0.02}\text{Mg}_{0.06}$

Tableau 61 : Formules structurales (par  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) des smectites étudiées.

Les conditions expérimentales qu'il a employées sont assez semblables à celles de la présente étude (Tableau 62). Les différences majeures sont l'utilisation d'eau déminéralisée et le fait que certains tests aient été menés en conditions anoxiques.

<b>Température (°C)</b>	80
<b>Eau</b>	Eau déminéralisée
<b>Rapport Fe(0)/Argile</b>	2/1
<b>Rapport Argile/Eau</b>	1/16.66
<b>Durée (mois)</b>	1,5
<b>Conditions</b>	Oxyques et anoxyques

Tableau 62 : Conditions expérimentales des essais fer métal-smectites purifiées menés par (Lantenois, S. 2003)

### 27.1. Rôle du $\text{Fe}^{3+}$ structural

Sébastien Lantenois a classé le taux de réactivité des smectites en fonction de la richesse en  $\text{Fe}^{3+}$  structural :

- 0% de destruction de la saponite de Californie SapCa-2 contenant 0,07  $\text{Fe}^{3+}$  en tétraèdre par maille (charge tétraédrique et smectite trioctaédrique) ;
- 45-55% de destruction de la montmorillonite du Wyoming Swy-2 contenant 0,41  $\text{Fe}^{3+}$  en octaèdre par maille (charge octaédrique et smectite dioctaédrique) ;
- 55-65% de destruction de la beidellite de l'Idaho Sbld contenant 0,21  $\text{Fe}^{3+}$  en octaèdre par maille (charge tétraédrique et smectite dioctaédrique) ;
- 90-95% de destruction de la nontronite Garfield contenant 3,64  $\text{Fe}^{3+}$  en octaèdre par maille (charge octaédrique et smectite dioctaédrique) .

En comparant les deux smectites dioctaédriques à charge octaédrique, la montmorillonite SWy2 et la nontronite Garfield, on constate que la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  structural favorise la réactivité mais que celle-ci n'augmente pas de façon linéaire avec l'augmentation de la teneur en  $\text{Fe}^{3+}$  structural.

Par ailleurs, l'influence du caractère di ou trioctaédrique et celle de la localisation de la charge doivent être déterminées.

### 27.2. Smectite dioctaédrique/smectite trioctaédrique

(Lantenois, S. 2003) constate que :

- la saponite Sap-Ca2, smectite trioctaédrique contenant 0.07 atomes de  $\text{Fe}^{3+}$  par maille en position tétraédrique, ne réagit pas en présence de fer métal ;
- la beidellite Sbld, smectite dioctaédrique contenant 0,21 atomes de  $\text{Fe}^{3+}$  par maille en position octaédrique est fortement réactive.

La smectite dioctaédrique est réactive alors que la smectite trioctaédrique ne l'est pas.

Pour être sur que c'est le caractère trioctaédrique qui inhibe la réactivité et non pas la quantité et la localisation du fer structural (3 fois moins de fer structural dans SapCa2 que dans Sbld et en position différente) (Lantenois, S. 2003) a synthétisé une saponite SapoFe12 contenant du  $\text{Fe}^{3+}$  tétraédrique mais aussi quelques pourcents de fer dans la couche octaédrique (décelable en IRTF) et l'a faite réagir avec le fer métal. Aucune réactivité n'est observable : c'est donc bien le caractère trioctaédrique qui inhibe la réactivité des saponites.

### 27.3. Rôle de la localisation du déficit de charge

Par ailleurs, Lantenois suggère que la déstabilisation d'une smectite à déficit de charge tétraédrique est supérieure à celle d'une smectite à déficit de charge octaédrique. La beidellite réagit davantage que la montmorillonite :

55-65% de déstabilisation pour la beidellite Sbld ( $0,21 \text{ Fe}^{3+}$ );

45-55% de déstabilisation pour la montmorillonite SWy2 ayant pourtant un contenu en  $\text{Fe}^{3+}$  supérieur.

### 27.4. Rôle de la clusterisation du fer octaédrique

La distribution du fer au sein de la couche octaédrique a été étudiée par spectroscopie IRTF. Trois beidellites et une montmorillonite ont été analysées et leur réactivité par rapport au fer métal reportée dans le Tableau 63 en regard de la teneur en fer et de la distribution du fer.

Smectite	Type	Atome de fer/maille	% de destruction de l'argile	Distribution du fer octaédrique
Drayton	Beidellite	0.94	65-75	Cluster
CP4	Beidellite	0.58	35-45	Cluster
SWy2	Montmorillonite	0.41	45-55	Aléatoire
Sbld	Beidellite	0.21	55-65	Cluster

Tableau 63 : Réactivité  $\text{Fe}(0)$ -smectite au regard de la distribution du fer dans la couche octaédrique (Lantenois, S. 2003).

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  des smectites Sbld, Drayton et CP4 se regroupent mais leur réactivité n'en est pas pour autant unique : Sbld et Drayton sont fortement déstabilisées alors que CP4 l'est dans une moindre mesure bien que plus riche en fer que Sbld. Par ailleurs, SWy2 est plus déstabilisée que CP4 alors que la distribution du fer y est aléatoire et qu'elle est moins riche en  $\text{Fe}^{3+}$ .

La clusterisation du fer en couche octaédrique peut être un paramètre favorisant la réactivité des smectites Drayton et Sbld mais elle n'explique pas la faible réactivité de la beidellite CP4 par rapport à Sbld et de la montmorillonite SWy2 : un autre paramètre a une influence.

### 27.5. Rôle de l'ouverture de l'espace interfoliaire

La clusterisation du fer en couche octaédrique n'explique pas la réactivité de la beidellite CP4 et de la montmorillonite SWy2. Or SWy2 est plus riche en  $\text{Fe}^{3+}$  et par ailleurs ces deux smectites ont des cations interfoliaires différents de celles des autres smectites étudiées par (Lantenois, S. 2003). CP4 est majoritairement potassique, SWy2 majoritairement sodique alors que les autres smectites sont majoritairement calciques. La nature du contenu interfoliaire semble influencer la réactivité fer métal-argile.

Pour le vérifier Lantenois a échangé au calcium, potassium et magnésium la montmorillonite du Wyoming SWy2. La réactivité de cette smectite évolue comme indiqué au Tableau 64.

La sphère d'hydratation des cations interfoliaires varie en fonction du cation : elle est « illimitée » pour le Na, à 3 couches d'eau pour Ca et Mg et à 1 ou 2 couches d'eau pour le K. On peut donc relier l'augmentation de la destruction de la phase argileuse en présence de fer métal à l'augmentation de l'espace interfoliaire.

Interfoliaire	% de destruction de l'argile
Na (naturel)	30-40
Ca	15-25
Mg	15-25
K	0-5

Tableau 64 : Evolution de la réactivité de la smectite SWy2 en fonction du contenu de l'espace interfoliaire (Lantenois, S. 2003).

(Lantenois, S. 2003) a démontré le rôle promoteur de réactivité du sodium : une smectite échangée au sodium est bien plus réactive qu'avec sa garniture interfoliaire initiale.

En revanche, il a démontré le rôle inhibiteur de réactivité du potassium : une smectite échangée au potassium est bien moins réactive qu'avec sa garniture interfoliaire initiale. Par exemple, la réactivité de la nontronite Garfield diminue de moitié alors que la montmorillonite SWy2 n'est plus du tout réactive.

## 27.6. Conclusions

(Lantenois, S. 2003) a mis en évidence les facteurs nécessaires et les facteurs influents pour lesquels les smectites sont réactives face au Fe(0) en milieu basique :

- Facteur nécessaire : smectite dioctaédrique ;
- Facteurs influents : la smectite est d'autant plus réactive que
  - l'ouverture de l'espace interfoliaire est grande ;
  - le contenu en  $\text{Fe}^{3+}$  dans les octaèdres est élevé.

Il reste à confirmer l'influence de la clusterisation du  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique.

La thèse de Lantenois (2003) indique donc que toutes les smectites ne présentent pas le même degré d'altération dans un contexte de corrosion métallique. Ces informations phénoménologiques vont être complétées en étudiant d'autres smectites.

## 28. Une smectite n'en vaut pas une autre face au Fe(0)

### 28.1. Choix des smectites et des conditions expérimentales

Les smectites étudiées sont monoioniques, échangées Ca afin de ne pas biaiser la réactivité par la nature des cations interfoliaires et purifiées de leurs minéraux accessoires (Tableau 61). L'une est la montmorillonite Prassa, proche de la variété SWy2 mais contenant moins de  $\text{Fe}^{3+}$  et plus de  $\text{Mg}^{2+}$  en octaèdre. L'autre est une beidellite contenant du  $\text{Fe}^{3+}$ , mais moins que la Nontronite Garfield.

(Lantenois, S. 2003) a conduit ses essais sur 30 ou 45 jours mais avec une quantité de fer métal bien plus importante que celle utilisée dans cette étude :  $F/A=2$  contre  $F/A=1$  (Tableau 65) au maximum dans notre étude. Afin de pouvoir comparer les résultats des ces deux études, les essais sont menés pendant 3 mois, pour contrebalancer l'effet de ce fort apport en Fe(0).



<b>Matériaux argileux</b>	Prassa purifiée échangée Ca Nontronite purifiée échangée Ca
<b>Température (°C)</b>	80
<b>Eau</b>	Evian
<b>Apport en Fe(0)</b>	0 1/20 1/10 1/3 1/1
<b>Rapport Argile/Eau</b>	1/16.66
<b>Durée (mois)</b>	3

Tableau 65 : Conditions expérimentales d'étude de la réactivité « fer métal-smectites purifiées échangées Ca »

## 28.2. Résultats

### 28.2.1. Capacité d'Echange Cationique des solides

Les CEC ont été mesurées sur les mélanges Fer-argiles avant réaction. La diminution de sa valeur avec l'apport en fer est cohérente avec la dilution des phases argileuses par cet élément métallique.

En comparant les valeurs de CEC avant et après essai, on constate que l'effet de la réaction s'observe avec un décalage pour la Nontronite Ca par rapport à Prassa Ca. En effet, dès que Prassa Ca est chauffée à 80°C ( $F/A=0$ ), la CEC du produit augmente (+ 22%) alors qu'elle est invariante pour l'autre smectite.

De  $F/A=1/20$  à  $F/A=1/10$ , la CEC après réaction est supérieure pour les deux smectites (+ 16% pour la Nontronite Ca et + 28% pour Prassa Ca lorsque  $F/A=1/20$  et + 9% pour la Nontronite Ca et + 26% pour Prassa Ca lorsque  $F/A=1/10$ ).

Le comportement de Prassa Ca et Nontronite Ca diverge pour  $F/A=1/3$ , rapport pour lequel on observe une chute considérable de la CEC du produit de réaction de Prassa Ca (- 37%) alors que celui impliquant la Nontronite Ca a toujours une CEC très élevée (+ 16%).

Les comportements convergent de nouveau pour  $F/A=1/1$  où les CEC des mélanges réactionnels valent 21 à 23 meq/100 g soit une diminution de 59% pour la Nontronite et de 48 % pour Prassa par rapport à la valeur avant réaction.

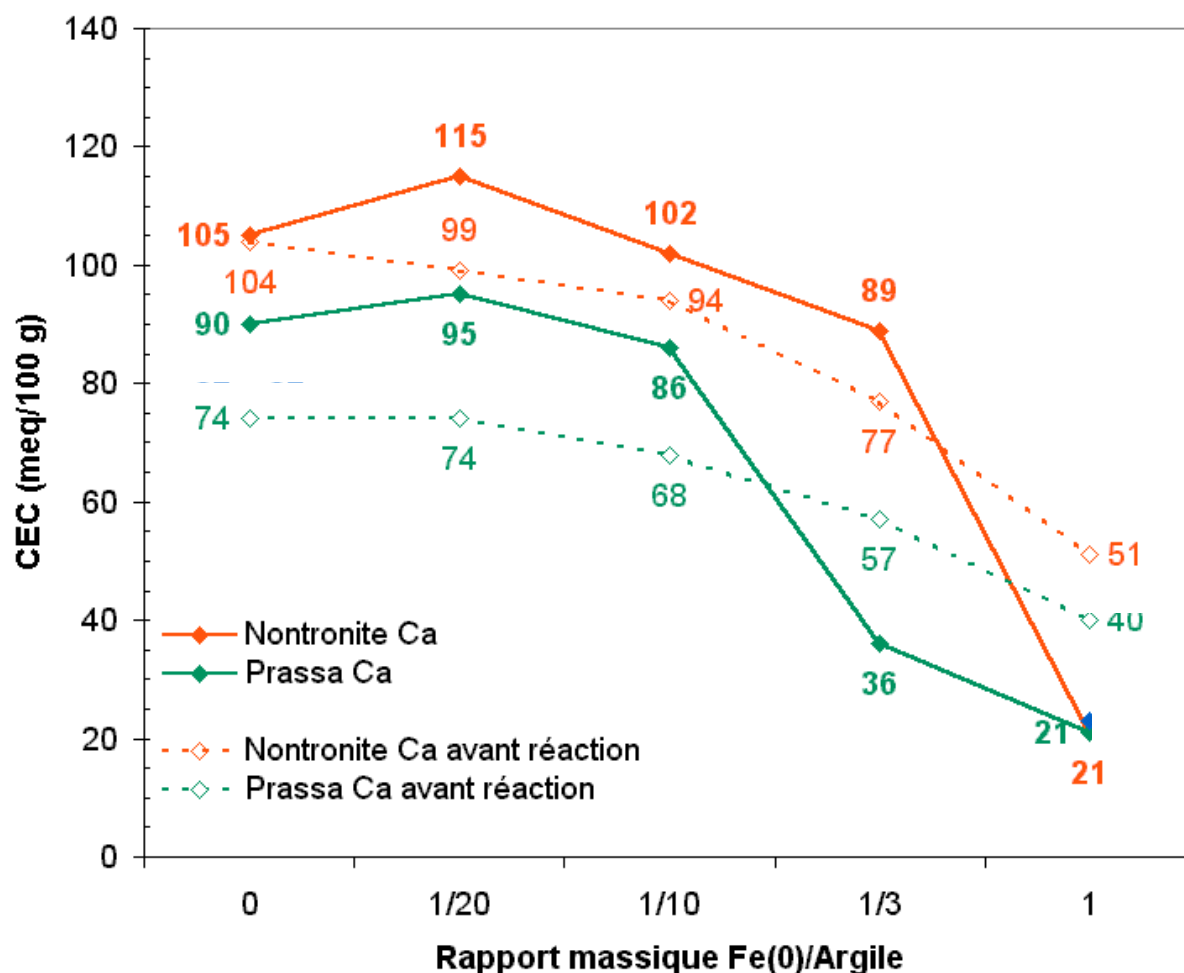


Figure 76 : Comparaison des CEC des échantillons, avant et après réaction à 80°C pendant 3 mois et en fonction de l'apport en fer métal.

Si l'hypothèse, selon laquelle la CEC augmente au cours de la réaction lorsque des gels d'altération se forment, est vérifiée alors les résultats ci-dessus indiqueraient que ces gels se forment dès que Prassa Ca est chauffée ( $F/A=0$ ) alors que ce n'est le cas qu'à partir de  $F/A=1/20$  pour la Nontronite Ca. Cette « avance réactionnelle » de Prassa Ca concernant la phase d'altération semble se retrouver au niveau de la phase de recristallisation des phases à 7Å non gonflantes : leur formation entraîne une chute de la CEC visible dès  $F/A=1/3$  pour Prassa Ca mais pour  $F/A=1$  pour Nontronite Ca.

### 28.2.2. Diffraction des Rayons X sur poudre non orientée

Au terme de la réaction selon la gamme d'apport en fer métal, les modifications des diffractogrammes par rapport à celui de la Nontronite Ca sont les suivantes (Figure 77) :

La hauteur des pics à 14,93 Å, 4,53 Å, 3,52 Å, 2,58 Å et 1,51 Å diminue d'autant plus que la quantité de fer apportée est importante.

Les modifications sont très faibles pour le mélange fer-argile tel que  $F/A=1/20$  alors que les pics disparaissent presque complètement lorsque  $F/A=1$ .

On peut définir un seuil de destruction des smectites entre  $F/A=1/3$  et  $F/A=1$ .

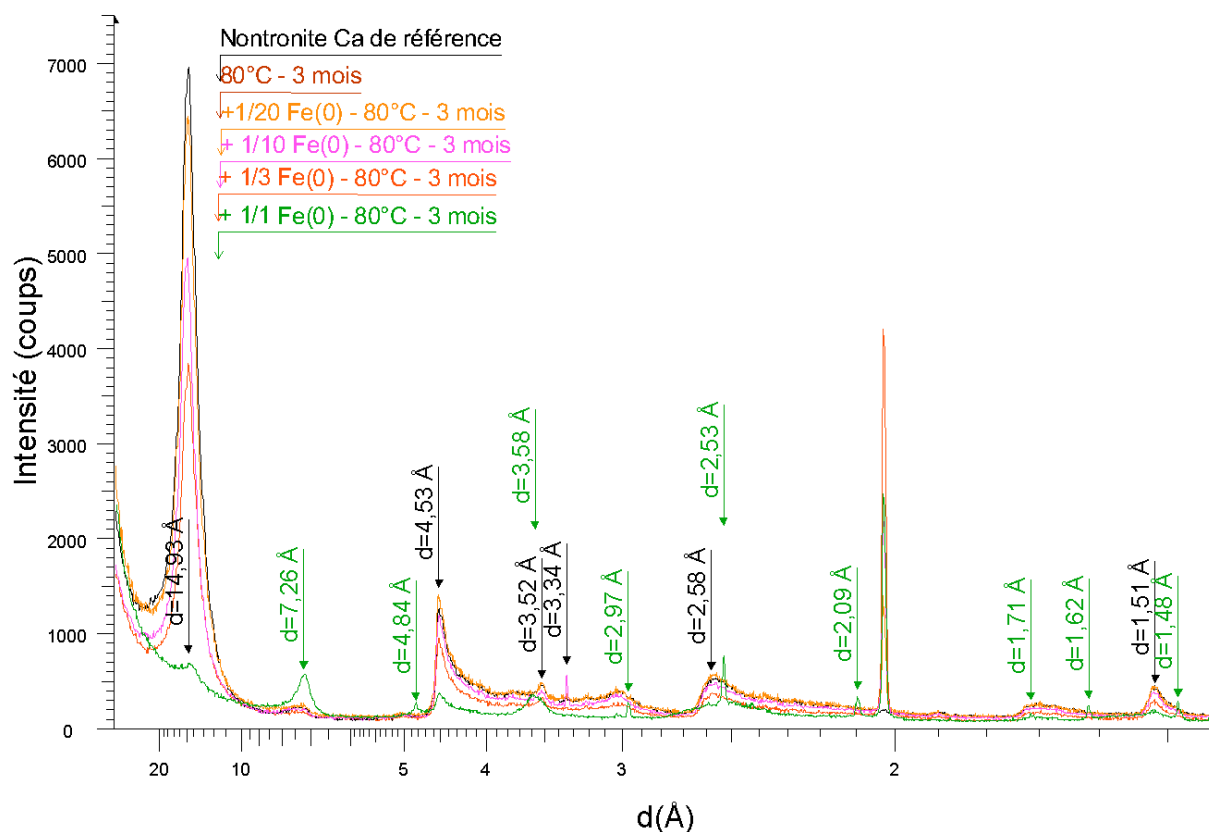


Figure 77 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X des mélanges "NontroniteCa-Fe(0), F/A variant de 0 à 1, après réaction de 3 mois à 80°C

Cette altération des smectites se fait au profit de phyllosilicates à 7 Å dont les pics caractéristiques apparaissent sur le diffractogramme du mélange « Nontronite Ca-Fe(0), F/A=1 » :

- un pic large centré en 7,26 Å,
- une augmentation de l'intensité du signal avant la tête de bande des argiles,
- un pic large centré en 3,58 Å,
- un pic à 2,53 Å

sont attribuables à la présence de phyllosilicates à 7 Å et plus particulièrement à la **berthiérine 1H** (fiche JCPDS 31-618) ou à une **cronstedtite** (fiches JCPDS 82-2238 et 72-1673) ou à une **antigorite** (fiche JCPDS 10-402 et 44-1447). Il faudrait faire une préparation traitée à l'éthylène glycol afin d'être sûr que la pic à 7.26 Å ne correspond pas la raie (002) des smectites.

D'autre part, le pic large autour de 4,84 Å, les pics à 2,97 Å, 2,53 Å, 2,09 Å, 1,61 Å, 1,71 Å et 1,48 Å traduisent la présence de **magnétite** (fiche JCPDS 19-629).

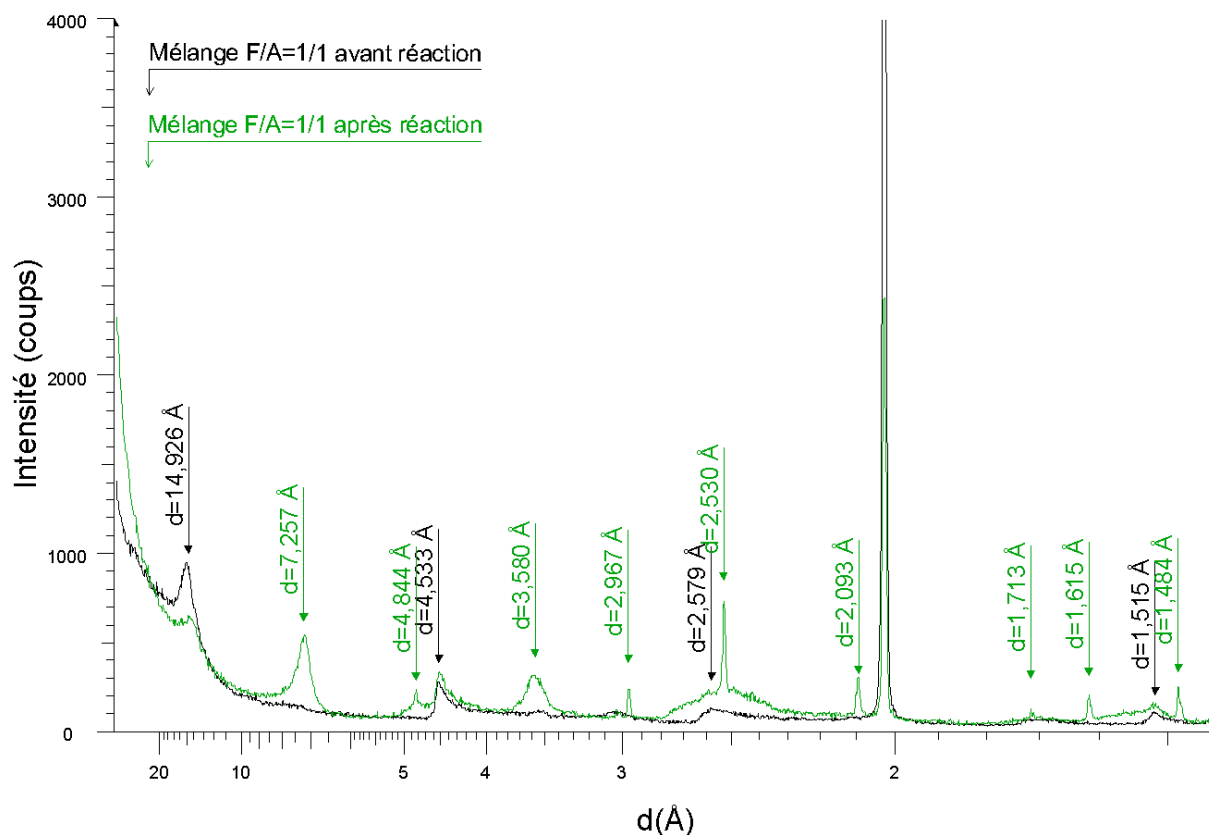


Figure 78 : Comparaison du diffractogramme de rayons X du mélange « NontroniteCa-Fe(0), F/A=1 » avant et après réaction de 3 mois à 80°C.

Au terme de la réaction selon une gamme d'apport en fer métal, les modifications des diffractogrammes par rapport à celui de Prassa Ca sont les suivantes (Figure 79) :

La hauteur des pics à 15,23 Å, 4,48 Å, 3,03 Å, 2,58 Å et 1,50 Å diminue d'autant plus que la quantité de fer apportée est importante.

Les modifications sont faibles pour les mélanges fer-argile tant que  $F/A < 1/3$ , rapport massique pour lequel les pics disparaissent presque complètement : on peut définir un seuil de destruction des smectites entre  $F/A = 1/10$  et  $F/A = 1/3$ .

Cette altération des smectites se fait au profit de phyllosilicates à 7 Å dont les pics caractéristiques apparaissent clairement sur le diffractogramme des mélanges « Prassa Ca-Fe(0),  $F/A = 1/3$  » et « Prassa Ca-Fe(0),  $F/A = 1/1$  » (Figure 80). Avec l'apport en fer croissant, le signal de la nouvelle phase est plus net. La Figure 80 permet d'en observer les raies caractéristiques :

- un pic fin et intense centré en 7,12 Å,
- une augmentation de l'intensité du signal avant la tête de bande des argiles,
- un pic fin et intense centré en 3,55 Å,
- un pic fin et intense centré en 2,53 Å

sont attribuables à la présence de phyllosilicates à 7 Å et plus particulièrement à la **berthiérine 1H** (fiche JCPDS 31-618).

D'autre part, le pic large autour de 4,84 Å, les pics à 2,97 Å, 2,53 Å, 2,10 Å, 1,61 Å, et 1,484 Å traduisent la présence de **magnétite** (fiche JCPDS 19-629).

