



**HAL**  
open science

# Interactions eau-fer-argilite : rôle des paramètres liquide/roche, fer/argilite, température sur la nature des phases minérales

Olivier Pierron

► **To cite this version:**

Olivier Pierron. Interactions eau-fer-argilite : rôle des paramètres liquide/roche, fer/argilite, température sur la nature des phases minérales. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011. Français. NNT : 2011NAN10146 . tel-01746305

**HAL Id: tel-01746305**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746305>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## AVERTISSEMENT

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

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

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

➤ Contact SCD Nancy 1 : [theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr](mailto:theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Faculté des sciences et techniques

UMR 7566 G2R

U.F.R. S.T.M.P., Ecole Doctorale RP2E (Ressources, Procédés, Produits et Environnement)

## THÈSE

*Présentée à la Faculté des Sciences et Techniques de Nancy I*  
pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université Henri Poincaré, NANCY I**

*Spécialité : Géosciences*

Par

**Olivier PIERRON**

**Interactions eau-fer-argilite :**  
**Rôle des paramètres Liquide/Roche, Fer/Argilite, Température**  
**sur la nature des phases minérales**

*Soutenance publique le 14 Novembre 2011*

*Membres du Jury :*

Rapporteurs :	M. Bertrand Fritz	Directeur de Recherche (CNRS), LHYGES, Strasbourg
	M <sup>m</sup> e Martine Buatier	Professeur (CNRS), Laboratoire Chrono-Environnement, Besançon
Examineurs :	M. Luis Martinez	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
	M. Nicolas Michau	Ingénieur, Andra, Châtenay-Malabry
	M. Damien Guillaume	Maître de Conférences, GET, Toulouse
Directeur de thèse :	M. Michel Cathelineau	Directeur de Recherche (CNRS), G2R, Nancy



## Avant propos

Ce travail n'aurait pas été possible sans la contribution proche ou lointaine d'un certain nombre de personnes.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Michel Cathelineau pour m'avoir témoigné sa confiance en me proposant ce sujet de thèse et pour m'avoir dirigé dans ce travail. Je remercie particulièrement Régine Mosser Ruck pour son aide et le soutien qu'elle m'a apporté lors de moments difficiles.

Je remercie l'Andra qui a financé cette thèse via une coopération avec l'UMR G2R dans le cadre du groupement de laboratoire Verre/Ferre/Argile, et son interlocuteur principal Nicolas Michau (ingénieur à la direction scientifique) pour ses remarques constructives.

Mes remerciements vont également à Bertrand Fritz (Directeur de Recherche au LHYGES, Strasbourg) et à Martine Buatier (Professeur au Laboratoire Chrono-Environnement, Besançon) pour avoir accepté d'évaluer ce travail ; ainsi qu'à Luis Martinez (Professeur à l'UHP, Nancy), Damien Guillaume (Maître de Conférences au GET, Toulouse) et à nouveau Nicolas Michau pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce sujet en acceptant de composer ce jury.

J'adresse mes remerciements à Jacques Pironon, directeur de l'UMR G2R, à tous ses membres actuels ou passés, et à toutes les personnes qui y interviennent, et qui m'ont apportés leur aide : à Marie Camille, Patrick, Marie-Odile, Christine, Laurence, Liliane, Zyra, Roland et Vincent, Cédric D., Alexandre, Chantal, Aurélien, Gilles, Aymeric...

Je remercie les personnes extérieures à G2R qui ont apportées leur contribution à ce travail : Alain Clément et Manuëlla Delalande (LYGHES) pour l'établissement de diagrammes d'activité ; Guirec Ollivier (LEM) pour la diffraction des rayons X ; l'équipe du SCMEM : Jaafar Ghanbaja, Alain Kohler, Sandrine Mathieu et Ludovic Mouton pour la microscopie électronique ; Camille Rivard (Doctorante, LEM, Vandœuvre) pour nos échanges sur l'argilite ; ainsi que Jacqueline Chanel (U.F.R. Médecine, Vandœuvre) pour l'ultramicrotomie.

Je remercie également les stagiaires, thésards, post-doctorants et maîtres de conférences, passés ou présents à G2R avec qui j'ai passé de bons moments : Aleyda, Ambrose, Antonin, Anthony O., Benjamin, Christian, Coralie, Christophe R., David, Emmanuel J., Gaëtan, Julien B., Julien M., Juyning, Laurent R., Laurent T., Luc, Lucille, Mathieu, Shaahin, Vincent et Anne Laure, Olivia, Olivier B., Philippe, Stéphane, Stéphanie, Thierry, Thomas, Vanessa, Willfried, Yoan...

Je remercie mes camarades de bureau, Rakhim Uteyev qui m'a apporté son soutien informatique sans compter, Emmanuel Laverret qui a su nous amadouer avec des petits présents ramenés après chacun de ses déplacements, Koffi Eugène Kouadio, ainsi que Stéphane Ndong Ngoué pour l'aide qu'il m'a apporté.

Je lance un clin d'œil à la communauté kazakh de G2R et de Nancy, avec à sa tête Askar Munara et sa troupe composée entre autre de Nurbolat, Adil, Baurjan, Bolat, Janet ...

Je n'oublie pas de remercier Moussa Isseini et Jérémy Neto, avec qui je me permets de communiquer par remerciements interposés (cf. les leurs). Moussa, je viendrai volontiers au Tchad pour étudier ta proposition et accessoirement comparer les ripisylves tchadiennes et lorraines. Jérémy, j'ai une dent pour toi, à défaut d'en avoir une contre toi.

Un peu en vrac mais non sans moins de considération, un grand merci à Michael, Jean-Philippe, François-Xavier, Eric, Frédéric, Xavier D., Marie, Sébastien, Xavier P., Aurélie, Michel, Virginie, Anthony P., Mélanie.

Pour finir j'aimerais témoigner ma plus profonde reconnaissance à ma famille.



## Résumé

Dans le concept de stockage de déchets radioactifs de Haute Activité (HA), l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx) est en contact dans l'alvéole de stockage avec différents éléments en acier non allié : le tube-guide en premier lieu et le surconteneur. L'acier est corrodé en présence de l'eau interstitielle de la formation géologique. La réaction fer métal-eau a pour effet de déstabiliser l'eau qui se dissocie, de libérer du fer divalent en solution et de l'hydrogène moléculaire, H<sub>2</sub>. La disponibilité importante en Fe(II) qui résulte de cette corrosion sous conditions très réductrices favorise des transformations de certains minéraux constituant l'argilite. L'objectif de cette thèse est de définir expérimentalement le devenir des constituants de l'argilite sous l'effet ces conditions physico-chimiques particulières et les mécanismes réactionnels associés.

Des expériences utilisant l'argilite du COx comme produit de départ et des solutions de chlorinité proche de celle des fluides interstitiels ont été menées afin d'identifier le rôle respectif des paramètres clés des transformations, en particulier, le rôle des rapports fer/argile (F/A) et liquide/solide (L/R). Les expériences sont menées à différentes températures (90°C, 150°C et 300°C) afin d'accélérer la cinétique des réactions et de se caler par rapport aux résultats déjà obtenus aux mêmes températures sur des argiles modèles comme les smectites pures (bentonites). Les travaux ont donc porté sur la détermination des produits de la réaction entre les minéraux argileux du COx dominés par les interstratifiés illite-smectite et les illites, et le fer métal, sous différentes conditions de température, de rapports F/A et de rapports L/R.

Les résultats montrent une grande réactivité de l'argilite du COx, plus importante que celle de la bentonite MX-80 dans des conditions expérimentales comparables. Les données obtenues montrent que de nouvelles phases argileuses apparaissent dès 90°C mais pour des rapports F/A et L/R élevés, supérieurs à 1. Les analyses au MET des échantillons les plus transformés ont permis de déterminer les distances interfoliaires et confirment, à 90°C, l'existence de Fe-serpentine (phases à 7 Å : groupe de la berthiérine). A 150°C, des phases gonflantes apparaissent de type smectite. A plus haute température (300°C) et en présence d'un rapport Fe/argilite élevé, les phases néoformées plus pauvres en silicium que les interstratifiés illite-smectite initiaux, enrichies en fer et en magnésium, apparaissent, quels que soient les rapports L/R et Fe/argilite, et sont interprétées comme des chlorites et des interstratifiés chlorite/ smectite. Quelle que soit la température considérée, la transformation des feuillettes illite (I et I/S) n'est pas complète et il reste toujours des feuillettes à garniture interfoliaire sodi-calcique, interprétés comme des smectites résiduelles ou néoformées.

En présence d'une quantité suffisante de fer et pour un rapport L/R élevé (L/R = 20) favorisant l'instabilité des silicates de l'argilite (quartz, illite, I/S), la transformation des argilites est importante même à basse température. La nature des produits de réaction dépend peu de la présence des autres phases (carbonates, pyrite) mais surtout de la phase argileuse de départ, les illites et I/S étant moins stables que les smectites. En comparaison avec le système fer-smectite (bentonite), une différence importante est notée : l'instabilité du quartz qui comme l'illite contribue à libérer le silicium nécessaire à la formation des silicates de fer (serpentine à 90°C, ou smectite et chlorite à plus haute température), alors que la libération de silicium liée à la transformation smectite-chlorite était à l'origine de la formation de silicates (quartz, feldspaths, zéolites).

Ces transformations de type métasomatisme ferrifère lié à l'abondance en fer en solution trouvent des analogies avec certains processus naturels comme les altérations magnésiennes. Dans les deux cas, la grande disponibilité en fer ou en magnésium favorise soit la formation de minéraux du groupe des serpentines (riches en Fe, Mg) à relativement basse température (< 150°C), souvent dans des conditions de sous-saturation vis-à-vis du quartz, soit d'autres phyllosilicates (smectite tri-octaédrique, groupe des chlorites tri- et di-tri octaédriques (sudaïte, chlorite) et talc).



# Table des matières

<b>RESUME</b> .....	5
<b>CHAPITRE I. ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS DE LA THESE</b> .....	11
<b>1. ETAT DE L'ART</b> .....	11
1. Introduction : Le stockage des déchets de Haute activité et vie longue en formation profonde argileuse et les problèmes scientifiques associés .....	11
2. Rappels sur la problématique fer-argile : Etat des connaissances, scénario envisagé.....	14
a) <i>Etat de l'art sur le système fer - smectite : Données disponibles</i> .....	15
• Evolution des smectites en présence de $Fe^0$ et de solutions chlorurées de pH proche de la neutralité.....	15
• Rôle de pH alcalin .....	20
• Rôle du potassium et de l'échange au fer .....	20
b) <i>Interactions à fort rapports liquide/ roche et fer/argile à 80°C, et conditions redox initiales non contraintes</i> .....	21
c) <i>Autres travaux sur les smectites</i> .....	22
d) <i>Données préliminaires sur le Système fer – argilite</i> .....	25
<b>2. OBJECTIFS DE LA THESE</b> .....	28
<b>3. DEFINITION DU PROGRAMME EXPERIMENTAL</b> .....	30
<b>CHAPITRE II. METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES ANALYTIQUES</b> .....	32
<b>1. METHODES EXPERIMENTALES</b> .....	32
<b>2. TECHNIQUES POUR LA CARACTERISATION DES SOLIDES</b> .....	35
1. Microscopie optique .....	35
2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	35
3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	37
4. Diffraction des rayons X.....	39
<b>3. CHIMIE DES FLUIDES</b> .....	39
<b>4. CALCUL DES FORMULES STRUCTURALES DES MINERAUX</b> .....	40
<b>CHAPITRE III. CARACTERISATION MINERALOGIQUE ET CRISTALLOCHIMIQUE DE L'ARGILITE DE BURE (ETAT 0)</b> .....	42
<b>1. LOCALISATION ET CHOIX DE L'ECHANTILLON REPRESENTATIF</b> .....	42
<b>2. DESCRIPTION PETROGRAPHIQUE</b> .....	45
<b>3. CRISTALLOCHIMIE DES MINERAUX ARGILEUX CONSTITUANT L'ARGILITE DE BURE</b> .....	50
<b>4. CARACTERISATION PAR DRX DE L'ARGILITE DU LABORATOIRE SOUTERRAIN</b> .....	53
<b>5. COMPOSITION CHIMIQUE GLOBALE</b> .....	56
<b>CHAPITRE IV. REACTIVITE DE L'ARGILITE DE BURE DANS LE SYSTEME FER/ARGILITE EN SOLUTION SALINE</b> .....	60
<b>1. REACTIVITE DES MINERAUX ARGILEUX EN SOLUTION SALINE</b> .....	60
1. Effet de la température sur la réactivité des minéraux argileux en solution saline .....	60
a) Réactivité des minéraux argileux à 90°C en solution saline .....	60
1. Cristallochimie .....	62

2. Diffraction des rayons X .....	64
3. Imagerie Met haute résolution (METHR) .....	66
4. Conclusions sur la nature des produits argileux issus des expériences à 90°C .....	67
b) Réactivité des minéraux argileux à 150°C en solution saline .....	69
1. Cristallographie .....	71
2. Diffraction des rayons X .....	73
3. Conclusions sur la nature des produits argileux issus des expériences à 150°C .....	73
c) Réactivité des minéraux argileux à 300°C en solution saline .....	75
1. Cristallographie .....	77
2. Diffraction des rayons X .....	79
3. Imagerie haute résolution .....	81
4. Conclusions sur la nature des produits argileux issus des expériences à 300°C .....	83
d) Conclusions sur la nature des produits de réaction argileux formés en fonction de la température .....	83
2. Effet du rapport L/R sur la réactivité des produits argileux en solution saline .....	85
a) Réactivité des minéraux argileux à 90°C en fonction du rapport L/R.....	85
1.Cristallographie .....	85
2.Diffraction des rayons X .....	90
b) Réactivité des minéraux argileux à 150°C en fonction du rapport L/R.....	93
1.Cristallographie .....	93
2.Diffraction des rayons X.....	96
c) Conclusions sur l'effet du rapport L/R sur les produits de réaction argileux à 90°C et 150°C en solution saline .....	98
3. Effet du rapport F/A sur la réactivité des produits argileux en solution saline .....	99
a) Effet du rapport F/A sur la réactivité des minéraux argileux à 90°C, en solution saline .....	99
1.Cristallographie .....	99
2.Diffraction des rayons X.....	101
b) Effet du rapport F/A sur la réactivité des minéraux argileux à 150°C, en solution saline .....	103
1.Cristallographie .....	103
2.Diffraction des rayons X .....	105
c) Effet du rapport F/A sur la réactivité des minéraux argileux à 300°C, en solution saline .....	107
1.Cristallographie .....	107
2.Diffraction des rayons X .....	109
d) Conclusions sur l'effet du rapport F/A sur les produits de réaction argileux à 90°C, 150°C et 300°C en solution saline .....	111
4. Effet de la durée sur la réactivité des produits argileux en solution saline .....	112
a) Effet de la durée sur la réactivité des minéraux argileux à 90°C, en solution saline.....	112
1.Cristallographie .....	112
2.Diffraction des rayons X .....	114
b) Effet de la durée sur la réactivité des minéraux argileux à 150°C, en solution saline.....	116
1.Cristallographie .....	116
2.Diffraction des rayons X.....	118
c) Effet de la durée sur la réactivité des minéraux argileux à 300°C, en solution saline.....	120
1.Cristallographie .....	120
2.Diffraction des rayons X .....	122

<i>d) Conclusions sur l'effet de la durée sur les produits de réaction argileux à 90°C, 150°C et 300°C en solution saline</i> .....	122
<b>2. REACTIVITE DES PHASES ANNEXES A 90°C, 150°C ET 300°C EN SOLUTION SALINE</b> .....	124
1. Le quartz .....	124
2. La dolomite et l'ankérite .....	130
3. Les porteurs du fer : fer métal, magnétite, pyrite et pyrrotite .....	131
<b>CHAPITRE V. REACTIVITE DE L'ARGILITE DE BURE DANS LE SYSTEME FER/ARGILITE EN SOLUTION ALCALINE</b> .....	135
<b>1. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA REACTIVITE DES MINERAUX ARGILEUX EN SOLUTION ALCALINE</b> 135	
1. Cristallographie .....	135
2. Diffraction des rayons X .....	138
3. Conclusions sur la nature des produits argileux issus des expériences à 90°C et 150°C en solution alcaline .....	140
<b>2. EFFET DE LA DUREE SUR LA REACTIVITE DES MINERAUX ARGILEUX A 90°C ET 150°C EN SOLUTION ALCALINE</b> .....	141
1. Cristallographie .....	141
2. Diffraction des rayons X .....	144
3. Conclusions .....	148
<b>CHAPITRE VI. SYNTHESE ET DISCUSSION</b> .....	151
<b>1. RAPPELS ET SYNTHESE DES OBSERVATIONS MINERALOGIQUES OBTENUES SUR LES PRODUITS DE REACTION</b> .....	151
1. Principales phases minérales .....	151
2. Variations dans les produits de réaction en fonction de la durée et des caractéristiques de l'expérience... 157	
<b>2. POINTS DE DISCUSSION PAR RAPPORT AUX DONNEES DE LA LITTERATURE</b> .....	165
1. Absence de sidérite: relation avec la pCO <sub>2</sub> : comparaison avec les expériences réalisées en milieu confiné .....	165
a) Rappels sur les expériences du CEA .....	166
b) Considération des conditions de stabilité de la sidérite et des données de la littérature sur des systèmes Fe-C-O-Si .....	169
c) Conclusions .....	174
2. Evolution du pH lors de l'interaction fer-argile, et signification des pH mesurés en fin d'expériences 177	
a) pH finaux neutre à légèrement basiques : données de la littérature pour le système fer-smectite 177	
b) pH finaux élevés .....	178
c) Modélisation du Lhyges ( <i>Delalande et al., 2011</i> ) .....	181
d) Conclusions .....	183
3. L'instabilité du quartz et sa signification .....	185
4. Bilan général des réactions .....	186
<b>3. LES MECANISMES DE FORMATION DES SILICATES DE FER : ANALOGIES AVEC LES SYSTEMES NATURELS</b> .	188
1. Rappels sur les résultats expérimentaux obtenus .....	188
2. Chlorite vs berthierine ou autre phyllosilicate Fe de type 1 : 1 : les données de la littérature .....	193
a) Cinétique de formation- Murissement et transformation des particules .....	193

b) Formation et Evolution des berthiérites en conditions de stockage.....	194
c) Mécanismes de transformation des phyllosilicates 2 :1 en 1 :1 .....	195
3. Comparaison avec les systèmes naturels (métasomatose Fe-Mg).....	198
a) Altération de la lithosphère continentale.....	198
b) Altération en milieu océanique.....	199
<b>CHAPITRE VII. CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>205</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>208</b>
<b>ANNEXE .....</b>	<b>217</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>220</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>225</b>

# Chapitre I. Etat de l'art et objectifs de la thèse

## 1. Etat de l'art

### 1. Introduction : Le stockage des déchets de Haute activité et vie longue en formation profonde argileuse et les problèmes scientifiques associés

Les argiles et argilites ont été choisies comme barrière naturelle géologique (B.G.) ou barrière ouvragée (B.O.) pour leur capacité de confinement efficace dans le cadre d'un stockage profond de déchets radioactifs à vie longue, suivant les concepts des différents pays producteurs de déchets radiocatifs. Elles possèdent *a priori* la propriété de fixer et retenir les éléments chimiques, assurent un bon isolement du stockage sur le plan hydrogéologique (faible perméabilité et faible coefficient de diffusion) et en tant que roches sédimentaires plastiques, elles présentent l'avantage de réaliser autour des déchets un "autoscellement" ou "auto-colmatage" (cicatrisation des ruptures engendrées par des contraintes, fermeture des cavités creusées dans les formations argileuses).