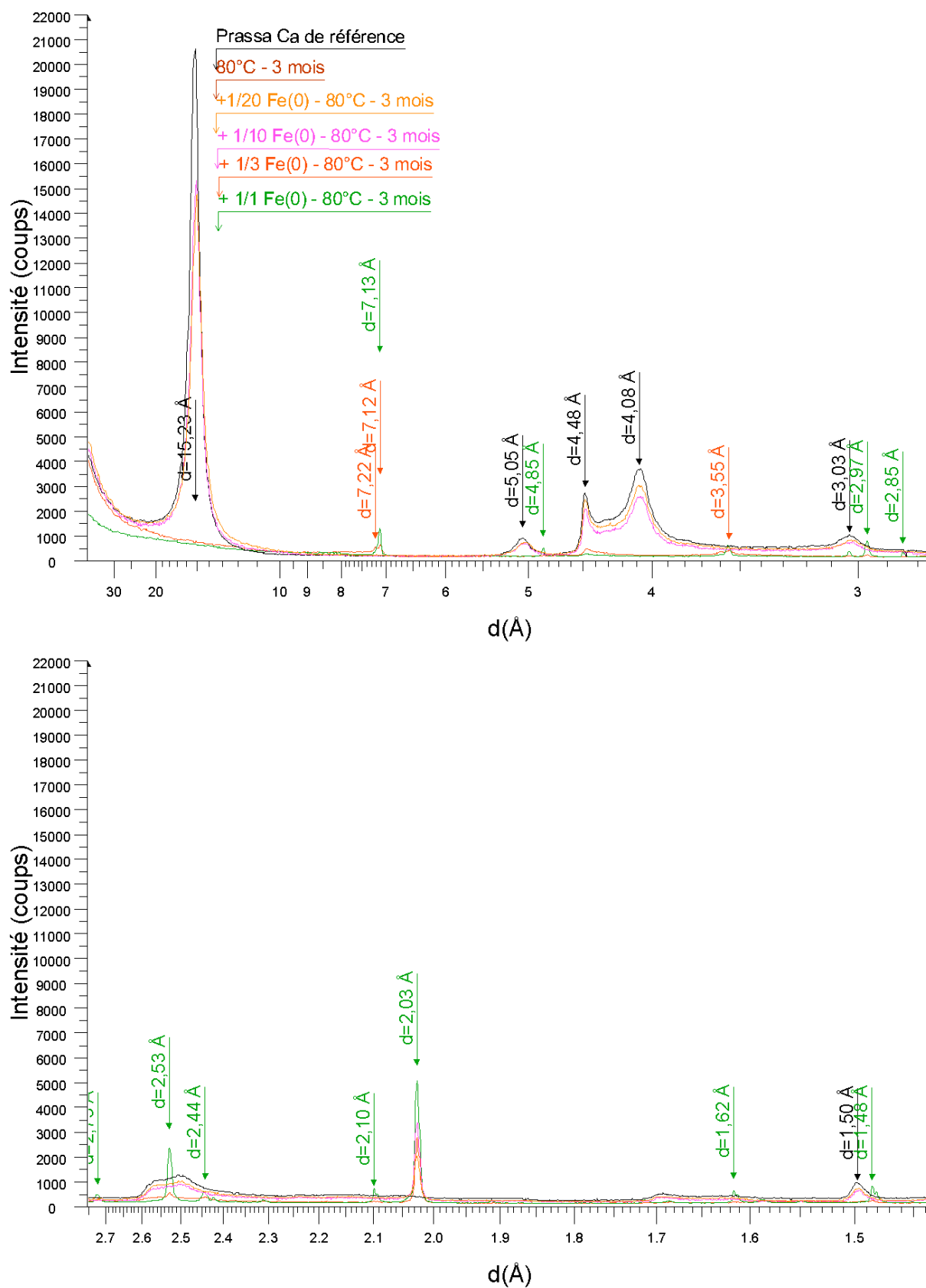


Figure 79 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X des mélanges "PrassaCa-Fe(0), F/A variant de 0 à 1, après réaction de 3 mois à 80°C

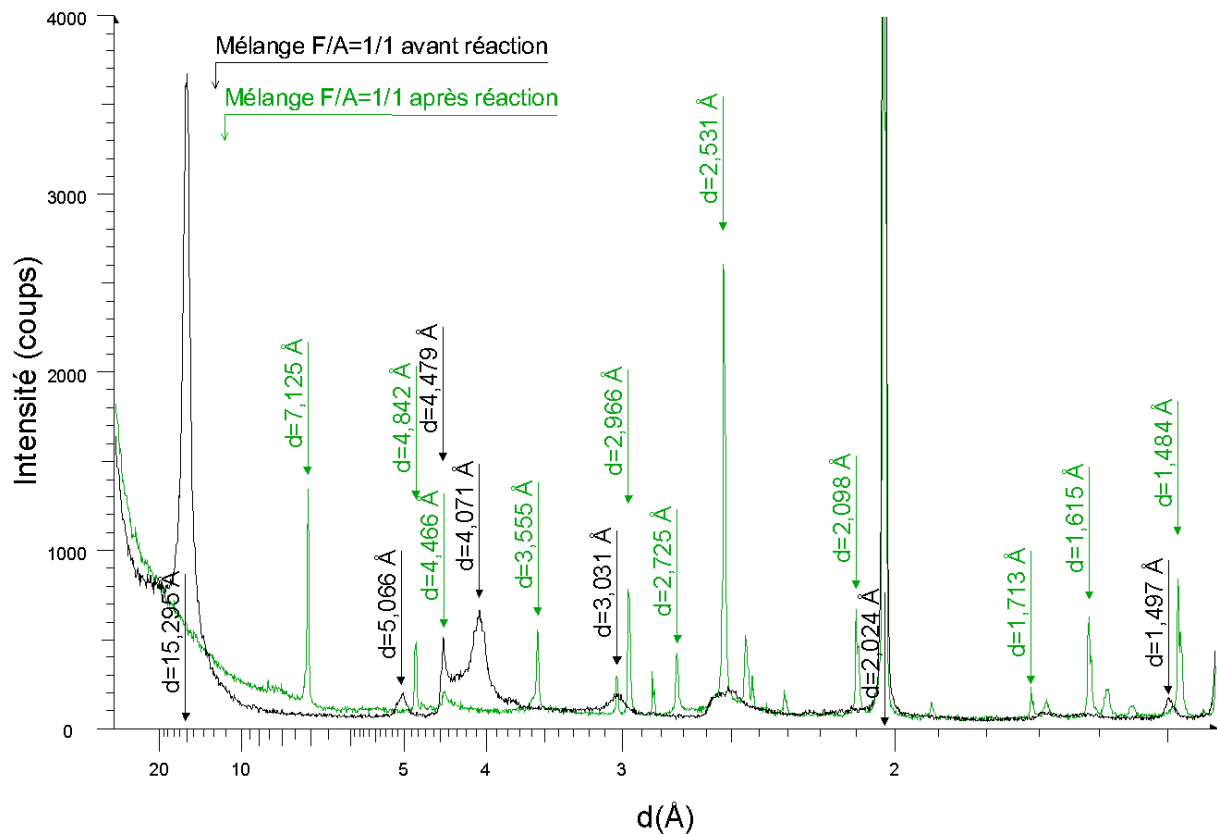


Figure 80 : Comparaison du diffractogramme de rayons X du mélange « PrassaCa-Fe(0), F/A=1 » avant et après réaction de 3 mois à 80°C. Détail des spectres.

### 28.2.3. Mesures en solution

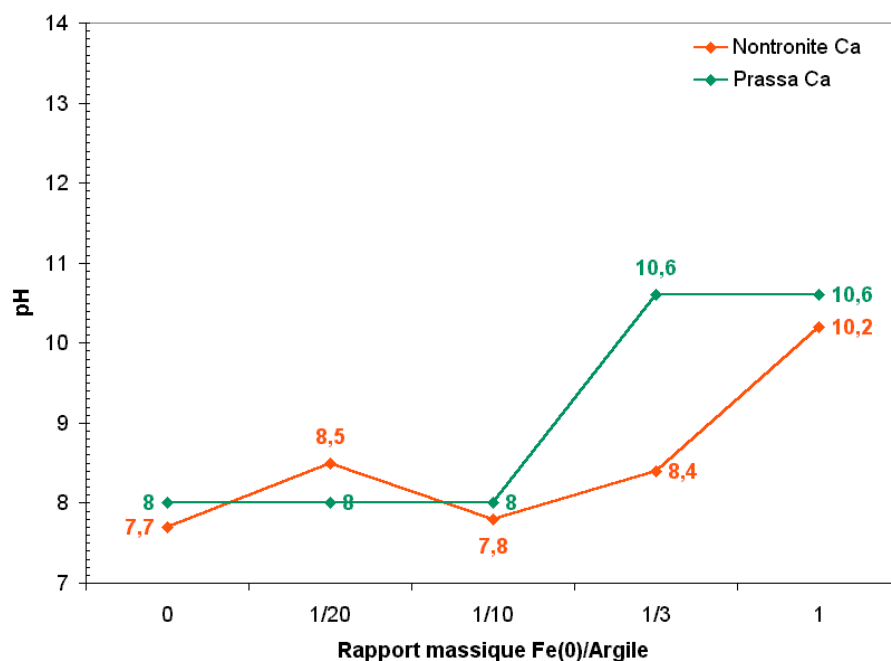


Figure 81 : Evolution du pH des solutions en fonction de l'apport en fer métal. Essais à 80°C pendant 3 mois.

L'évolution du pH selon l'apport en Fe(0) suit la même logique pour la Nontronite Ca et pour Prassa Ca : le pH est stable à une valeur proche de 8 jusqu'à  $F/A=1/10$  puis il augmente pour des apports en fer plus massifs.

Cette augmentation est nette dès  $F/A=1/3$  (pH=10.6) pour Prassa Ca alors qu'elle est encore modérée pour la Nontronite Ca. En revanche pour  $F/A=1$ , le pH des solutions pour ces deux smectites est de nouveau très comparable (10.6 et 10.2).

L'évolution du pH et donc de la corrosion aqueuse du Fe(0) suit la même logique que l'évolution de la fraction solide. L'interaction Fe(0)-smectites a des conséquences observables dans le solide et la solution dès  $F/A=1/3$  pour Prassa Ca et pour  $F/A=1$  pour Nontronite Ca.

Parvient-on à la même conclusion en considérant l'évolution des espèces en solution ?

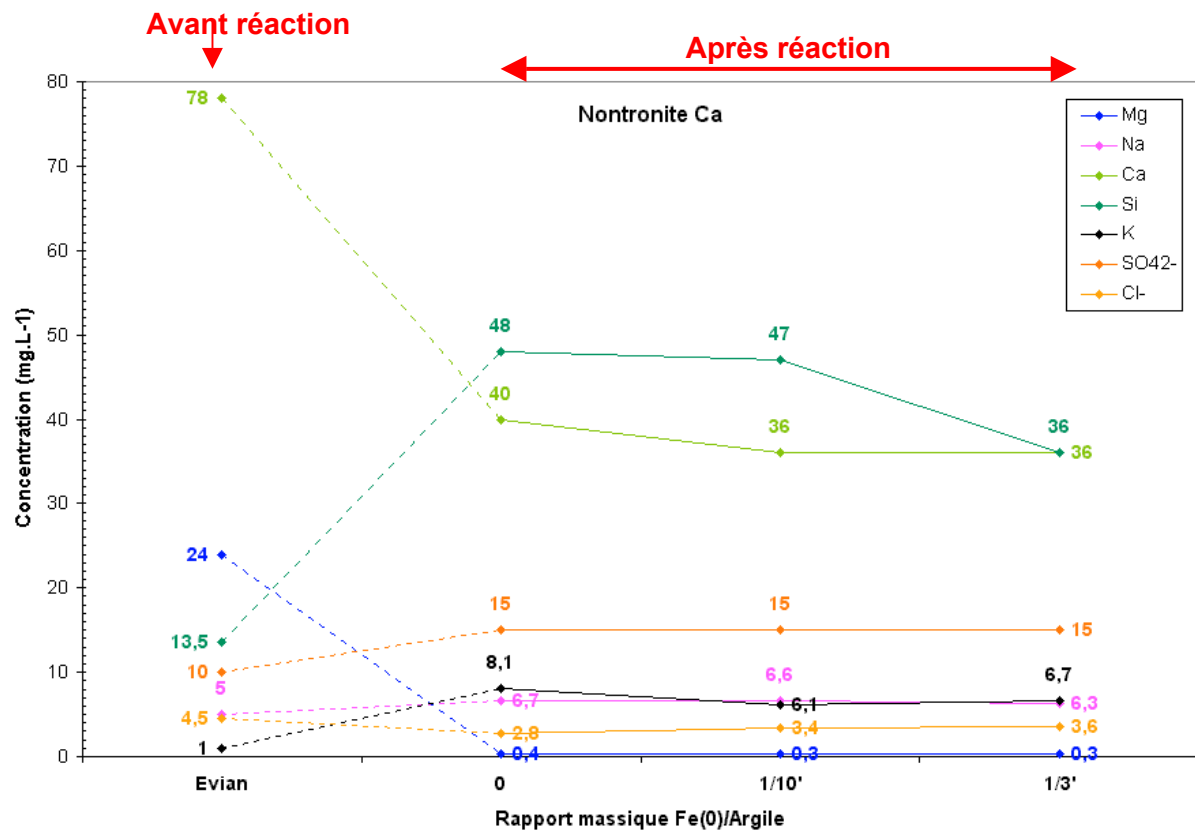


Figure 82 : Evolution des concentrations des espèces en solution en fonction de l'apport en fer métal. Essais à 80°C pendant 3 mois sur Nontronite Ca.

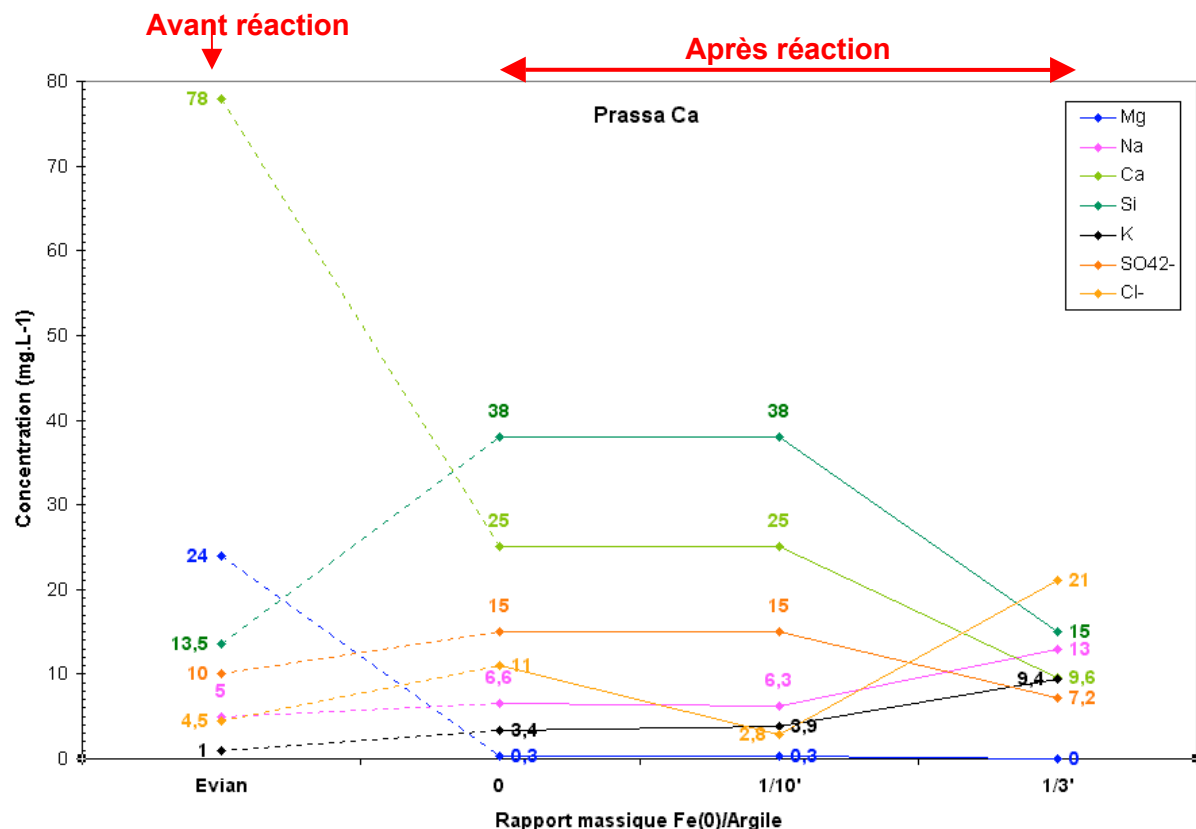


Figure 83 : Evolution des concentrations des espèces en solution en fonction de l'apport en fer métal. Essais à 80°C pendant 3 mois sur Prassa Ca.

La Figure 82 et la Figure 83 représentent la composition des solutions en fin d'expérimentation pour la Nontronite Ca et Prassa Ca. On constate que pour ces deux matériaux argileux, les espèces majeures sont Ca, Si puis  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Concernant Nontronite Ca, la concentration des éléments en solution n'évolue pas quel que soit le rapport massique fer/argile. Seule exception à cela, le Si pour lequel la concentration diminue au cours du test  $F/A=1/3$ .

Pour les tests sur Prassa Ca, on observe une variation nette des concentrations de tous les éléments pour le test avec  $F/A=1/3$ . Par rapport aux expériences où l'apport en métal est moindre ou nul :

- les concentrations en Si, Ca et  $\text{SO}_4^{2-}$  diminuent significativement ;
- les concentrations en  $\text{Cl}^-$ , Na et K augmentent.

Au terme des tests sur Prassa Ca avec  $F/A=1/3$ , la répartition des éléments en solution est fortement perturbée. En revanche, cette distribution est peu modifiée pour la Nontronite Ca.

Là encore, il y a une logique semblable entre l'évolution des solides et des solutions en fonction de l'apport en Fe(0). La sensibilité à ce métal de Prassa Ca et Nontronite Ca n'est pas la même.



### 28.3. Conclusions

*Pour F/A de 0 à 1, test à 80°C pendant 3 mois.*

Les smectites de Prassa Ca, de Nontronite Ca sont altérées en présence de Fe(0), puis les gels d'altération mûrissent en serpentines riches en fer.

Si le procédé est le même, la sensibilité de Prassa Ca et de Nontronite Ca, n'est pas la même : l'interaction Fe(0)-smectites a des conséquences observables dans le solide et la solution dès F/A=1/3 pour Prassa Ca et pour F/A=1 pour Nontronite Ca.

La comparaison de la minéralogie de ces smectites doit permettre de mettre en évidence les caractéristiques qui favorisent la réactivité entre cette argile et le fer métal.

Toutes les deux sont des smectites dioctaédriques.

Toutes les deux ont un contenu interfoliaire identique.

Le déficit de charge tétraédrique (beidellite) est supposé favoriser la réactivité, or la montmorillonite Prassa Ca réagit plus que la beidellite Nontronite Ca.

Le contenu en fer est supposé favoriser la réactivité, or Prassa Ca, 0,10 Fe<sup>3+</sup> pfu, est plus réactive que Nontronite Ca, 0,93 Fe<sup>3+</sup> pfu.

En revanche, nous n'avons pas déterminé si le Fe<sup>3+</sup> octaédrique était clusterisé.

Quoiqu'il en soit, une caractéristique, autre que cristallographique, peut favoriser la réactivité de Prassa Ca.

Le chapitre suivant va alors faire le bilan des données acquises jusqu'alors et présenter des expérimentations complémentaires qui ont pour vocation d'aller plus en avant dans la caractérisation des paramètres qui influencent la réactivité des smectites et qui permettront de proposer des mécanismes réactionnels.

Discussion.

Produits, paramètres et séquence  
réactionnelle

## 29. Les produits et les étapes de la réaction Fe(0)-argiles

Les différents types de phases néoformées au terme des interactions entre le fer métal et les matériaux argileux ont été identifiés et plusieurs mécanismes réactionnels sont envisageables.

On définit trois groupes de composés réactionnels qui représentent autant d'étapes successives ou simultanées de la réactivité Fe(0)-argiles.

### 29.1. Phases minérales néoformées

#### 29.1.1. Oxydes de fer et rouilles vertes

(Lantenois, S. 2003) a mis en évidence dans ses tests d'interaction smectites purifiées-Fe(0) ( $F/A=2$ , 80°C, 45 jours, eau MQ), la formation de magnétite et de lépidocrocite. La lépidocrocite se forme après l'arrêt des expérimentations. En revanche, la magnétite se forme au cours de l'expérience et sa formation est favorisée dans des conditions de pH particulières, c'est à dire si le pH reste inférieur à 7.

Dans nos essais, la formation de magnétite est omniprésente mais elle est plus ou moins développées selon le matériau argileux.

Dans le cadre des essais sur la réactivité de la bentonite FoCa7 selon une gamme d'apport en fer métal (chapitre 2), le suivi de la distribution des espèces du fer a mis en évidence que l'existence des oxydes de fer dépendaient de la quantité de Fe(0) dans le système.

Au terme des essais sur 45 jours à 80°C :

- l'hématite présente dans FoCa7 est instable dès les faibles teneurs en Fe(0),  $F/A=1/30$ , et s'altère pour former en partie de la goethite ;
- à plus forte teneur en Fe(0),  $F/A=1/7.5$ , la corrosion aqueuse de cet élément métallique conduit à la formation d'oxydes de fer secondaires de type hématite et goethite ;
- au delà d'un seuil critique d'apport en fer métal, compris entre  $F/A=1/7.5$  et  $1/3.75$ , la corrosion du fer métal ne conduit plus à la formation d'oxydes de fer, ceux-ci sont mêmes consommés et participent à l'alimentation en fer des gels d'altération des smectites Si-Al-...Fe. Ces gels vont mûrir en incorporant le fer sous la valence 2+ et 3+ dans les phyllosilicates à 7 Å néoformés.

Les oxydes de fer apparaissent systématiquement aux premiers stades de la réactivité du fait de la consommation de l'oxygène occlus dans les tubes à essais par le fer métal. Leur stabilité dépend ensuite de la teneur en Fe(0).

Quant aux rouilles vertes, (Refait, P. et Génin, J.-M. R. 1997) ont pu démontrer expérimentalement qu'elles se formaient par corrosion aqueuse et évoluaient en oxydes de fer. La vision classique de la corrosion anoxique peut être schématisée de la façon suivante :

fer métal + eau  $\longrightarrow$  rouilles vertes

rouilles vertes + monde extérieur, temps  $\longrightarrow$  oxyde de fer

Mais ces résultats sont obtenus dans un milieu sans smectite. Dans les produits de réaction du présent travail, la présence de rouilles vertes n'a pas été décelée. En effet, il y a toujours du silicium ou de l'aluminium avec le fer.

### **29.1.2. Gels de déstabilisation des smectites**

La formation de gels d'altération des phyllosilicates initialement présents (smectites-kaolinites) dans le matériau argileux a été mise en évidence dans les tests d'interaction smectite purifiée-Fe(0) de (Lantenois, S. 2003) et dans les expérimentations in-situ de Stripa sur la bentonite FoCa7 (Latrille, C. et al. 2001).

Au cours de la présente étude, ces gels ont pu être photographiés et analysés en MET couplée EDS. La filiation des phyllosilicates à 7 Å riches en fer vis à vis des gels a ainsi été mis en évidence.

L'ATD-ATG permet de confirmer la présence de gels par l'enregistrement d'une perte de masse continue entre la température ambiante et 550°C. De plus, on a observé que le murissement des gels augmente lorsque la température du milieu augmente.

Enfin, pour les produits de réaction des tests aux temps courts ou à faible rapport F/A sur les smectites Prassa Ca et Nontronite Ca, l'augmentation de la CEC est interprétée comme la présence de gels d'altération réticulés. Plus les fragments de smectite sont petits et plus les gels réticulés d'altération sont présents en quantité. Or, plus ces fragments sont petits et plus la quantité de faces latérales est grande alors que celle de faces basales est constante. L'augmentation de la surface spécifique latérale va de paire avec une augmentation de la Capacité d'Echange Cationique qui est portée par les gels d'altération constitués de « micro-fragments » de smectite.

### **29.1.3. Phyllosilicates à 7 Å riches en fer**

(Lantenois, S. 2003), (Papillon, F. et al. 2003), (Habert, B. 2001) et (Latrille, C. et al. 2001) ont mis en évidence la formation de phyllosilicates à 7 Å riches en fer au cours des interactions Fe(0)-argiles.

Matériaux/Minéraux argileux	F/A	T°C	Durée (mois)	Solution	Phases néoformées
<b>FoCa7</b>	1/3	25	1	Evian	/
		80	1	Evian	Berthierine 1H (31-618)
		150			Antigorite (44-1447, 12-583 et 10-402)
		80	1.5	Evian	Entre odinite et greenalite
<b>MX-80</b>	1	80	3	Evian	Berthierine 1H et 1M (31-618 et 7-315)
		80	3	Evian	Cronstedtite (72-1673 et 82-2238)
			12		Antigorite (44-1447, 12-583 et 10-402)
<b>brute</b>					Phase à 7 Å ?
<b>purifiée</b>					Berthierine 1H (31-618)
					Cronstedtite (72-1673 et 82-2238)
<b>purifiée Ca</b>					Berthierine 1H (31-618)
					Cronstedtite (72-1673 et 82-2238)
					Antigorite (10-402 et 44-1447)
<b>Tournemire</b>	1/3	80	1	Evian	I (chlorite, mica, kaolinite) augmente
			6	Standard Concentrée	I(kaolinite) augmente
			6	Evian NaCl	I(kaolinite) augmente
<b>Illite/smectite FzGr1</b>	1/3	80	1	Evian	
<b>Illite PyOr2</b>	1/3	80	1	Evian	
<b>Kaolinite BT</b>	1/3	80	1	Evian	Pic à 7.179 Å s'élargit vers d faible (7.153 et 7.092 Å)
					Berthierine 1H (31-618)
					Berthierine 1M (7-315)
					Cronstedtite (72-1673 et 82-2238)
<b>Prassa Ca</b>	1/3	80	1	Evian	
	1/3		3		Berthierine 1H (31-618)
	1				
<b>Nontronite Ca</b>	1/3	80	3	Evian	Berthierine 1H (31-618)
					Cronstedtite (72-1673 et 82-2238)
					Antigorite (10-402 et 44-1447)

**Tableau 66 : Phyllosilicates néoformés identifiés par Diffraction de Rayons X au terme des tests d'interaction Fe(0)-argiles. La référence des fiches JCPDS des minéraux est indiquée entre parenthèse.**

Le Tableau 66 présente une synthèse des phyllosilicates néoformés en fonction des conditions expérimentales des tests d'interaction Fe(0)-argiles. L'identification est basée sur l'adéquation des pics observés avec ceux décrits dans les fiches JCPDS, dont le numéro figure entre parenthèse, des phases néoformées supposées. Toutefois, l'attribution rigoureuse d'un nom pour ces phases nécessiterait de faire des caractérisations DRX plus poussées et davantage d'observations et d'analyses en MET-EDS.

La caractérisation fine de ces phyllosilicates a été réalisée en MET sur les produits de réaction de la bentonite FoCa7 afin de compléter ce qui a été obtenu pour les tests en compacté. Les phases néoformées sont des serpentines riches en fer proches du pôle odinite et plus rarement en magnésium. La définition exacte de ces phases exige la caractérisation à l'échelle de la particule du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Seuls (Lantenois, S. 2003) et Guillaume, D. 2002 ont effectué cette démarche. Dans notre cas, nous nous sommes basés sur les analyses globales du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  par spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ , ce qui induit un biais par rapport aux analyses ponctuelles de ce rapport puisqu'il englobe le fer structural des gels réticulés.

La paternité gels-phases à 7 Å est confirmée en MET-EDS.

## **29.2. Phases temporelles de la réactivité Fe(0)-argiles**

Dès 80°C et pour des durées de réaction de 1 ou 3 mois, quelle que soit la smectite réactive de départ, un procédé commun, lié à la présence de fer sous forme métallique, s'opère : **une attaque des smectites par le Fe(0), induisant une dissolution de ces argiles en phase amorphe de type « gel »**. Ce gel mûrit ou non, en fonction des conditions de température et d'apport en fer dans le milieu, en serpentines riches en fer et plus rarement en magnésium. La dissolution d'un minéral TOT nourrit la cristallisation d'un minéral TO. C'est un processus complexe en trois étapes qui est contrôlé par différents paramètres.

## **30. Paramètres minéralogiques contrôlant la réactivité des smectites**

A partir d'un rapport massique Fe(0)/Argile qui varie selon le matériau argileux ou la smectite considérée, la CEC des produits de réaction diminue de façon significative. On peut relier la chute de CEC à une diminution de la quantité de smectite, à forte CEC, et au mûrissement

des gels d'altération, à très forte CEC, en serpentines riches en fer, phyllosilicates TO à CEC très faible. Ceci est confirmé par les observations en MET sur les produits de réaction. Les phases à 7 Å sont très souvent observées dans des masses de gels denses, silico-alumineux et riches en fer : **les smectites sont à l'origine de ces gels d'altération qui sont les précurseurs des minéraux argileux TO néoformés.**

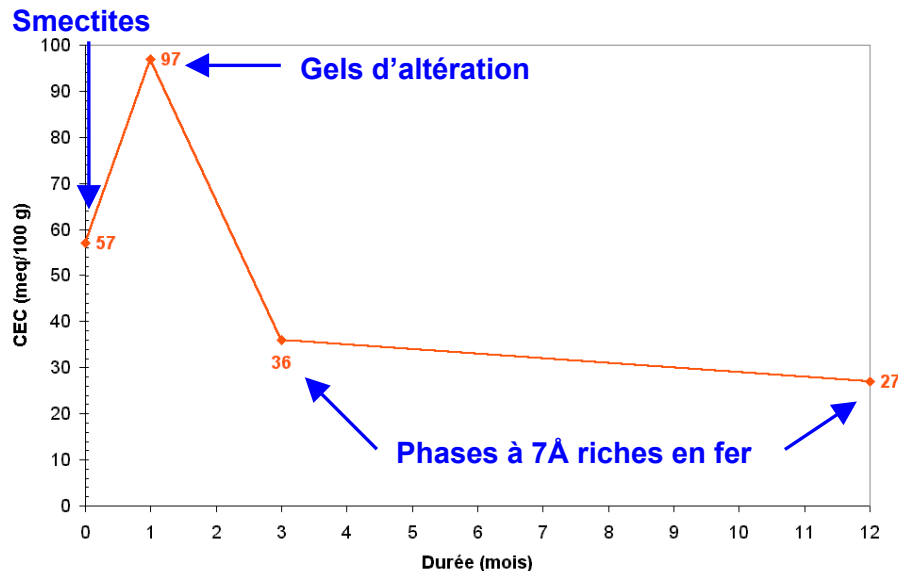


Figure 84 : CEC critère de description de l'avancement de la réactivité. Mélange "Prassa Ca + Fe(0), F/A=1/3". Transformation minéralogique des smectites (t=0) en gels d'altération (t=1 mois) et en phases à 7 Å riches en fer (t=3 et 12 mois).