Le principe du dispositif envisagé pour le stockage des déchets nucléaires de forte activité et de longue durée repose sur l'emploi de plusieurs types de confinement autour des colis radioactifs (cf. Figure I-1). Les déchets seront tout d'abord inertés à l'intérieur d'une matrice vitreuse puis confinés dans des conteneurs en acier non allié, qui seront eux-mêmes placés dans des alvéoles souterraines grâce à un tube guide, en acier non allié, par nature thermodynamiquement instable en présence d'eau et pour tous les redox naturels.

Les premiers concepts de stockage de l'ANDRA envisageaient, comme dans le cas de stockage en milieu granitique, des barrières ouvragées en argile (bentonite constituée principalement de smectite) qui étaient en contact avec le surconteneur en acier non allié (fer métal dominant). Ceci explique qu'un nombre important de travaux aient porté en France dans un premier temps (période 1998-2005) sur le système fer-smectite, à travers l'étude du comportement des bentonites (Guillaume (2002), Guillaume *et al.*, (2003, 2004), Perronnet (2004), Perronnet *et al.* (2007, 2008), Lantenois (2003) et Lantenois *et al.* (2005), voir § suivant).

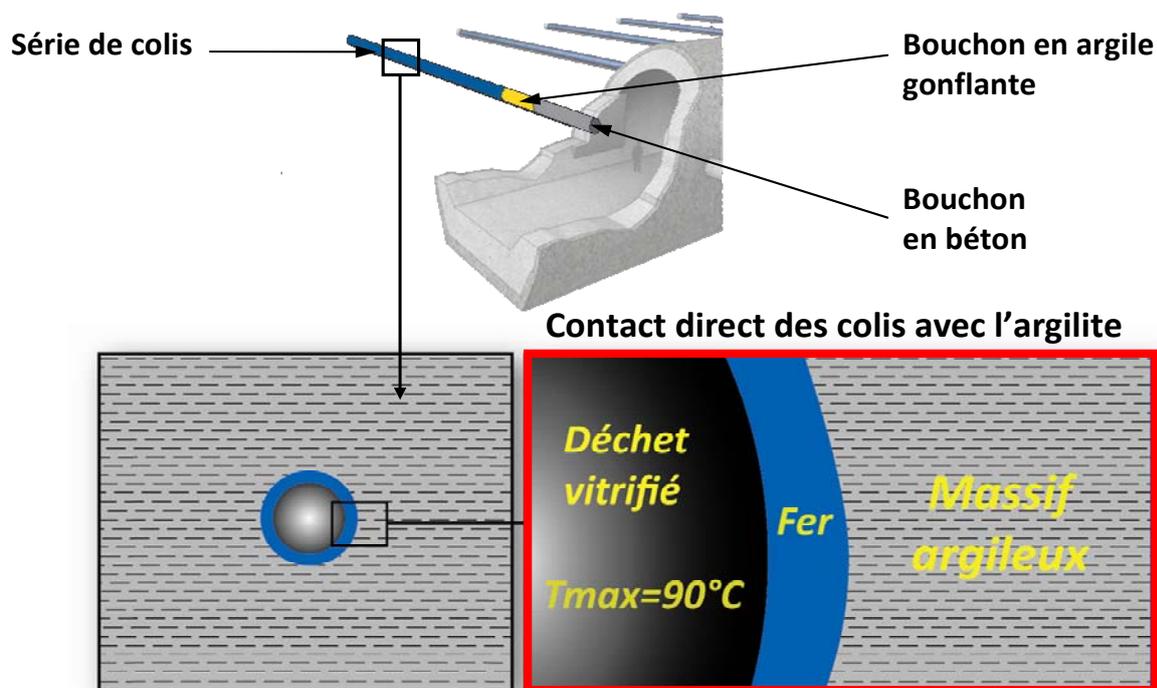
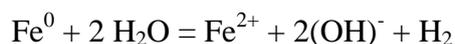


Figure I-1 : Concept de confinement dans les argilites du Callovo-Oxfordien (COx), modifié d'après Andra (2005).

L'ANDRA depuis 2002 a révisé largement ses concepts de stockage, et il est envisagé désormais de stocker les surconteneurs à l'horizontale dans des alvéoles grâce à un tube guide également en fer non allié. Dans l'alvéole de déchets Haute Activité (HA), l'argilite du Callovo-Oxfordien est donc en contact direct avec différents éléments en acier : le chemisage (tube-guide), puis le surconteneur, et à une température qui a été choisie de ne pas dépasser 90°C. Le fer métal sera potentiellement corrodé en présence de l'eau interstitielle du Callovo-Oxfordien. La réaction fer métal-eau a en effet pour effet de déstabiliser l'eau, de libérer du fer divalent en solution et de l'H<sub>2</sub>, sous un couple Eh-pH proche de la limite de stabilité de l'eau. La réaction de corrosion du fer métal est généralement écrite de la manière suivante :



De l'hydrogène moléculaire et du Fe(II) sont ainsi produits, et les modifications de la solution (pH, [Fe<sup>2+</sup>], P<sub>H<sub>2</sub></sub>) peuvent conduire à une transformation de certains minéraux constituant l'argilite. L'objectif est donc de définir le devenir des constituants de l'argilite sous l'effet des conditions physico-chimiques imposées par ces réactions. Une des questions essentielles est de déterminer précisément la nature des phases à l'interface fer-argilite et la zonation éventuelle liée à un gradient en fer dans la zone perturbée dans l'argilite. Il s'agit également de déterminer les mécanismes réactionnels et de connaître l'évolution des

propriétés texturales et superficielles de l'argilite suite aux interactions fer/argile, ces derniers aspects étant développés, par d'autres laboratoires (LEM, Nancy).

## 2. Rappels sur la problématique fer-argile : Etat des connaissances, scénario envisagé

Les conteneurs en fer métal (ou acier) sont susceptibles de constituer une source non négligeable de fer, dont la quantité disponible en solution sera fonction du couple Eh-pH, de la chimie des eaux et des réactions locales éventuelles susceptibles à la fois de passiver le fer métal ou de piéger le fer sous la forme d'autres phases minérales que celles initialement présentes (celles des barrières ouvragées ou géologique). Par ailleurs, le fer est présent sous différentes formes minéralogiques dans les argiles susceptibles de constituer une barrière ouvragée, et dans la barrière géologique (fer structural des phyllosilicates, oxy-hydroxydes de fer, pyrite, traces dans les carbonates).

La prédiction de la nature des phases minérales susceptibles de se former doit nécessairement prendre en compte ces paramètres, ce qui implique de présenter les évolutions potentielles des argiles en présence de fer en fonction du scénario d'évolution P-T-X le plus probable.

### *Scénario envisagé*

Trois phases principales devraient concerner l'interface entre le conteneur et l'argilite :

*i)* Une phase de creusement et d'introduction successivement du tube guide, et du surconteneur. Cette phase met les argilites en contact avec l'atmosphère ce qui a pour conséquence de déshydrater l'argilite, et d'oxyder potentiellement les porteurs du ferII. En l'absence d'eau libre (domaine vapeur), les évolutions des argiles en milieu désaturé et oxydé seront *a priori* principalement des évolutions texturales liées à la désorption de l'eau et seront peu affectées par une interaction avec le fer.

*ii)* Une phase de montée en température liée à l'introduction du surconteneur, l'argilite étant déshydratée, suivie d'une phase de réhydratation progressive de l'argilite, puis son fluage permettant de réduire les espaces entre tube et formation géologique. Lorsque la réhydratation permet le contact entre l'eau interstitielle et le tube guide, les corrosions initiées en conditions atmosphériques (oxydantes) vont progressivement se réaliser en milieu de plus en plus réduit, la production d'hydrogène étant initiée, et la réserve d'oxygène consommée. C'est cette phase qui fait l'objet du présent travail.

*iii)* Les réactions entre le fer métal et l'argilite se poursuivent par la suite sous une température qui par la suite va progressivement décroître.

L'état de l'eau varie donc au cours du temps. L'eau sera à l'état de vapeur lors de la première phase de l'évolution (phase thermique). Autrement dit, les interactions entre le conteneur en acier et le milieu environnant se feront par le biais d'une phase vapeur contenant l'oxygène et l'azote moléculaire de l'air résiduel de la porosité et l'eau. Il est important de signaler que les interactions du conteneur avec le fluide de la première phase d'évolution peuvent être décrites dans le seul système Fe-O-H puisque la concentration des ions dans la phase vapeur est extrêmement faible. En revanche, lorsque le couple pression-température du fluide au contact du conteneur recoupe la courbe de saturation de l'eau, une phase liquide apparaît, qui sera ensuite relayée par l'eau de la formation géologique. Ses caractéristiques dépendront des interactions possibles entre le fluide de recharge du milieu géologique et les différents constituants éventuels du stockage (zone perturbée oxydée, bétons, argiles de barrière ouvragée de corps, conteneurs). Le fluide en interagissant avec le conteneur ou ses produits de dégradation, pourra à son tour se charger en fer au contact de la zone de corrosion puis interagir avec l'argilite via des processus surtout diffusifs.

Les principales données disponibles concernent le système fer-smectite, pour les raisons déjà invoquées, de nécessité de comprendre l'évolution des barrières ouvragées. Par contre, très peu d'études expérimentales traitant de l'évolution des argilites dans ces conditions particulières ont été publiées, ce qui justifie ce travail de thèse ainsi que celui du groupement de laboratoires « Verre / Fer / Argile » (GL VFA) de l'ANDRA.

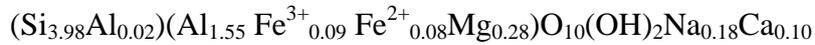
#### **a) Etat de l'art sur le système fer - smectite : Données disponibles**

- *Evolution des smectites en présence de fer métal et de solutions chlorurées de pH proche de la neutralité*

Les toutes premières études consacrées au système fer-smectite sont celles de Müller-Vonmoos *et al.* (1991) et Madsen (1998) qui ont étudié la stabilité hydrothermale des bentonites en présence de fer et magnétite à 80 °C pour des durées de 27 à 29 semaines en système sans eau liquide. A cette température, aucune modification minéralogique n'est observée. Cependant, la modélisation thermodynamique (Cathelineau *et al.*, 2001) prévoit une importante évolution minéralogique et en particulier à 150°C, le système smectite - fer en solution évolue vers un assemblage minéralogique constitué de chlorite, saponite et zéolite.

Par la suite, la bentonite du Wyoming dite MX80 a été choisie comme argile de référence méthodologique par le GL VFA constitué par l'Andra, pour l'étude de l'évolution des

propriétés d'une barrière ouvragée argileuse dans les conditions de stockage des déchets radioactifs. Cette bentonite est composée de montmorillonite (80 à 84%) et de quartz, plagioclases, micas, K-feldspath, calcite, pyrite et phosphates. La formule structurale de la montmorillonite est la suivante (Sauzeat *et al.*, 2001) :



Les expériences ont consisté à traiter la bentonite à 80°C et 300 °C jusqu'à 9 mois en absence de fer ou en présence des couples fer métal (Fe) + magnétite (Mt) et magnétite + hématite (Hm) (poudres), en présence d'une solution aqueuse (Na/Ca = 5,5 et [Cl<sup>-</sup>] = 3.10<sup>-2</sup> molal, rapport liquide / roche égal à 10). L'échantillon est préalablement échangé pendant 6 jours à 25°C en présence de la solution décrite ci-dessus. L'échantillon échangé est utilisé comme produit de départ des expériences.

Le minéral argileux du produit brut MX80 a été identifié comme une smectite dioctaédrique (Sauzeat *et al.*, 2001) proche du pôle montmorillonite. La caractérisation des produits de réaction obtenus à 80°C et 300°C (phase argileuse <2µm) a mis en évidence une évolution structurale progressive d'argiles dioctaédriques vers des argiles trioctaédriques dépendante de la température et du temps (Guillaume, 2002, Guillaume *et al.*, 2003) (cf. Tableau I-1).

A 80°C quelles que soient les conditions expérimentales, et 300°C pour la bentonite seule ou en présence de magnétite (Mt) + hématite, la phase argileuse reste dioctaédrique. Un minéral trioctaédrique apparaît à 300°C seulement après 9 mois.

A 300°C en présence de Fer métal + Mt, dès 3 mois d'expérience, une quantité significative de phase trioctaédrique est observée. Après 9 mois, celle-ci est majoritaire et identifiée comme de la chlorite.

L'étude sur poudres non orientées révèle une augmentation importante de la quantité de quartz et feldspaths. Cette augmentation est plus importante en présence de fer métal (+ magnétite) et également plus importante pour les expériences à 300°C.

Tableau I-1 : Evolution de la structure des phases argileuses déterminée par DRX.  
(Diocta: dioctaédrique. Triocta: trioctaédrique)

Système expérimental	80°C	300°C
MX80 + sol. Na/Ca	Diocta.	Diocta. (+triocta. après 9 mois)
MX80 + sol. Na/Ca + magnétite +	Diocta.	Diocta. (+triocta. après 9 mois)
MX80 + sol. Na/Ca + fer + magnétite	Diocta.	Triocta. après 3 mois

Les analyses sur particules dispersées au MET-EDX ont permis de déterminer l'évolution de la composition de la phase argileuse des échantillons. Deux évolutions distinctes sont mises en évidence en utilisant le diagramme Si – (Na + 2Ca + K) (cf. Figures I-2 et I-3) dans lesquels sont placés des pôles purs de référence.

A 80°C, pour la bentonite seule et en présence de Mt + Hm, les points analytiques restent dans le champ des montmorillonites (cf. Figure I-2). En présence de Fe + Mt, les points se répartissent entre le champ des montmorillonites et celui des nontronites (Guillaume, 2002).

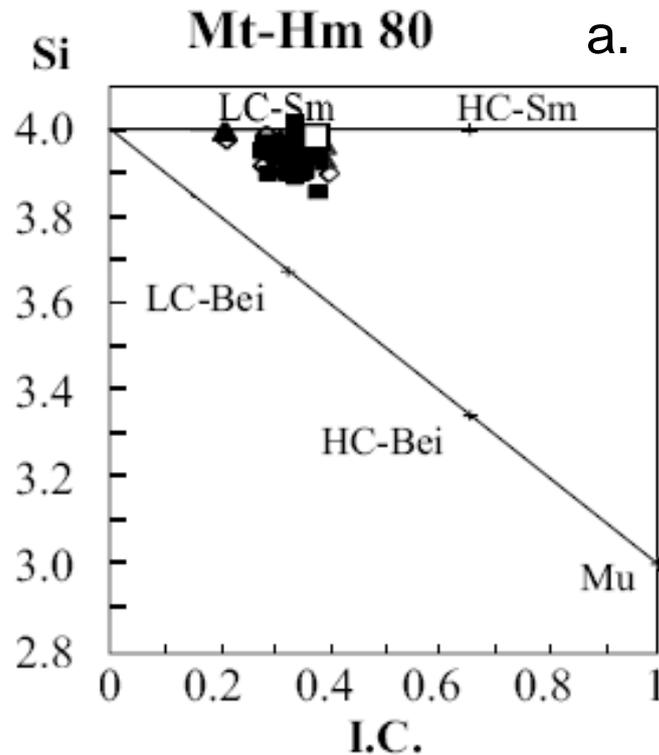


Figure I-2 : Diagramme Si – (Na + 2Ca + K) figurant la cristallochimie de la MX80 (carré blanc) et l'évolution des produits de réaction argileux obtenus après son traitement à 80°C durant 9 mois en présence de Mt + Hm (Figurés noirs) (toutes les formules de minéraux, y compris les pôles théoriques, sont recalculés sur 11 oxygènes), d'après Guillaume *et al.* (2004).