Même si le processus de transformation est commun à toutes les smectites étudiées, celles-ci ont des **degrés de sensibilité différents au fer métal** : l'altération des phyllosilicates débute pour des seuils en rapport massique Fe(0)/argile différents comme cela a été démontré au chapitre 5 pour les smectites Prassa Ca et Nontronite Ca. A quoi est due cette différence de sensibilité ?

### 30.1. Paramètres cristallographiques

(Lantenois, S. 2003) a mis en évidence les facteurs nécessaires et les facteurs influents pour lesquels les smectites sont réactives face au Fe(0) en milieu basique :

- **Facteur nécessaire** : smectite dioctaédrique ;
- **Facteurs influents** : la smectite est d'autant plus réactive que
  - l'ouverture de l'espace interfoliaire est grande ;
  - le contenu en Fe<sup>3+</sup> dans les octaèdres est élevé ;

Au terme des tests présentés au chapitre 5, il est démontré que le degré d'avancement de la transformation de la smectite Prassa Ca est plus important que celui de la Nontronite Ca,

ceci va à l'encontre de ce qui est exposé ci-dessus. En effet, ces deux smectites sont toutes deux dioctaédriques, avec un espace interfoliaire identique puisque échangées au Ca mais Prassa Ca est très pauvre en  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique (0.10 par  $\frac{1}{2}$  maille) contrairement à la Nontronite (0.93 par  $\frac{1}{2}$  maille).

Cette observation souligne donc une fois encore le fait que le contenu en  $\text{Fe}^{3+}$  en octaèdre peut favoriser la réactivité mais que ce n'est pas un paramètre suffisant. Ainsi, la plus grande réactivité de Prassa Ca doit s'expliquer par une autre caractéristique.

Les smectites ont jusqu'alors été caractérisées du point de vue de leur composition chimique, de leur structure cristalline mais aucunement par leur morphologie. Or, cette caractéristique peut être très importante vis à vis de la réactivité de tels solides divisés.

### 30.2. Paramètres texturaux et morphologiques

L'analyse par adsorption de gaz à basse pression est utilisée pour établir les isothermes d'adsorption des smectites purifiées. Celles-ci doivent être préalablement échangées au Na, puisque (Bardot, F. 1998) explique qu'un cation monovalent permet une bonne représentation de la texture, et lyophilisées afin de préserver au mieux le matériau. L'étude de ces isothermes d'adsorption permet de décrire les surfaces basales et latérales des phyllosilicates. En effet, en traitant les données selon le protocole Derivative Isotherm Summation (DIS) (Villieras, F. et al. 1992), (Villieras, F. et al. 1997a) et (Villieras, F. et al. 1997b), on peut notamment calculer l'hétérogénéité énergétique des surfaces latérales représentée par le paramètre  $\omega$ . Ce paramètre  $\omega$  indique l'intensité des interactions latérales entre les molécules de gaz adsorbées. Plus sa valeur est faible et plus la surface présente des sites énergétiques différents et donc plus elle est hétérogène.

Les smectites purifiées étudiées ont été caractérisées par cette technique ainsi qu'une autre montmorillonite OrduArtikli. Un classement en fonction de l'hétérogénéité croissante de leurs faces latérales est établi :

depuis la montmorillonite **OrduArtikli Ca** ( $\omega=0.5$ )

à la Nontronite Ca ( $\omega=0.2$ ),

et à **Prassa Ca** la plus hétérogène ( $\omega= - 0.3$ ).

Les autres caractéristiques morphologiques des particules sont tout à fait comparables : extension des surfaces latérales et basales et nombre de feuillets par tactoïde (Tableau 67).



	<b>Prassa Na</b>	<b>Nontronite Na</b>	<b>OrduArtikli Na</b>	<b>Smectites MX-80 Na</b>
<b>Surface basale (m<sup>2</sup>/g)</b>	67.5	50.3	51.2	26.6
<b>Surface latérale (m<sup>2</sup>/g)</b>	25	27.2	29.9	8.5
<b>Feuillets par tactoïde</b>	11	15	15	28
<b>Interaction latérale adsorbat-adsorbat <math>\omega</math> (kT)</b>	- 0.3	0.2	0.5	1.1

**Tableau 67 : Caractérisation des smectites par adsorption de gaz en volumétrie continue et traitement DIS**

Or, au chapitre précédent, les smectites purifiées ont été triées en fonction de leur **facilité à s'altérer en présence de fer métal** (1<sup>ère</sup> étape du mécanisme réactionnel) (Figure 85) :

**Prassa Ca > Nontronite Ca > OrduArtikli Ca**

puisque dès  $F/A=1/3$ , Prassa Ca forme des phases à 7 Å alors que l'altération de la Nontronite Ca est à peine initiée et ne l'est pas du tout pour OrduArtikli Ca.

Il existe donc une **corrélation entre l'hétérogénéité énergétique des sites d'interaction des surfaces latérales et le degré d'avancement de la réactivité Fe(0)-smectite** (Erreur! Source du renvoi introuvable.).

En revanche, les smectites contenues dans la fraction  $<2\mu\text{m}$  de la bentonite MX-80 ont des faces latérales homogènes énergétiquement ( $\omega=1.1$ ) et pourtant elles forment des phases à 7 Å dont le degré de cristallinité est compris entre celui de la Nontronite Ca et Prassa Ca (cf DRX de MX-80 purifiée au chapitre 3). Ceci met en évidence que ce type d'études visant à trouver un lien entre la morphologie, les propriétés de surface et la réaction des smectites en présence de fer métal mériteraient d'être développées à l'avenir.

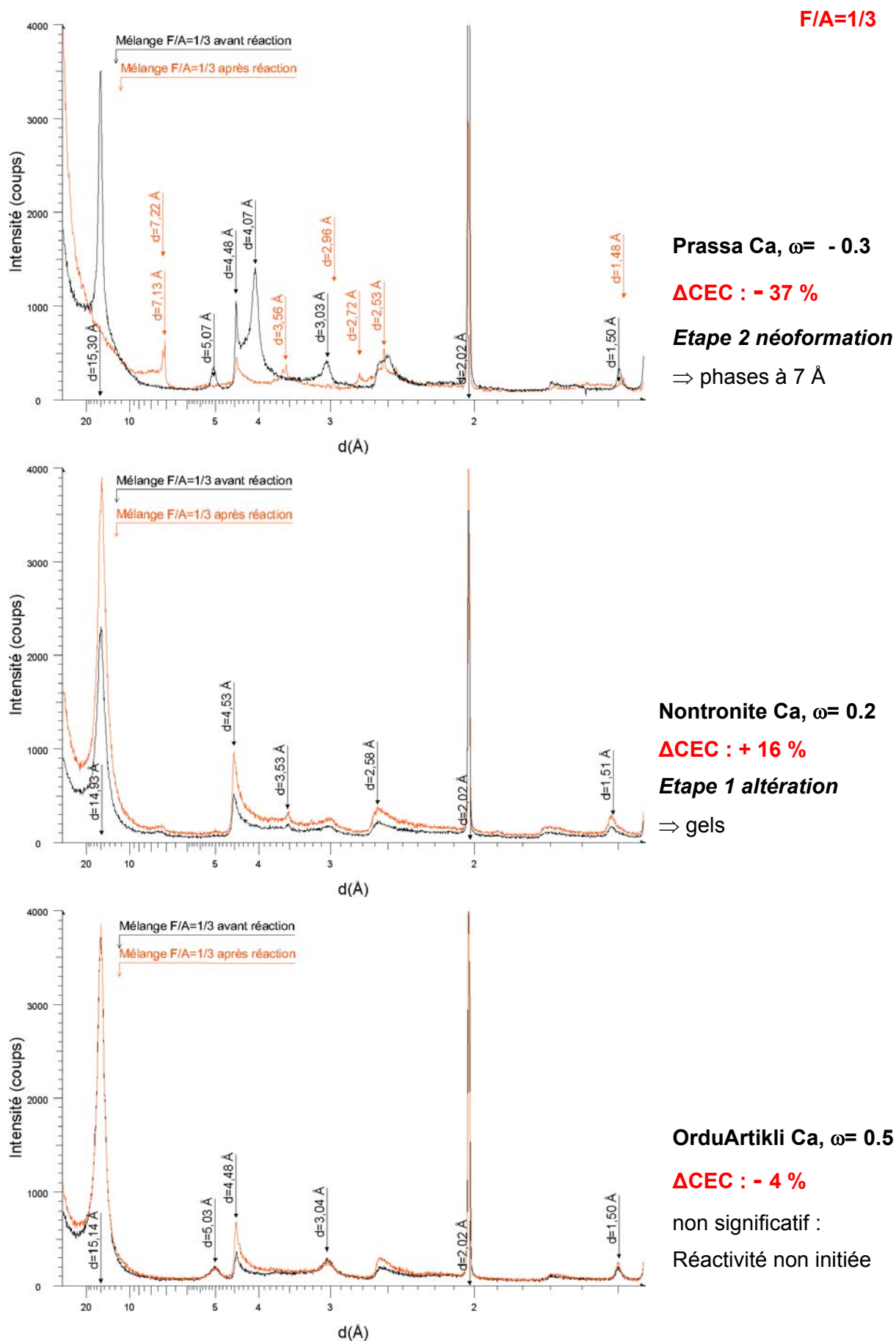
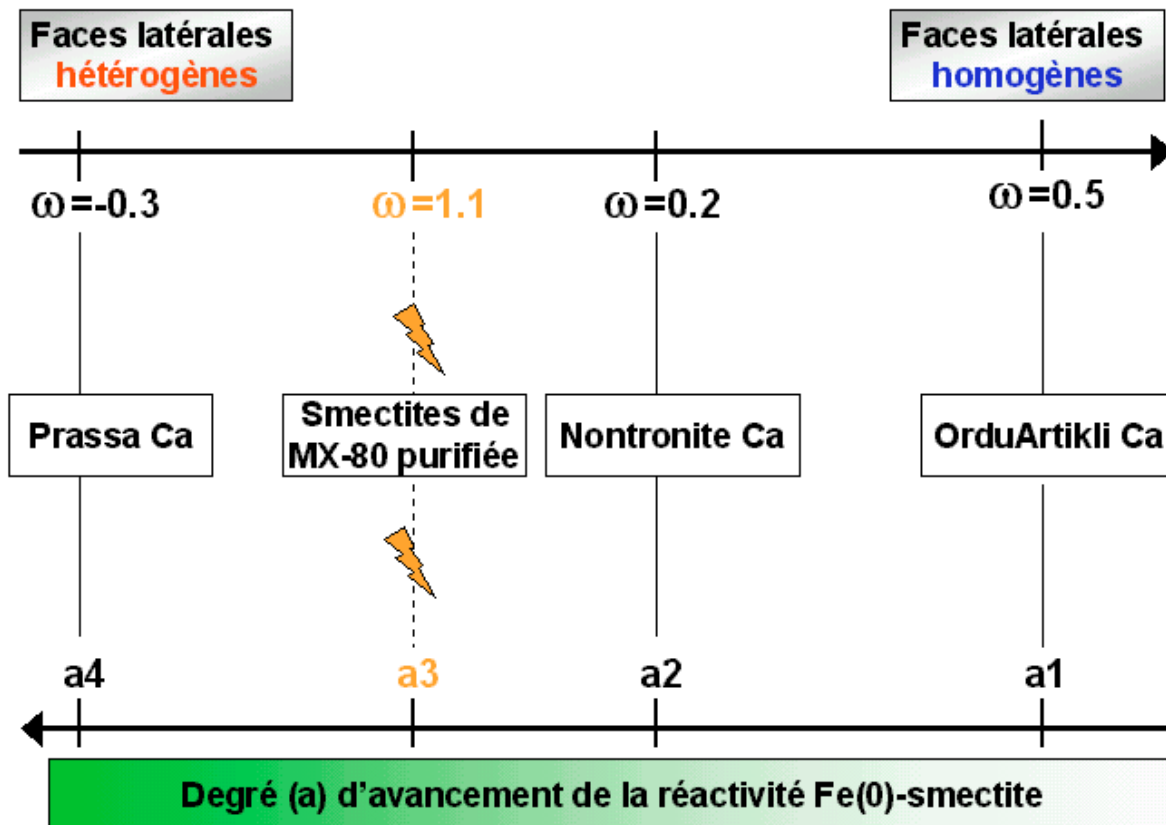


Figure 85: Diffractogramme de rayons X et CEC des produits de réaction des mélanges "Smectites+1/3 Fe(0) » mis en regard du paramètre  $\omega$



**Figure 86: Corrélation entre l'hétérogénéité énergétique des faces latérales des smectites et le degré d'avancement de leur réaction avec le Fe(0).**

Précisons par rapport à la Figure 86 que les droites qui relient  $\omega$  et  $a$  ne signifient pas qu'il existe une corrélation linéaire entre ces deux paramètres.

Par ailleurs, l'hétérogénéité énergétique des faces latérales est la conséquence d'une hétérogénéité chimique. En effet la smectite Prassa Ca est formée de liaisons Al-Mg-Fe en octaèdre alors que la Nontronite Ca est principalement Fe.

La réactivité Fe(0)-smectite est favorisée si l'hétérogénéité énergétique des faces latérales de la smectite est grande. Qu'en est-il de la réactivité de la smectite au niveau des faces basales ?

(Lantenois, S. 2003) indique que pour la montmorillonite SWy2, naturellement sodique en interfoliaire, la destruction est de 30 à 40% alors qu'elle n'est que de 0 à 5% lorsque la smectite est échangée au potassium (test à 80°C, 45 jours, F/A=2, tests oxygène). L'ouverture de l'espace interfoliaire et donc son accessibilité influence directement la réactivité Fe(0)-smectite. Pourtant le fer métal qu'il a utilisé a une granulométrie de 10 µm, tout comme celui utilisé dans les essais de la présente étude. Ces particules ne peuvent donc pas pénétrer dans l'espace interfoliaire. Le contact Fe(0)-smectite n'a pas lieu dans l'espace interfoliaire. De plus, au pH basique de nos essais, le  $\text{Fe}^{2+}$  est très peu soluble (diagrammes de

Pourbaix). C'est donc du fait d'interactions à distance que l'ouverture de l'espace interfoliaire influence la sensibilité de la smectite au Fe(0).

Pour déterminer si l'hétérogénéité énergétique des faces latérales des feuillets de smectite est plus importante que l'ouverture de l'espace interfoliaire, des tests pourraient être effectués sur la smectite Prassa. Les faces latérales de cette smectite sont très hétérogènes mais Prassa échangée Ca a un espace interfoliaire ouvert alors que Prassa échangée  $K^+$ , a un espace interfoliaire fermé. Si la variété  $K^+$  est toujours très réactive vis à vis du Fe(0), ceci signifiera que la grande hétérogénéité énergétique de ses faces latérales a bien plus d'importance que l'ouverture de l'espace interfoliaire sur la réactivité.

Dans l'état actuel de nos connaissances, **nous supposons que l'hétérogénéité des faces latérales va faciliter l'initiation de la déstabilisation de la smectite**. En revanche, la fermeture de l'espace interfoliaire par la présence de cations compensateurs  $K^+$  pourrait influencer la vitesse de réaction. Celle-ci serait moins grande pour les feuillets fermés que pour des feuillets isolés.

## Conclusions

Une smectite sera donc sensible au Fe(0) si elle est dioctaédrique et sa réactivité sera amplifiée si elle :

- contient beaucoup de  $Fe^{3+}$  en couche octaédrique ;
- si l'ouverture de l'espace interfoliaire est grande ;
- si ses faces latérales sont hétérogènes énergétiquement.

Sachant les critères cristallographiques et texturaux qui caractérisent les smectites réactives, les protagonistes des interactions Fe(0)-smectites vont être décrits à l'échelle moléculaire.

## Description du système physico-chimique

L'hétérogénéité des faces latérales favorise la réactivité des smectites dioctaédriques avec le Fe(0). On peut supposer que cette caractéristique augmente le nombre de sites de surface au niveau desquels le Fe(0) va pouvoir interagir avec la smectite. La texture des smectites influence donc la réactivité au cours de l'étape de déstabilisation : plus la smectite est hétérogène et plus elle réagit facilement en présence du métal.

Mais ce mécanisme implique-t-il un contact direct entre les deux solides ? Y-a-t-il des intermédiaires en solution, des porteurs d'électrons qui interviennent dans la réduction de la smectite ?

Pour préciser la conception de la réactivité d'un point de vue moléculaire, des études complémentaires ont été menées.

### Les protons

Le Fe(0), réducteur, va interagir avec les oxydants de la smectite tels que le  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique mais aussi les  $\text{H}^+$  de bordure et les  $\text{OH}^-$  structuraux. Or, les laboratoires VWR vendent un catalyseur chimique nommé montmorillonite K10, qui est une smectite protonnée (Matériaux). Sa réactivité avec le Fe(0) devrait donc être très active. Cette hypothèse a été testée selon les conditions expérimentales présentées dans le Tableau 68.

<b>Matériaux argileux</b>	Montmorillonite K10
<b>Température (°C)</b>	80
<b>Eau</b>	Evian
<b>Apport en Fe(0)</b>	0 1/20 1/10 1/3 1/1
<b>Rapport Argile/Eau</b>	1/16.66
<b>Durée (mois)</b>	3

Tableau 68 : Conditions expérimentales employées pour tester la réactivité d'une smectite protonnée.

Avec l'apport en Fe(0) croissant, le pH de la solution augmente. Pour un test sans fer ou avec très peu de métal ( $F/A=1/20$ ), le pH est très acide. En revanche, à partir de  $F/A=1/10$ , le pH est proche de la neutralité. Il est même basique (7.2) pour  $F/A=1$ .

Cette augmentation de pH avec l'apport en Fe(0) croissant est traditionnellement observée au cours de la corrosion aqueuse du Fe(0).

De même, ce phénomène de corrosion aqueuse peut expliquer la diminution du potentiel rédox parallèlement à l'apport croissant en métal. Le potentiel rédox est ici mentionné car il était stable dans l'intervalle de mesure 0 à 5 minutes. Tout comme pour le pH, le Eh varie fortement au-delà de  $F/A=1/20$  où il devient très négatif. Pour  $F/A=1$ , le Eh vaut -460 mV/E.N.H.

Les CEC ont été mesurées sur les mélanges Fer-argiles avant réaction. La diminution de sa valeur avec l'apport en fer est cohérente avec la dilution des phases argileuses par cet élément métallique.

La capacité d'échange cationique de la smectite protonnée montmorillonite K10 diminue de 10% au terme de la réaction de 3 mois à 80°C. En revanche, pour les apports en Fe(0) tels que F/A est inférieur ou égal à 1/3, la variation de CEC n'est pas significative. Il faut que l'apport en Fe(0) soit massif pour que la CEC diminue drastiquement de – 49%. **Cette perte de CEC s'observe alors que le pH devient basique, c'est à dire dans le domaine où la réactivité Fe(0)-smectite domine la réactivité Fe(0)-solution** (Figure 88).

La Diffraction de Rayons X (Figure 87) permet de constater qu'il n'y a pas de phase à 7 Å néoformée mais de la magnétite et magnésioferrite lorsque F/A=1, c'est à dire lorsque le pic de la smectite à 15,01 Å disparaît, ce qui explique la diminution de la CEC.

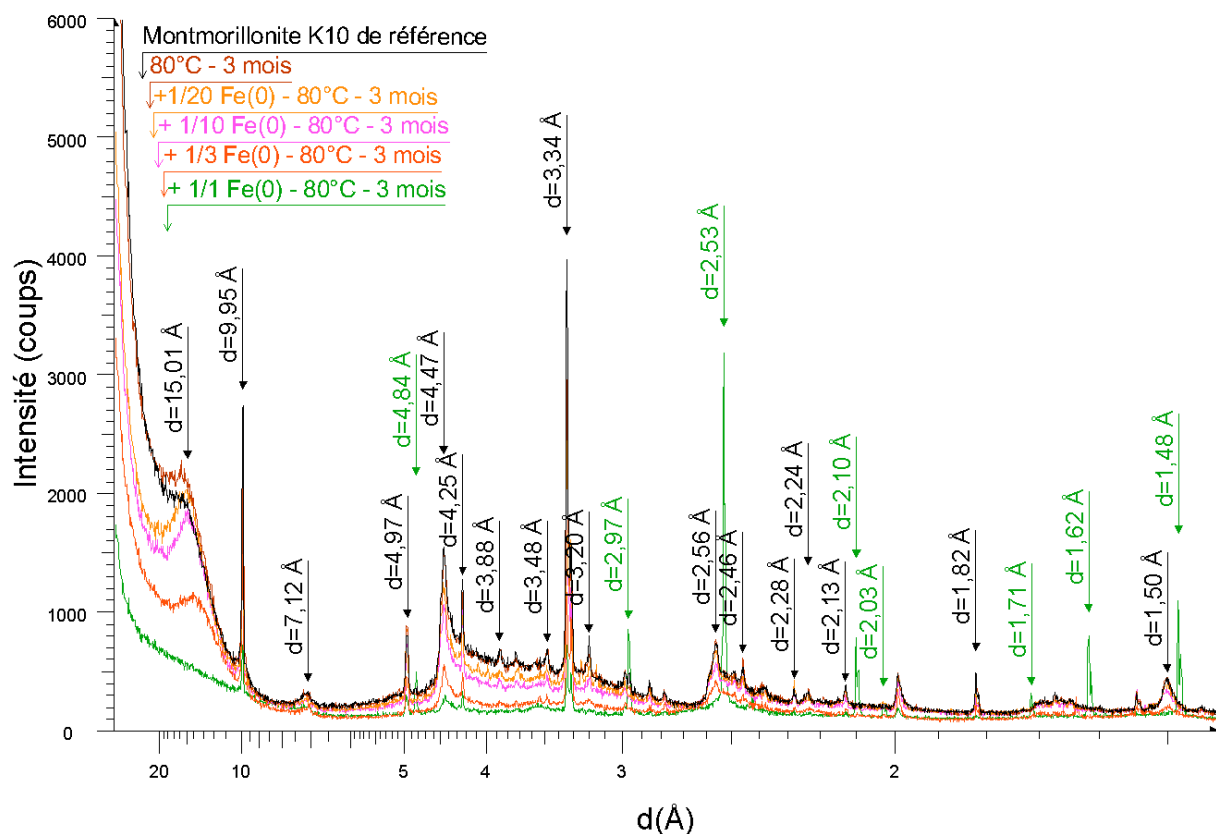


Figure 87: Evolution des spectres DRX des échantillons de Montmorillonite K10 en fonction de l'apport en fer métal et comparaison à l'échantillon de référence avant réaction. Essais à 80°C pendant 3 mois.

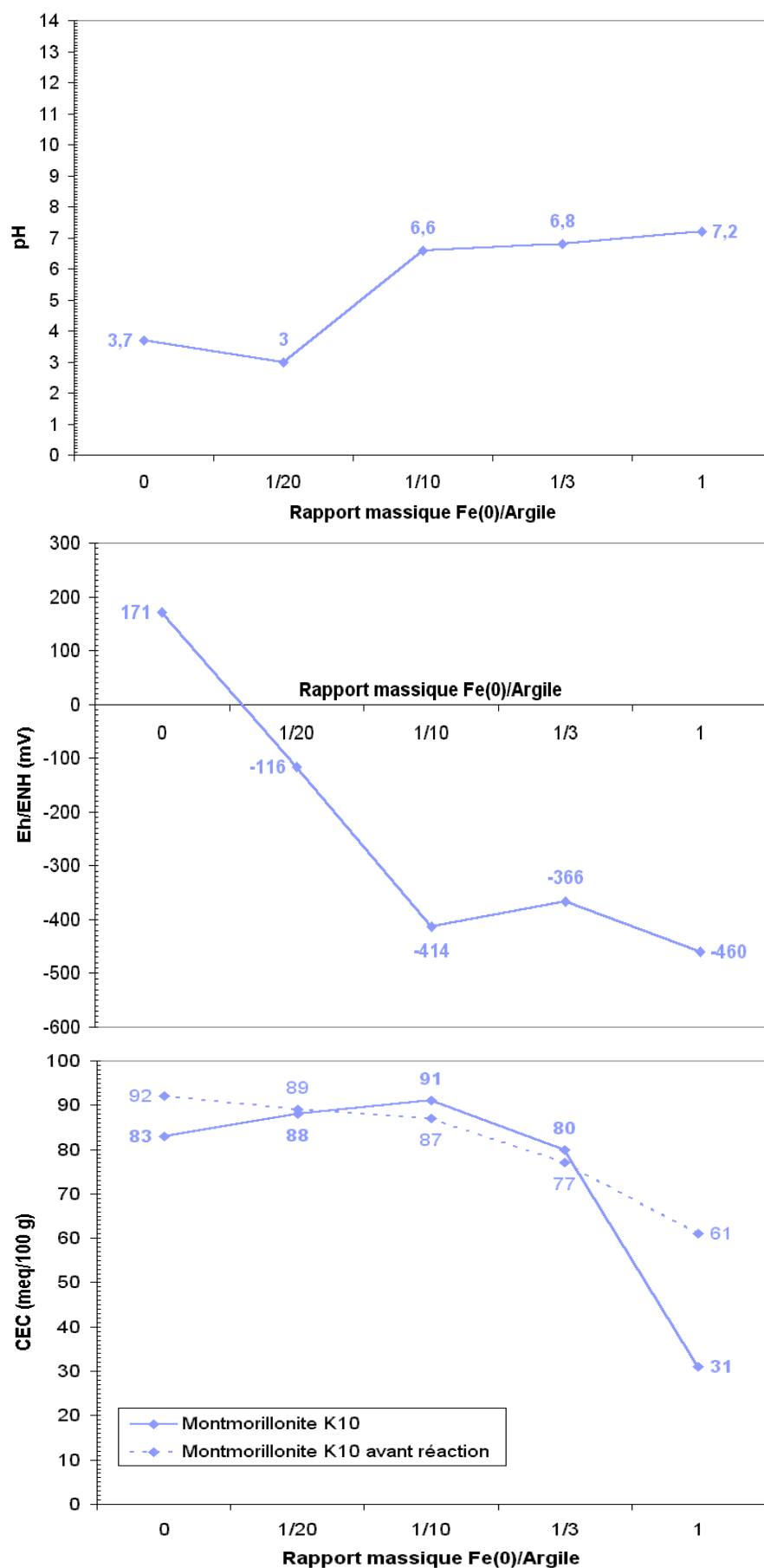


Figure 88: Evolution du pH, Eh et CEC en fonction de l'apport en fer. Essais à 80°C pendant 3 mois.

La protonation de surface de la montmorillonite K10 ne favorise pas son altération en présence de Fe(0). Or, contrairement à ce qui est observé pour les autres smectites étudiées, le pH en fin d'essai est acide tant que  $F/A < 1$ .