A 300°C, pour la bentonite seule et en présence de Mt + Hm, les points analytiques se répartissent également entre le champ des montmorillonites et celui des nontronites (Guillaume, 2002). En présence de Fe + Mt, les points se répartissent entre le champ des montmorillonites et celui des berthiérines et chlorites ferrifères (cf. Figure I-3).

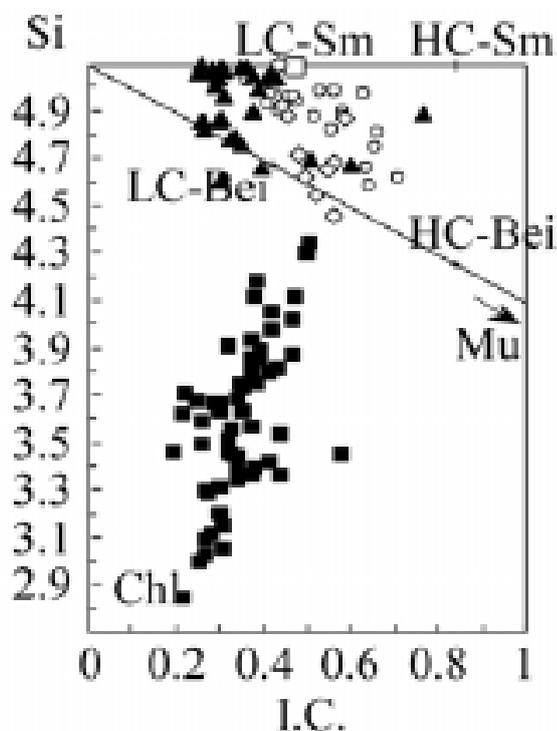


Figure I-3 : Diagramme Si – (Na + 2Ca + K) figurant la cristallochimie de la MX80 (carré blanc) et l'évolution des produits de réaction argileux obtenus après son traitement à 300°C durant 9 mois en présence de Fe + Hm (carrés noirs) (toutes les formules de minéraux, y compris les pôles théoriques, sont recalculés sur 14 oxygènes), d'après Guillaume *et al.* (2003).

L'utilisation combinée des différentes techniques analytiques incluant une étude au MET-HR a fourni divers arguments pour la compréhension des transformations minéralogiques. A 300°C en présence de fer métal l'évolution tend vers un assemblage dominé par la chlorite ( $\pm$ berthiérine) + saponite/vermiculite avec vraisemblablement la formation de minéraux interstratifiés. Pour la bentonite seule ou en présence de magnétite + hématite, l'évolution du système est différente. A 80°C, en présence de fer métal, la montmorillonite se transforme en nontronite, tandis qu'elle reste stable pour les expériences à bentonite seule ou en présence de l'association magnétite + hématite.

En conclusion, la contribution principale du CREGU-G2R dans le cadre du GL Argiles (Guillaume, 2002 ; Guillaume *et al.*, 2003), qui a porté sur les transformations minéralogiques de la bentonite MX80 en présence de fer et d'une solution saline de type NaCl-CaCl<sub>2</sub>, a montré :

*i)* la transformation de la montmorillonite du produit de départ en smectite haute charge riche en fer (saponite) puis en chlorite riche en  $\text{Fe}^{2+}$  via des minéraux interstratifiés irréguliers de type smectite – chlorite à haute température (300°C), (Guillaume, 2002 ; Guillaume *et al.*, 2003), soit des produits moins siliceux que la smectite de départ, et sans charge interfoliaire.

*ii)* la dissolution rapide de divers minéraux annexes de la bentonite (carbonates, phosphates, pyrite, sulfates),

*iii)* la cristallisation de quantités significatives de quartz, feldspaths et zéolites.

- *Rôle de pH alcalin*

Par la suite, une partie des expérimentations réalisées dans le programme 2003-2005 a visé à déterminer le rôle des fluides alcalins de composition voisine de celle des fluides provenant de la dégradation de bétons sur la transformation de la montmorillonite MX80, en présence de fer métal (Charpentier *et al.* 2004, 2006). En présence de fer et d'une solution alcaline, des transformations significatives de la bentonite sont obtenues. Elles sont d'autant plus intenses que l'argile est mise en présence de grandes quantités de fer disponible, et que la température est élevée :

- la transformation de la montmorillonite du produit de départ évolue vers des interstratifiés smectite-vermiculite et des vermiculites, ce qui différencie le chemin réactionnel en présence de fluides initialement alcalins de celui obtenu en milieu neutre (en présence de fer et d'une solution salée de type NaCl-CaCl<sub>2</sub>).

- la cristallisation de quantités significatives de zéolites de type mordénite diffère également des expériences précédentes en milieu neutre où quartz et feldspaths étaient les minéraux dominants. La différence provient en partie de l'activité des cations en solution et du pH, plus élevé (rapports cations/ (H<sup>+</sup>) plus élevés), mais aussi de la formation de minéraux plus siliceux que les chlorites (vermiculites), ce qui libère globalement moins de silice.

- *Rôle du potassium et de l'échange au fer*

Les effets de la présence de potassium, aux concentrations envisageables dans un fluide du callovo-oxfordien, ne sont pas significatifs sur les transformations. A 300°C, par exemple, les modifications des argiles sont associées à la précipitation de zéolites de type mordénite dans les deux cas (avec ou sans potassium).

L'impact d'un échange au fer (qui pourrait avoir lieu près du conteneur) sur les réactions de transformation des smectites, en milieu neutre a été simulé en utilisant une smectite (MX80) préalablement échangée au fer. Les transformations obtenues sont, du point de vue cristallographique, très similaires à celles obtenues à partir d'une smectite-Na-Ca, et ont tendance à produire les mêmes types de produits de réactions que ceux formés directement sur la plaque de fer. L'échange au fer aurait donc tendance à favoriser les produits de réaction les plus ferrifères (chlorite ferrifère, à 300°C). Après 3 mois d'expérimentation à 300°C, les concentrations en fer sont en effet plus élevées et celles en magnésium plus basses, dans les smectites échangées au fer, par rapport aux smectites Na-Ca.

## **b) Interactions à fort rapports liquide/ roche et fer/argile à 80°C, et conditions redox initiales non contraintes**

Plusieurs séries de travaux expérimentaux ont été conduites au CEA, et à l'Université d'Orléans. Ils ont pour caractéristique des rapports L/R élevés et des conditions redox intermédiaires en début d'expériences, certaines séries étant chargées sous air, et non sous gaz inerte.

Les interactions à 80°C entre fer métal-argile (montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite)-eau-distillée avec des rapports liquide/roche élevés (17) et un rapport fer métal/argile très élevé de 2 pour 1 ont été étudiées par Lantenois (2003). Ces conditions favorisent la dissolution des argiles di-octaédriques et la formation de minéraux argileux riches en fer, mais n'affectent pas de manière significative les smectites trioctaédriques. Les smectites dioctaédriques sont dissoutes à des taux qui sont fonction de la structure de la smectite (entre 0 % et 50 % de smectite détruite avec les montmorillonites, jusqu'à 100 % avec les nontronites) et ceci relativement rapidement (en moins de 45 jours).

D'après Lantenois (2003) le taux de dissolution des smectites dioctaédriques en présence de fer métal dépend de la présence et la répartition de fer ferrique dans la couche octaédrique. Un phyllosilicate 1 : 1 ferrifère à 7 Å est néoformé avec un rapport fer(II)/fer(III) de 50/50 proche d'une cronstedtite pour les grosses particules et de 20/80 proche d'une odinite pour les petites particules. La nouvelle phase argileuse 7 Å est formée rapidement et se présente sous une forme mal cristallisée (10-15 feuillets) dans le cas de l'altération de nontronite, mieux cristallisée (jusqu'à 100 feuillets) dans le cas de la beidellite. La formation semble aléatoire dans le cas de la montmorillonite.

Ces travaux qui indiquent la formation d'un phyllosilicate de type odinite à 7 Å et à rapport FeII/FeIII de 20/80, suggèrent des conditions nécessairement plus oxydantes de formation que celles nécessaires à la formation de la cronstedtite. Il est à noter que les autoclaves ont dans ce cas là été chargés à l'air. Ces phases 20/80 présentent des analogies avec les phases appelées « berthiérine » et formées à partir d'argile de type interstratifié smectite/kaolinite (FoCa) à 80°C en présence de fer métal (Habert, 2000). On peut dans ces derniers cas évoquer un rôle possible de conditions redox intermédiaires pour la formation des phases 20/80. Des phases minérales similaires sont aussi invoquées dans le cas de l'expérience menée à 170°C sur quatre ans sur la même argile FoCa dans le site de Stripa (Latrille *et al.*, 2001, Habert, 2000).

Jullien *et al.* (1998) décrivent par contre la berthiérine (à FeII dominant) comme le principal produit de réaction d'interactions fer-argile (en présence de fluides prééquilibrés avec un granite) et la considèrent comme un précurseur de la chlorite.

### c) Autres travaux sur les smectites

a) Les travaux les plus proches de ceux conduits par D. Guillaume sont ceux de Savage et Wilson (Savage *et al.*, 2010, Wilson *et al.*, 2006 a et b). Ils portent sur la stabilité de la montmorillonite en présence de  $Fe^0$ , magnétite et de solutions aqueuses dans des conditions de type hydrothermal. Deux séries d'expériences ont été conduites :

i) l'une avec des mélanges de Na-montmorillonite, magnétite,  $Fe^0$ , calcite et NaCl des solutions ayant réagi à 250 °C, P sat entre 93 et 114 jours.

Dans ces conditions  $Fe^0$  s'est oxydé pour produire de la magnétite, et la montmorillonite de départ a été transformée en smectite riche en fer seulement lorsque le fer a été ajouté principalement comme Fe métal plutôt que comme oxyde de fer (magnétite). Ces résultats rejoignent parfaitement ceux qui avaient été trouvés par Guillaume en 2002, la seule différence étant que Wilson utilise une smectite pratiquement pure (97%, contre 79% pour la MX-80). Les données MET montrent une dégradation partielle de la couche tétraédrique, aboutissant à des couches adjacentes à liaison H avec un espacement de 7 Å et perte de la propriété de gonflement. Les activités des ions en solution placent ces solutions dans le champ de stabilité approximatif de la saponite- $Fe^{2+}$ .

ii) et l'autre avec des mélanges initiaux de Na-montmorillonite,  $Fe^0$  et des solutions de  $FeCl_2$  à 80°C, 150°C et 250°C, Psat, pendant 90-92 jours.

Dans cette série d'expériences la transformation des smectites n'est significative qu'à 250 °C avec formation d'une faible proportion de feuillets à 7 Å typiques de la berthiérine. La différence principale entre 300°C et 250°C, pendant 9 mois, réside dans l'aboutissement de la transformation de la bentonite en chlorite, alors que Wilson n'observe que quelques feuillets à 7 Å.

b) La stabilité de sept smectites di-octaédriques provenant de bentonites d'origine différente a été étudiée par Osacky *et al.* (2010) en présence de  $Fe^0$ . Les expériences batch ont été exécutées à 75°C pendant 35 jours sous une atmosphère d'azote. Les produits de réaction ont été examinés par DRX, FTR, METHR, BWA, l'analyse et la spectroscopie UV-VIS. Les

produits de réaction principaux de la réaction entre  $\text{Fe}^0$  et smectite étaient la magnétite et des minéraux à  $7\text{\AA}$  de type berthiérine.

Les données de DRX ont révélé que la consommation de fer et la formation de magnétite étaient significativement plus fortes pour les smectites initialement riches en fer. Ceci indique que les ions Fe octaédriques peuvent être en grande partie responsables de la décomposition de la smectite, qui est prouvée par la diminution du contenu global de smectite, la déshydroxylation partielle de sa structure et les modifications des garnitures octaédriques et tétraédriques. La charge du feuillet et l'épaisseur des particules de smectites ont diminué pendant la réaction. L'arrangement des feuillets de smectite a été apparemment changé en cours de réaction et les particules initiales d'assez grande taille ont été divisées en des particules plus minces ou même des feuillets isolés (cf. Figure I-4).

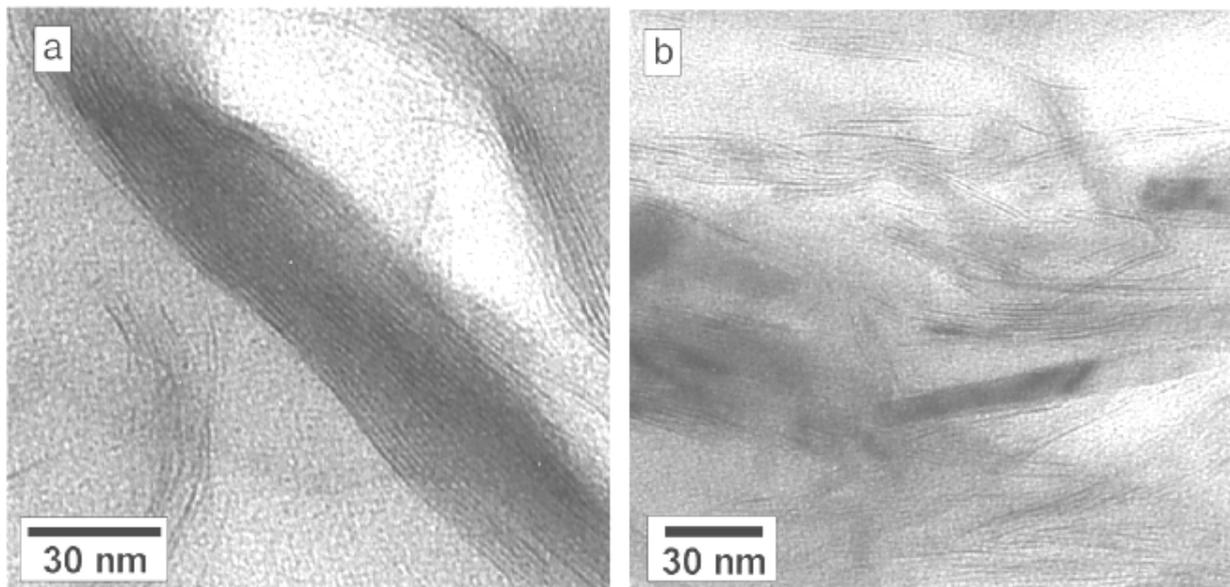


Figure I-4 : Clichés METHR de la smectite SAz-1 avant (a) et après réaction avec  $\text{Fe}^0$  (b), d'après Osacký (2010).

L'ensemble des travaux publiés sur les smectites (pures ou bentonite) est synthétisé dans le Tableau I-2 où les conditions expérimentales, et les principaux produits de réaction sont listés. Des paramètres importants qui seront discutés en conclusion ont également été examinés : le pH en fin d'expérience, la présence ou non de carbonates de fer (sidérite), la présence ou non d'oxydes de fer (magnétite).

Tableau I-2 : Travaux expérimentaux portant sur la réactivité des Smectites en présence de Fer métal et d'une solution.  
n.o. : non observé, n.d. : non déterminé, mag : magnétite, sm : smectite.

Auteurs	Osacky <i>et al.</i> , 2010	Martin <i>et al.</i> , 2008	Wilson <i>et al.</i> , 2006	Guillaume <i>et al.</i> , 2004		Lantenois <i>et al.</i> , 2005		Perronnet 2007/2008
Produit de départ	7 smectites	MX80	Montmorillonite	MX80		Synthetic smectite di ou tri		Bentonite (OrduArtikli et Prassa) Ca-exchanged
Solutions	H <sub>2</sub> O [N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> ]	Eau interstitielle de Bure reconstituée 0,1% H <sub>2</sub> 22% CO <sub>2</sub>	NaCl	Faiblement salée, (NaCl, CaCl <sub>2</sub> )		pH départ neutre ou acide	pH basique fixé au départ	Eau minérale naturelle d'Evian (bicarbonatée et magnésienne)
Rapports L/R	1/23	0,1	66,7	10	10	16,7	16,7	16,7
T°C	75°C	90°C (44 bar)	250°C	80°C	300°C	80°C	80°C	80°C
Durées (jours)	35	240	93-104	360	270/360	45	120	90
Fe (état, granulo.)	poudre (10µm)	Fe <sup>0</sup> (plaque)	Fe <sup>0</sup> + Mag	Fe <sup>0</sup> + Mag		Fe <sup>0</sup> (poudre)		Fe <sup>0</sup> (poudre)
Rapport F/A	1	?	0,57 ; 0,68 ; 0,78	0,1		1 à 2		0,13 à 0,33
Remarques	-	Confiné	-	-		-		-
Résultats M <sup>x</sup> néoformés silicates	Berthiérine mais transformation incomplète	-	Fe-smectite avec réduction des capacités de gonflement	Fe-Sme	[Feldspath +Zéolite] Chl +Saponite-Fe	Pas de transf.	Silicate Fe (odinite)	Prassa (seule) → Fe ? 7 Å
carbonates	-	Sidérite-Ca	Berthiérine supposée sur la base des concentrations ioniques en solution et des données MET	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	-
Oxydes de fer	magnétite	magnétite (liseré sur Fe(0))	magnétite	magnétite	magnétite	magnétite	magnétite	magnétite
pH	8,4 → 9,2 (9,6)	n.d.	6,4-7,16 → [8,1-8,5 à 250°C]	8,5 → 7,4	8,5 → 6,4	7,5 → 7,5 8,5 → 9(9,5) 9,5 → 9,5(10) 10 → 10,5(10,5)		8 10,6 si Iron/Clay=1/3
remarques	Fe-Sm ↓ taille des particules de Sm	-	-	-	-	Sme-tri stables seules Sm-di affectées		Smectites relativement préservées Na-Nontronite Ordu Artikli

#### **d) Données préliminaires sur le Système fer – argilite**

Peu de travaux ont été réalisés avant le lancement des deux thèses à Nancy, celle présentée ici et celle de Camille Rivard au LEM. On signalera cependant (un tableau récapitulatif est donné en fin de partie) :

- Des études préliminaires réalisées par Ruck *et al.* (2006) qui indiquent la néoformation à partir de 150°C d'argiles dominantes de type vermiculite, c'est à dire des produits de réaction assez différents de ceux identifiés par De Combarieu *et al.* (2006) à des températures inférieures (80°C) pour des systèmes similaires (prédominance de phases diffractant comme des serpentines) avec une disponibilité élevée en fer qui pourrait indiquer soit un rôle important de la température, soit des ratios L/S, et argilite/fer métal, ce qui restait à tester.
- Les travaux de De Combarieu (2007) qui ont porté à la fois sur le système fer-argilite et fer-verre-argilite sous l'angle de la modélisation numérique et expérimentale.

De Combarieu a en effet étudié la corrosion du fer dans l'argilite du Callovo-Oxfordien expérimentalement et l'a simulée à l'aide d'un code chimie-transport, dans des conditions où la diffusion est prise en compte ou non, ainsi que l'altération du verre nucléaire SON68 dans les produits de la corrosion fer-argilite. La corrosion du fer métal dans l'argilite du Callovo-Oxfordien est caractérisée par une déstabilisation importante des principaux silicates, minéraux argileux et quartz. Associée à l'oxydation du fer, elle conduit à la formation de nouveaux minéraux : la magnétite, la sidérite et des phyllosilicates trioctaédriques très riches en fer, serpentines et vermiculite-chlorite. La formation de gels amorphes aluminosilicatés riches en fer est également suggérée. Les proportions des produits de corrosion cristallisés dépendent des conditions expérimentales :

- pour un système ouvert, où les transferts ne sont contrôlés ou limités par des processus de diffusion (pour un rapport massique fer/argile de 1/1), la magnétite et les phyllosilicates riches en fer sont les produits majoritaires.
- pour un système confiné, compact, où l'interface de contact entre le fer et l'argilite est une

surface plane, et pour lequel la diffusion des ions dans l'argilite contrôle la disponibilité et donc la réactivité de l'argilite, les produits de la corrosion sont principalement la sidérite et les phyllosilicates riches en fer. Une augmentation importante du pH est associée à ces transformations.

Pour De Combarieu, la déstabilisation des phyllosilicates initiaux, illite/smectite, et leur transformation en phyllosilicates sans déficit de charge, comme les serpentines (ou en smectites trioctaédriques de plus basse charge) est la principale raison de l'alcalinisation de la solution interstitielle.

L'étude de l'altération du verre en présence d'un système fer-argilite montre que le verre est altéré rapidement dans cet environnement, au moins sur la durée de l'expérience. Cette altération conduit à la formation d'un gel amorphe silicaté et incorporant principalement le zirconium, l'aluminium, le fer et le calcium.

Une synthèse des travaux ayant porté sur les argilites est donnée dans le tableau I-3. Aux travaux préliminaires de De Combarieu, s'ajoutent les travaux du CEA par l'équipe de C. Bataillon (Schlegel *et al.*, 2010, Martin *et al.*, 2008) et une modélisation numérique des interactions solution-fer-argilite (Bildstein *et al.*, 2006) dont les résultats sont comparés avec ceux obtenus par Savage *et al.* (2010) sur le système solution-fer-bentonite.

Les principaux aspects à mettre en avant sont :

- i)* la présence de sidérite dans les systèmes compacts
- ii)* des contradictions sur les pH finaux (modélisation numérique)

Tableau I-3 : Travaux expérimentaux portant sur la réactivité de l'Argilite de Bure (COx) en présence de Fer métal et d'une solution, et travaux de modélisation portant sur la réactivité d'une bentonite ou de l'argilite du COx en présence de Fer métal et d'une solution.

Auteurs	Travaux expérimentaux			Travaux de modélisation			
	Martin <i>et al.</i> , 2008	Schlegel <i>et al.</i> , 2010	De Combarieu (2007), De Combarieu <i>et al.</i> (2007)	Savage <i>et al.</i> , 2010	Bildstein <i>et al.</i> , 2006		
Produit de départ	COx	COx	COx (EST 209, 490 m)	Bentonite	Bentonite	COx	
Solutions	Eau interstitielle de Bure reconstituée 0,1% H <sub>2</sub> 22% CO <sub>2</sub>	Eau interstitielle de Bure reconstituée donc CO <sub>2</sub> ajouté probable	Eau ultrapure, dégazée (Ar + H <sub>2</sub> 5%)	Solution bicarbonatée sodique (+K, +Mg...)	Eau interstitielle de Bure reconstituée		
Rapports L/R	L/R=0,1	L/R=0,1	5/2	-	-		
T°C	75-90	90	90	175	50		
Durées (jours)	240	120	30 à 190	10 000 ans	10 000 ans		
Fe (état, granul.)	Plaque	Plaque	Poudre 3µm + plaque	Surface du conteneur en fer	Surface du conteneur en fer		
Rapport F/A	-	-	1/1	-	-		
Remarques	Confiné	Confiné, corrosion anodique	Confiné/ouvert	-	-		
Résultats M <sup>x</sup> néoformés silicates	Couche à Fe, O, Na, S : Fe-phyllsilicate ?	7 Å phyllsilicate ? (poorly organised)	Silicate Fe du groupe des serpentines (greenalite ou cronstedtite) ou chlorite	Hypothèse 1 : Surface fixe Magnétite Berthiérine	Hypothèse 2 : Surface variable Magnétite Cronstedtite, Berthiérine ↓ Chlorite (+Berthiérine)	40% cronstedtite-berthiérine 2% chamosite	13% cronstedtite-berthiérine <1% chamosite
carbonates	Sidérite dans le COx	Sidérite-Ca Chukanovite	-	Sidérite après 10 000 ans	Sidérite avant 10 000 ans	sidérite	sidérite
Oxydes de fer	Couche de magnétite sur le Fer métal	magnétite	magnétite	magnétite	magnétite	35% magnétite	80% de magnétite 2 fronts dans l'argilite (*)
pH	n.d.	n.d.	De 7,9 à 10,03	Passe de 10,4 à 7	Passe de 10,4 à 6-7	10 à 11	-
remarques	-	-	-	-	-	- smectite complètement dissoute - 5% d'illite dissoute	- (*) 1 : dissolution de 5% d'illite, 4% de Ca-Mt - précipitation de Na-Mt, Sap  0,4% de sidérite - (*) 2 : smectite complètement dissoute - illite stable

## 2. Objectifs de la thèse

L'estimation du comportement potentiel de l'interaction entre les fluides chargés en fer et les argiles peut être envisagée à travers l'examen du comportement expérimental des argiles, et la prédiction grâce à des codes de calcul. Le travail présenté fait partie du programme de recherche du groupement de laboratoires Verre/Fer/Argile sur le comportement physico-chimique des composants d'une alvéole de déchets vitrifiés en stockage géologique profond dans la formation d'argilites du Callovo-Oxfordien en Meuse Haute-Marne. Les différents travaux se distribuent à travers plusieurs laboratoires : l'influence des phases annexes et le comportement individuel de chaque type d'argile a été confié au LEM (Thèse de C. Rivard), et la modélisation thermodynamique de nos expériences, en cours, a été traitée au Lhyges de Strasbourg (post-doctorat de Manuella Delalande). Ceci explique que la totalité de l'approche (travaux expérimentaux sur les phases séparées de l'argilite, sur l'argilite elle-même qui constitue l'essentiel du présent travail, et la modélisation de ces expériences) ne soit pas conduite et présentée dans ce mémoire.

Les objectifs détaillés de la thèse étaient:

*i)* de définir l'état 0 de l'argilite avant resaturation et interaction avec le fer métal (l'impact du pic thermique et de ses corollaires (désaturation, resaturation) sur le comportement de l'argilite en termes de propriétés cristallo-chimiques et physico-chimiques. Ces éléments permettent de définir à minima l'état de référence de l'argilite en dehors de toute interaction avec colis, tube guide et surconteneurs et quel a été l'impact de la déshydratation et de la pénétration de l'air dans l'EDZ (oxydation des minéraux, phases néoformées) ?

*ii)* d'évaluer les évolutions minéralogiques, cristallographiques et géochimiques en contexte de mise en contact avec le fer métal, soient :

- l'évolution chimique de la zone altérée (mécanismes, nature des phases altérées et néoformées, cinétique de formation),
- le rôle de la température, du rapport liquide/ roche, de la disponibilité du fer.

*iii*) de déterminer les différences entre l'évolution de la bentonite (données acquise par le CREGU et le GL argiles depuis 1998) et celle de l'argilite du COx. Il était important d'évaluer l'évolution des minéraux spécifiques de l'argilite (comportement de l'illite et des I/S illite-smectite en particulier).

L'objectif de ce travail est donc d'apporter des éléments de réponse, tant du point de vue phénoménologique que du point de vue quantitatif sur l'évolution de la minéralogie et du système argilite -solution de l'argilite du Callovo-Oxfordien, de ses argiles gonflantes et non gonflantes sous l'effets de différents stress pouvant avoir lieu dans le cadre des interactions fer/argile.

### 3. Définition du programme expérimental

Pour simuler les interactions surconteneur/argilite en condition de stockage, des expériences en autoclaves (batch) mettent en contact du fer métal avec de l'argilite broyée à 90°C (température maximale atteinte dans le stockage) ainsi qu'à 150°C et 300°C (températures supérieures visant à accélérer les cinétiques de réaction) en présence d'une solution soit peu salée (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) simulant le fluide interstitiel du massif argileux, soit alcaline simulant un fluide issu de l'altération des bétons de l'ouvrage. Les rapports massiques Liquide/Roche (L/R) et Fer métal/Argilite (F/A), ainsi que les paramètres température, durée de réaction et chimie du fluide sont étudiés du point de vue des évolutions minéralogiques de l'argilite de départ (minéraux argileux et phases annexes). Les valeurs de ces cinq variables sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau I- 4 : Variables contrôlées dans le programme expérimental.

Paramètre	Valeurs
Température	90°C, 150°C et 300°C
Durée de réaction	1 semaine, 1, 3 et 9 mois
Chimie du fluide	Chloruré salé et alcalin
Rapports massiques	Valeurs
Liquide/Roche	0,1, 1, 10 et 20
Fer métal/Argilite	0,1 et 1

Une approche multi-technique a permis de caractériser les produits de réaction du point de vue de leur structure (DRX), cristallographie (MET), texture et assemblage (MEB et MET) et donc d'évaluer les évolutions minéralogiques, cristallographiques et géochimiques de l'argilite. Le protocole expérimental et les techniques analytiques sont détaillés dans le chapitre suivant. Le tableau testant l'ensemble des expériences réalisées est donné ci-après (cf. Tableau I-5).

Tableau I-5 : Détail du programme expérimental.

Argilite de départ	Fer métal	Fluide	F/A	L/R	T (°C)	Durée (mois)	N° exp.	
Echantillon EST 26457 ; FOR1118	Poudre et plaque de fer métal	Chloruré-salé NaCl (0,0207 mol/Kg d'eau) et CaCl <sub>2</sub> (0,0038 mol/Kg d'eau)	0.1	0.1	90	9	OP0725	
					150	9	OP0726	
				1	90	9	OP0727	
					150	9	OP0728	
				10	90	3	OP0701	
						9	OP0702	
					150	3	OP0703	
						9	OP0704	
					300	3	OP0709	
						9	OP0710	
				20	90	9	OP0729	
					150	9	OP0730	
				1	0.1	90	3	OP0713
							9	OP0714
					150	3	OP0715	
						9	OP0720	
					1	90	3	OP0716
							9	OP0721
		150	3		OP0717			
			9		OP0722			
		10	90		¼	OP0907		
					1	OP0908		
					3	OP0705		
			150		9	OP0706		
					¼	OP0909		
					1	OP0910		
					3	OP0707		
			300		9	OP0708		
					3	OP0711		
					9	OP0712		
		20	90	3	OP0718			
				9	OP0723			
150	3	OP0719						
	9	OP0724						
10	90	¼	OP0901					
		1	OP0902					
		3	OP0903					
	150	¼	OP0904					
		1	OP0905					
		3	OP0906					
Ca(OH) <sub>2</sub> (0,0069 mol/Kg d'eau + réserve alcaline de 6% wt. Ca(OH) <sub>2</sub> )								

## **Chapitre II. Méthodes expérimentales et techniques analytiques**

Le programme expérimental du Tableau I-5 a été réalisé avec les moyens expérimentaux et analytiques décrits dans les paragraphes suivants.

### **1. Méthodes expérimentales**

#### **1. Préparation des charges expérimentales**

##### *Préparation du produit de départ*

L'échantillon d'argilite prélevé pour cette étude se présente sous forme d'une carotte légèrement oxydée en surface. Cette modification décrite lors de la caractérisation de l'argilite (cf. chapitre 3) n'est pas dommageable aux expériences visées puisqu'on cherche à se rapprocher des conditions de stockage qui sont elles aussi responsables d'altérations qui affectent l'assemblage minéralogique (oxydation des sulfures, précipitation de sulfates et d'oxyhydroxydes) (Belcourt, 2009). L'échantillon « sain » est tout de même privilégié pour nos expériences, la couche oxydée superficielle est donc séparée mécaniquement du reste pour ne sélectionner que l'échantillon non modifié. Environ 500 grammes d'argilite « saine » sont sélectionnés puis broyés jusqu'à obtenir une poudre relativement fine.

##### *Préparation des solutions expérimentales*

Deux solutions expérimentales différentes sont utilisées et préparées avec de l'eau distillée et des produits commerciaux, l'une chlorurée de salinité proche de celle de l'eau interstitielle de Bure, l'autre alcaline. Les compositions respectives des solutions sont identiques à celles utilisées par Guillaume (2002) pour la bentonite :

- NaCl (0,0207 mol/Kg d'eau) et CaCl<sub>2</sub> (0,0038 mol/Kg d'eau) ; pH=6,4

- $\text{Ca(OH)}_2$  (0,0069 mol/Kg d'eau + réserve alcaline de 6% wt  $\text{Ca(OH)}_2$ ) ; pH=12,1

### *Préparation du Fer métal*

Le fer métal est utilisé sous forme de poudre et de plaques. La poudre de fer (Riedel-de-Haën, cat : 12311, conditionné en flacon de 250g) a une granulométrie de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  et ne subit pas de préparation particulière. Les plaques de fer (SIGMA-ALDRICH, Iron, foil, pureté  $\geq 99,5\%$ , 0,25mm d'épaisseur, 1,2g=25x25mm) sont découpées pour atteindre une dimension de 12 mm par 4 mm (environ 0,1 gramme l'unité). Poudre et plaques sont conditionnées sous atmosphère d'argon pour éviter leur oxydation avant préparation des charges expérimentales.

### *Préparation des charges expérimentales*

Le but des expériences étant de simuler un stockage en milieu confiné, elles sont donc réalisées en condition anoxique. La préparation des charges expérimentales et leur récupération après expérience s'effectuent donc sous atmosphère d'argon en boîte à gants. Le chargement des différents constituants est réalisé dans un autoclave (cf. Figure II-1). Le paragraphe suivant donne une description détaillée du type d'autoclave utilisé en fonction des conditions expérimentales. Deux plaques de fer métal sont d'abord déposées en fond d'autoclave. L'argilite et le fer métal en poudre sont homogénéisés dans la solution préparée, sous différents rapports massiques Liquide/Roche et Fer/Argile, pour être ensuite ajoutés dans l'autoclave.

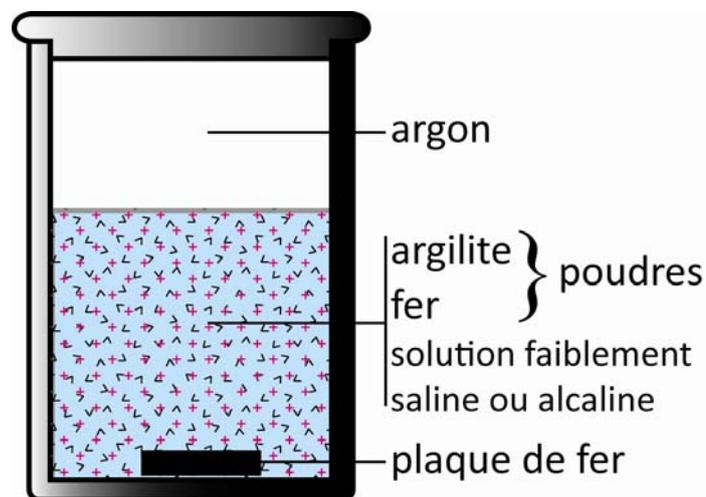


Figure II-1 : Vue en coupe d'une charge expérimentale dans un autoclave.

### *Types d'autoclaves utilisés*

Deux types d'autoclaves sont utilisés en fonction de la température expérimentale employée (cf. Figure II-2).