Or, Lantenois (2003) indique que **la nature des interactions que va engager le Fe(0) dépend du pH** :

- si le pH de la solution est acide, la magnétite précipite en grande quantité et les minéraux argileux catalysent cette réaction, ils ne sont donc pas transformés ;
- si le pH de la solution est basique, peu de magnétite précipite et l'argile est déstabilisée en gels voire transformée en phase à 7 Å riche en fer.

(Lantenois, S. 2003) propose l'explication suivante :

- si  $pH < 7$ , le Fe(0) va réagir en solution avec les  $H^+$  et éventuellement avec l' $O_2$  dissous : il y aura donc moins de fer métal à réagir avec les agents oxydants de l'argile ;
- si  $pH > 7$ , le Fe(0) va réagir éventuellement en solution avec l' $O_2$  dissous : il y aura donc plus de fer métal à réagir avec les agents oxydants de l'argile que dans le cas ci-dessus.

La **montmorillonite K10** ne doit donc pas être vue comme une smectite protonnée mais comme **un simple catalyseur acide imposant un  $pH < 7$  pour lequel la synthèse de serpentines riches en fer n'est pas effective.**

Le pH a un effet sur la réaction Fe(0)-smectites. Cette réaction se fait-elle par un contact physique entre le Fe(0) et la smectite ou bien est-elle véhiculée par des espèces en solution ?

### 30.3. La solution

#### 30.3.1. Expérimentation en membrane

En séparant les deux réactifs, le Fe(0) et smectite dioctaédrique, par une membrane poreuse aux espèces en solution, la réactivité est-elle encore de même nature ? En d'autres termes, est-ce que des éléments en solution participent aux processus réactionnels ? Pour répondre à ces questions, la réactivité de la smectite Prassa Ca a été testée dans un dispositif en membrane (Figure 89).



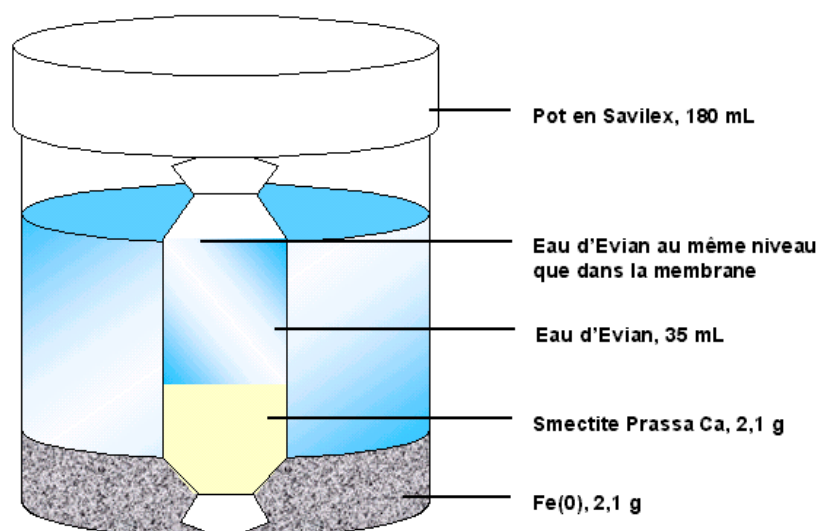


Figure 89 : Eléments composant le dispositif des tests d'interaction Fe(0)-Smectite en membrane.

De la sorte, la fraction argileuse est séparée du métal par la membrane, le seul lien entre les deux réactifs est la phase liquide. Les paramètres expérimentaux (Tableau 69) sont identiques à ceux employés au chapitre 5 pour tester la réactivité de Prassa Ca en tube Nalgène : 80 °C, 3 mois et les rapports solide/solution et argile/solution sont inchangés.

<b>Dispositif</b>	Argile séparée du Fe(0) par une membrane
<b>Matériaux argileux</b>	Prassa purifiée échangée Ca
<b>Température (°C)</b>	80
<b>Eau</b>	Evian
<b>Apport en Fe(0)</b>	0 1/1
<b>Rapport Argile/Eau</b>	1/16.66
<b>Durée (mois)</b>	3

Tableau 69 : Conditions expérimentales des tests visant à juger du rôle des intermédiaires en solution.

Les produits de la réaction à l'intérieur et à l'extérieur de la membrane ont été récupérés séparément.

La réaction en membrane à 80°C sans fer pendant 3 mois modifie très peu le diffractogramme de la smectite Prassa Ca. On note toutefois, comme pour les tests au sein

de tube Nalgène, un déplacement de la raie (001) de 15,25 Å avant réaction à 15,08 Å après, du pic à 5,05 Å avant réaction à 5,01 Å après réaction et du pic à 3,03 Å avant réaction à 3,01 Å après réaction.

Au terme de la réaction en présence de fer, la fraction solide en dehors de la membrane, initialement constituée uniquement de Fe(0), est analysée par DRX (Figure 90):

- du Fe(0) est toujours présent ;
- il n'y a pas de smectite ;
- un pic d'une hauteur infime apparaît à 7,09 Å : une phase à 7 Å s'est-elle formée ?
- des pics d'une hauteur infime apparaissent à 2,97 Å, 2,53 Å et 1,48 Å qui peuvent traduire la formation de **magnétite** par oxydation du fer métal.

Concernant la fraction solide dans la membrane, initialement constituée de smectite Prassa Ca, les modifications du diffractogramme par rapport à celui de Prassa Ca sont le déplacement des raies de 15,25 Å à 14,75 Å, de 5,05 Å à 4,99 Å, de 4,48 Å à 4,45 Å, de 4,08 Å à 4,04 Å et de 1,50 Å à 1,49 Å.

La phase à 7 Å observée en dehors de la membrane, du côté du Fe(0), provient-elle de la réaction entre le Fe(0) et :

- des smectites qui seraient « sorties » de la membrane ?
- les ions issus de l'altération de la smectite et qui sortiraient de la membrane en solution ou sous forme de gels ?

Ces interrogations restent sans réponse pour le moment.

Par ailleurs,

- à l'intérieur de la membrane, la smectite Prassa Ca n'est pas déstabilisée et aucune autre phase ne s'est formée ;
- à l'extérieur de la membrane, le Fe(0) a été partiellement oxydé sous forme d'oxydes de fer (+ la phase à 7 Å qui est apparue).

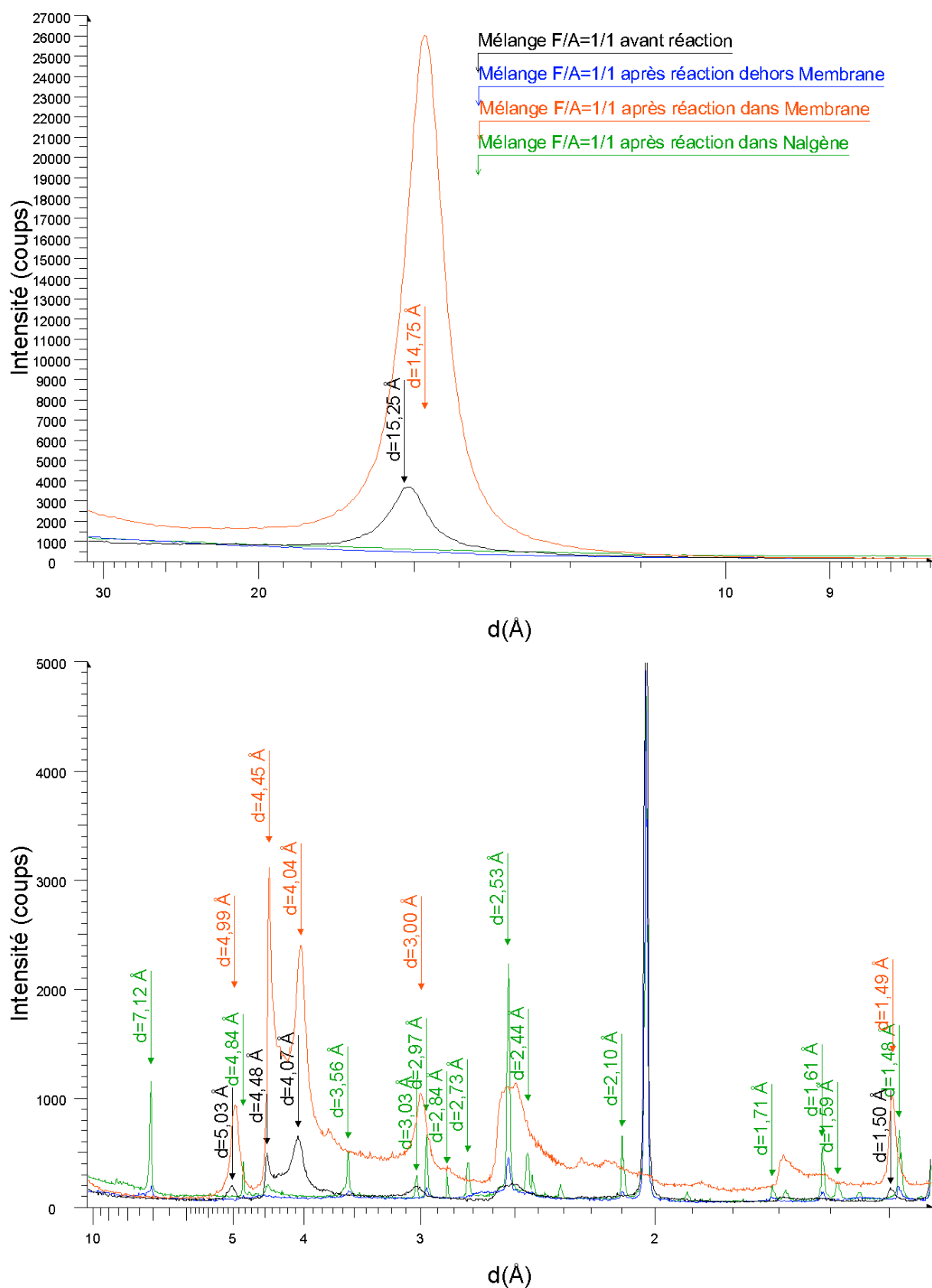


Figure 90: Comparaison du diffractogramme de Prassa Ca avant et après réaction dans un tube nalgène ou en membrane (côté Fe(0) et côté smectite). Essais avec fer ajouté à 80°C pendant 3 mois.

La réactivité entre le Fe(0) et les smectites se fait à condition que les deux éléments ne soient pas physiquement séparés par une membrane. **Un contact physique entre les deux réactifs est nécessaire. Les espèces en solution ne véhiculent pas la réactivité ou bien c'est beaucoup plus lent par cet intermédiaire.**

### 30.3.2. Expérimentation de corrosion en milieu insaturé

(Habert, B. 2001) a démontré qu'en milieu insaturé la réactivité Fe(0)-smectite a tout de même lieu. Ces essais sont effectués sur la smectite OrduArtikli, préalablement équilibrée à 12% d'humidité relative, c'est à dire à un niveau d'humidité où il n'y a pas d'eau libre mais seulement l'eau constitutive de la smectite. 5 g d'Orduartikli ont été mélangés avec 1g de fer métal pulvérulent. La poudre est introduite dans une pastilleuse de 1cm de diamètre en acier inox, mise sous une pression 8 tonnes pendant 1 minute. Une pastille est ainsi obtenue et enrobée dans une résine puis placée dans un tube Nalgène afin d'éviter la présence d'oxygène au cours de l'expérience. Celle-ci dure 2 mois ½ dans une étuve à 80°C. A son terme, le tube est sectionné et une lamelle de la pastille est analysée par spectrométrie Mössbauer : le spectre est inhabituel.

Une composante Fe<sup>2+</sup> apparaît mais la valeur du déplacement isomérique est très faible (0.9 mm/s). Elle se voit nettement par un pic aux faibles vitesses, très décalé par rapport au signal du Fe<sup>3+</sup>, or d'habitude dans le cas des argiles, ce pic est confondu avec le doublet du Fe<sup>3+</sup>. (Janot, C. 1972) en donne une interprétation : il s'agit de Fe<sup>2+</sup> ayant une population électronique sur la couche 4s importante, c'est à dire un caractère covalent important. Cela correspondrait à du Fe<sup>2+</sup> en surface des particules de Fe(0) en cours d'oxydation.

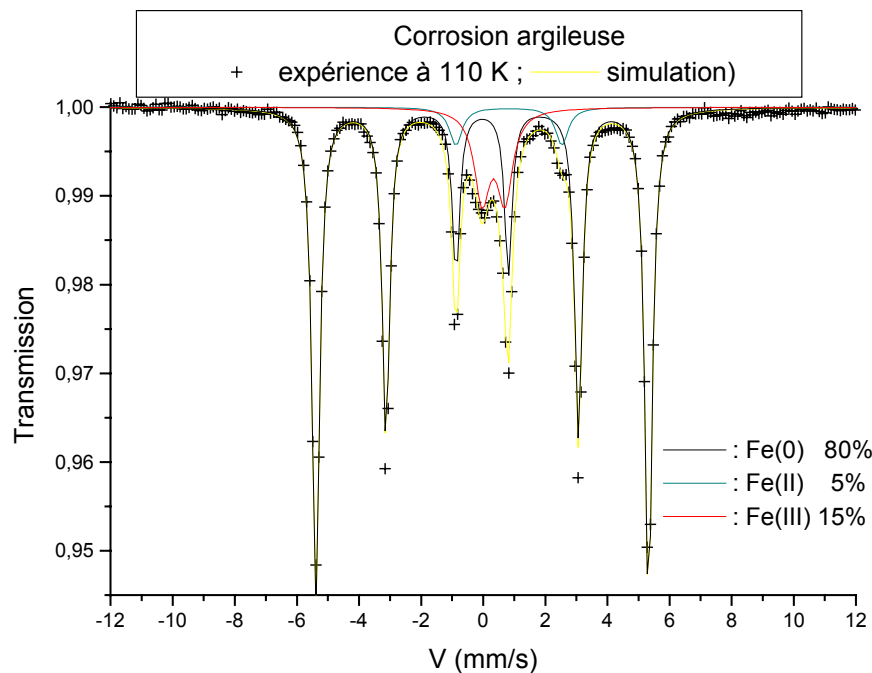


Figure 91 : Spectre Mössbauer de corrosion métallique à sec en présence d'Orduartikli (Habert, B. 2001).

Une réaction directe entre le métal et l'argile est effective malgré l'absence d'eau libre dans le système : **le métal est oxydé au contact de la smectite par « son eau constitutive ».**

### 30.4. La phase smectite

Qu'est-ce qui dans la nature des smectites explique qu'elles réagissent uniquement s'il y a un contact direct avec le Fe(0) et ceci même s'il n'y a pas de solution ?

Les expérimentations en membrane indiquent que la réactivité Fe(0)-smectite est effective si les deux réactifs sont en contact. En effet, la smectite est hydratée et gonflante, ce n'est pas un solide typique, son état physique a été discuté par (Habert, B. 2001). Dans la réactivité Fe(0)-argiles, peut-on encore parler de processus entre deux phases solides ?

#### 30.4.1. Les états physiques de la matière

On distingue classiquement en thermodynamique 4 états de la matière solide, liquide, gazeux et fluide critique. Par rapport à cette ancienne classification, le nombre d'états de la matière a augmenté avec l'apparition des cristaux liquides, des liquides coalescents et plus généralement par la constatation, qu'à l'état condensé, le caractère liquide, solide, élastique ou plastique dépendait non seulement de l'intensité et la durée d'application de la contrainte mais aussi de la durée de l'observation. Ainsi, à l'échelle de temps d'une journée, on peut définir les cinq états suivants :

- cristallin,
- amorphe,
- gel,
- liquide,
- mésomorphe.

Ces cinq termes se définissent en fonction de l'ordre et de la viscosité (Figure 92).

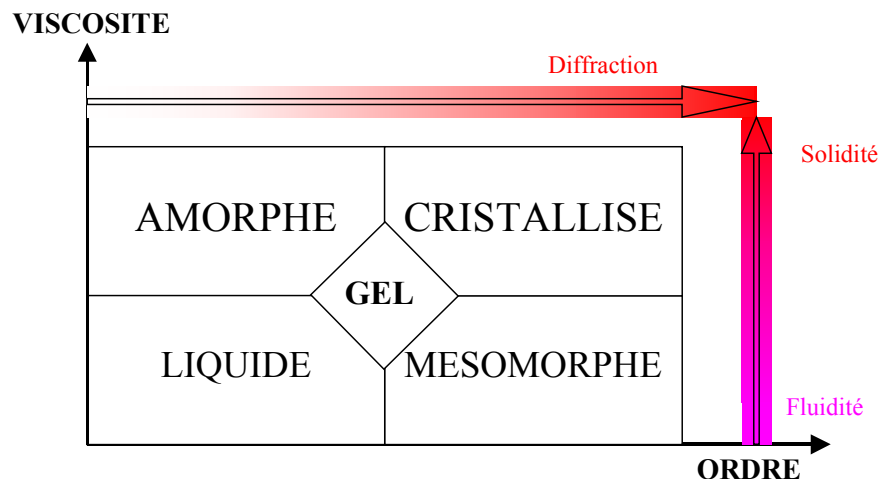


Figure 92 : Les états de la matière condensée pour des constantes de temps de l'ordre de la journée (Habert, B. 2001).

Les termes liquide, cristal et amorphe sont bien connus. L'état mésomorphe, connu depuis 1889 (Bruhat, G. 1947), du grec μέσος : qui est au milieu, η μορφή : la forme, se définit comme un état faiblement visqueux mais suffisamment ordonné pour ne pas être isotrope. On distingue alors généralement, trois sous-états en fonction de l'organisation de cette phase :

- nématique, où le fluide n'est pas isotrope ;
- smectique, présentant un ordre plan et une distribution axiale plutôt resserrée ;
- cholestérique avec un ordre hélicoïdal entre les plans.

L'état smectique ressemble beaucoup à ce que les minéralogistes appellent une smectite. Mais, comme le note (Güven, N. 1988) : "Some structural and textural similarities between smectic mesophases and smectite clay minerals are rather striking (in addition to their soap-like and viscous behavior) but this relationship has not yet been explored by clay mineralogists."

L'état gel peut, quant à lui, être considéré comme un état mésomorphe organisé à trop courte distance pour être globalement ordonné, mais où l'ordre varie beaucoup moins rapidement que dans un liquide, à l'échelle de temps du jour.

### 30.4.2. L'état smectique

L'étude des propriétés physiques des smectites ne permet alors pas de les classer parmi les solides à cause de trois paramètres :

- En gonflant, une smectite voit son **paramètre de maille c varier** de plusieurs angströms. Ceci n'a pas lieu dans un solide où les liaisons sont assurées soit par des liaisons ioniques, covalentes, de van der Waals ou hydrogène fixes. Au maximum, les distances inter-atomiques d'un solide varient de quelques 0.1 Å. Ceci est sans commune mesure avec le gonflement de plusieurs angströms de la maille de smectite.
- Lorsqu'une smectite est complètement déshydratée ou chauffée, elle a un comportement **cassant et fragile** qu'elle ne possédait pas à un taux d'hydratation même légèrement supérieur. L'eau interfoliaire est responsable de la cohésion des argiles mais elle est interchangeable en permanence (par des molécules organiques, de l'ammoniaque etc...). L'ordre dans l'espace interfoliaire varie et n'est d'ailleurs pas déterminé. Or la structure d'un solide tient par des éléments chimiques qui sont liés par des liaisons localisées.
- L'étude (Hecht, M. A. et al. 1966 ; Touillaux, R. et al. 1968) en RMN du proton des montmorillonites montre le caractère spécial de l'eau interfoliaire : le signal du proton ne ressemble ni à celui de l'eau adsorbée sur une zéolite ni à celui d'une surface de silice. La seule façon de rendre compte de son évolution avec la température est d'admettre l'existence de **protons libres** dans le système comme dans l'eau acide. On définit alors, dans l'espace **interfoliaire**, un **pH de l'ordre de 4<sup>1</sup>**, et non pas un  $pK_a$  comme à la surface d'un solide. Ceci est valable que la montmorillonite soit calcique ou sodique. Des mesures de conductivité haute fréquence (Fripiat, J. J. et al. 1965) confirment ces hypothèses : les courants induits sur une surface de silice et une montmorillonite sont différents. Dans le cas d'une smectite il s'agit d'un courant de protons ; le courant lié aux hydroxyles lui est inférieur de plusieurs ordres de grandeurs. Ainsi les bases entrant dans l'espace interfoliaire passent sous forme acide (McCabe, R. W. 1992). **La corrosion est effective via un nuage de protons délocalisés et mobilisables immédiatement dans une réaction électrochimique.**

Les propriétés d'une smectite sont historiquement décrites comme celle d'un mélange solide / solution avec un squelette phyllosilicaté et des cations hydratés. Cette vision est fondée sur la description classique de la structure : deux feuillets d'oxyde séparés par des cations interfoliaires hydratés. Cette approche à priori compréhensible, mais néanmoins ancienne, se heurte à la réalité chimique. Elle implique de définir une phase solide, où la seule règle inviolable en chimie du solide,  $\sum_{\text{constituants de la maille}} Zi = 0$ , z étant la charge, (Hawthorne, F. C. 1994), n'est

pas vérifiée. Si par exemple,  $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{Al}_{1.7}\text{Fe}^{2+}_{0.3})(\text{OH})_2\text{Na}_{0.3}, n\text{H}_2\text{O}$  est une formule structurale de montmorillonite, personne n'a jamais rapporté l'existence d'un solide de formule  $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{Al}_{1.7}\text{Fe}^{2+}_{0.3})(\text{OH})_2$ , pour la simple raison que la somme des charges n'est pas nulle :  $4*4-2*10+3*1.7+0.3*2-1*2 = -0.3$ .

Une smectite n'est donc pas un solide classique, elle n'est pas non plus un mélange solide / solution aqueuse. Force est de constater que c'est un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide. La conclusion s'impose : **une smectite est une phase dans un état mésomorphe**. Il apparaît alors qu'une smectite est une phase constituée :

- du feuillet TOT
- des cations interfoliaires
- de l'eau liée à l'argile (dans l'espace interfoliaire en particulier)
- de toutes les molécules entrant dans l'espace interfoliaire.

C'est ce que (Habert, B. 2001) appelle une **phase smectitique**.

### 30.5. Réactivité Fe(0)-smectites dans la phase smectite

La réactivité Fe(0)-smectite est celle d'un solide et d'une phase mésomorphe. Elle n'a lieu que s'il y a un contact physique direct entre ces deux réactifs, les espèces en solution ne véhiculent pas la réactivité. Classiquement, il est considéré que les constituants de la smectite se mélangent avec les réactifs en suspension (Figure 93), mais ceci est en désaccord avec ce que nous venons de démontrer.

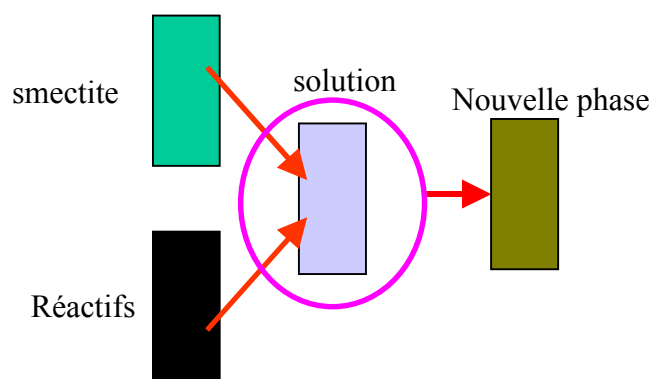


Figure 93 : Vision classique d'une réaction impliquant des smectites et de l'eau (Habert, B. 2001)

En revanche, la conception d'Habert permettrait d'expliquer les observations des tests en membrane (Figure 94) et la réactivité initiée à sec.

<sup>1</sup> pour un  $pK_e$  implicite de 7. Le  $pK_e$  dans l'argile n'a jamais été déterminé.



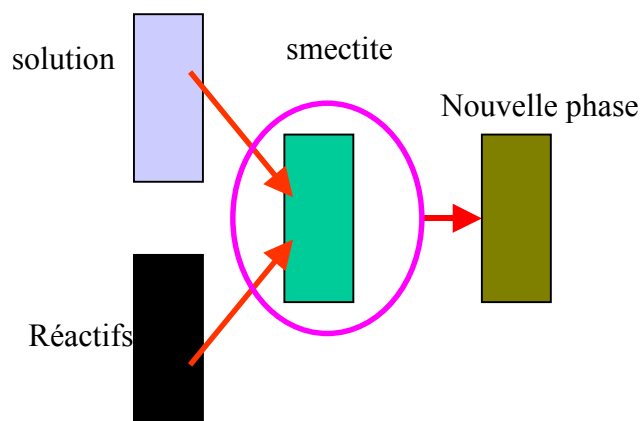


Figure 94: Vision réaliste des phénomènes, les réactifs se mélangent dans la smectite (Habert, B. 2001)

Entre ces deux conceptions, le chemin réactionnel est différent parce que le fluide en contact avec le métal est différent : dans la conception classique le fluide est la solution alors que dans la conception d'Habert c'est la smectite.

Le fer s'intègre à la phase hydratée : la réactivité entre le Fe(0) et la smectite a lieu au sein même de la smectite plus ou moins déstabilisée en gels réticulés. La réaction est directe entre ces deux réactifs. Le milieu réactionnel est la smectite.

La corrosion métallique pourrait s'initier au niveau des faces latérales des smectites, par interaction entre le Fe(0) et le  $\text{Fe}^{3+}$  structural, les  $\text{OH}^-$  structuraux et de bordure. Du  $\text{Fe}^{2+}$  est libéré. Au pH basique de la solution, le  $\text{Fe}^{2+}$  est peu soluble, mais en bordure d'espace interfoliaire, où le pH est localement acide, le fer peut rester sous l'état 2+ et participer à la précipitation de surface de minéraux-Fe [Tournassat, 2003 #517].

### 31. 1ère étape réactionnelle : altération des smectites impliquant le Fe(0)

Il convient de décrire le scénario d'altération des smectites dioctaédriques en fonction du pH de la solution.

Dans une solution à pH acide, la réactivité de la smectite se limite à l'échange de cations de bordure des faces latérales contre des protons de la solution acide : 1  $\text{Mg}^{2+}$  de la smectite est échangé contre  $2\text{H}^+$  provenant de la solution. La réactivité s'effectue principalement entre les protons de la solution et le fer métal.

A pH basique, les smectites se déstabilisent des suites d'un contact direct avec le fer métal. Ce sont les agents oxydants de la smectite qui vont oxyder le Fe(0).

### 31.1. Agents oxydants de la smectite

A pH basique, le Fe(0) réagit majoritairement avec les agents oxydants de la smectite. Afin de décrire l'interaction métal-argile, il faut tout d'abord connaître la nature et l'organisation de ces agents oxydants présents dans l'argile. Ils ont été décrits par (Lantenois, S. 2003) et (Habert, B. 2001):

- $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique ;
- $\text{H}^+$  des groupements silanol en bordure de feuillets ;
- $\text{H}^+$  des groupements hydroxyle octaédriques ;
- $\text{H}^+$  délocalisés de l'espace inter-foliaire.

Les  $\text{H}^+$  de bordure et le  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique sont accessibles au Fe(0) au niveau des **surfaces latérales**. On fait l'hypothèse que l'attaque du Fe(0) est favorisée si les surfaces latérales des smectites sont hétérogènes énergétiquement, multipliant ainsi les types de sites d'interaction possibles.