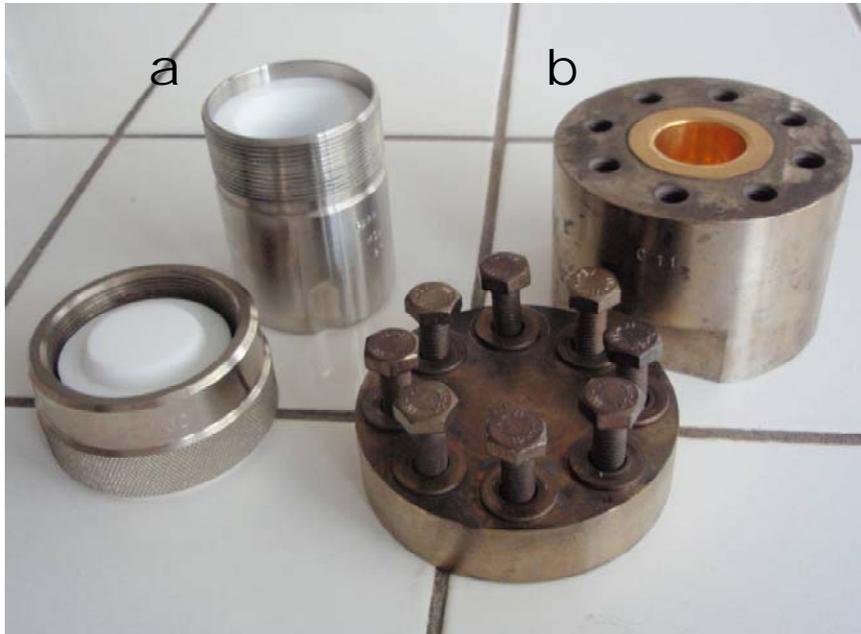


Figure II-2 : Autoclave à chemisage téflon (a) et autoclave chemisé or (b), utilisés lors des expériences à des températures de (90°C et 150°C) et (300°C), respectivement.

Un autoclave chemisé en téflon est utilisé pour des températures de 90°C et 150°C. Son utilisation est limitée par la température ( $T_{\max}=250^{\circ}\text{C}$ ) et la pression ( $P_{\max}=124$  bar). Un autoclave chemisé or, dit à joint chaud, plus résistant ( $T_{\max}=400^{\circ}\text{C}$  et  $P_{\max}=500$  bar) est utilisé pour les expériences à 300°C. Les volumes internes des deux types d'autoclaves sont assez similaires,  $23\text{cm}^3$  pour le premier contre  $18\text{cm}^3$  pour le second, et permettent de travailler avec des quantités relativement importantes d'argilite (entre 0,5 et 1,5 gramme selon les conditions expérimentales).

Après chargement, les autoclaves chemisés en téflon sont placés dans des étuves (90°C ou 150°C) et les autoclaves chemisés or dans un four à moufles (300°C) pour des durées expérimentales de 1 semaine, 1, 3 ou 9 mois.

### *Récupération des produits après expériences*

Les expériences se terminent par le déchargement de l'étuve ou du four et le refroidissement rapide de l'autoclave par flux d'air comprimé. L'autoclave est ensuite ouvert

sous atmosphère d'argon en boîte à gants. Si le rapport L/R au départ de l'expérience est suffisamment élevé ( $L/R > 1$ ), la solution est prélevée et filtrée (utilisation de filtres Micropores,  $\varnothing$  pores : 0,025  $\mu\text{m}$ ). Si la quantité de solution est suffisante, une mesure de pH et Eh est effectuée à l'aide d'une microélectrode. Ensuite le produit en fond d'autoclave est récupéré et séché sous flux d'argon. Après séchage, les plaques sont séparées des poudres. Le tout est conditionné dans des piluliers et stocké en sac thermosoudés sous argon à 6°C au réfrigérateur jusqu'à analyse.

## **2. Techniques pour la caractérisation des solides**

### **1. Microscopie optique**

La microscopie optique est un outil classique de l'étude minéralogique et pétrographique. Son utilisation a permis la reconnaissance de certaines espèces minérales au sein de l'argilite (hormis celle des minéraux argileux).

La confection d'une lame mince dans un matériau argileux tel que l'argilite du COx représente certaines difficultés. Deux conditions doivent être respectées, que l'argilite soit suffisamment imprégnée par une résine pour la consolider et que sa découpe et son polissage jusqu'à 30 $\mu\text{m}$  s'effectuent en milieu anhydre pour éviter son fluage. Les lames minces ont été réalisées au laboratoire de lithopréparation de l'Université Nancy 1.

### **2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage a la particularité d'être un instrument à la fois d'observation et d'analyse chimique. La technique a émergé dans les années 1960 à partir des travaux de Knoll et de Von Ardenne des années 1930 sur la microscopie électronique à transmission (Breton, 1999).

La Figure II-3 schématise le principe du MEB. Un canon à électrons permet à l'aide d'un filament (en  $\text{LaB}_6$ , W ou FEG) porté à haute température d'obtenir un faisceau d'électrons accélérés jusqu'à plusieurs dizaines de keV. Ce faisceau passe aux travers d'un système de lentilles électromagnétiques (condenseurs pour réduire son diamètre, et objectif pour le focaliser) pour atteindre l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés.

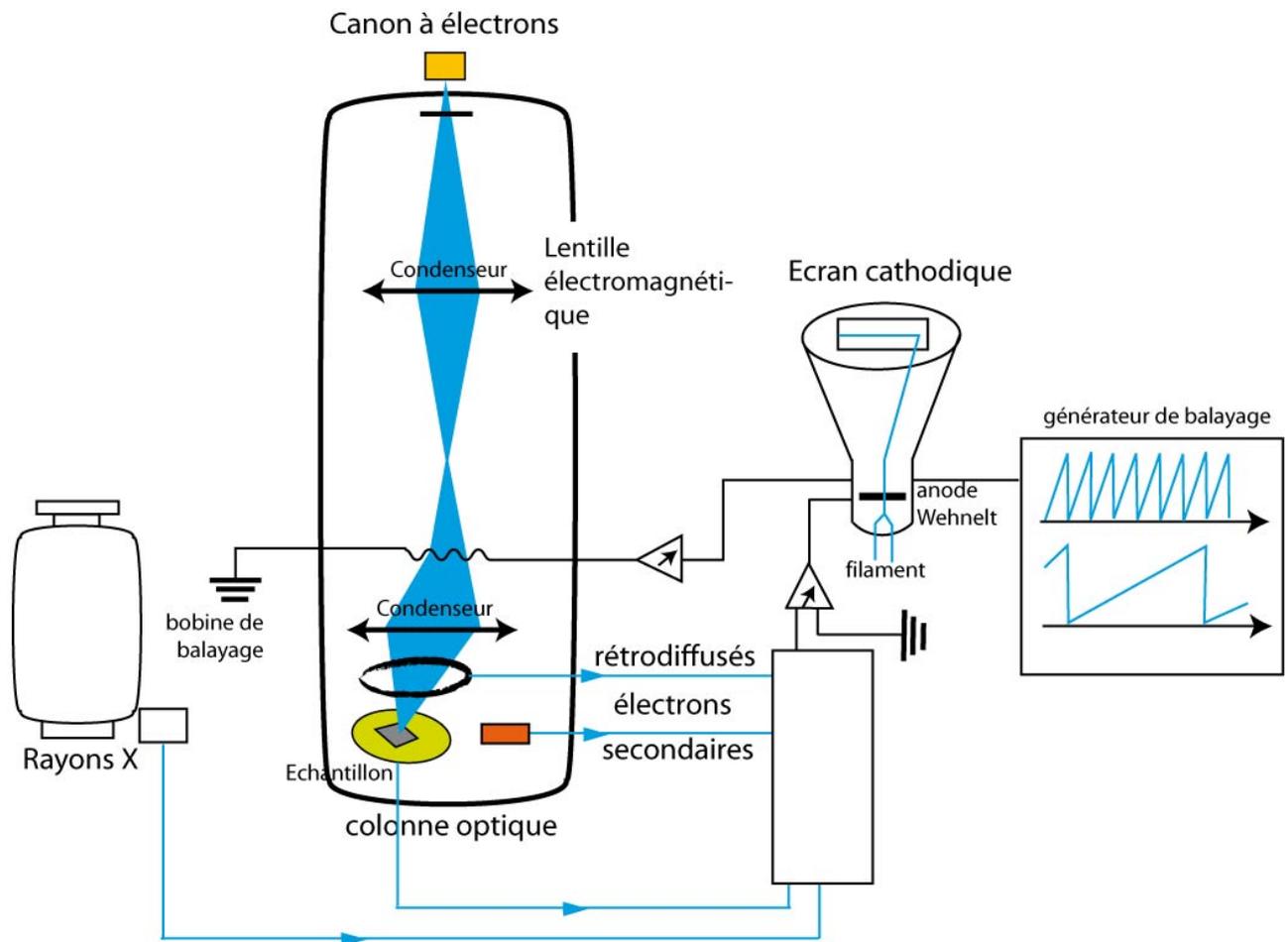


Figure II-3 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

L'échantillon en lui-même est fixé sur un porte objet amovible permettant de varier ses inclinaisons dans la chambre. Les échantillons sont préalablement métallisés (à l'Au ou au C) puis reliés à la masse pour les rendre conducteurs vis-à-vis du faisceau d'électrons.

L'interaction électrons/matière donne naissance à divers rayonnements :

- principalement des électrons secondaires (SE pour Secondary Electrons) qui donnent une information sur la topographie et la morphologie de l'échantillon,
- des électrons rétrodiffusés (BSE pour Back-Scattered Electrons) qui donnent une information chimique en contraste de phases,

- et des rayons X qui permettent de réaliser des analyses élémentaires et semi-quantitatives *in situ* (mode EDS pour X-ray Energy Dispersion Spectroscopy).

Les analyses préliminaires semi-quantitatives sont effectuées au Service Commun d'Analyse de l'UHP (SCMEM) à l'aide d'un Meb HITACHI S-4800 couplé à un spectromètre de dispersion d'énergies des photons X (Meb-EDS).

### **3. Microscopie électronique à transmission (MET)**

Comparé au MEB, la microscopie MET permet une meilleure résolution spatiale. La technique nous a permis de caractériser la cristallographie à partir d'analyses chimiques quantitatives des particules argileuses de l'argilite initiale et celle des produits transformés, et en imagerie simple, d'observer la forme et la texture de ces mêmes particules. Un mode haute résolution (METHR) permet aussi d'accéder à l'observation des feuillets des minéraux argileux et de mesurer leurs distances interfoliaires. Son atout dans l'étude des argiles est donc de coupler leur étude structurale ou morphologique à l'étude de leur composition chimique.

MET conventionnelle

*Préparation des échantillons*

Une fraction très faible de roche totale (quelques mg) est dispersée aux ultrasons dans une solution d'éthanol pur. Une goutte de la suspension obtenue est prélevée et posée sur une grille en cuivre placée dans la chambre à vide de l'appareil.

*Protocole analytique*

Les particules argileuses sont observées par le mode imagerie et analysées par le mode EDS. Les particules mesurent quelques micromètres et sont plus ou moins dispersées sur la grille selon la densité initiale de la suspension. Une sélection des particules à analyser s'opère de façon à conserver une bonne représentativité des analyses. Le choix s'oriente sur les particules argileuses isolées les plus fines ou sur le bord des plus grandes particules pour

éviter un effet de superposition de particules de natures différentes. Pour chaque échantillon, une vingtaine d'analyses est effectuée, et quelques clichés photographiques de particules caractéristiques.

#### MET haute résolution

La confection de coupes fines de la fraction fine de l'argilite et leur observation au MET haute résolution permet d'observer les minéraux argileux à l'échelle de leurs feuillets. La distance interfoliaire est un caractère spécifique des minéraux argileux (e.g. illites = 10 Å, smectites = 12 Å mais qui sous vide collapsent à 10 Å, chlorites = 14 Å et serpentines à 7 Å). La mesure de la distance interfoliaire des minéraux argileux peut donc permettre leur identification lorsque d'autres méthodes d'investigation montrent leurs limites.

#### *Préparation des échantillons*

La préparation des échantillons pour l'ultramicrotomie a été réalisée à la Faculté de Médecine par Jacqueline Chanel. La fraction fine inférieure à 2µm de l'argilite est imprégnée dans une résine époxy (Embed 812, DDSA, NMA, DMP30). Une agitation lente durant 1 heure précède plusieurs cycles d'imprégnations effectués à 15000 tours/min durant 10 min. L'imprégnation dure 2 jours et s'achève par une déshydratation à l'oxyde de propylène et 48 heures de polymérisation à 56°C. L'inclusion est coupée à l'aide d'un couteau en diamant à forme de prisme monté sur un ultramicrotome (Ultra-cut Reichert Jung (Leica)). La coupe fine obtenue a une épaisseur de 80 à 90 nm.

#### *Protocole analytique*

La coupe fine est placée dans la chambre à vide conventionnelle du MET. Le mode imagerie est utilisé à son maximum d'agrandissement (x 200 000) de façon à distinguer les feuillets des espaces interfoliaires. Une dizaine de clichés est prise par échantillon.

#### **4. Diffraction des rayons X**

Deux types de préparations sont nécessaires à la caractérisation minéralogique par DRX de la fraction fine argileuse (<2 µm) de nos produits de réaction :

- i)* analyse du dépôt orienté après séchage (diffractogramme normal),
- ii)* analyse du dépôt orienté après une saturation de 24h à l'éthylène glycol (diffractogramme EG),

La fraction fine argileuse (<2 µm) est préalablement séparée après décarbonatation de l'argilite, lavage et sédimentation. Les dépôts orientés sont réalisés sur lames de verre. La saturation à l'EG permet de vérifier la présence éventuelle de phases gonflantes.

L'étude des phases annexes des argiles nécessite un simple broyage pour l'obtention d'une poudre désorientée de la roche totale.

Les diffractogrammes sont acquis au LEM (Vandoeuvre-lès-Nancy) sur un diffractomètre à rayons X (Bruker D8 Advance) dont la source au cobalt limite les effets de la fluorescence du fer. Les diffractogrammes obtenus sont traités via le logiciel Eva. Les réflexions sont d'abord indexées avec la base de données numérique disponible. Le bruit de fond est éventuellement soustrait par l'ajustement d'une fonction polynomiale.

### **3. Chimie des fluides**

Les solutions ont été recueillies après ultracentrifugation lorsque cela a été possible et le pH mesuré à 25°C. Les analyses chimiques ont été menées au SARM (Service d'Analyse des Roches et Minéraux du CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy). Les cations majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P) ont été dosés par ICP-AES, et les anions ont été analysés par chromatographie ionique au LIMOS.

## 4. Calcul des formules structurales des minéraux

Les résultats d'analyse quantitative (obtenus en % atomique) permettent de calculer les formules structurales des particules argileuses analysées. Les produits de réaction sont souvent des mélanges entre les produits de départ, soit des phases dioctaédriques (illite, I/S, smectite) à 11 oxygènes, et des produits de réaction de type serpentine (7 oxygènes, 14 en double formule), et d'autres phases à 14 oxygènes (chlorites), dont on ne connaît pas la proportion relative. La diagrammatique de référence est donnée dans la figure suivante (Figure II-4). Les principaux pôles représentatifs des argiles di- et tri-octaédriques ont été reportés.

Le calcul des formules structurales a été réalisé systématiquement sur 11 et 14 oxygènes, mais afin de simplifier et d'homogénéiser les présentations, tous les diagrammes figurés sont ceux obtenus avec l'ensemble des analyses traitées sur 11 O, les pôles de référence, y compris ceux sur 14 O, étant recalculés sur 11 O. Dans ces calculs le fer est considéré sous forme trivalente, le produit de départ étant constitué d'illite et d'I/S qui sont considérés généralement comme dominés par du fer trivalent. Pour les produits les plus évolués riches en fer probablement divalents et de nature soit chlorite soit serpentine (chapitre VI d'interprétations) les formules ont été recalculées sur 14 O, arbitrairement, afin d'homogénéiser les présentations des minéraux des groupes de la chlorite et de la serpentine et en considérant tout le fer sous forme divalente.

Un lexique des formules structurales et des termes minéralogiques employés est donné en annexe.

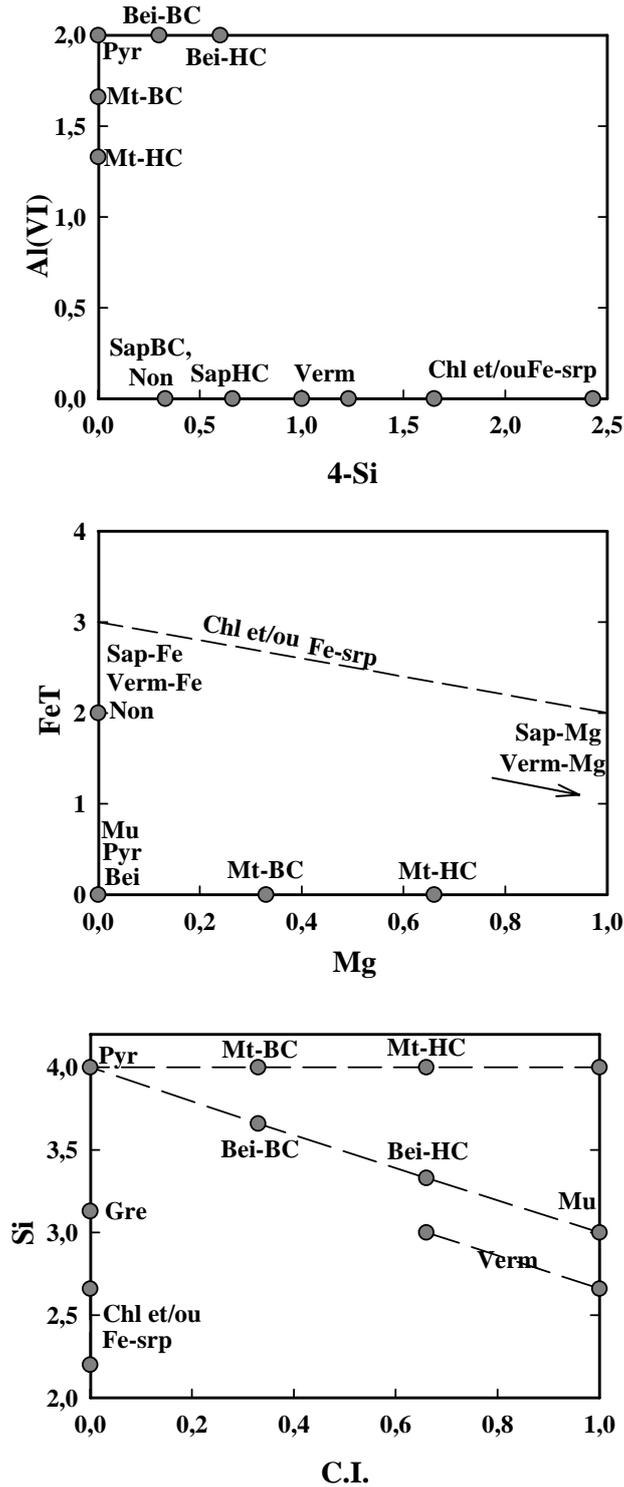


Figure II-4 : Diagrammatique de la cristallographie des minéraux argileux de référence (d'après Kostov, 1968, Caillère et al., 1982) : Bei: Beidellite; Chl: Chlorite; Srp: 7 Å-phases; Gre: Greenalite; Mnt: Montmorillonite; Ms: Muscovite; Non: Nontronite; Prl: Pyrophyllite; Sap: Saponite; Verm: Vermiculite; BC: basse charge; HC: haute charge; Al en sites octaédriques  $Al(VI) = Al_{Tot} - Al(IV)$  avec  $Al(IV) = 4 - Si$ ; charge interfoliaire  $C.I. = Na + K + 2Ca$ . Les formules structurales sont calculées sur la base d'une demi maille, i.e.  $O_{10}(OH)_2$ . Les unités des axes sont exprimées en atomes par formule unitaire (a.p.f.u.).

# Chapitre III. Caractérisation minéralogique et cristalochimique de l'argilite de Bure (état 0)

## 1. Localisation et choix de l'échantillon représentatif

L'échantillon de marne proposé pour l'étude par l'Andra provient du carottage horizontal FOR1118 effectué en paroi de la galerie GMR du laboratoire (cf. Figure III-1).

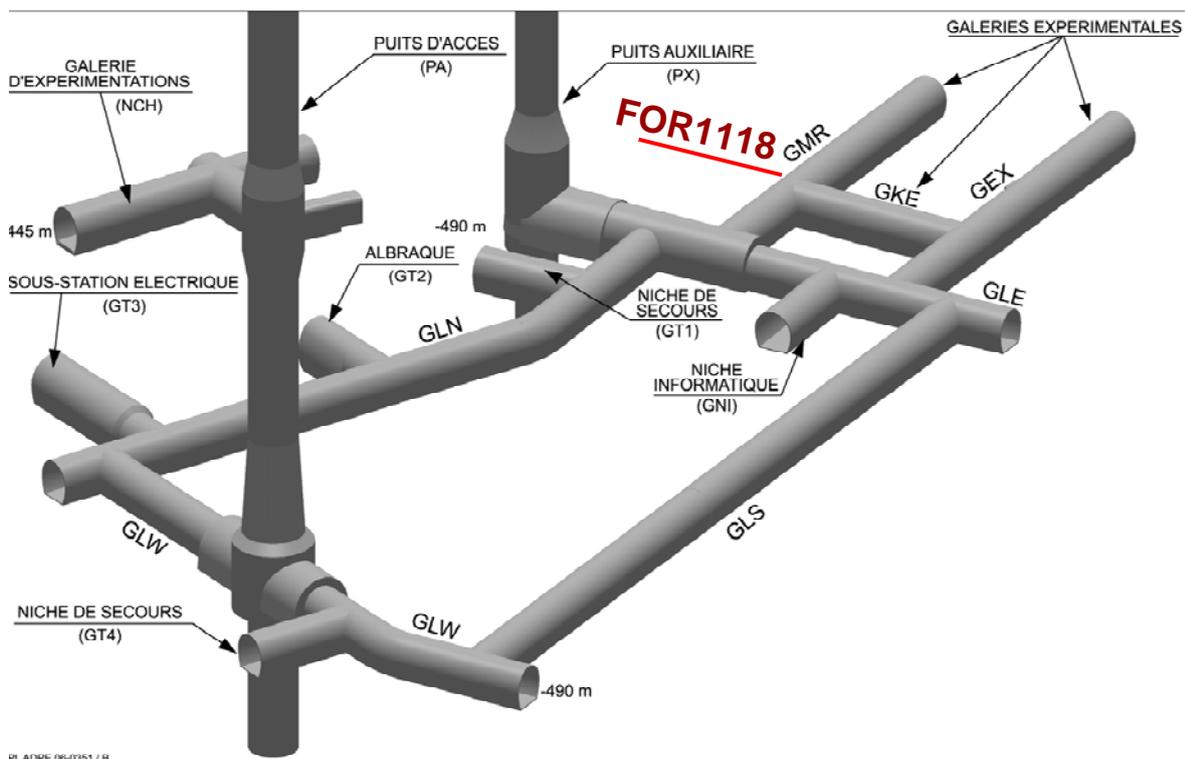


Figure III-1 : Situation du forage FOR1118 au sein de l'architecture du laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute Marne.

En considérant la côte d'échantillonnage -124 à -125 m NGF (=côte -490 m) (Belcourt, 2009), la carotte provient de l'unité C2b qui correspond du point de vue du lithofaciès à une argilite silto-carbonatée pyriteuse (cf. Figure III-2). La bonne localisation de l'échantillon au sein du laboratoire permet donc de relativement bien caler sa position dans la série stratigraphique ce qui rend possible des comparaisons ultérieures avec des échantillons d'autres niveaux du laboratoire. Bien qu'une certaine homogénéité minéralogique de la série argileuse du Callovo-Oxfordien de Meuse Haute-Marne soit observée en ce qui concerne les

proportions des minéraux argileux (micas, illite, I/S, Kaolinite), de quartz et des carbonates (cf. Figure III-2) la série peut être découpée en deux unités minéralogiques distinctes suivant la nature des interstratifiés I/S et l'abondance de smectite et d'illite.

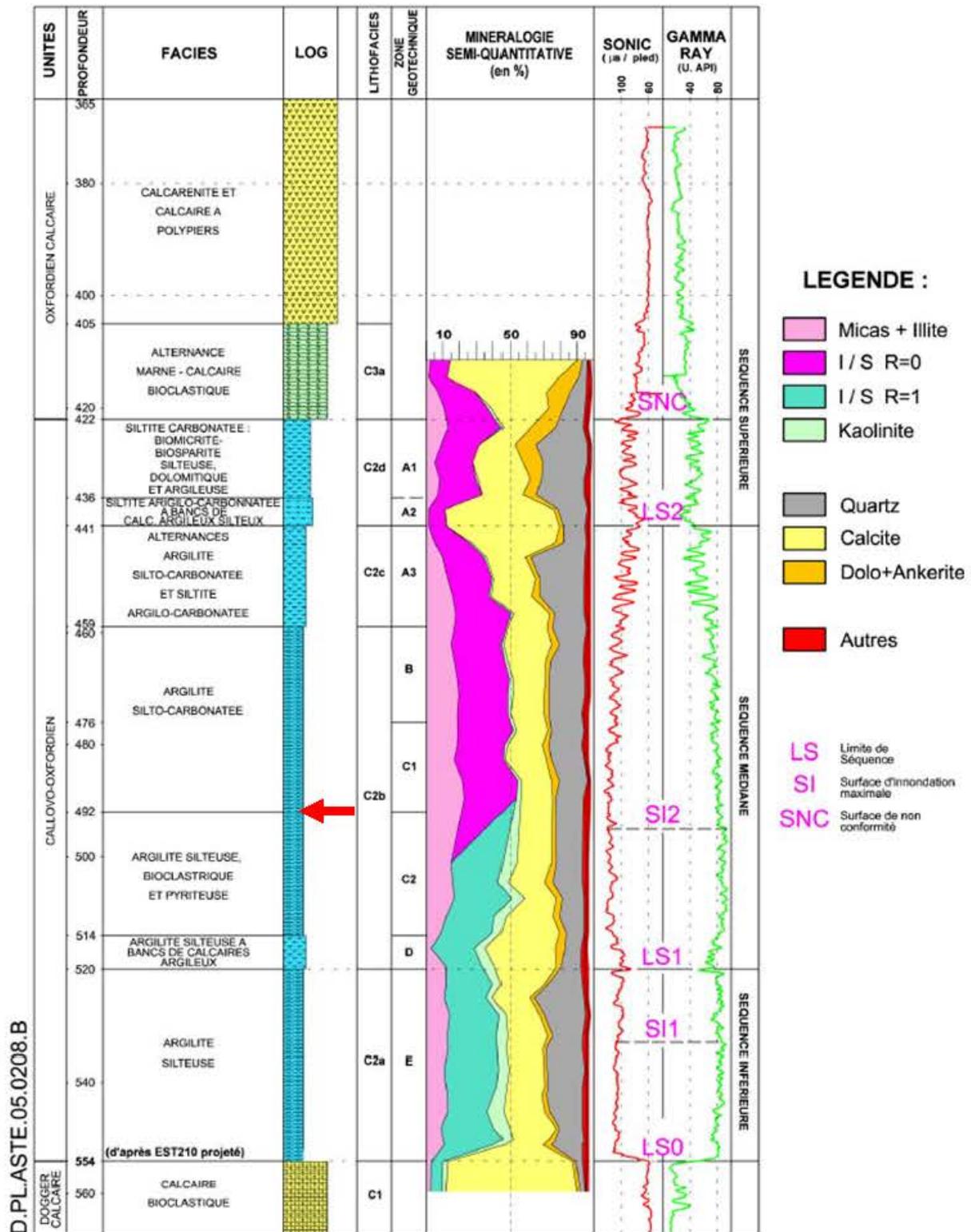


Figure III-2 : Situation de l'échantillonnage dans la coupe géologique du Callovo-Oxfordien sur le site du laboratoire de recherche souterrain (profondeur à l'aplomb du puits d'accès, minéralogie d'après EST207, Andra, 2005).

Ainsi, la partie supérieure de la série est composée d'interstratifiés I/S R0 désordonnés riches en smectite, qui passe vers 490 mètres (Sammartino *et al.*, 2001) à une zone de transition vers une partie inférieure composée d'interstratifiés I/S R1 ordonnés et riches en illite. Cette transition n'aurait pas une origine diagénétique mais sédimentologique (évolution des climats et des courants marins) (Pellenard *et al.*, 1999 ; Trouiller, 2006).

Les galeries du laboratoire et l'échantillon choisis pour cette étude se situent au niveau de cette transition minéralogique des interstratifiés I/S.

## 2. Description pétrographique

### *Observations macroscopiques*

La portion de carotte échantillonnée (référéncée EST 26457, cf. Figure III-3a) se situait entre 7,5 et 7,8 mètres de la paroi de la galerie. L'échantillon a été rapidement conditionné sous atmosphère réductrice, le préservant donc au maximum de l'oxydation et de la déshydratation.

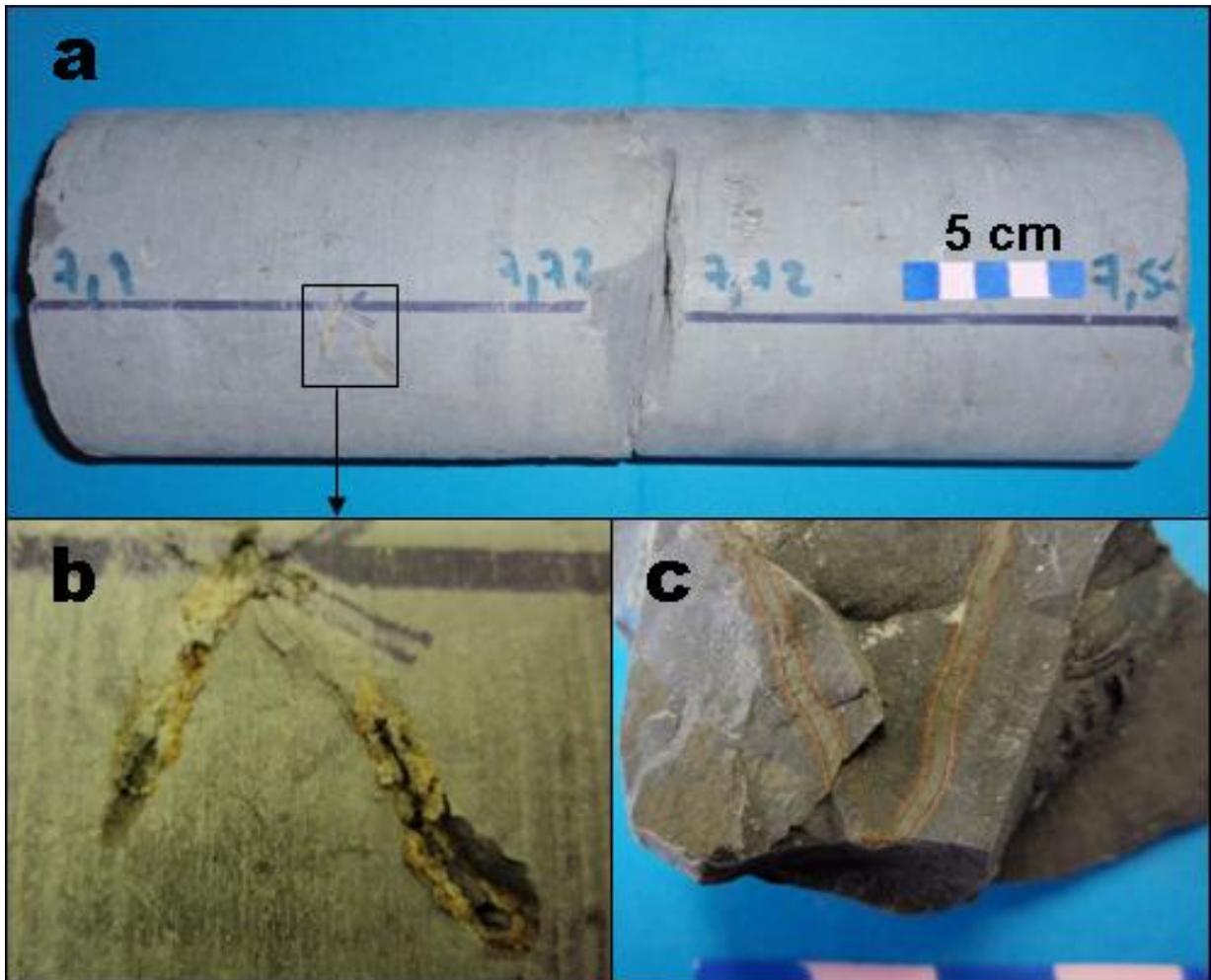


Figure III-3 : a : Echantillon de marne (EST26457) servant à l'étude ; b et c : terriers pyriteux oxydés avec efflorescence de sulfates (gris-blanc) et d'hydroxydes de fer (brun-orangé) en surface de carotte.

Des sulfates et des hydroxydes de fer sont toutefois observés sur des terriers fossiles pyriteux de surface, témoignant d'une oxydation superficielle de l'échantillon (cf. fig. III-3b et c). La cassure fraîche conchoïdale permet d'observer une roche gris foncée argilo-carbonaté silteuse et pyriteuse (cf. fig. III-3c).

### *Observations de lames minces*

En vue perpendiculaire à la stratification, la roche présente une texture discrètement litée subhorizontale avec des bandes sombres noyées dans un fond plus clair (cf. fig. III-4a). En vue parallèle à la stratification (cf. fig. III-4b) l'observation est assez similaire à précédemment, ce qui suggère que les bandes sombres ne sont pas des lits mais plutôt des « boudins ». Des sections de terrier pyriteux sont aussi observées. La similitude morphologique entre zones sombres « boudinées » et terriers pyriteux suggère que les « boudins » résultent peut être eux aussi de la bioturbation.

En vue microscopique le fond clair est une matrice riche en éléments détritiques grossiers (quartz et autres) a contrario des zones sombres plus riches en éléments fins (argiles) (cf. fig. III-4c). La pyrite se présente parfois en masse dans les terriers (cf. fig. III-4d) et souvent en amas de framboïdes noyés dans la matrice (cf. fig. III-4e). Des micas et des débris de matière organique sont fréquents (cf. fig. III-4af).

Cette texture fine bioturbée riche en argile correspond aux niveaux interprétés comme ceux issus de l'inondation maximale, soit un niveau marneux très fin proche de la zone maximale d'argilosité (MCZ : Maximum Argilaceous Zone).