L'accessibilité au  $\text{H}^+$  des groupements  $\text{OH}^-$  structuraux peut se faire aussi au niveau des **surfaces basales**. Il faut pour cela que le Fe(0) « voit » ces surfaces et donc que l'espace interfoliaire soit suffisamment ouvert. De plus, selon l'occupation octaédrique, les groupements  $\text{OH}^-$  seront plus ou moins orientés en direction de la cavité hexagonale et donc plus ou moins attaquables par le Fe(0). (Meunier, A. 2003) indique que les radicaux OH d'une structure pyrophyllite (TOT dioctaédrique) et d'une structure talc (TOT trioctaédrique) ont des statuts énergétiques différents (Figure 95) :

- dans la structure dioctaédrique, chaque OH « voit » 2 cations trivalents fournissant chacun  $\frac{1}{2}$  charge positive dans sa liaison : la liaison O-H est inclinée dans la direction de la lacune qui influence les forces de répulsion. Les smectites dioctaédriques de cette étude sont substituées par rapport au cas idéal de type pyrophyllite. L'environnement énergétique des radicaux OH pourrait être précisé par rapport à l'arrangement standard par spectrométrie Infra-Rouge.
- dans la structure trioctaédrique, chaque OH « voit » 3 cations bivalents fournissant chacun  $\frac{1}{3}$  de charge positive dans sa liaison : la liaison O-H est orientée en direction du centre de la cavité hexagonale de la couche tétraédrique.

La liaison O-H dans le cas d'une structure trioctaédrique semble donc être plus facilement accessible puisque dirigée vers la face basale du feuillet. Pourtant les smectites trioctaédriques ne sont pas réactives : **ceci signifierait finalement que ces groupements OH octaédriques sont peu impliqués dans la réaction.**

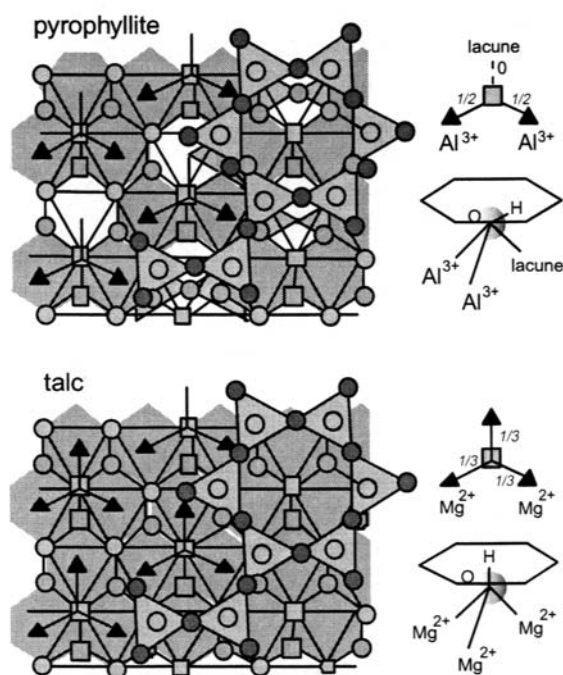


Figure 95 : Position des liaisons cation-OH-cation selon l'occupation octaédrique (Meunier, A. 2003)

Ainsi, lorsque le fer métal entre en contact avec les smectites, il va pouvoir être oxydé par différents agents oxydants de l'argile plus ou moins accessibles. A partir du moment où la smectite est attaquée par le Fe(0), elle va perdre son intégrité structurale, être altérée en gels plus ou moins réticulés au bout d'un temps qui dépend de la température de l'essai et de l'apport en Fe(0). Ce mécanisme d'altération a été largement étudié par Stucki au cours d'essai de réduction de nontronites par un réducteur autre que le Fe(0), le dithionite de sodium.

## 31.2. Réduction du fer structural comme moteur de l'altération des smectites

### 31.2.1. La réduction des nontronites par le dithionite de sodium

Si l'oxydation d'un phyllosilicate est simple à effectuer, la réduction d'une smectite contenant du Fe(III) dans le feuillet octaédrique est plus délicate expérimentalement. Parmi tous les auteurs, Stucki est le seul à avoir mis au point une méthode pour effectuer cette réduction en masse du fer structural. Le fait qu'il obtienne des résultats similaires par voie chimique ou bactérienne (Stucki, J. W. et al. 1987 ; Kostka, J. E. et al. 1996), est particulièrement intéressant dans le cadre de la problématique du stockage mais ici, c'est la réduction par voie chimique qui est présentée.

La réduction de la nontronite se fait de manière quantitative à l'aide de dithionite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). Le dispositif expérimental est de toute importance. En effet, Stucki a très tôt remarqué que la réaction du dithionite sur l'argile produit des gaz ( $\text{H}_2\text{S}$  notamment) qui inhibent la réduction du fer. Il faut donc travailler en système ouvert sous flux d'azote ultra pur pour éliminer les gaz produits tout en évitant la réoxydation.

L'avancement de la réaction est suivi par UV-Visible grâce à la bande  $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$  de la nontronite (Komadel, P. et al. 1990). Le signal est maximal lorsqu'il y a autant de  $\text{Fe}^{2+}$  que de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la structure. La spectroscopie Mössbauer permet uniquement de déterminer le rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Le dosage de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  doit donc se faire par des méthodes chimico-optiques (Komadel, P. et Stucki, J. W. 1988). (Stucki, J. W. et al. 1984b) ont également mis au point un dispositif expérimental qui permet, une fois la réduction effectuée, de séparer en absence d'oxygène l'argile des autres produits de la réaction.

L'effet de la réduction du fer structural des phyllosilicates a de nombreuses implications quant à leurs comportements mécanique et chimique. Notamment sur :

la surface spécifique (Lear, P. R. et Stucki, J. W. 1989 ; Stucki, J. W. et Tessier, D. 1991),  
la capacité d'échange ionique (Khaled, E. M. et Stucki, J. W. 1991),  
la pression de gonflement (Fitch, A. et al. 1995).

Toutes se dégradent avec l'augmentation de rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dans la structure. On observe que la réduction du fer augmente la capacité de fixation des cations. Mais seule augmente la concentration en cations non échangeables. Globalement, l'action du dithionite est donc de **solidifier la smectite**.

(Lear, P. W. et Stucki, J. W. 1985) ont montré par une série d'échanges isotopiques (au tritium) que globalement au cours de la réduction, la nontronite perd deux protons et en gagne un (Figure 96). En d'autres termes le passage  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  s'accompagne d'un mouvement de protons.

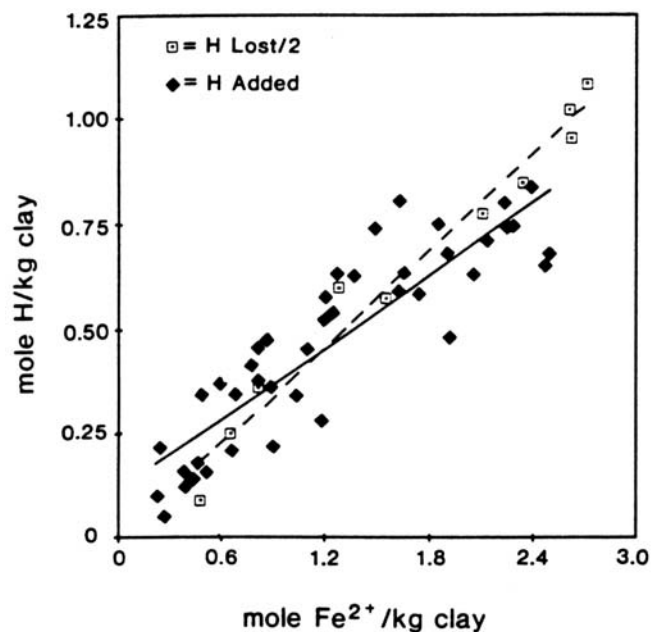


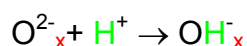
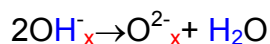
Figure 96 : Protons acceptés et perdus en fonction du degrés d'avancement de la réduction dans l'argile, d'après (Lear, P. W. et Stucki, J. W. 1985).

La température augmente la vitesse de réduction sans changer l'état final (Komadel, P. et al. 1990). Toutes les réductions sont effectuées à 20°C en 4 h.

Stucki a proposé un modèle tenant compte de ces différents faits. Il se décompose en deux étapes (Stucki, J. W. et al. 1996) :

apport de l'électron par le réducteur  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,

déshydroxylation interne du matériau.



Équation 1 : Mécanisme de déshydroxylation consécutif à la réduction du matériau d'après (Stucki, J. W. et al. 1996),  $\text{A}_x$  représente l'élément chimique A dans la structure de la smectite (Habert, B. 2001).

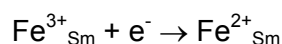
Globalement un hydroxyle est perdu, ce qui est vérifié par spectroscopie infra-rouge sur le produit final (Stucki, J. W. et Roth, C. B. 1976). La perte des hydroxyles se voit également structuralement par EXAFS polarisé : on passe d'une structure dioctaédrique à trioctaédrique dans le plan d'octaèdres (Manceau, A., Drits, V. A. et al. 2000 ; Manceau, A., Lanson, B. et al. 2000).

Stucki a parfaitement démontré expérimentalement que **la réaction se faisait directement entre le dithionite et la smectite**. En effet, si la réaction avait lieu en solution, le choix du réducteur n'aurait pas une telle importance, et il est difficile d'imaginer que l'on dissout la structure pour en précipiter une nouvelle en 4 heures alors que la synthèse d'une argile à partir d'un gel se fait toujours en plusieurs jours (Decarreau, A. 1982 ; Decarreau, A., Bonnin, D. et al. 1987 ; Decarreau, A., Colin, F. et al. 1987).

### 31.2.2. La réduction des smectites par le fer métal

Une analogie de la réaction « dithionite-nontronite » avec la réaction « fer métal-smectite » est donc envisageable en précisant bien que la nature du réducteur, la présence ou non de  $\text{Na}^+$  compensateur et le pH sont différents. Les mécanismes peuvent être légèrement différents. En revanche, pour les deux réactions, l'existence d'un contact direct entre réducteur et oxydant a été mis en évidence et une diminution de la capacité d'échange ionique de la smectite après réduction.

Lorsque le fer métal entre en contact avec les smectites, il va pouvoir être oxydé par différents agents oxydants de l'argile. Le mécanisme proposé est inspiré de celui de (Stucki, J. W. et al. 1984a) concernant la réduction des nontronites par le dithionite de sodium :



Le passage de l'état  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  modifie la charge du feuillet, l'équilibrage électrique est alors assuré par :

apport de cations compensateurs venant de la solution,

ou par perte de groupements hydroxyle  $2\text{OH}^-_{\text{Sm}} \rightarrow \text{O}^{2-}_{\text{Sm}} + \text{H}_2\text{O}$  suivi de  $\text{O}^{2-}_{\text{Sm}} + \text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^-_{\text{Sm}}$  (Stucki, J. W. et al. 1984a) et (Heller-Kallai, L. 2001).

Concernant la nontronite trans-vacant de Garfield, (Manceau, A., Drits, V. A. et al. 2000) ont indiqué que, pour maintenir une coordinence 6 pour le fer et permettre la deshydroxylation, le  $\text{Fe}^{2+}$  doit migrer de sa position cis initiale à la position trans-vacante la plus proche (Yan, L. et Stucki, J. W. 2000) ; (Manceau, A., Drits, V. A. et al. 2000). Cette migration de cation entraîne la formation de clusters de  $\text{Fe}^{2+}$  trioctaédriques et d'une cavité formée de 4 octaèdres vides. Ceci requiert la migration simultanée des 3 cations  $\text{Fe}^{2+}$  voisins : une telle modification de structure requiert beaucoup d'énergie. Cet apport énergétique est même plus grand pour les montmorillonites contenant peu de  $\text{Fe}^{3+}$  mais les éléments Mg et Al parce que la clusterisation du  $\text{Fe}^{2+}$  nécessite la migration des atomes d'Al et Mg. (Lantenois, S. 2003) a mis en évidence qu'un tel mécanisme est **d'autant plus important que la smectite dioctaédrique est riche en fer** mais qu'il peut se produire pour les smectites contenant au minimum 5% de Fe en position octaédrique à condition que ces atomes de fer soient assez proches (clusterisation du fer).

Par rapport au mécanisme de réduction pour des couches trans-vacantes, les changements de structure dans des entités réduites cis-vacantes sont probablement plus complexes puisque les paires OH sont rattachés à 3 cations octaédriques alors qu'elles le sont seulement à 2 pour les feuillets trans-vacants.

La réduction du fer structural et la deshydroxylation des smectites est une réaction interne, caractérisée par la diffusion d'atomes de fer, de molécules d'eau, de groupements hydroxyles et de cations compensateurs dans la smectite au sens large. La diffusion est lente et généralement dirigée à cause de l'anisotropie du réseau cristallin. Ces réactions se propagent le plus souvent des surfaces vers le cœur du minéral. Lorsque le  $\text{Fe}^{2+}$  migre, la formation de lacunes d'octaèdres vides déstabilise la structure. Cette réaction rédox peut se propager si la smectite est dioctaédrique car les clusters de fer peuvent se former alors que ce mécanisme est bloqué pour les smectites trioctaédriques.

L'hétérogénéité chimique des smectites, suggérée par l'hétérogénéité énergétique des faces latérales, peut être considérée comme une cause de faiblesse du feuillet. L'attaque par des réactions d'oxydo-réduction et migration du  $\text{Fe}^{2+}$  entraîneront d'autant plus facilement la rupture locale du feuillet. La formation de « micro-fissures » se développe et **la fragmentation des smectites sera d'autant plus grande que l'est leur hétérogénéité**. Plus les fragments sont petits et plus les gels réticulés d'altération des smectites sont présents en quantité. Or, plus les fragments sont petits et plus la quantité de faces latérales est grande alors que celle de faces basales est constante. L'augmentation de la surface spécifique latérale va de paire avec une augmentation de la Capacité d'Echange Cationique qui est portée par les gels d'altération constitués de « **micro-fragments** » de smectites. **Ceci explique pourquoi la CEC des produits de réaction augmente alors que les smectites sont altérées (DRX).**

### 31.2.3. Influence de la nature du réducteur

Le rôle de la nature de l'agent réducteur n'est pas clair car la phénentroline ( $E^\circ = -0.8\text{V}$ ) ne réduit que 10% du fer structural alors que le dithionite de sodium ( $E^\circ = -1.1\text{V}$ ) en réduit jusqu'à 80%. Cette différence est énorme étant donné que le couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  a pour potentiel  $E^\circ = 0.77\text{V}$  (Gan, H. et al. 1992). Bien que Stucki ait multiplié les expériences intéressantes, le mécanisme réactionnel n'est pas encore totalement décrit. Un point reste inexpliqué : l'efficacité du dithionite par rapport aux autres réducteurs. Il est toujours délicat de comparer le potentiel redox du dithionite à celui des autres réducteurs utilisés lorsqu'on ne sait pas combien d'électrons sont échangés au cours de la réaction, ce qui est le cas ici. Parmi tous les réducteurs utilisés historiquement, on peut tout de même souligner que le dithionite est la base la plus faible ( $\text{pK}_a=2.5$  et  $0.3$  (Charlot, G.)). Etant données les conditions de pH acide dans l'espace interfoliaire de la smectite, on peut envisager que le dithionite n'est pas protoné dans cette phase à la différence des autres réactifs. Le dithionite serait alors le meilleur réducteur (la phénentroline ou l'hydrazine sont des réducteurs forts en milieu basique (Cotton, F. A. et Wilkinson, G. 1988)).

La réduction par le dithionite se fait en solution alors que celle par le Fe(0) est une réaction de corrosion localisée impliquant un contact physique entre réducteur et oxydant.

## 32. 2ème étape réactionnelle : néoformation des phases à 7 Å

### 32.1. Réactivité au sein de micro-domaines réducteurs

La smectite dioctaédrique est attaquée par le Fe(0) avec lequel elle engage des réactions d'oxydo-réduction. Celles-ci conduisent à la déstabilisation de l'édifice cristallin et des gels d'altération Si-Al-Mg...-Fe se forment. Or, les observations en microscopie MET-HR et les analyses associées sur les produits de réaction de FoCa7 (à partir d'1 mois à 80°C pour F/A=1/3) montrent que des petits cristaux tabulaires de serpentines Fe di-trioctaédriques croissent à partir des gels. Les gels d'altération sont dans un état mésomorphe, c'est à dire organisé à trop courte distance pour être globalement organisés. Ils englobent et constituent la smectite altérée, qui est elle-même en contact avec le Fe(0).

Ils forment donc des micro-domaines hors de l'influence directe de la solution dans lesquels de nouveaux minéraux peuvent nucléer.

Les notions de microdomaines, de volumes critiques, de ségrégations d'éléments chimiques impliquent de considérer le système réactionnel comme **localement fermé**. En milieu naturel, de tels systèmes peuvent aussi se former au cours de la diagénèse selon la nature des sédiments. Au moment du dépôt, les sédiments sont en contact avec une solution dont la composition est celle de l'eau de mer alors que dans les systèmes expérimentaux, au début du test, les solides sont en contact avec une solution dont la composition est celle de l'eau d'Evian. Par la suite, en condition diagénétique dans des bancs argileux, la porosité va être réduite : peu de fluide sont en contact avec la roche, leur composition chimique est contrôlée par la roche. De même, au cours des tests : des microdomaines de gels d'hydratation puis d'altération des smectites vont se former : la composition du fluide est alors imposée par l'argile et évolue par rapport à celle de l'eau d'Evian. **Ceci explique pourquoi la nature de la solution d'expérimentation influence peu la nature des produits de réaction.**

Au terme de la réaction à 80°C pendant 3 mois, la poudre lyophilisée de l'échantillon pour lequel Prassa Ca a réagit avec du Fe(0) dans la proportion F/A=1/3 présente des zones ocre et des zones vertes. Celles-ci ont été séparées et analysées par Diffraction des Rayons X. Il s'avère que **les zones vertes contiennent des phases à 7 Å riches en Fe(0)**



**contrairement aux zones oranges. Une zonation de réactivité s'opère donc dans ce contexte de réactivité argileuse en présence de fer métal.**

Dans le cadre des expérimentations menées sur Prassa Ca, le scénario de réactivité à l'échelle moléculaire indique que lorsque le  $\text{Fe}(0)$  entre en contact avec l'argile, la réaction rédox entre ce réducteur puissant et les  $\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$  provoque la déstabilisation de l'édifice cristallin, la formation de gels d'altération mais aussi la libération d' $\text{H}_2$ . Des **micro-domaines réducteurs** sont ainsi créés et des minéraux  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  mûrissent à partir des gels Si-Al-...-Fe même si le potentiel rédox en solution est positif.

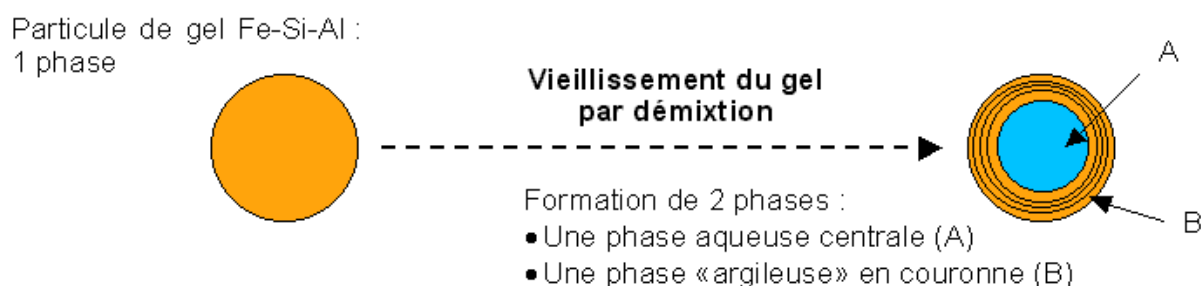
A une autre échelle, (Odin, G.-S. 1988) et (Bailey, S. W. 1988) indiquent que l'odinite  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  cristallise dans des micro-environnements confinés et localement réducteurs dans les green-marine clays et les faciès sédimentaires de type verdine.

Un parallèle peut être fait aussi entre les microdomaines et les mitochondries pour lesquelles la séparation membranaire permet des réactions électrochimiques qui font vivre la cellule. On tend à considérer l'interface solution-gels comme un analogue à une membrane qui serait un **support** aux réactions électrochimiques : cette membrane accentue les différences de concentration et induit des différences stables de potentiels chimiques. Il existe une **sectorisation de la réactivité**.

De même, (Eggleton, R. A. 1987) a décrit la formation de phyllosilicates dans les sols ferrifères par le biais d'une réaction qui comprenait :

- une phase de polymérisation de gels d'oxyhydroxydes de fer, silicium et aluminium ;
- une phase de nucléation hétérogène par démixtion entre une phase aqueuse et une phase argileuse à partir du gel précédemment formé.

Selon (Eggleton, R. A. 1987), cette réactivité n'est pas dominée par des équilibres solide/solution mais par des transformations de phase gel. Les gels agglomérés sont considérés comme des agents de formation des feuillets argileux. La croissance de ceux-ci se fait par déshydratation puis arrangement interne de particules d'oxydes hydratés naturels. Ce sont des **contrôles cinétiques locaux forts** qui sont à l'origine de la nucléation hétérogène des phyllosilicates (Figure 97), tel qu'on peut l'envisager dans nos expériences.



**Figure 97 : Représentation simplifiée du modèle d'Eggleton pour la cristallisation de feuillets argileux à partir d'oxyhydroxydes de Fe-Si-Al naturels (Kohler, E. et al. 2001)**

Par ailleurs, au sein de veines à ouverture lente en contexte tectonique de Californie, Andréani (2003) a expliqué la formation de serpentines par synthèse isochimique à partir d'un gel. Les germes de serpentine pourraient croître sur les parois de la veine grâce aux éléments diffusant depuis l'encaissant sous l'effet d'un gradient d'activité, les éléments chimiques proviendraient de dissolution sous contrainte au sein de l'encaissant. Le « ménisque de proto-serpentine » formé entre les deux parois pourrait alors s'étendre latéralement. La formation de la serpentine se fait donc en 3 étapes :

- dissolution sous contrainte de l'encaissant ;
- diffusion des éléments chimiques depuis l'encaissant jusqu'à la veine, sous l'effet d'un gradient chimique ;
- cristallisation des germes de proto-serpentine à partir d'un gel.

Ce mode de formation de la protoserpentine dans les interstices des veines à ouverture lente (petits espaces) est assez proche de celui qu'on peut envisager au sein des microdomaines de notre système réactionnel :

- altération des smectites sous contrainte électrochimique due aux réactions rédox avec le Fe(0) ;
- formation d'un gel Si, Al alimenté en Fe. Les réactions rédox sont favorisées dans ce microdomaine ;
- cristallisation de pseudo-odinite par mûrissement du gel.

Cette comparaison permet de souligner l'importance de la notion de **support à la croissance et d'alimentation en éléments chimiques**.

Enfin, (Lantenois, S. 2003) observe, au terme de ses essais de réactivité Fe(0)-smectite-eau MQ, une corrélation entre l'état rédox et la taille des particules :

- les petites particules ont un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=20/80$  ;
- les grosses particules ont un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=50/50$ .

Lantenois a émis plusieurs hypothèses pour expliquer cette observation :

- les petites particules étaient initialement  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=50/50$ , mais ont subi une oxydation entre l'arrêt des expérimentations et le moment où elles ont été analysées.

Cette hypothèse n'est pas consistante car la teneur en Al n'est pas la même entre les particules 50/50 et 20/80.

- les petites particules se sont formées par mûrissement des gels après l'ouverture des tubes, donc dans un contexte plus oxydant.
- il existe des équilibres rédox locaux expliquant la formation de ces deux familles.

Cette dernière hypothèse implique de comprendre pourquoi les particules 50/50 sont les plus grosses. Est-ce parce qu'elles se forment dans des microdomaines très réducteurs, là où l'interaction Fe(0)-smectite est très active ? Dans de tels microdomaines, la déstabilisation de la smectite serait parvenue à un stade avancé très vite et donc les nouvelles phases

pourraient y cristalliser sur une plus longue période du temps d'expérimentation. En revanche, dans les microdomaines moins réducteurs, là où l'interaction Fe(0)-smectite est moins active, la phase de déstabilisation serait plus longue à s'enclencher et les nouvelles phases auraient donc moins de temps pour mûrir à partir des gels.

### 32.2. Orientation de la réactivité selon les éléments chimiques présents

Au cours de synthèse de smectites sans fer à basse température, (Harder, H. 1972) a mis en évidence le rôle de la concentration en magnésium et de la valeur du pH sur ces réactions. Le magnésium coprécipité à de petites quantités d'aluminium permet à celui-ci d'adopter une symétrie octaédrique de feuillet brucitique. Pour qu'un tel phénomène ait lieu, il faut qu'il y ait dans le système réactionnel une **localisation distincte des réactifs** : le silicium doit être en faible quantité par rapport au magnésium. Dans le cas contraire, le silicium polymérise et forme de la silice amorphe puis du quartz ou de l'opale. C'est ce qui est observé en certains points de l'expérimentation in-situ de Stripa sur 4 ans (Chapitre 1). Les microdomaines imposent donc des orientations différentes des séquences réactionnelles.

(Harder, H. 1978) a aussi étudié les séquences de formation de phyllosilicates riches en fer tels que la nontronite et la chamosite. Il en a déduit que ces minéraux se forment en milieu réducteur, quand le rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  est élevé. La formation d'octaèdres d'Al, de Mg et de  $\text{Fe}^{3+}$  est alors favorisée et la croissance bidimensionnelle des tétraèdres de silice est possible. **On note que des briques élémentaires contenant du  $\text{Fe}^{3+}$  sont à la base de la cristallisation de phyllosilicates  $\text{Fe}^{2+}$  dans un milieu réducteur.**

(Kohler, E. et al. 2001) a établi un bilan du rôle des espèces chimiques majoritaires dans la synthèse des argiles. Ce bilan est présenté dans le Tableau 70.

Si	$\text{Al}^{3+} \text{ Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+} \text{ Mg}^{2+}$
Faible concentration impérative car affinité forte pour des phases siliceuses.  Ne peut adopter seul une cristallisation planaire	Composants des feuillets octaédriques à cristallisation catalysée.	Catalyseurs de la cristallisation des feuillets

**Tableau 70 : Récapitulatif du rôle des espèces chimiques majoritaires dans la synthèse des argiles (Kohler, E. et al. 2001)**

Au cours de la formation des argiles en milieu réducteur, il y a une variation dans le volume considéré de la proportion des espèces :

- les réactifs sont des phases gels dans lesquelles  $\frac{\text{Si}}{\text{Fe ou Mg}} = \frac{1}{20}$  et  $\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{1}{2}$
- les produits sont des phyllosilicates dans lesquels  $\frac{\text{Si}}{\text{Fe ou Mg}} = 10$  et  $\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 4$

La synthèse de ces phyllosilicates s'effectue en parallèle de transferts de matière vers les microdomaines gels. Ceci souligne ainsi l'importance qu'il faut accorder au suivi des rapports élémentaires : les comparer avant et après réaction (en MET-HR couplé EDS) pour des phases qui persistent au cours de l'expérimentation permettra de suivre les transferts de matière. Il est important d'analyser les rapports Si/Al des smectites résiduelles, des gels, des phases à 7Å néoformées pour voir où vont ces éléments. Par ces mêmes analyses en MET-EDS, la ségrégation du Mg en dehors des phases à 7Å riches en fer est mise en évidence. (Aplin, A. C. 1993) a lui aussi étudié les conditions d'apport en éléments chimiques selon les phyllosilicates néoformés. Ainsi, dans des sédiments récents :

- des glauconies se néoformeront si [Si] faible, [Fe<sup>2+</sup>] faible et [K<sup>+</sup>] fort ;
- des odinites se néoformeront si [Si] faible, [Al] fort, [Mg] et [Fe<sup>2+</sup>] en quantité significative.

Les conditions de formation de l'odinite sont bien en accord avec celles décrites par (Kohler, E. et al. 2001) pour la formation de pseudo-berthiérines proches de l'odinite.

Enfin, le rôle inhibiteur du soufre sur la néoformation des phyllosilicates riches en fer a été mis en évidence au chapitre 3. Par ailleurs, les données théoriques exposées en « Introduction » mettent en évidence que dans un milieu contenant du soufre, le fer va réagir avec cet élément chimique plutôt qu'avec les smectites contenant principalement du silicium et de l'aluminium. Dans un tel système riche en soufre, la néoformation de serpentines Si-Al-...-Fe n'est donc pas favorisée.