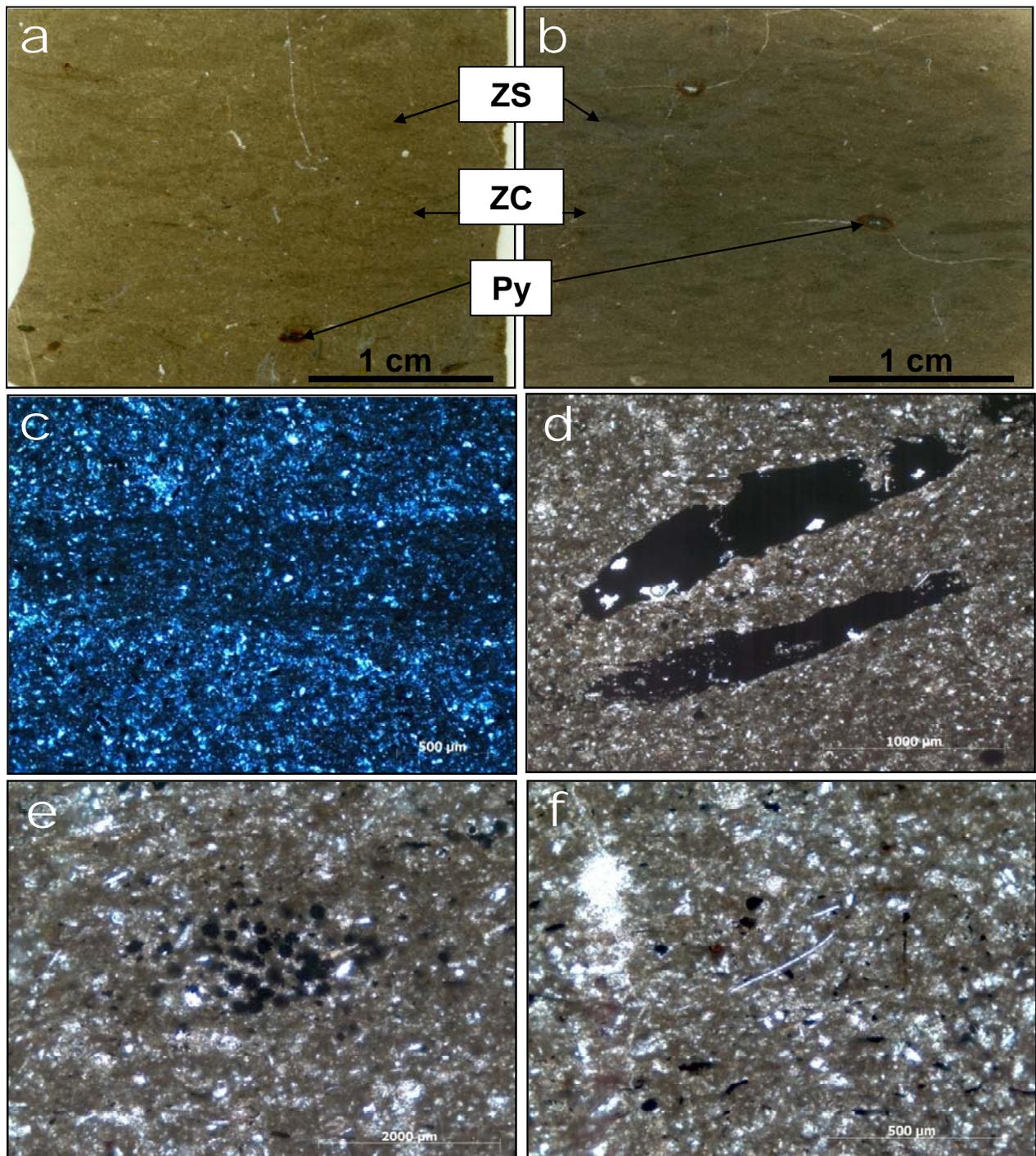


Figure III-4 : Lames épaisses de l'argilite à son état initial vues en lumière naturelle ; macrophotographies perpendiculaire (a) et parallèle (b) à la stratification. (ZS=zone sombre, ZC=zone claire, Py= Pyrite) ; microphotographies (c, d, e et f).

### *Observations MEB*

Comme observé en lumière naturelle, les pyrites sont très fréquentes (cf. Figure III-5a, b et c). Elles jalonnent les terriers ou épigénisent les fossiles. L'habitus le plus rencontré est l'octaèdre. Les cristaux lorsque leur taille est inframicroscopique, s'amassent en framboïdes ce qui augmente fortement les surfaces réactives de la pyrite et favorise son oxydation. La pyrite framboïdale semble s'être formée au sein du sédiment encaissant. Généralement elle est considérée comme un indicateur de milieux réducteurs dysoxygènes (concentration de O<sub>2</sub> comprise entre 0,5 et 2 ml/L (Baudin *et al.*, 2007)) voire anoxiques riches en matière organique (Wilkin, 1996). Les minéraux argileux se présentent sous l'aspect de plaquettes (cf. Figure III-5b) associées à une matrice carbonatée analysée en EDX. S'ils ne sont pas lavés et séparés il est rare de pouvoir observer les autres minéraux. Le quartz forme des grains peu anguleux de quelques dizaines de microns (cf. Figure III-5d), d'origine terrigène. Hormis la matrice carbonatée finement cristallisée et les bioclastes très fréquents (fragments de coquilles de Bivalves), les carbonates sont représentés par la calcite des tests des microfossiles (e.g. algues carbonatées, cf. Figure III-5d) et par la dolomite dont les rhomboèdres sont parfois observés (cf. Figure III-5d). L'ankérite se présente toujours en frange externe sur la dolomite, elle ne peut être qu'observée en contrastes chimiques sur lame polie au MEB (en électrons rétrodiffusés). Il se rencontre aussi accessoirement du microcline (cf. Figure III-5e) et des baguettes de rutile (cf. Figure III-5f) d'origine terrigène.

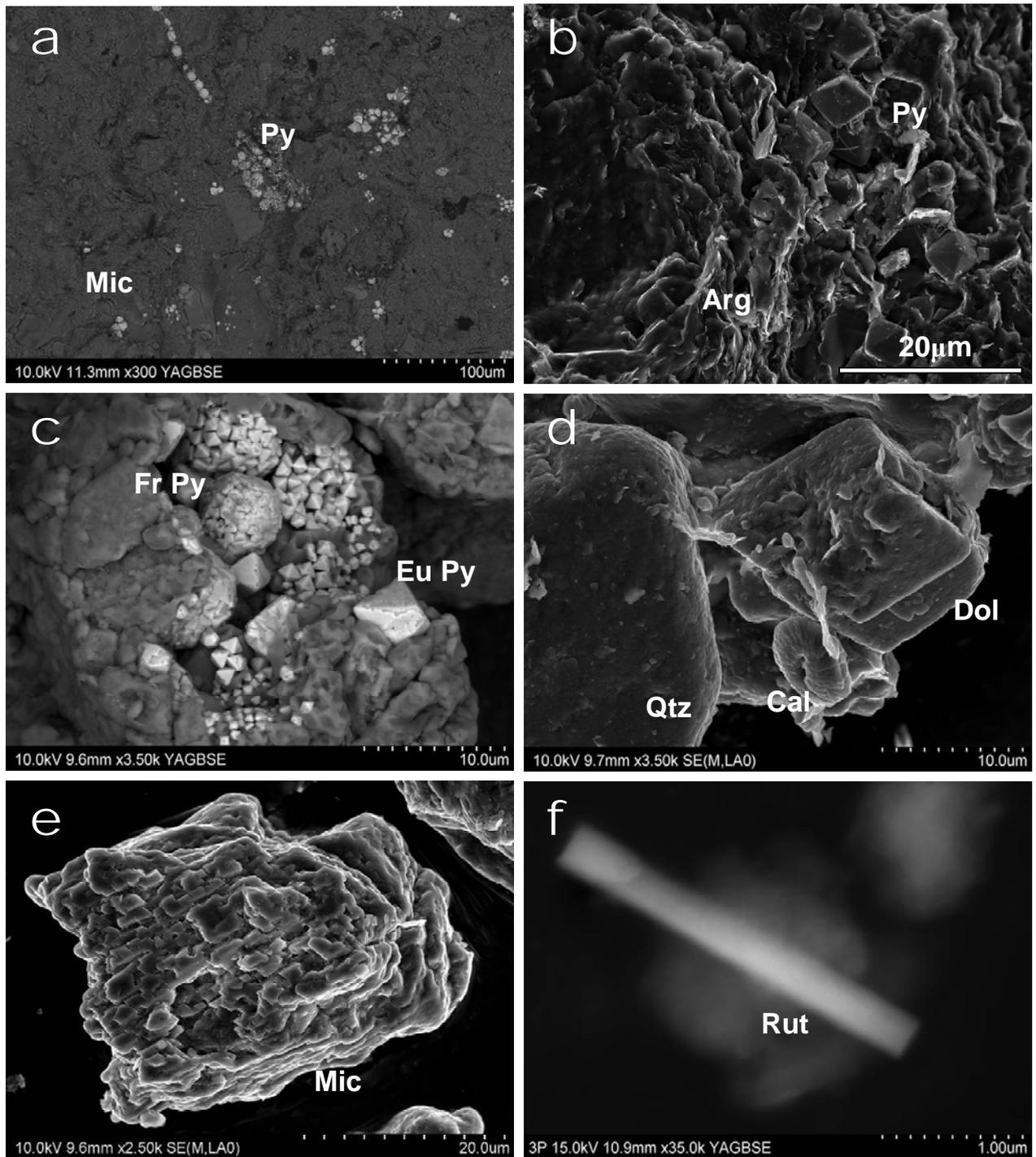


Figure III-5 : Observations MEB de l'argilite à son état initial, en contraste chimique (a, c et f) ou topologiques (b, d et e). (abréviations : Arg=argile, Cal=calcite, Dol=dolomite, Mic=microcline, Py=pyrite (Eu=euhédrale, Fr=framboïdale), Rut=rutile)

### 3. Cristallochimie des minéraux argileux constituant l'argilite de Bure

La cristallochimie des particules argileuses de la fraction fine est reportée dans les diagrammes de la Figure III-6. Les points d'analyse obtenus occupent les domaines des illites, des interstratifiés illite/smectite-Ca et des micas. La série de diagrammes cristallochimiques montre que statistiquement la plupart des particules se distribuent entre un pôle « illite » riche en K (C.I.  $\approx 0,85$ ) et un pôle I/S de charge comprise entre 0,6 et 0,8. Les particules sont pauvres en Mg et Fe ( $Mg \leq 0,3$  et  $Fe \leq 0,4$ ), riches en K, avec des quantités de Ca et Na proportionnelles au % de smectite (environ 30%, soit C.I.  $\approx 0,1$ ). Quelques muscovites peu ou pas altérées sont analysées, ainsi que des kaolinites et des chlorites dont l'analyse peut être « shiftée » par un mélange mécanique entre ces particules et l'interstratifié.

La formule structurale moyenne de l'interstratifié I/S qui constitue la phase argileuse dominante est reportée dans le tableau ci-après.

Tableau III-1 : Formule structurale moyenne de la matrice de l'interstratifié I/S de départ calculée sur la base d'une demi maille de 11 oxygène en considérant le fer trivalent.  
Le nombre d'analyses ponctuelles est donné entre parenthèses.  
 $\sigma$  : écart type ; min : valeur minimale ; max : valeur maximale.

<b>Cations et C.I.</b>	$\bar{x}$ (19)	$\sigma$	<i>min</i>	<i>max</i>
Si	3,58	0,06	3,47	3,70
Al <sub>IV</sub>	0,42	0,06	0,30	0,53
Al <sub>VI</sub>	1,42	0,10	1,28	1,62
Fe <sup>3+</sup>	0,33	0,06	0,24	0,44
Mg	0,23	0,05	0,13	0,33
S.C.O.	1,99	0,04	1,94	2,03
Ca	0,08	0,02	0,05	0,14
Na	0,00	0,01	0,00	0,04
K	0,53	0,07	0,42	0,67
C.I.	0,69	0,07	0,57	0,80

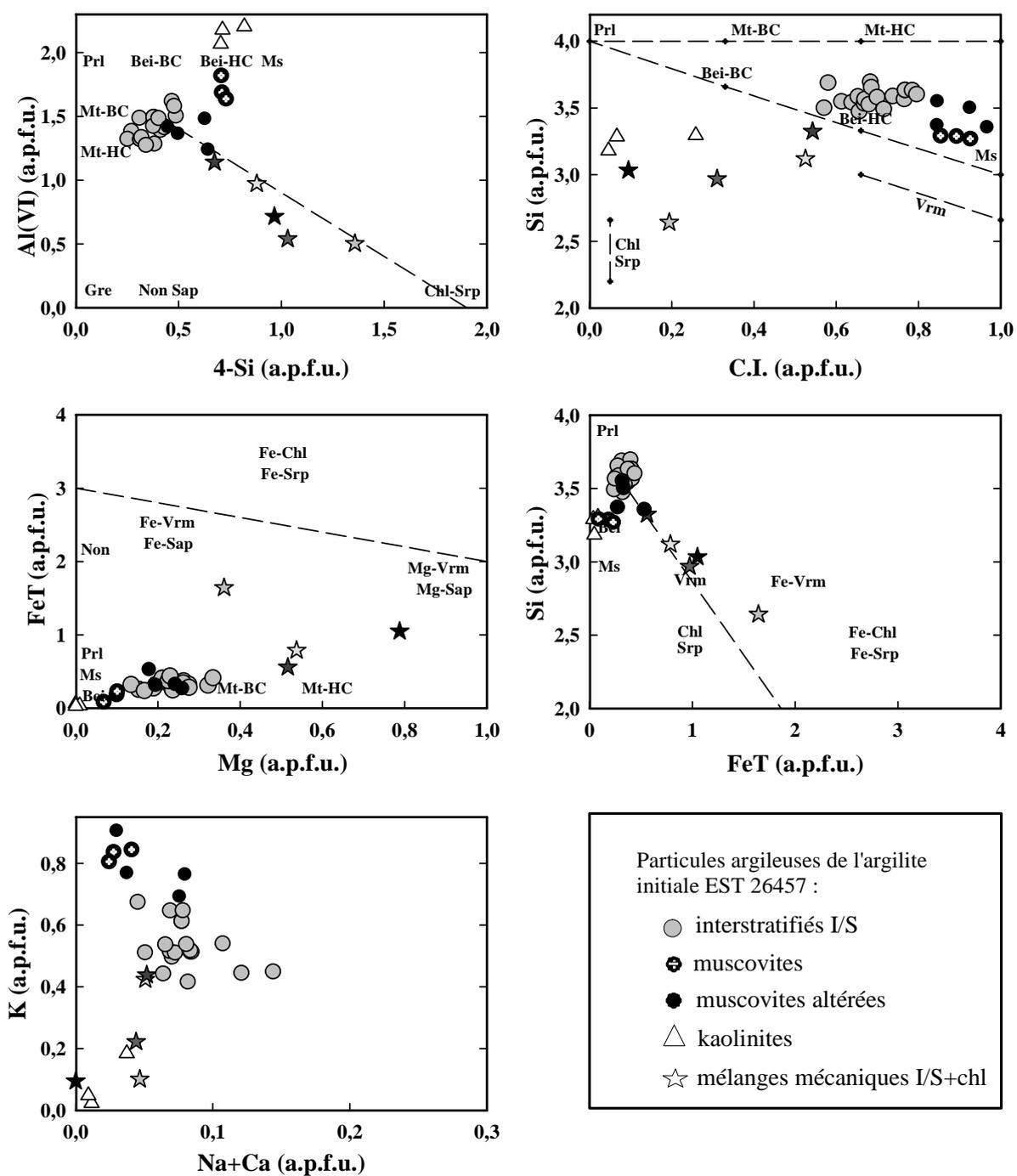


Figure III-6 : Cristallochimie des particules argileuses de l'échantillon de départ (formules structurales calculées sur 11 oxygènes ; analyses MET-EDS).

Les textures et les morphologies des particules argileuses analysées s'observent en imagerie MET (cf. Figure III-7). On retrouve illites (a, d), chlorite (a), kaolinites (b,c), I/S (c) et d'autres minéraux détritiques les accompagnant (quartz (a, b et d), feldspath-K (c, d)).

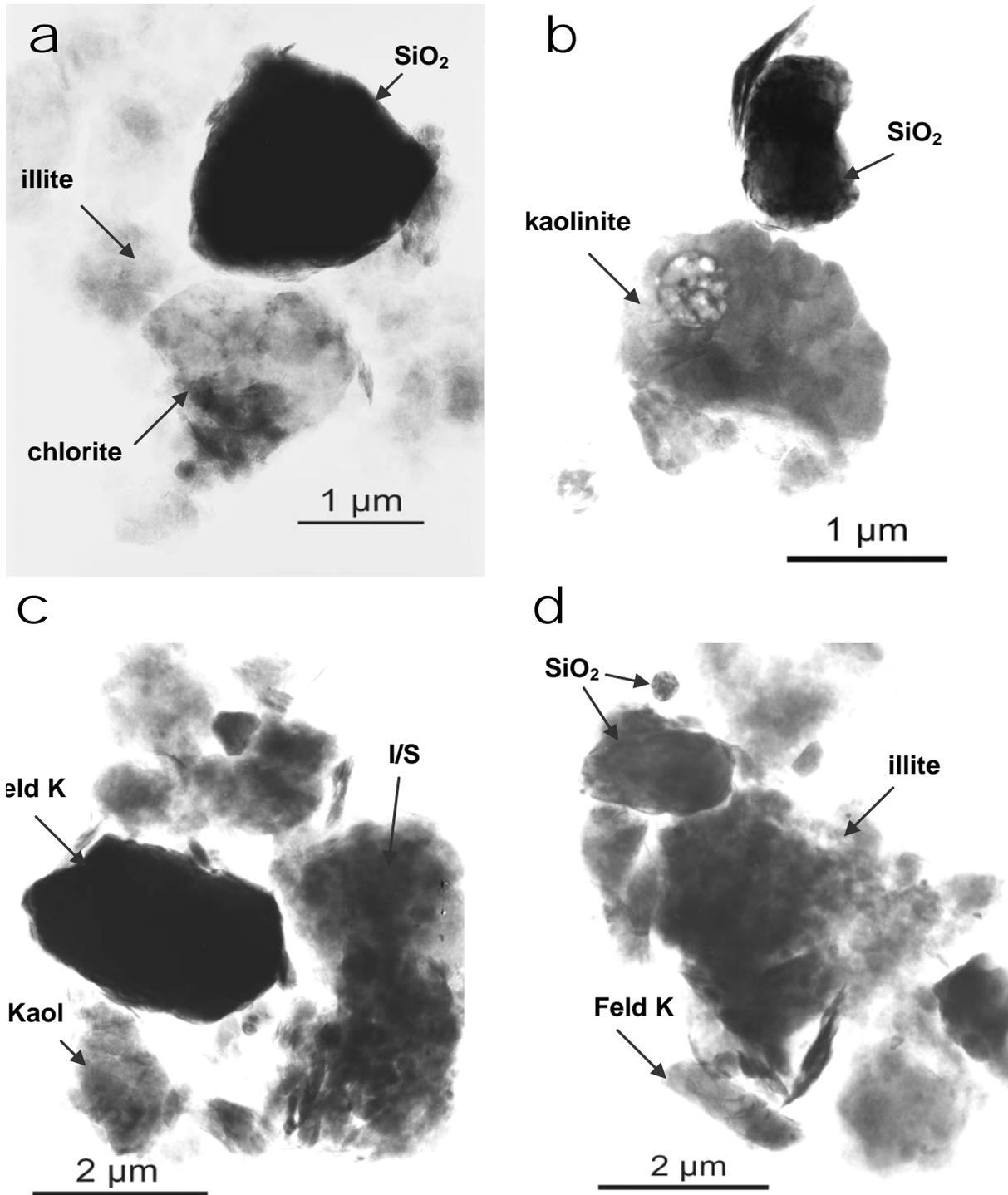


Figure III-7 : Microphotographies MET de la fraction fine de l'argilite à son état initial. a : association de particules d'illite et d'I/S, quartz et chlorite ; b : kaolinite et quartz ; c : feldspath-K (microcline) et kaolinite ; d : quartz, feldspath-K et illite (I/S).