### 33. Séquence réactionnelle globale

#### 33.1. Bilan

Compte-tenu des données acquises jusqu'alors, l'étape correspondant à l'initiation de la réaction par mise en contact du Fe(0) et de la smectite, impliquant une réduction du fer structural de la smectite, apparaît comme étant une étape limitante. C'est elle qui détermine le degré d'altération de la smectite. Différents cas sont envisageables en fonction de l'hétérogénéité de la smectite (Figure 98).

En effet, L'hétérogénéité énergétique des faces latérales des smectites dioctaédriques détermine le nombre de sites d'interaction potentiels avec le Fe(0) et donc l'étendue du front d'attaque du Fe(0). L'intensité de l'altération, visible par l'augmentation de la CEC attribuée à la formation des gels, est reliée à cette hétérogénéité.

Si les gels sont nombreux, c'est autant de supports à la cristallisation pour les serpentines-Fe-Mg et le Fe(0), qui est englobé dans ces phases mésomorphes, est séparé de la solution, limitant ainsi la corrosion aqueuse.

Si l'étendue des gels d'altération est faible, peu de serpentines cristallisent alors que les oxydes de fer se forment en quantité.

Une ébauche d'explication du point de vue thermodynamique de ces observations est alors énoncée.

La vision classique de la communauté des géochimistes est différente de la mienne. Selon moi, il existe des barrières énergétiques à franchir pour que les réactions aient lieu. L'énergie d'activation  $E_a$  correspond au seuil énergétique à franchir.

Cette énergie d'activation diminue avec la température, c'est à dire l'agitation thermique. Or ce paramètre est identique dans tous les tests impliquant les différentes smectites.

Mon hypothèse est de dire que l'énergie d'activation  $E_{activation}$  de la réaction d'altération des smectites dépend du type de smectite. Plus précisément, c'est la sensibilité de la smectite au fer métal qui va avoir de l'influence.

Dans la présente étude, l'énergie est apportée sous forme de chaleur par chauffage à 80°C. Pour une température et une durée d'essai données, l'énergie d'activation  $E_{activation}$  est plus faible pour une smectite sensible au Fe(0), c'est à dire dont les faces latérales présentent des sites d'interaction dont le statut énergétique est varié (Figure 99). Il faut apporter moins d'énergie au système impliquant Prassa Ca qu'aux systèmes impliquant la Nontronite Ca ou OrduArtikli Ca pour franchir la barrière énergétique qui conduit à l'état de smectite altérée. Pour un rapport massique fer métal-argile  $F/A=1/3$  et un essai à 80°C pendant 3 mois, on observe la formation de gels et de serpentines riches en fer à partir de Prassa Ca alors que seuls les gels se sont formés à partir de la Nontronite Ca. Ces deux réactions présentent des degrés d'avancement différents. L'énergie apportée à ces deux systèmes est la même mais elle est davantage consommée par la phase d'altération pour la Nontronite Ca que pour Prassa Ca, ce qui fait que le système n'en a plus assez pour franchir la 2<sup>ème</sup> barrière énergétique conduisant à la cristallisation des serpentines à partir des gels.

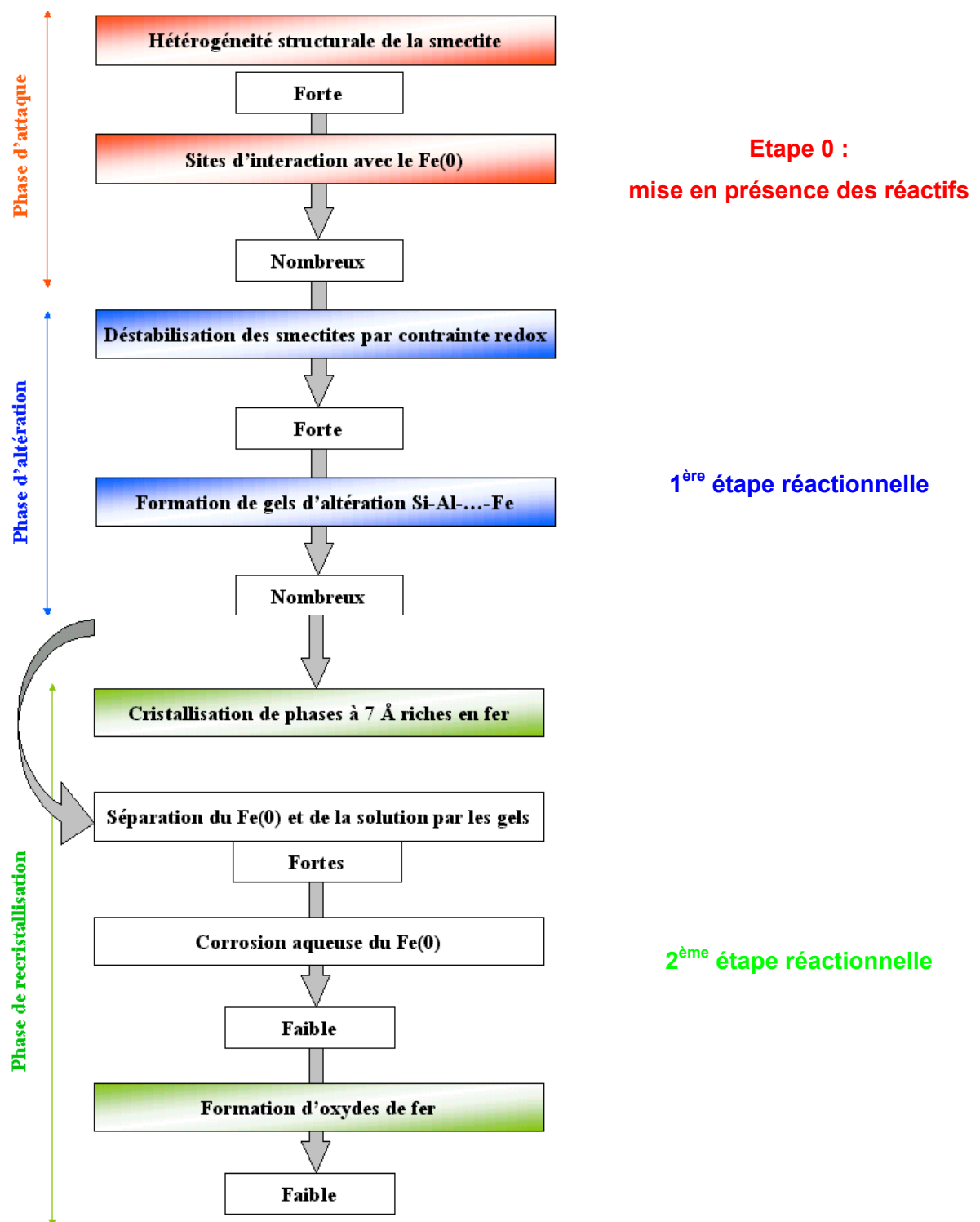


Figure 98 : Orientation de la réactivité Fe(0)-smectite en fonction de la phase d'attaque

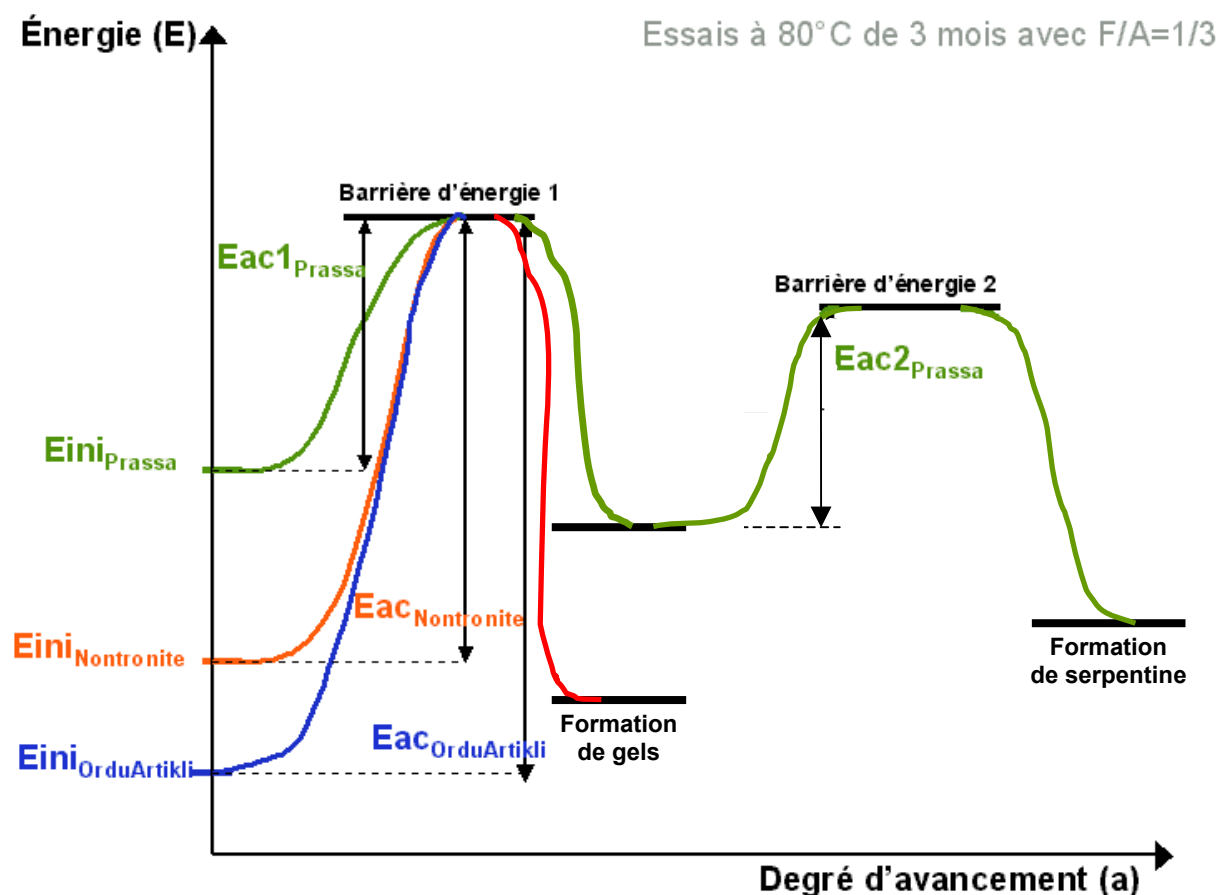


Figure 99: Vision thermodynamique simpliste et hypothétique de la réactivité smectites-Fe(0)

Le mécanisme réactionnel de transformation des smectites en serpentines est décrit par 2 étapes.

La 1<sup>ère</sup> réaction correspond à l'altération des smectites. Le réactif est le mélange smectite-Fe(0) alors que le produit est le gel. Les niveaux d'énergie des gels d'altération issus de Prassa Ca et Nontronite Ca sont différents puisqu'ils n'ont pas la même composition chimique. Celle-ci pourrait d'ailleurs être précisée par analyse en MET-EDS.

Pour que la réaction ait lieu, il faut que la barrière énergétique 1 soit franchie. Pour le prédire, il faut connaître le produit de solubilité des smectites (état initial) et des gels (état final de la 1<sup>ère</sup> étape réactionnelle). Or, il existe de la bibliographie concernant le produit de solubilité des kaolinites, des micas mais pas pour les formes plus complexes que sont les smectites. Des travaux de recherches complémentaires seraient nécessaires.

Nous nous proposons alors de donner un critère décrivant la facilité avec laquelle une smectite peut être altérée du fait de son interaction avec le Fe(0). Il s'agit de la fonction de sensibilité smectite-Fe(0)  $f_{\text{Smectite-Fe(0)}}$ . Les études présentées aux paragraphes suivants indiquent que cette sensibilité dépend de l'hétérogénéité énergétique des surfaces latérales, du contenu en  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique, de l'ouverture de l'espace interfoliaire et de la localisation du déficit de charge. On définit alors  $f_{\text{Smectite-Fe(0)}}$  par :

$f_{\text{Smectite-Fe(0)}} = a$  (hétérogénéité des surfaces latérales) +  $b$  (contenu en  $\text{Fe}^{3+}$ ) +  $c$  (ouverture de l'interfoliaire) –  $d$  (smectite trioctaédrique)

avec  $(a, b, c, d) \in \mathbb{R}^+$

et  $d \leq (a+b+c)$  car  $f_{\text{Smectite-Fe(0)}} \geq 0$ , la sensibilité de la smectite au  $\text{Fe(0)}$  est nulle lorsque cette smectite est trioctaédrique.

La valeur de la fonction de sensibilité est d'autant plus grande que le  $\text{Fe(0)}$  sera facilement oxydé par la smectite et donc que la smectite sera altérée.

On constate par ailleurs qu'en augmentant l'apport en  $\text{Fe(0)}$  de  $F/A=1/3$  à  $F/A=1/1$ , la réaction à  $80^\circ\text{C}$  impliquant la Nontronite a un degré d'avancement identique à celle impliquant Prassa avec  $F/A=1/3$  (Chapitre 5) : un plus fort apport en  $\text{Fe(0)}$ , agent réducteur, semble avoir le même effet que l'utilisation d'une smectite comportant plus d'agents oxydants accessibles. En plus de la nature des phases, la quantité de phases qui intervient a une influence sur le degré d'avancement du mécanisme de transformation des smectites en serpentines.

Enfin, même à l'issue des tests de 12 mois, les phases néoformées sont des phases à  $7 \text{ \AA}$  riches en fer. La réactivité des smectites en présence de fer métal aboutit-elle ultimement à ces néoformations ? Ou bien est-ce l'image à un instant  $t$  d'un transitoire réactionnel aboutissant à la formation de phases à  $14 \text{ \AA}$ . D'après la bibliographie, les chlorites se forment à une température supérieure à  $80^\circ\text{C}$ . Seul (Guillaume, D. 2002), à l'issue de ses expérimentations  $\text{Fe(0)/MX-80}$  brute, a observé l'apparition de minéraux TOT O' enrichis en fer mais pour des essais effectués à  $300^\circ\text{C}$ . A cette température, l'énergie thermique est bien plus importante qu'à  $80^\circ\text{C}$  : les équilibres et les réactions ne sont plus les mêmes et conduisent à la formation de chlorite.

### 33.2. Paramètres influençant la séquence réactionnelle

#### 33.2.1. Paramètre local : nucléation hétérogène sur les kaolinites

Au sein des matériaux argileux de confinement, les précurseurs des phases à  $7 \text{ \AA}$  les plus abondants sont les smectites. Le mécanisme invoqué pour cette transformation d'un minéral TOT vers un minéral TO passe obligatoirement par une étape d'altération puis de recristallisation. L'autre précurseur envisageable est la kaolinite. Dans ce cas, la réactivité minéralogique provoque la transformation d'un minéral TO vers un minéral TO enrichi en fer : le mécanisme d'altération-recristallisation ne serait donc pas forcément nécessaire. A-t-il tout de même lieu ? Ou bien y-a-t-il une épitaxie de bordure sur des kaolinites résiduelles qui serait nourrie par les gels  $\text{SiAl}$  d'altération des kaolinites ayant incorporé du fer ?

La réactivité minéralogique de la kaolinite en présence de fer est abordée dans de nombreuses références bibliographiques. Dans des environnements sédimentaires ou



diagénétiques, (Bhattacharyya, D. P. 1983), (Iijima, A. et Matsumoto, R. 1982), (Fritz, S. J. et Toth, T. A. 1997) ainsi que (Hornibrook, E. R. C. et Longstaffe, F. J. 1996) ont étudié les conditions de formation de la berthiérine, phase à 7 Å riche en fer. Selon ces auteurs, le silicium et l'aluminium constitutifs de la berthiérine proviendraient de la kaolinite alors que le  $\text{Fe}^{2+}$  aurait des origines variées qui dépendraient des minéraux ferreux présents dans le dépôt. Par altération, la kaolinite pourrait fournir au milieu des briques structurales à 7 Å à partir desquelles la berthiérine pourrait croître : la dissolution-recristallisation est alors invoquée.

Il en est de même pour expliquer la formation de phases à 7 Å dans les grains verts des sédiments riches en fer d'environnements marins récents, (Amouric, M. et Parron, C. 1995). Ceci est justifié par le fait qu'il y a une lacune chimique entre la kaolinite et la berthiérine et que la transformation de l'une vers l'autre impliquerait des modifications octaédriques et tétraédriques qui ne sont pas explicables par un processus de transformation à l'état solide.

La source de fer qui viendrait alimenter la formation de berthiérine à partir de la dissolution de la kaolinite, proviendrait selon (Fritz, S. J. et Toth, T. A. 1997) de la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  contenu dans les oxydes et les hydroxydes du milieu naturel.

Le mécanisme envisagé par ces auteurs est confirmé par les observations et analyses faites sur la bentonite FoCa7 au terme des tests MEC et Stripa (chapitre 1). Dès 40 °C, et de manière amplifiée avec l'augmentation de la température, les kaolinites s'appauvrissent en aluminium et s'enrichissent en fer alors que les plus altérées forment des gels de même composition.

**Donc, même si la kaolinite n'est pas indispensable à l'initiation de la réaction, elle favorise dans tous les cas la formation de phases à 7 Å.**

### 33.2.2. Paramètres extensifs : température, durée

Les interactions fer métal/argiles s'opèrent, au delà de seuils de réactivité en terme de rapport massique  $\text{Fe}(0)/\text{argile}$ , en deux étapes :

une phase d'altération des précurseurs kaolinites et/ou smectites couplée à la corrosion du fer métal ;

une phase de mûrissement des gels Si-Al-Fe-(Mg, Na, Ca...) en serpentines riches en fer.

Précisons maintenant quelle est la cinétique de ces transformations.

La réduction du fer structural et la deshydroxylation des smectites est une réaction interne. La cinétique de telles transformations est gouvernée par la diffusion d'atomes de fer, de molécules d'eau, de groupements hydroxyles et de cations compensateurs à travers le solide. Or, la diffusion est un phénomène lent et généralement dirigé à cause de l'anisotropie du réseau cristallin. Il convient tout de même de préciser ce qu'on entend par « lent », les mots n'ayant pas la même signification pour les chimistes ou les géologues.

(Lantenois, S. 2003) précise que ses systèmes réactionnels Fe(0)-smectites purifiées n'évoluent pas davantage au-delà de 30 jours d'essai. Ceci va dans le sens d'une réactivité précoce (à l'échelle du temps géologique), mais qu'observe-t-on à plus long terme ?

### ***Cas du matériau composite FoCa7***

Pour un même apport en fer métal ( $F/A=1/3$ ) après 1 mois de réaction à 25°C ni déstabilisation, ni néoformation ne sont visibles en Diffraction des Rayons X sur poudre non orientée.

En revanche à 80°C la réaction après 1 mois d'essai est tout autant avancée qu'après 45 jours et les phases néoformées sont similaires. L'initiation des transformations minéralogiques débute donc très précocement si tant est que la température du milieu réactionnel soit suffisante (80°C).

Les transformations pour le test à 150°C sur 1 mois aboutit à la formation de phases ayant des diffractogrammes très semblables à celles observées à 80°C. L'augmentation de température n'influence pas la nature du produit de réaction. La réaction est donc la même et les équilibres chimiques ne sont pas modifiés. Cependant, les pics des phases Fe à 7 Å sont mieux résolus et plus intenses à 150°C et un nouveau pic endothermique apparaît plus nettement à cette température (ATD-ATG) : l'augmentation de température accroît le degré de mûrissement des gels d'altération et donc la cristallisation de nouvelles phases minérales. Pour mettre en balance le rôle de la température et de celui de la durée, les diffractogrammes du produit de réaction de l'essai à 150°C pendant 1 mois et celui de l'essai à 80°C pendant 12 mois ont été comparés pour un même rapport fer-argile égal à 1/3. Ces deux diffractogrammes sont très semblables en terme de phases néoformées qui correspondent à des phases à 7 Å contenant du fer et à de la magnétite

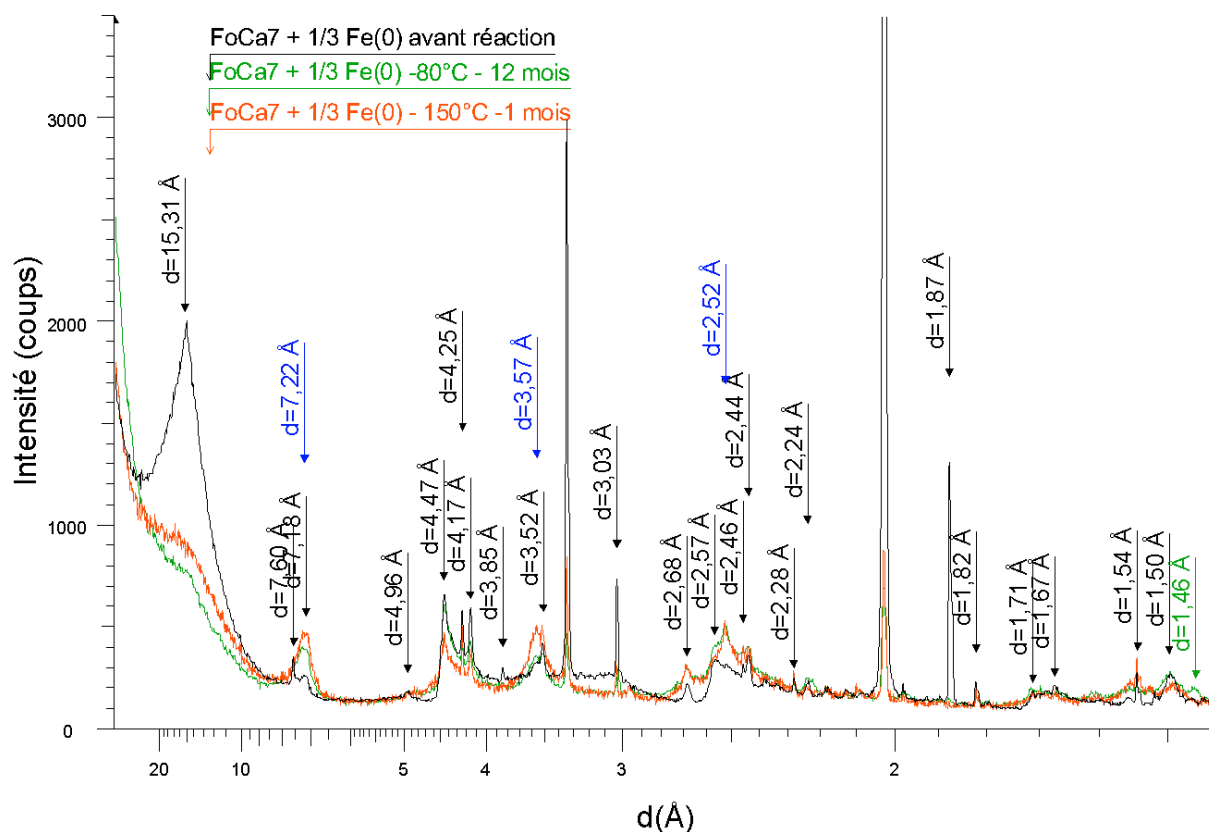


Figure 100 : Comparaison des diffractogrammes du mélange "FoCa7 + 1/3 Fe(0)" après essai à 80°C pendant 12 mois ou à 150°C pendant 1 mois

Les bandes des phases à 7 Å sont moins intenses sur le spectre du test à 80°C pendant 12 mois que celui du test à 150°C pendant 1 mois. Ceci met en évidence la prépondérance de l'influence de l'augmentation de la température par rapport à l'augmentation de la durée en ce qui concerne la cinétique des transformations minéralogiques. En revanche, l'étude MET, présentée au chapitre 2, indique que les phases néoformées ont des compositions chimiques proches, de type serpentine Fe di-trioctaédrique, comprises entre le pôle greenalite et odinite.

### **Cas des kaolinites et des smectites purifiées**

L'augmentation de la durée de réaction favorise la cristallisation d'un type de phyllosilicates à 7 Å, la berthiérine 1M, par rapport à tous ceux qui cristallisaient déjà pour des durées de réaction inférieures.

Quelle que soit l'argile de départ il y a peu de différence de réactivité au bout de 1 ou 3 mois. Pour Prassa, après 12 mois d'essai, le signal DRX des phases néoformées est beaucoup plus fins : elles sont mieux cristallisées. La dissolution s'effectue dès le 1<sup>er</sup> mois, la durée va favoriser le mûrissement de la phase à 7Å néoformée.

Pour la Kaolinite BT, on observe en DRX un déplacement du pic à 7 Å selon le temps de mise en présence avec le Fe(0) : la kaolinite évolue vers des phases de type serpentine.

### 33.2.3. Bilan

C'est la température, qui en-deça d'une certaine limite [Guillaume, 2003 #339] accélère les réactions sans en changer la nature.

A température constante, la réactivité est acquise dès les temps courts.

## 34. Conclusions : corrosion aqueuse et corrosion argileuse

Les expérimentations menées à 80°C pendant 45 jours pour étudier la réactivité de la bentonite FoCa7 selon une gamme d'apport en fer métal (chapitre 2), ont montré qu'à partir d'un rapport massique fer métal/argile, compris entre 1/15 et 1/7.5, les smectites s'altèrent et la capacité d'échange cationique du matériau diminue. Une modification du type de corrosion est ici proposée pour expliquer ce phénomène.

Le fer métal peut réagir avec l'oxygène dissous en solution selon la réaction suivante  $\text{Fe}^0 + 3/4\text{O}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$  mais aussi, selon le pH de la solution, avec différents agents oxydants en solution ou dans la smectite. C'est ce qui définit une corrosion aqueuse ou une corrosion argileuse (Tableau 71).

	Corrosion aqueuse	Corrosion smectitique
pH<7	$\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+_{\text{solution}} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{solution}} + \text{H}_2$	$\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+_{\text{smectite}} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{solution}} + \text{H}_2$ <span style="float: right;">minoritaire</span>
pH=7	$\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{solution}} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	$\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+_{\text{smectite}} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{solution}} + \text{H}_2$ $\text{Fe}^0 + \text{Fe}^{3+}_{\text{smectite}} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{solution}} + \text{Fe}^{2+}_{\text{smectite}}$ s'ensuit $2\text{OH}^-_{\text{smectite}} \rightarrow \text{O}^{2-}_{\text{smectite}} + \text{H}_2\text{O}$
pH>7		$\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+_{\text{smectite}} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{solution}} + \text{H}_2$ $\text{Fe}^0 + \text{Fe}^{3+}_{\text{smectite}} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{\text{solution}} + \text{Fe}^{2+}_{\text{smectite}}$ s'ensuit $2\text{OH}^-_{\text{smectite}} \rightarrow \text{O}^{2-}_{\text{smectite}} + \text{H}_2\text{O}$

Tableau 71 : Corrosion aqueuse et corrosion argileuse en fonction du pH

A pH acide, la disponibilité des protons en solution étant supérieure à celle des  $\text{H}^+$  de la smectite, la corrosion aqueuse est prédominante.

La réaction de corrosion du Fe(0) en milieu neutre libère des hydroxydes qui provoquent une augmentation du pH. De neutre il peut devenir basique si les hydroxydes ne sont pas consommés par ailleurs pour former de l'hydroxyde de fer II.

La réaction entre le Fe(0) et le Fe<sup>3+</sup> des argiles a été décrite par (Papillon, F. et al. 2003) dans le cadre de leur étude de la prédiction à long-terme de la corrosion d'acier allié au carbone en présence de la bentonite FoCa7 compactée. Une telle corrosion smectitique du Fe(0) par les Fe<sup>3+</sup> implique des modifications dans la structure de l'argile décrites au chapitre précédent. L'altération des smectites s'en suit.

(Papillon, F. et al. 2003) ont indiqué que ce phénomène de corrosion du Fe(0) par les smectites se produisait dès que la température est supérieure à 40°C et devient notable pour 80°C. L'altération des smectites relargue du Fe<sup>3+</sup> structural qui n'a pas été encore réduit mais qui pourra l'être à la surface des particules de Fe(0) selon cette réaction  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^0 \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$  (Kolthoff, I. M. et Lingane, J. J. 1952) ; (Potter, E. D. 1952) : on peut dire que la corrosion du fer par les smectites, impliquant leur altération et donc la libération de Fe<sup>3+</sup>, favorise en retour la corrosion du fer : c'est un phénomène en chaîne tant qu'il reste du Fe<sup>3+</sup>. Dans notre étude sur FoCa7 selon la gamme d'apport en fer métal, l'instabilité des smectites est soulignée par la diminution de la CEC. La relation entre la corrosion du Fe(0) et l'altération des smectites est mise en évidence par le fait que ces deux phénomènes sont tous les deux efficaces au delà du même rapport F/A=1/7.5.

## Conclu sions

Par rapport à ce qui est connu dans les séquences sédimentaires ou diagénétiques, l'originalité des interactions fer-argiles au sein d'un dispositif multi-barrières de stockage de déchets radioactifs vient du fait que le fer se trouve sous forme métallique et qu'il constitue à ce titre un agent réactionnel important.

Les tests d'interaction « Fe(0)-argiles » ont mis en évidence que l'interface « conteneur-barrière argileuse » pouvait être réactive. Cette réactivité existe au-delà de seuils d'apport en Fe(0), de température, de durée et pour des matériaux et minéraux argileux présentant des caractéristiques cristallographiques et morphologiques précises.

## 35. Des observations scientifiques ...

### 35.1. Phénoménologie de la réactivité Fe(0)-argiles

#### 35.1.1. Les seuils de déclenchement des réactions

Des seuils de déclenchement de la réactivité Fe(0)-argiles ont été mis en évidence en terme :

- d'apport en fer métal
- de température
- de durée

L'apport en Fe(0), agent réducteur puissant, induit une perturbation électrochimique au contact des phyllosilicates contenant de nombreux agents oxydants. Lorsque l'apport en Fe(0) est supérieur à une quantité critique, qui dépend du matériau argileux considéré, les smectites et kaolinites s'altèrent. A température et durée équivalentes, cet apport doit être encore plus important pour que la réaction ait atteint le stade de cristallisation de serpentines riches en fer. Ainsi, pour la bentonite FoCa7, au terme d'une réaction de 45 jours à 80°C, lorsque le rapport massique Fe(0)/argile est compris entre  $F/A=1/15$  et  $1/7.5$ , on observe l'étape 1 du processus réactionnel, l'altération des smectites, alors que l'étape 2, de néoformation des serpentines riches en fer, est visible à partir de  $F/A=1/7.5$ .

Toujours pour FoCa7, lorsque l'apport en fer métal est massif ( $F/A=1/3$ ), la transformation des phyllosilicates TOT en phyllosilicates TO enrichis en fer est effective à partir d'un mois de test à 80°C. L'augmentation de la durée ou de la température, jusqu'à un certain seuil (on pense notamment à la chloritisation de MX-80 observée en présence de Fe(0) par (Guillaume, D. et al. 2003) à 300 °C), ne modifie pas les séquences réactionnelles mais améliore la cristallinité des phases néoformées. De plus, la composition chimique des phases néoformées est moins dispersée.

Cependant, même pour des apports en Fe(0) massifs et des durées d'essai longues, certains matériaux argileux, l'argilite de Tournemire et la bentonite MX-80, ne sont pas réactifs. Cette réactivité repose sur la présence de smectite et de kaolinite et sur l'absence de sulfures.

De plus, toutes les smectites ne se transforment pas. Les paramètres régissant leur réactivité ont été mis en évidence.

### **35.1.2. Caractéristiques cristallochimiques et morphologiques régissant la réactivité des smectites**

Seules les smectites dioctaédriques sont réactives. Elles le sont d'autant plus que leur espace interfoliaire est ouvert, qu'elles contiennent du Fe<sup>3+</sup> octaédrique et que leur déficit de charge est tétraédrique (Lantenois, 2003).

En plus des paramètres cristallochimiques, la nature des surfaces et la morphologie des smectites a une influence.

Ainsi, au terme d'un test de 3 mois à 80°C, la bentonite MX-80 purifiée évolue en présence de fer métal en phyllosilicates de type berthiérine 1-H ou cronstedtite alors que pour la bentonite brute seule la magnétite apparaît. On suppose que la purification a rendu les smectites de la bentonite réactive. D'une part, l'élimination des sulfures permettrait d'expliquer ce phénomène. D'autre part, le diffractogramme du matériau purifié indique que les smectites de l'échantillon purifié ont des domaines cohérents faibles par rapport à celles de l'échantillon brut. La purification a provoqué une diminution du nombre de feuillets successifs sans faute d'empilement. Les surfaces accessibles au Fe(0) sont donc plus grandes.

Une autre caractéristique texturale influence la réactivité des smectites purifiées : à surface basale et latérale comparables, une corrélation a été établie entre le degré d'avancement de leur réactivité avec le Fe(0) et l'augmentation de l'hétérogénéité énergétique des faces latérales (pour Prassa Ca, Nontronite Ca et OrduArtikli Ca). Plus ces faces sont hétérogènes et plus l'attaque par le Fe(0) est facilitée, plus les gels d'altération se forment en quantité et rapidement et plus les serpentines-Fe auront le temps de cristalliser.

### **35.1.3. Le moteur et la localisation de la réactivité**

Au début des tests portant sur la réactivité des bentonites, de l'argilite ou des smectites purifiées, le pH en solution est proche de la neutralité, sauf dans le cas où la montmorillonite K10 est étudiée, le pH est alors très acide.



Si initialement, le **pH est acide**, la **réactivité** se développe principalement **en solution** : les protons et l'oxygène occlus corrodent le métal. Le stock protonique en solution diminue et le pH devient neutre. Dans ce cas, le Fe(0) va être corrodé par les molécules d'eau. Des groupements hydroxyles sont libérés et le pH devient basique.

A **pH basique**, la réactivité se développe entre le Fe(0) et la smectite :

une réaction rédox impliquant les agents oxydants de l'argile :  $H^+$ ,  $OH^-$  et  $Fe^{3+}$ , qui sont consommés pour former  $H_2$  et  $Fe^{2+}$ . Elle conduit à la déstabilisation des smectites en gels réticulés à l'intérieur desquels peuvent nucléer des serpentines riches en fer.

une réaction d'échange d'ions : le  $Fe^{2+}$ , libéré par la réaction de corrosion du Fe(0), peut rester soluble en solution uniquement dans l'espace interfoliaire où les  $H^+$  délocalisés génèrent un pH de 4.

Le **moteur de la réactivité est la corrosion du fer métal** qui implique un transfert d'électron par contact direct entre l'oxydant, les agents oxydants de la smectite, et le réducteur, le Fe(0).

La localisation de la réactivité n'est pas la même en fonction de l'étape du mécanisme réactionnel :

- étape 0 de mise en contact des réactifs : les processus réactionnels sont **initiés à l'interface métal-argile** sans intervention directe de la phase aqueuse en dehors de l'eau constitutive des smectites. Cette corrosion se développe même dans un état insaturé (Habert, B. 2001).
- étape 1 d'altération des smectites : les **gels d'altération vont englober le Fe(0)**.
- étape 2 de néoformation des serpentines Fe ou Mg : elle se déroule au sein des associations de type gel-smectite-Fe(0). Au sein de ces **micro-domaines réducteurs**, les minéraux  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  mûrissent à partir des gels Si-Al...-Fe même si le potentiel rédox en solution est positif. Ces minéraux sont très similaires à l'odinite décrite par (Odin, G.-S. 1988) tant du point de vue cristallographique que de leurs conditions de formation.

Si la réactivité Fe(0)-smectite est initiée au contact du métal, elle se développe dans les gels d'altération. D'une interface réactive, c'est un volume qui le devient car la smectite, en formant des micro-domaines gels, a la capacité de délocaliser la réactivité.

### 35.2. Terminologie, vers la définition d'un état smectite

Ce travail a aussi pour vocation de décrire la nature physico-chimique des éléments du milieu réactionnel. Celui-ci implique un solide, le Fe(0), et la smectite présentant les caractéristiques suivantes :

- en gonflant, une smectite voit son paramètre de maille  $c$  varier de plusieurs angströms, alors que les distances inter-atomiques d'un solide varient seulement de quelques 0.1 Å ;

- l'eau interfoliaire est responsable de la cohésion des argiles mais elle est interchangeable en permanence (par des molécules organiques, de l'ammoniaque etc...). alors que la structure d'un solide tient par des éléments chimiques qui sont liés par des liaisons localisées ;
- le signal du proton de l'eau interfoliaire ne ressemble ni à celui de l'eau adsorbée sur une zéolite ni à celui d'une surface de silice. Il correspond à celui de protons libres et on définit alors dans l'espace interfoliaire, un pH de l'ordre de 4.

La smectite est donc une phase mésomorphe.

### **35.3. Perspectives scientifiques**

Ici figurent les points qui n'ont pas été suffisamment développés dans ce manuscrit mais qui sont autant de suggestion de travaux futurs.

#### **35.3.1. Cristallochimie des phases néoformées selon la smectite**

La caractérisation en MET-EDS de la cristallochimie des phases néoformées a seulement été effectuée pour la bentonite FoCa7. Il serait très intéressant de comparer celles des serpentines se formant au terme des tests impliquant les smectites purifiées. L'enjeu est de déterminer s'il y a une orientation de la composition des phases en fonction de celles de la smectite initiale. Par ailleurs, pour une même smectite, la chimie de la phase néoformée pourrait être présentée en fonction d'un apport en fer croissant.

#### **35.3.2. L'hétérogénéité des faces latérales comme indicateur de l'avancement de la réactivité**

Pour les smectites dioctaédriques monoioniques (PrassaCa, OrduArtikli Ca et Nontronite Ca), dont le contenu en fer et la localisation de la charge sont comparables, et présentant des surfaces basales et latérales de même dimension, on a constaté qu'il existait une relation entre le niveau d'hétérogénéité énergétique de leurs faces latérales, déterminée par adsorption de gaz en volumétrie continue, et l'avancement de la réaction Fe(0)-smectite. Plus les faces latérales sont hétérogènes et plus la réactivité atteint l'étape 2 de néoformation rapidement. La perspective est donc de vérifier si cette relation s'applique à d'autres phyllosilicates. L'intérêt résiderait alors dans le fait qu'une mesure de texture s'effectue en une semaine alors qu'un test de réactivité Fe(0)-argiles en requiert plusieurs.

### 35.3.3. Electrochimie

Prassa Ca est très réactive en présence de fer métal si tant est que  $F/A > 1/3$ . En serait-il de même pour un autre métal ? Y-a-t-il une corrélation entre le degré de réactivité d'une smectite avec un métal et la place de ce métal dans l'échelle des potentiels rédox : la nature du couple électrochimique a-t-elle une importance ? En d'autres termes, est-ce que la smectite serait davantage déstabilisée si le métal était plus réducteur. En effet, les tests sont effectués pour décrire l'interface Fe(0)-argiles mais les aciers des conteneurs contenant d'autres éléments métalliques, tels que le Cr, le Ni, le Mn et le Mo.

Stucki a déjà envisagé ce problème au cours de ses expérimentations de réduction des nontronites par le dithionite de sodium. Pour lui, le rôle de l'agent réducteur n'est pas clair car la phénantroline ( $E^\circ = -0.8V$ ) ne réduit que 10% du fer structural alors que le dithionite de sodium ( $E^\circ = -1.1V$ ) en réduit jusqu'à 80%. Cette différence est énorme étant donné que le couple  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  a pour potentiel  $E^\circ = 0.77V$  (Gan, H. et al. 1992).

Concernant cette efficacité du dithionite par rapport aux autres réducteurs, (Habert, B. 2001) rappelle qu'il est toujours délicat de comparer le potentiel redox du dithionite à celui des autres réducteurs utilisés lorsqu'on ne sait pas combien d'électrons sont échangés au cours de la réaction, ce qui est le cas ici. Parmi tous les réducteurs utilisés historiquement, on peut tout de même souligner que le dithionite est la base la plus faible ( $pK_a=2.5$  et  $0.3$  (Charlot, G.)). Etant données les conditions de pH acide dans la phase smectitique, on peut envisager que le dithionite n'est pas protoné dans cette phase à la différence des autres réactifs. Le dithionite serait alors le meilleur réducteur (la phénantroline ou l'hydrazine sont des réducteurs forts en milieu basique (Cotton, F. A. et Wilkinson, G. 1988)).

## 36. ...à leurs applications au stockage de déchets HAVL

### 36.1. Apports à la problématique du stockage

La réactivité de l'argilite du site de Tournemire et des bentonites FoCa7 et MX-80 a été décomposée en testant celles des minéraux accessoires et phyllosilicates les composant.

#### 36.1.1. Les phases minérales réactives des bentonites et argilites

Les smectites de l'argilite de Tournemire et de MX-80 sont très peu réactives. Même au terme de 3 mois d'essai à  $80^\circ C$ , en présence d'un apport important de Fe(0) ( $F/A=1$ ), la bentonite MX-80 n'est pas transformée. En revanche, une fois purifiée, celle-ci présente une réactivité comparable à celle de FoCa7 : ses smectites se transforment en serpentines riches en fer. Ceci peut être notamment (en plus du rôle de la purification sur la taille des particules) expliqué par la présence des minéraux accessoires, tels que les sulfures, dans le

matériau brut. Le système réactionnel « Fe(0)-smectites » pourrait subir la contrainte chimique due à la présence de soufre. Les données théoriques indiquent que la réactivité Fe-S entre le fer et les sulfures est alors largement majoritaire par rapport la réactivité Fe-Si-Al impliquant les espèces alumino-silicatées telles que les smectites. Il faudrait le vérifier expérimentalement en rajoutant des sulfures au mélange MX-80 purifiée-Fe(0) et voir s'il est toujours réactif.

A conditions expérimentales équivalentes, le degré d'avancement de la réaction d'interaction Fe(0)-argiles dépend de la nature du phyllosilicate impliqué : la hiérarchisation établie est smectite>kaolinite>illite/smectite>>illite. Ces résultats démontrent que la réactivité des matériaux argileux composites est principalement portée par les smectites et les kaolinites.

### **36.1.2. Critères pour juger de la stabilité d'une barrière argileuse**

Ainsi, en joignant ces informations à celles des études sur les smectites purifiées, on peut estimer la réactivité potentielle d'un matériau en fonction de sa composition minéralogique.

Un matériau instable en présence de Fe(0) est composé de :

- smectite diocatédrique,
- kaolinite.

Un matériau stable en présence de Fe(0) est composé de :

- smectite trioctaédrique,
- illite,
- sulfures.

Afin d'assurer une bonne rétention des radionucléides, nous suggérons l'installation des conteneurs de déchets au sein d'une barrière ouvragée composée de smectites trioctaédriques gonflantes (forte CEC) ou dans un site d'argilite, composée de smectites trioctaédriques, d'illite et de sulfures, à faible CEC, mais présentant l'intérêt de son épaisseur et de sa stabilité éprouvée au cours des temps géologiques.

### **36.2. Méthodologie, les techniques pour décrire la réactivité « Fe(0)-argiles »**

L'objectif de cette étude était de déterminer les phases et les paramètres fondamentaux qui gouvernent la réactivité « Fe(0)-argiles ». Il s'agissait d'illustrer au mieux la réactivité du système réactionnel dans son ensemble afin de hiérarchiser les processus : une expertise multi-échelle et multi-technique sur les produits de réaction a été mise en oeuvre. L'accent n'a donc pas été mis sur la caractérisation fine de tous les produits de réaction au moyen de technique de pointe.

Concernant les phases argileuses, la Diffraction des Rayons X a permis de suivre leur réactivité en fonction de l'apport en fer métal et d'indiquer que, si réactivité il y avait, ce sont d'autres phyllosilicates à 7 Å, soit riches en fer soit riches en magnésium, qui se formaient. Le Mössbauer confirme l'incorporation de fer sous la valence  $^{2+}/^{3+}$  au sein de la couche octaédrique de structure argileuse. La mesure de la Capacité d'Echange Cationique confirme l'altération des smectites, observable par une augmentation de la CEC due aux gels réticulés d'altération, suivie de la néoformation des phyllosilicates non gonflants, déduit de la diminution de la CEC. L'ATD-ATG permet de confirmer la formation des gels et de préciser quels types de smectites sont déstabilisés (montmorillonite Cheto ou Wyoming ou bien beidellite). Enfin, ce n'est qu'en Microscopie Electronique à Transmission couplée EDS qu'on caractérise à l'échelle du feuillet la nature et la chimie des phases néoformées et que l'on met en évidence, par comparaison à l'échantillon de référence, les phases altérées.

Concernant le fer métal, la Diffraction des Rayons X, nous permet de voir s'il est toujours présent dans le produit de réaction. La mesure du pH en solution permet de mettre en évidence la corrosion du fer métal lorsque le pH augmente avec l'apport en fer métal. En revanche, si la magnétite néoformée est clairement visible par DRX, l'hématite ou la goethite le sont rarement pour les matériaux que nous avons étudiés. Pour ce faire, il faut utiliser la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ , qui permet de quantifier la proportion de chaque composante du fer. Concernant la bentonite FoCa7, il a ainsi été observé une grande variation de cette distribution en fonction de l'apport en fer métal : un seuil de rapport massique  $\text{Fe}(0)/\text{Argile}$  existe, à partir de celui-ci les oxydes de fer disparaissent. L'ATD-ATG permet de quantifier la teneur en goethite. Enfin, la Microscopie Electronique à Transmission permet de visualiser l'aspect du fer métal résiduel et de traquer les oxydes hérités ou néoformés.

La présence de quartz, de calcite est détectable par DRX et par ATD-ATG. Cette dernière technique permet de quantifier la teneur en calcite. En ce qui concerne les sulfures ou les feldspaths, présents dans l'argilite de Tournemire ou la bentonite MX-80, leur réactivité dans le solide a un miroir en solution : la déstabilisation des feldspaths K, Na est confirmée par une augmentation de la concentration de ces éléments en solution alors que la stabilité des sulfures en présence de fer s'observe par une diminution de la teneur en sulfates dans les solutions.

Une technique simple et gratuite permet de déterminer avec une assez grande fiabilité si oui ou non les smectites d'un matériau argileux se sont altérées au profit de serpentines riches en fer. Il s'agit de la notation de la couleur de l'échantillon selon le code Pantone ! Une couleur vert foncé à clair trahit la formation de ces serpentines, et ceci quelle que soit la couleur du matériau initial.

### 36.3. Perspectives appliquées

Les données phénoménologiques concernant le comportement des bentonites FoCa7 et MX-80 ainsi que l'argilite du site de Tournemire en présence de fer métal pourront servir de **données d'entrée aux codes de calcul** visant à décrire le comportement du champ proche des colis de déchets radioactifs. Les seuils de températures, durée et apport en fer métal pour lesquels les smectites de ces assemblages s'altèrent et se transforment en serpentines riches en fer ont été mis en évidence. Par ailleurs, la présence de sulfure que ce soit dans la bentonite MX-80 ou l'argilite de Tournemire semble bénéfique en limitant la réactivité fer-argile. La pérennité de l'effet tampon des sulfures contenues dans l'argilite de Tournemire s'observe encore après 6 mois d'essai.

Un des enjeux serait alors de **quantifier l'importance des ces transformations** minéralogiques. Quelle est l'épaisseur de bentonite ou d'argilite de site transformée ? Quelle est l'intensité de la corrosion smectitique de l'acier : comment progresse la piqûration ? Qu'en est-il de la préservation du confinement ?

Les expérimentations ont été effectuées sur des matériaux pulvérulents. La géométrie des transformations est décrite au niveau moléculaire et la quantification des transformations l'est par la variation de la CEC du matériau. Les paramètres qui n'ont pas été pris en compte dans nos tests sont :

- la compaction

Christian Bataillon (CEA Saclay) a montré que pour une densité sèche  $< 1.5$ , une argile peut être considérée comme un isolant alors que pour une densité sèche  $> 1.5$ , une argile peut être considérée comme un conducteur ionique jusqu'à une échelle décimétrique. Ceci a une influence sur la propagation des phénomènes électrochimiques de corrosion et donc sur l'altération du matériau argileux.

- les phénomènes de diffusion du fer

Des fronts de diffusion du fer se forment depuis les conteneurs jusqu'à la Barrière Ouvragée.

- les phénomènes de percolation
- le gradient thermique

Les expérimentations in-situ de Stripa ont montré le rôle du gradient thermique sur les migrations élémentaires (Chapitre 1).

- la fissuration du système

Le système multi-barrière va éventuellement se fissurer ce qui va induire des circulations préférentielles de fluides ... et donc de réactivité.

- la présence de matière organique M.O.

Les argilites naturelles sont riches en matière organique qui est fréquemment impliquée dans des interactions avec les métaux.

En revanche, la synthèse et l'analyse critique (Chapitre 1) (Perronnet, M. et al. 2002) des données obtenues au terme des tests sur la bentonite FoCa7 dans des dispositifs compactés (Papillon, F. et al. 2003) et (Latrille, C. et al. 2001) permet de compléter le présent travail sur certains de ces aspects.

Il est alors crucial de constater que l'utilisation de système réactionnel pulvérulent n'induit pas un artefact par rapport au test en compacté puisque les produits et les mécanismes réactionnels identifiés sont semblables.

## Bibliographie



**Aagaard, P., Jahren, J. S., Harstad, A. O., Nilsen, O. et Ramm, M.** (2000) Formation of grain coating chlorite in sandstones. Laboratory synthesized vs. natural occurrences. *Clay Minerals*, 35, 261-269.

**Amouric, M. et Parron, C.** (1995) A (1:1) 7-Å Fe phase and its transformation in recent sediments : an HR-TEM and AEM study. *Clays and Clay Minerals*, 43, 446-454.

**Aplin, A. C.** (1993) Chapter four : The composition of authigenic clay minerals in recent sediments : links to the supply of unstable reactants dans *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions*. The Mineralogical Society Series, Chapman & Hall, London,

**Bailey, S. W.** (1980) Structure of layer silicates dans *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification*. Mineralogical Society, London, 1-123.

**Bailey, S. W.** (1988) Odinite, a new dioctahedral-trioctahedral Fe<sup>3+</sup>-rich 1:1 clay mineral. *Clay Minerals*, 23, 237-247.

**Bailey, S. W. et Brown, B. E.** (1962) Chlorite polytypism : I. regular and semi-random one layer structures. *American Mineralogist*, 47, 819-850.

**Baillyss, P.** (1975) Nomenclature of the trioctahedral chlorites. *Canadian Mineralogist*, 13, 178-180.

**Bardot, F.** (1998) Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle : influence de la nature des cations compensateurs superficiels de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 230 pages.

**Barrett, E. P., Joyner, L. G. et Halenda, P. H.** (1951) Determination of pore volumes and area distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms. *Journal of American Chemical Society*, 73, 373.

**Bataillon, C., Jullien, M., Locoge, P., Michaud, V., Papillon, F. et Pozo, C.** (1998) Projet "Maquette-Champ proche" / Corrosion 97 : Résultats préliminaires de l'analyse métal/argile (rapport intermédiaire 98). Commissariat à l'Energie Atomique, Gif sur Yvette, N.T.SESD n°98/30, 31 31.

**Bhattacharyya, D. P.** (1983) Origin of berthierine in ironstones. *Clays and Clay Minerals*, 31, 173-182.

**Bhattacharyya, D. P.** (1986) Geochemistry of the Phanerozoic Oolitic Ironstones-Genetic Implication. *AAPG Bulletin*, 70, 565.

**Billault, V.** (2002) Texture, structure et propriétés cristallochimiques des chlorites ferreuses dans les réservoirs gréseux. Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers, Spécialité Terre solide et enveloppes superficielles, Université de Poitiers, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Ecole doctorale ICBG, Poitiers, pages.

**Bocquet, S., Pollard, R. J. et al.** (1992) Dynamic magnetic phenomena in fine particle goethite. *Physical review*, B46, 11657-.

**Boles, J. R. et Francks, S. G.** (1979) Clay diagenesis in Wilcox sandstones of the southwestern Texas : Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, 55-70.

**Bouchet, A., Meunier, A. et Sardini, P.** (2000) Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X. *Bulletin du Centre de Recherche Elf Exploration Production*, 23, 136 pages.

**Bouchet, A., Rassineux, F. et Patrier, P.** (1996) Site de Tournemire, étude minéralogique d'échantillons argileux. ERM, Poitiers, 96156AB341,

**Brearley, A. J.** (1997) dans *Meteoritics and Planetary Science*, Vol. 32 Ed, Published, 377-388.

**Brearley, J. et Jones, B.** (1998) *Planetary Materials. Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, 36, pages.

**Brindley, G. W.** (1951) Chlorite minerals dans *The X-Ray identification and crystal structure of clay minerals*. Mineralogical Society, London, 242-296.

**Brindley, G. W.** (1961) Kaolin, serpentine and kindred minerals dans *X-Ray diffraction and crystal structure of clay minerals*, 2nd edition. Mineralogical society, London,

**Brindley, G. W. et Youell, R. F.** (1953) Ferrous chamosite and ferric chamosite. *Mineralogical Magazine*, 30, 57-70.

**Bruhat, G.** (1947) Thermodynamique. Cours de physique générale à l'usage de l'enseignement supérieur scientifique et technique, Masson & Cie, pages.

**Brunauer, S., Emmett, P. H. et Teller, E.** (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 60, 309.

**Bruno, G.** (1993) Etude expérimentale des mécanismes de réduction et oxydation du fer d'une argile naturelle. Evolution de ses propriétés physiques et chimiques. Thèse de docteur ès Matériaux-Minéraux, Université de Poitiers, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Poitiers, 169 pages.

**Buatier, M., Honnorez, J. et Ehret, G.** (1989) Fe-Smectite-Glaucinite transition in hydrothermal green clays from the Galapagos spreading center. *Clays and Clay Minerals*, 37, 532-541.

**Burt, D. M.** (1989) Iron rich clay minerals on Mars : potential sources of sinks for hydrogen and indicators of hydrogen loss over time. 19th Lunar. Planet Sci. Conf.,

**Burton, J. H., Krinsley, D. H. et Pye, K.** (1987) Authigenesis of kaolinite and chlorite in Texas Gulf Coast sediments. *Clays and Clay Minerals*, 35, 391-296.

**Cabrera Nunez, J., Beaucaire, C., Bruno, G., De Windt, L., Genty, A., Ramambasoa, N., Rejeb, A., Savoye, S. et Volant, P.** (2001) Projet Tournemire. Synthèse des programmes de recherche 1995-1999. Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire, Département de Protection de l'Environnement, Service d'Etudes et de Recherches sur la Geosphère et l'Elimination des Déchets, Fontenay aux Roses, DPRE/SERGD 01-19, 202 202.

**Caillère, S., Henin, S. et Rautureau, M.** (1982) Minéralogie des argiles, classification et nomenclature, 2ème édition. Masson, Paris, 189 pages.

**Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R. et Charpentier, D.** (2001) Interactions fluides/argilites en conditions de stockage profond des déchets nucléaires. Intérêt du couplage expérimentation/modélisation dans la compréhension des mécanismes de transformation des argiles et la prédiction à long terme du comportement de la barrière argileuse. Journées scientifiques Andra, Nancy, EDP Sciences Nancy, 305-341.

**Cativiela, C., Figueras, F., Fraile, J. M., Garcia, J. I., Mayoral, J. A., de Menorval, L. C. et Pires, E.** (1993) Comparison of the catalytic properties of protonic zeolites and exchanged clays for Diels-Alder synthesis. *Applied catalysis A General*, 101, 253-267.

**Chantret, F., Desprairies, A., Douillet, P., Jacob, C., Steinberg, M. et Trauth, N.** (1971) Révision critique de l'utilisation des méthodes thermiques en sédimentologie : cas des smectites (montmorillonites). *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, 23, 141-172.

**Charlot, G.** Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions. Masson, pages.

**Christensen, H.** (1994) Oxidation by water radiolysis products. SKB, SKB n° 94-04, 292-308

**Coey, J. M. D.** (1980) Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: The contribution of Mössbauer spectroscopy. *Atomic Energy Review*, 18, 73-123.

**Cotton, F. A. et Wilkinson, G.** (1988) *Advanced inorganic chemistry*. John Wiley & Sons, pages.

**Coulon, H.** (1986) Caractéristiques sédimentologiques de quelques argiles du Sparnacien du bassin de Paris et du Tertiaire de la plaine du Forez et des bassins du Massif Central. Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, Laboratoire de Dynamique Sédimentaire et Structurale, Contrat CEA n° BC 3178, 27 pp.

**Curtis, C. D., Hughes, C. R., Whiteman, J. A. et Whittle, C. K.** (1985) Compositional variation within some sedimentary chlorites and some comments on their origin. *Mineralogical Magazine*, 49, 375-386.

**Curtis, C. D. et Spears, D. A.** (1968) The formation of sedimentary iron minerals. *Economic Geology*, 63, 257-270.

**Dagallier, G., Grgic, D. et Homand, F.** (2002) Caractérisation minéralogique et microtexturale du vieillissement anthropique du minerai de fer lorrain. *C.R. Geoscience*, 334, 455-462.

**Dapples, E. C.** (1979) Diagenesis of sandstones dans Diagenesis in sediments and sedimentary rocks. Development in Sedimentology, Elsevier, 25 A, 31-98.

**De Boer, J. H., Linsen, B. G. et Osinga, T. J.** (1965) Studies on pore systems in catalysts. VI. The universal t-curve. Journal of Catalysis, 4, 643.

**Decarreau, A.** (1982) Etude expérimentale de la cristallogénèse des smectites. Mesure des coefficients de partage smectite trioctaédrique - solution aqueuse pour les métaux  $M^{2+}$  de la première série de transition. Université de Paris Sud, Sciences géologiques, Orsay, pages.

**Decarreau, A., Bonnin, D., Badaut-Trauth, D., Couty, R. et Kaiser, P.** (1987) Synthesis and crystallogenesi s of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxydizing conditions. Clay Minerals, 22, 207-223.

**Decarreau, A., Colin, F., Herbillon, A., Manceau, A., Nahon, D., Paquet, H., Trauth-Badaud, D. et Trescases, J. J.** (1987) Domain segregation in Ni-Fe-Mg-smectites. Clays and Clay Minerals, 35, 1-10.

**Drits, V. A., Lindgreen, H., Salyn, A. L., Ylagan, R. et McCarty, D. K.** (1998) Semiquantitative determination of trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers in illite and illite-smectites by thermal analysis and X-Ray diffraction. American Mineralogist, 83, 1188-1198.

**Eggleton, R. A.** (1987) Noncrystalline Fe-Si-Al-Oxyhydroxides. Clays and Clay Minerals, 35, 29-37.

**Fairbridge, R. W.** (1967) Phasis of diagenesis and authigenesis dans Diagenesis in sediments. Developments in Sedimentology, Elsevier, 8, 19-98.

**Favre, F., Tessier, D., Abdelmoula, M., Génin, J. M., Gates, W. P. et Boivin, P.** (2002) Iron reduction and changes in cation exchange capacity in intermittently waterlogged soil. European Journal of Soil Science, 55, 175-184.

**Fernandez, A., Chauvel, J. J. et Moro, M. C.** (1998) Comparative study of the lower Ordovician ironstones of the Iberian massif (Zamora, Spain) and of the Armorican massif (Central Brittany, France). Journal of Sedimentary Research, 68, 53-62.

**Fitch, A., Du, J., Gan, H. et Stucki, J. W.** (1995) Effect of clay charge on swelling: a clay-modified electrode study. Clays & Clay Minerals, 43, 607-614.

**Fontes, J. C., Fritz, P., Louvat, D. et Michelot, J. L.** (1989) Aqueous sulfates from the Stripa groundwater system. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 53, 1783-1789.

**Foster, M. D.** (1962) Interpretation of the composition and classification of chlorites. Prof. Paper U.S. Geological Survey, 414 A, 33 pages.

**Fripiat, J. J., Jelli, A., Poncelet, G. et André, J.** (1965) Thermodynamic Properties of Adsorbed Water Molecules and Electrical Conduction in Montmorillonites and Silicas. *Thermodynamic Properties of Adsorbed Water Molecules*, 69, 2185-2196.

**Fritz, S. J. et Toth, T. A.** (1997) An Fe-Berthierine from a cretaceous laterite : Part II. estimation of Eh, pH and pCO<sub>2</sub> conditions of formation. *Clays and Clay Minerals*, 45, 580-586.

**Gan, H., Stucki, J. et Bailey, W.** (1992) Reduction of structural iron in ferruginous smectite by free radicals. *Clays and Clay Minerals*, 40, 659-665.

**Garrels, R. M. et Christ, C. L.** (1965) Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Gauthier-Villars Editions, Paris, 335 pages.

**Gin, S., Jollivet, P., Mestre, J. P., Jullien, M. et Pozo, C.** (2001) French SON 68 nuclear glass alteration mechanisms on contact with clay media. *Applied Geochemistry*, 16, 861-881.

**Gras, J. M.** (1996) Résistance à la corrosion des matériaux de conteneur envisagés pour le stockage profond des déchets nucléaires. EDF, 87 87.

**Greenwood, N. N. et Gibb, T. C.** (1971) Mössbauer spectroscopy. Chapman and Hall Ltd., pages.

**Gregg, S. J. et Sing, K. S. W.** (1982) Adsorption, surface area and porosity. 2nd edition, Americ Press, London. 303 pages pages.

**Grim, R. E. et Kubilcki, G.** (1961) Montmorillonite : high temperature reactions and classification. *American Mineralogist*, 46, 1329-1369.

**Grimaud, D., Beaucaire, C. et Michard, G.** (1990) Modelling of the evolution of ground waters in a granite system at low temperature : the Stripa groundwater, Sweden. *Applied Geochemistry*, 5, 515-525.

**Guillaume, D.** (2002) Résumé de thèse "Etude expérimentale du système fer-smectite en solution à 80 et 300°C". Université Henri Poincaré Nancy 1 Faculté des Sciences. U.F.R S.T.M.P. Ecole Doctorale RP2E Ressources, Produits, Procédés et Environnement, UMR-G2R Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques, Nancy, 1 pages.

**Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., Peiffert, C., Abdelmoula, M., BDubessy, J., Villiéras, F., Baronnet, A. et Michau, N.** (2003) Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic Fe. *Clay Minerals*, 38, 281-302.

**Guillaume, D., Neaman, A., Mosser-Ruck, R., Dubessy, J., Cathelineau, M. et Villiéras, F.** (2001) Experimental study of hydrothermal reactivity of bentonite at 80 and 300°C in the presence of iron and/or iron oxides. *Berichte des Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beheife zum European Journal of Mineralogy*, 13, 69 pp.

**Guillaume, D., Pironon, J. et Ghanbaja, J.** (2001) Valence determination of iron in clays by electron energy loss spectroscopy. *Berichte des Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beheife zum European Journal of Mineralogy*, 13.

**Güven, N.** (1988) Smectites dans Hydrous phyllosilicates. *Mineralogical society of america*, 497-559.

**Habert, B.** (1996) Investigations sur divers oxyhydroxydes de fer. Spectrométrie Mössbauer de goethites synthétiques. Spectrométrie EXAFS de l'uranium adsorbé sur la ferrihydrite. DEA Sciences des matériaux, Paris VI,

**Habert, B.** (2001) Réactivité du fer dans les gels et les smectites. Doctorat ès Sciences des matériaux, Université Paris 6, Paris, 227 pages.

**Harder, H.** (1972) The role of magnesium in the formation of smectite minerals. *Chemical Geology*, 10, 31-39.

**Harder, H.** (1978) Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions. *Clays and Clay Minerals*, 26, 65-72.

**Hawthorne, F. C.** (1994) Structural aspects of oxide and oxysalt crystals. *Acta Crystallographica*, 5, 481-510.

**Hecht, M. A., Dupont, M. et Ducros, P.** (1966) Etude des phénomènes de transport de l'eau adsorbée dans certains minéraux argileux par le résonance magnétique nucléaire. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et Cristallographie*, LXXXIX, 6-13.

**Heller-Kallai, L.** (2001) Protonation-deprotonation of dioctahedral smectites. *Applied Clay Science*, 20, 27-38.

**Hillier, S.** (1994) Pore-lining chlorites in siliciclastic reservoir sandstones : Electron Microprobe SEM and XRD data, and implications for their origin. *Clay Minerals*, 29, 665-679.

**Hillier, S. et Velde, B.** (1992) Chlorite interstratified with a 7 Å mineral : an example from offshore Norway and possible implications for the interpretations of the composition of diagenetic chlorites. *Clay Minerals*, 27, 475-486.

**Hofmann, B. A.** (1999) Geochemistry of Natural Redox Fronts -A Review. Natural History Museum  
National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste, Bern, 99-05, 156 156.

**Hornibrook, E. R. C. et Longstaffe, F. J.** (1996) Berthierine from the lower cretaceous clearwater formation, Alberta, Canada. 1996, 44, 1-21.

**Iijima, A. et Matsumoto, R.** (1982) Berthierine and chamosite in coal measures of Japan. *Clays and Clay Minerals*, 30, 264-274.

**Jahren, J. S. et Aagaard, P.** (1989) Compositional variations in diagenetic chlorites and illites, and relationships with formation-water chemistry. *Clay Minerals*, 24, 157-170.

**James, H. L.** (1954) Sedimentary facies of iron-formation. *Economic geology*, 49, 235-295.

**Janot, C.** (1972) L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique. Masson, pages.

**Jiang, W.-T., Peacor, D. R. et Buseck, P. R.** (1994) Chlorite geothermometry?-contamination and apparent octahedral vacancies. *Clays and Clay Minerals*, 42, 593-605.



**Jullien, M., Pozo, C., Latrille, C., Papillon, F., Gatabin, C., Habert, B., Raynal, J., Poinssot, C. et Bataillon, C.** (1999) Evolution d'une barrière ouvragée sous gradient thermique. expériences in situ de Stripa. Comportement du fer et du silicium dans l'argile FoCa. Commissariat à l'Energie Atomique. DCC/DESD/SESD/LMGS-LGEM, NT SESD 99-49, 132 132.

**Kaiserberger, E. et Post, E.** (1997) Practical aspects for the coupling of gas analytical methods with thermal-analysis instruments. *Thermochimica Acta*, 295, 73-93.

**Kawi, S. et Yao, Y. Z.** (1999) Silica bonded K10 montmorillonite (SBM) : a high surface area catalytic clay material. *Microporous and Mesoporous Materials*, 28, 25-34.

**Khaled, E. M. et Stucki, J. W.** (1991) Iron Oxidation State Effects on Cation Fixation in Smectites. *Soil ,Sci. Soc. Am. J.*, 55, 550-554.

**Kohler, E., Jullien, M. et Perronnet, M.** (2001) Réactivité Fer-Argile : Etude d'un matériau composite argileux dans l'eau désionisée en présence de fer (métal). Commissariat à l'Energie Atomique, Saint Paul lez Durance, NT SAMRA 01-0019, 64 64.

**Kolthoff, I. M. et Lingane, J. J.** (1952) Polarography dans. Interscience Publishers, New-York, 2, 475-480.

**Komadel, P., Lear, P. R. et Stucki, J. W.** (1990) Reduction and reoxydation of nontronite : extent of reduction and reaction rates. *Clays and Clay Minerals*, 38, 203-208.

**Komadel, P. et Stuki, J. W.** (1988) Quantitative assay of minerals for  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  using 1,10 phenantroline : III rapid photochemical method. *Clays and Clay Minerals*, 36, 379-381.

**Kostka, J. E., Stucki, J. W., Nealson, K. H. et Wu, J.** (1996) Reduction of Structural Fe(III) in Smectite by a Pure Culture of *Shewanella Putrefaciens* Strain MR-1. *Clays and Clay Minerals*, 44, 522-529.

**Lajudie, A., Raynal, J., Petit, J.-C. et Toulhoat, P.** (1995a) Clay-based materials for engineered barriers : a review. 18th International Symposium of the scientific basis for Nuclear Waste Management, MRS'94, 353, 221-232.

**Lajudie, A., Raynal, J., Petit, J.-C. et Toulhoat, P.** (1995b) Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX. Material Research Society Symposium Proceedings, 353, 221-230.

**Lantenois, S.** (2003) Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C. Docteur es Physique et chimie des matériaux, Université d'Orléans, Ecole Doctorale Sciences et Technologie, Orléans, 188 pages.

**Latrille, C., Habert, B., Jullien, M., Pozo, C., Bonnin, D., Poinssot, C. et Bonville, P.** (1999) Comportement du fer et du silicium dans l'argile Foca. Journées scientifiques de l'ANDRA, Nancy,

**Latrille, C., Jullien, M. et Pozo, C.** (2001) Elements transfers in compacted clayey materials under thermal gradient. Water Rock Interaction, Sardaigne, Cidu, Swets & Zeitlinger,

**Lauretta, D. S., Hua, X. et Buseck, P. R.** (2000) Mineralogy of the fine-grained rims in the ALH 81002 CM chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3263-3273.

**Lavergne, L.** (1996) Etude de la matùère organique de sédiments du toarcien et du permien. Mémoire de D.E.P.S.U.P de Poitiers, Poitiers,

**Lear, P. R. et Stucki, J. W.** (1989) Effects of iron oxidation state on the specific surface area of nontronite. *Clays & Clay Minerals*, 37, 547-552.

**Lear, P. W. et Stucki, J. W.** (1985) Role of structural hydrogen in the reduction and reoxidation of iron in nontronite. *Clays & Clay Minerals*, 33, 539-545.

**Ledoux, E.** (1999) Approches actuelles pour la compréhension du fonctionnement hydrogéologique des formations profondes. étude pour la faisabilité des stockages de déchets radioactifs. Journées scientifiques ANDRA, Nancy, 97-100.

**Locoge, P., Maillard, S. et Jullien, M.** (1997) Etude de la corrosion des métaux candidats à la fabrication des surconteneurs. Commissariat à l'Energie Atomique, Gif sur Yvette, 74 74.

**Lucas, J. et Trauth, N.** (1965) Etude du comportement des montmorillonites à haute température. *Bull. Serv. carte géol. Alsace Lorraine*, 18, 217-242.

**Maciejewski, M. et Baiker, A.** (1997) Quantitative qualibration of mass spectrometrics signals measured in coupled TA-MS system. *Thermochimica Acta*, 295, 95-105.

**Maciejewski, M., Baiker, A. et Emmerich, W. D.** (1997) Application of novel pulse thermal analysis (PTA) method for calibration of mass spectrometric signals. 25th NATAS conference, McLean, VA, USA (?), 508-515.

**Mackenzie, K. J. D. et Berezowski, R. M.** (1981) Thermal and Mossbauer studies of the iron-containing hydrous silicates. III. Cronstedtite. *Thermochimica Acta*, 44, 171-187.

**Mackenzie, K. J. D. et Berezowski, R. M.** (1984) Thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silicates. V. Berthierine. *Thermochimica Acta*, 74, 291-312.

**Mackenzie, K. J. D., Cardile, C. M. et Brown, I. W. M.** (1988) thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silicates. VII. Glauconite. *Thermochimica Acta*, 136, 247-261.

**Mackenzie, K. J. D. et Rogers, D. E.** (1977) Thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silicates. *Thermochimica Acta*, 18, 177-196.

**Manceau, A., Drits, V. A., Lanson, B., Chateigner, D., Wu, J., Huo, D., Gates, W. P. et Stucki, J. W.** (2000) Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites : II. Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite. *American Mineralogist*, 85, 153-172.

**Manceau, A., Lanson, B., Drits, V. A., Chateigner, D., Gates, W. P., Wu, J., Huo, D. et Stucki, J. W.** (2000) Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites : I. Crystal chemistry of oxidized reference nontronites. *American Mineralogist*, 85, 133-152.

**Mantin, I.** (1969) Mesure de la capacité d'échange des minéraux argileux par l'éthylène diamine et les ions complexes de l'éthylène diamine. *Compte rendu de l'Académie des Sciences de Paris, Série D*, 269, 815-818.

**McCabe, R. W.** (1992) Clay Chemistry dans *Inorganic Materials*. John Wiley & Sons Ltd,

**Meunier, A.** (2003) Argiles. Collection Geosciences, Editions scientifiques GB, Contemporary Publishing International, GB Science Publisher, 433 pages.

**Michot, L., François, M. et Cases, J.-M.** (1990) Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure. *Langmuir*, 6, 677-681.

**Mitov, I., Paneva, D. et Kunev, B.** (2002) Comparative study of the thermal decomposition of iron oxyhydroxides. *Thermochimica Acta*, 386, 179-188.

**Murad, E., Cashion, J. D. et al.** (1990) Magnetic ordering in Garfield nontronite under applied magnetic fields. *Clay Minerals*, 25, 261-269.

**Murad, E. et Wagner, U.** (1994) The Mössbauer spectrum of illite. *Clay Minerals*, 29, 1-10.

**Odin, G. S.** (1990) Clay mineral formation at the continent-ocean boundary : the verdine facies. *Clay Minerals*, 25, 477-483.

**Odin, G.-S.** (1988) Green Marine Clays. development in *Sedimentology*, Elsevier, Amsterdam, 45, pages.

**Oscarson, D. W., Hume, H. B. et King, F.** (1994) Sorption of cesium on compacted bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 42, 731-736.

**Papillon, F., Bataillon, C., Musy, C., Michaud, V., Jullien, M., Libert, M., Pozo, C., Trotignon, L., Petronin, J. C., Trabac, P. et Soreau, P.** (2000) Expériences "Corrosion à 80°C" : Synthèse et analyse des résultats (Juin 2000). Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay, Gif sur Yvette, N.T. SESD 00-13, 77 77.

**Papillon, F., Jullien, M. et Bataillon, C.** (2003) Carbon steel behaviour in compacted clay : two long term tests for corrosion prediction dans *Prediction of Long Term Corrosion Behavior in Nuclear Waste Systems*. European federation of Corrosion, 36,

**Papillon, F., Michaud, V., Bataillon, C., Locoge, P. et Jullien, M.** (1999) Expériences "Module-Corrosion à 25 et 80°C" : Synthèse et analyses des résultats (Rapport Juin 1999). Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay, Gif sur Yvette, N.T. SESD 99-35, 58 58.

**Perronnet, M., Jullien, M. et Kohler, E.** (2002) Réactivité d'un matériau argileux sous sollicitation chimique par du fer métal. Analyse critique des expériences menées de 1997 à 2001. Commissariat à l'Energie Atomique. Centre de Cadarache. DEN/DED/SAMRA/LTCR, Saint Paul les Durance, NT SAMRA 02-0029, 39 39.

**Poinssot, C., Baeyens, B. et Bradbury, M. H.** (1999) Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3217-3227.

**Porrenga, D. H.** (1967) Chamosite in recent sediments of the Niger and Orinoco deltas. *Geologie en Mijnbouw*, 44, 400-403.

**Potter, E. D.** (1952) *Electrochemistry : principle and applications* dans. Cleaver-Hune Press Ltd, London, 93-96.

**Raynal, J.** (1989) Recherche de méthodes d'analyse thermique pour le dosage des minéraux associés aux argiles. Mémoire d'Ingénieur CNAM, Paris, 149 149.

**Refait, P. et Génin, J.-M. R.** (1997) The mechanism of oxidation of ferrous hydroxychloride  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  in aqueous solution : the formation of akaganeite versus goethite. *Corrosion Science*, 39, 539-553.

**Ryan, P. C. et Hillier, S.** (2002) Berthierine/chamosite, corrensite, and discrete chlorite from evolved verdine and evaporite-associated facies in the Jurassic Sundance Formation, Wyoming. *American Mineralogist*, 87, 1607-1615.

**Sauzeat, E., Guillaume, D., Neaman, A., Dubessy, J., François, M., Pfeiffert, C., Pelletier, M., Ruck, R., Barrès, O., Yvon, J., Villières, F. et Cathelineau, M.** (2001) Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80. ANDRA, Rapport ANDRA C RP OLEM 01-001, 82 82.

**Savary, V. et Pagel, M.** (1997) The effects of water radiolysis on local redox conditions in the Oklo, Gabon, natural fission reactors 10 and 16. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 4479-4494.

**Shinoda, T., Onaka, M. et Izumi, Y.** (1995) The reason why K10 is an effective promoter for meso-tetraalkylporphyrin synthesis. *Chemistry Letters*, 493.

**Shirozu, H.** (1960) Ionic substitution in iron-magnesium chlorites. *Nem. Faculty Science, Université de Kyushu*, 9, 183-186.

**Smellie, J. et Karlsson, F.** (1996) A reappraisal of some Cigar Lake issues of importance to performance assessment. SKB, SKB n° 96-08,

**Stucki, J. W., Bailey, G. W. et Gan, H.** (1996) Oxydation-reduction mechanisms in iron-bearing phyllosilicates. *Applied Clay Science*, 10, 417-430.

**Stucki, J. W., Golden, D. C. et Roth, C. B.** (1984a) Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, 32, 350-356.

**Stucki, J. W., Golden, D. C. et Roth, C. B.** (1984b) Preparation and handling of dithionite-reduced smectite suspensions. *Clays and Clay Minerals*, 32, 191-197.

**Stucki, J. W., Komadel, P. et Wilkinson, H. T.** (1987) Microbial Reduction of Structural Iron(III) in Smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 1663-1665.

**Stucki, J. W. et Roth, C. B.** (1976) Interpretation of infrared spectra of oxidized and reduced nontronite. *Clays and Clay Minerals*, 24, 293-296.

**Stucki, J. W. et Tessier, D.** (1991) Effects of iron oxidation state on the texture and structural order of Na-nontronite gels. *Clays & Clay Minerals*, 39, 137-143.

**Taylor, K. G. et Curtis, C. D.** (1995) Stability and facies association of early diagenetic mineral assemblages : an example from a jurassic ironstone-mudstone succession, U.K. *Journal of Sedimentary Research*, A65, 358-368.

**Thomsen, A.** (1982) Preservation on the porosity in the deep Woodbine/Tuscaloosa trend, Louisiana. *Journal of Petroleum Technology*, 34, 1156-1162.

**Todor, D. N.** (1976) *Thermal Analysis of minerals*. Abacus Press, London, 256 pages.

**Toth, T. A. et Fritz, S. J.** (1997) An Fe-berthierine from a cretaceous laterite : Part I. Characterization. *Clays and Clay Minerals*, 45, 564-579.

**Touillaux, R., Salvador, P., Vandermeersche, C. et Fripiat, J. J.** (1968) Study of water layers adsorbed on Na- and Ca montmorillonite by the pulsed nuclear magnetic technique. *Israel journal of chemistry*, 6, 33-348.

**Trauth, N.** (1964) *Contribution à l'étude des montmorillonites à haute température*. Strasbourg, 116 pages.

**Trauth, N. et Lucas, J.** (1967) Relation entre le comportement thermique des montmorillonites et leur composition chimique. 92ème congrès national des sociétés savantes, Strasbourg, 2, 329-338.

**Velde, B.** (1989) Phyllosilicate formation in berthierine peloids and iron oolites dans Phanerozoic Ironstones. Geological Society Special Publication, 46, 3-8.

**Velde, B., Raoult, J. F. et Leikine, M.** (1974) Metamorphosed berthierine pellets in Mid-Cretaceous rocks from North-Eastern Algeria. Journal of Sedimentary Petrology, 44, 1275-1280.

**Villieras, F.** (1993) Etude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique. Doctorat de l'INPL, spécialité Géosciences - Matières Premières, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 568 pages.

**Villieras, F., Cases, J.-M., François, M., Michot, L. J. et Thomas, F.** (1992) Textural properties and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. Langmuir, 8, 1789-1795.

**Villieras, F., Michot, L. J., Bardot, F., Cases, J.-M., François, M. et Rudzinski, W.** (1997a) An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. Langmuir, 13, 1104-1117.

**Villieras, F., Michot, L. J., Cases, J.-M., Berend, I., Bardot, F., François, M., Gérard, G. et Yvon, J.** (1997b) Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals. Elsevier Sci. Pub. B. V., Amsterdam. 104, pages.

**Walker, J. R. et Thompson, G. R.** (1990) Structural variations in chlorite and illite in a diagenetic sequence from the Imperial Valley, California. Clays and Clay Minerals, 38, 315-321.

**Wendlandt, W. W.** (1986) Thermal analysis, 3rd edition. Wiley, New York, 814 pages.

**Wiewiora, A.** (1990) Cristallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition : III. The Serpentine-Kaolin group. Clay Minerals, 25, 93-98.

**Yan, L. et Stucki, J. W.** (2000) Structural perturbations in the solid-water interface of redox transformed nontronite. Journal of Colloid and Interface Science, 225, 429-439.

**Young, T. P. et Taylor, W. E. G.** (1989) Phanerozoic ironstones. Special Publication, Geological Society, London, 251 pages.

**Zega, T. J. et Buseck, P. R.** (2003) Fine-grained-rim mineralogy of the Cold Bokkeveld CM chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1711-1721.

**Zolensky, M. et McSween Jr., H. Y.** (1988) Aqueous alteration. Of meteorites. dans. University of Arizona Press, 114-143.





### ***Titre de la thèse en anglais***

The reactivity of clay materials in a context of metallic corrosion. Application to disposal of radioactive wastes in deep argillaceous formations.

### ***Summary***

In order to confine radioactive wastes in deep settings, it is envisaged to use some natural clay materials and bentonites. Their stability when in contact with metallic iron, main component of the canisters, is studied.

These studies show that the reactivity of such materials is mainly controlled by those of their dioctahedral smectites and kaolinites. On the contrary, the presence of sulfides stops the Fe(0)-clays reaction. The kind of reaction products depends on the quantity of available metallic iron.

When pH is over 7, the Fe(0) is oxidized consecutive to a physical contact with the oxidant agents of the smectite ( $H^+$ ,  $OH^-$  et  $Fe^{3+}$ ). This reaction is favored by the heterogeneities of the lateral surfaces of the smectite, which then describes a microenvironments in which some serpentines grow up if the iron supply is sufficient. Such new-crystallizations imply a decrease of the confinement properties of the clay barrier.

## **Résumé**

Afin d'assurer le confinement de déchets radioactifs en milieu géologique profond, il est envisagé d'utiliser des matériaux argileux de site et des bentonites. Leur stabilité en présence de fer métal, constituant des conteneurs de déchets, est étudiée.

Ces études démontrent que la réactivité de tels matériaux est principalement portée par les smectites dioctaédriques et les kaolinites qu'ils contiennent. En revanche, la présence de sulfures inhibe la réaction Fe(0)-argiles. La nature du produit de réaction dépend de la quantité de fer métal disponible.

A pH basique, par contact physique avec les agents oxydants de la smectite ( $H^+$ ,  $OH^-$  et  $Fe^{3+}$ ), le Fe(0) est corrodé. Cette réaction est favorisée par les hétérogénéités des surfaces latérales de la smectite, qui altérée définit un micro-domaine à l'intérieur duquel nucléent des serpentines-Fe si l'apport en fer est suffisant. De telles néoformations entraînent une diminution des propriétés de confinement de la barrière argileuse.

## **Mots clés**

Stockage profond, déchets radioactifs, argilites, bentonite, fer métal, smectites dioctaédriques, kaolinite, sulfures, dissolution-recristallisation, oxydo-réduction,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Fe^{3+}$ , contact, faces latérales, microdomaines, serpentines-Fe.

**Discipline** : Géosciences

## **Laboratoires de rattachement :**

Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM)

Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)

Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG)

UMR INPL-CNRS 7569

15 avenue du Charmois

BP 40

54500 Vandoeuvre les Nancy cédex

Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement (LMTE)

Commissariat à l'Energie Atomique (CEA)

Centre de Cadarache

DEN/DTN/SMTM

Bâtiment 307

13108 Saint Paul les Durance