## **4. Caractérisation par DRX de l'argilite du laboratoire souterrain**

Des diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur la fraction totale et sur la fraction fine de l'échantillon décarbonaté (cf. Figure III-8 et Figure III-9). L'argilite est composée en majorité de minéraux argileux (chlorite, illite et kaolinite) accompagnés de calcite, dolomite, quartz, muscovite et une fraction très minoritaire de feldspaths (microcline) (cf. Figure III-8). La fraction fine argileuse (<2 µm) a été séparée après décarbonatation préalable de l'argilite. Des dépôts orientés des particules sur lames de verre ont été réalisés et 2 types d'analyse ont été effectuées permettant d'identifier les différentes espèces argileuses : (i) analyse du dépôt orienté après séchage (diffractogramme normal) et (ii) analyse du dépôt orienté après une saturation de 24h à l'éthylène glycol (diffractogramme EG). Les diffractogrammes de la fraction fine confirment la présence d'illite, de chlorite et de kaolinite. Ils permettent aussi d'identifier la présence d'interstratifiés illite/smectite (I/S type R0) et de préciser que l'illite et la chlorite sont présentes en proportions significatives alors que la kaolinite est beaucoup moins abondante que ces minéraux (cf. Figure III-9).

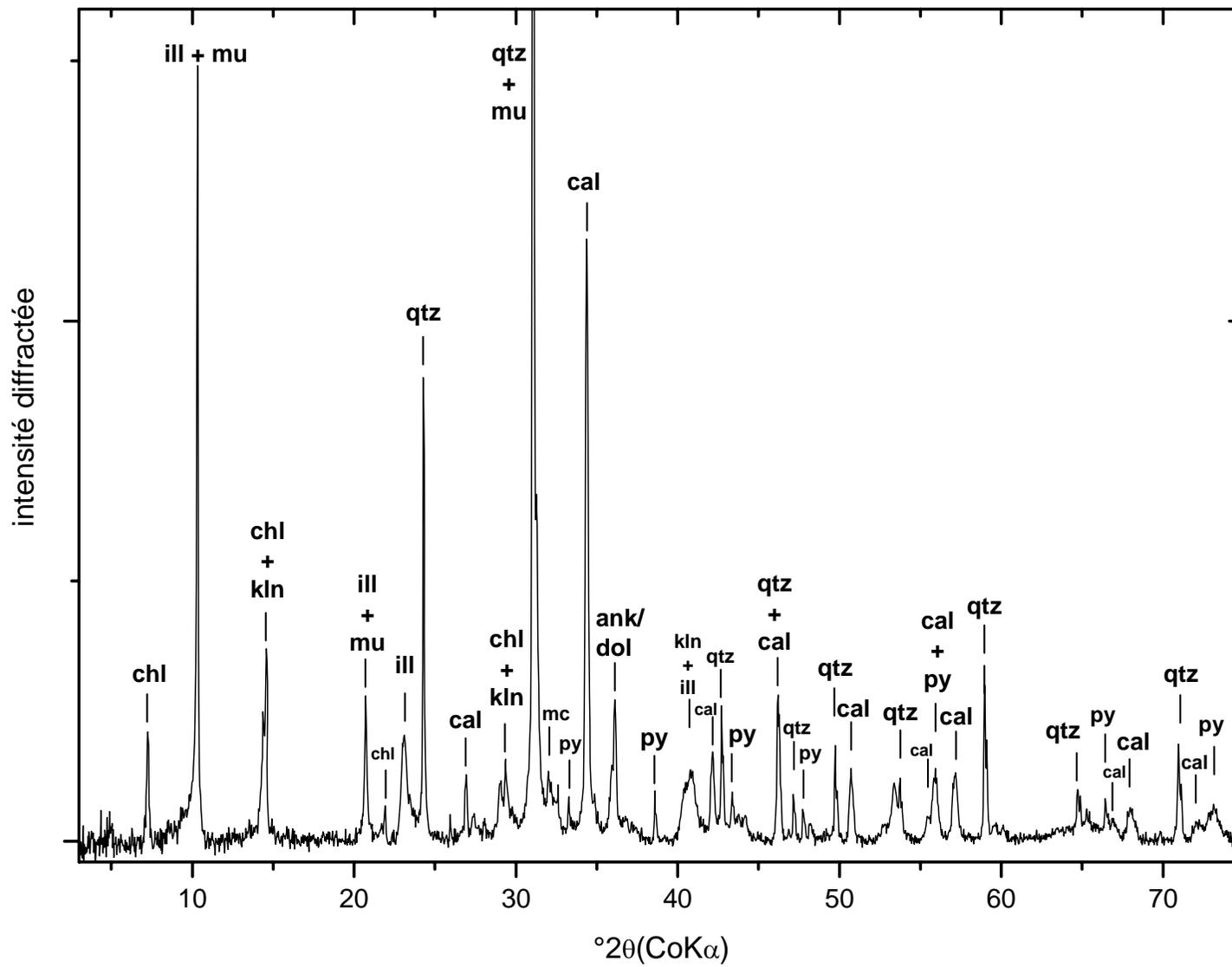


Figure III-8 : Diffractogramme de rayons X de l'argilite initiale (roche totale).

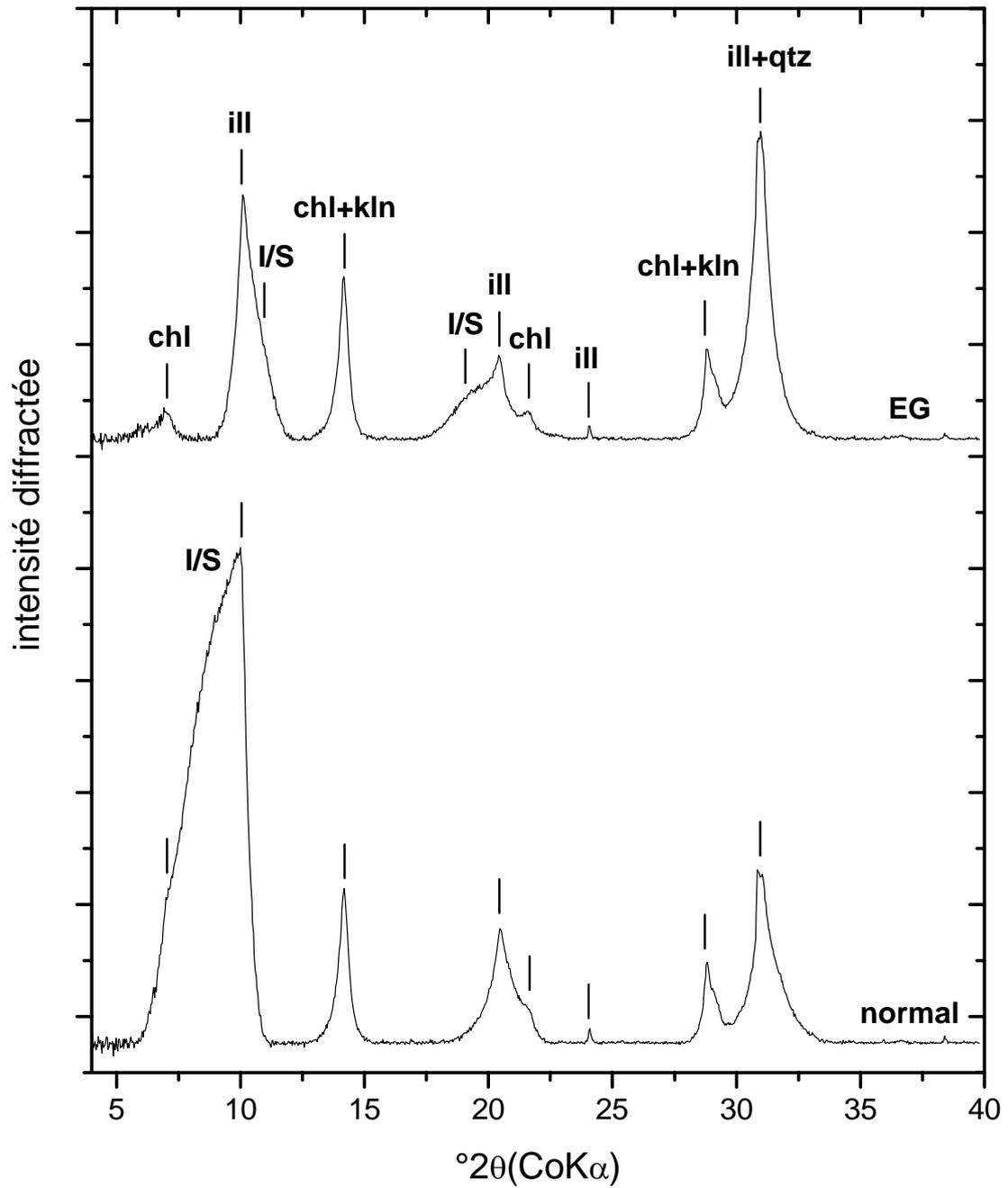


Figure III-9 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés sur dépôts orientés de particules inférieures à  $2\ \mu\text{m}$  de l'argilite initiale.

## 5. Composition chimique globale

Les analyses chimiques ont été menées au SARM (Service d'Analyse des Roches et Minéraux du CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy) après broyage pour atteindre une granulométrie inférieure à 80µm. Les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P) ainsi que la perte au feu (PF) ont été dosés par ICP-AES et les éléments traces par ICP-MS (Carignan *et al.*, 2001). Le soufre total (Stot) et le CO<sub>2</sub> total ont été dosés par un Doseur Carbone-Soufre (Leco SC144 DRPC). La teneur en carbonates est obtenue par calcimétrie Bernard.

Les résultats des analyses sur l'argilite EST26457 et sur 7 échantillons d'argilites prélevés sur un profil vertical de la galerie GMR sur 1 mètre 50 (Belcourt, 2009) sont représentés dans le Tableau III-2 et sur la Figure III-10. Belcourt (2009) observe que du point de vue de leur composition chimique les argilites de ce profil sont homogènes à l'échelle de la galerie. Un seul échantillon en sommet de profil a une teneur en Si légèrement plus élevée et une perte au feu légèrement plus faible. L'auteur l'explique par une diminution probable de la quantité de carbonate pour cet échantillon. La composition chimique de l'argilite EST26457 quant à elle est similaire à la composition moyenne des argilites du profil.

La perte au feu correspond à la quantité d'eau et de dioxyde de carbone rejetée lors de la combustion de la roche. Elle est donc reliée en partie à la quantité de carbonates (CaCO<sub>3</sub>) dans la roche d'après l'équation de calcination :

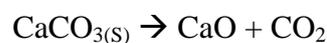


Tableau III-2 : Composition en % poids d'oxydes des éléments majeurs (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O), de la perte au feu (PF), de la concentration en soufre total (Stot), de la quantité d'eau de constitution (H<sub>2</sub>O+) et de la teneur en carbonates de l'argilite EST26457 comparés à celles d'argilites prélevées à proximité sur un profil de la galerie (Belcourt, 2009).

Forage	Echantillon	Profondeur en m (NGF)	Oxydes en %										PF (%)	Total (%)	Stot (%)	H <sub>2</sub> O+ (%)	Teneur en carbonates
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
FOR1118	EST26457	~125	47,62	13,28	4,31	0,03	2,40	10,78	0,24	3,24	0,72	0,10	16,71	99,42	0,80	4,05	20
FOR 1902	1	-125,75	46,59	13,11	4,87	-	2,44	10,99	0,22	3,16	-	-	16,86	98,24	0,91	4,14	20
FOR 1902	2	-125,66	47,53	13,22	4,75	-	2,50	11,09	0,22	3,24	-	-	16,37	98,92	0,78	4,09	19
FOR 1902	3	-125,37	47,38	12,99	4,75	-	2,47	11,20	0,23	3,13	-	-	15,79	97,94	0,86	4,02	20
FOR 1902	4	-125,20	47,94	13,18	4,64	-	2,48	10,03	0,23	3,25	-	-	16,32	98,07	0,84	4,19	19
FOR 1902	5	-125,07	48,16	13,37	4,82	-	2,45	10,35	0,24	3,24	-	-	15,20	97,83	0,87	4,03	20
FOR 1902	5'	-124,80	47,34	12,83	4,49	-	2,41	11,17	0,22	3,18	-	-	16,63	98,27	0,79	3,99	19
FOR 1902	6	-124,20	48,99	13,14	4,51	-	2,54	11,10	0,22	3,28	-	-	14,68	98,46	0,84	4,07	20

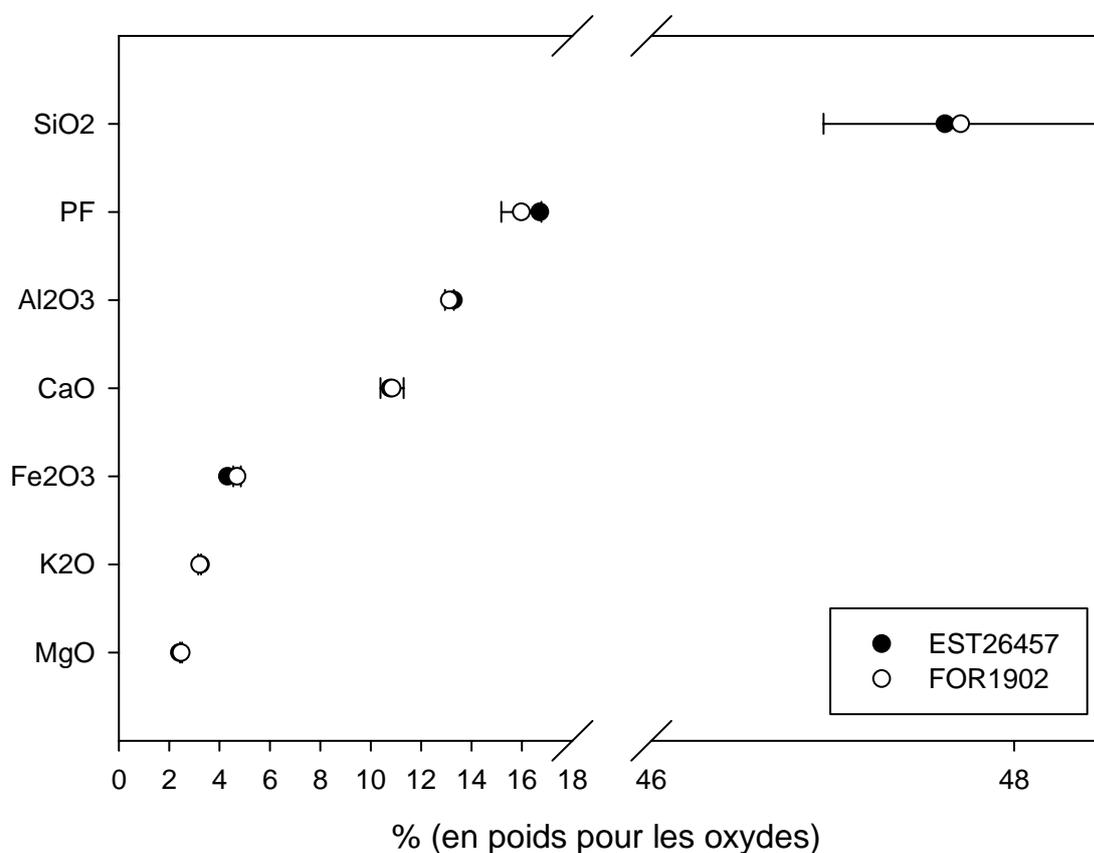


Figure III-10 : Teneurs en % poids d'oxydes des éléments majeurs et de la perte au feu (PF) classés par ordre croissant, de notre échantillon de départ (EST26457) comparé à 7 échantillons voisins prélevés sur un profil vertical (FOR1902) (Belcourt, 2009).

Les paragraphes précédents montrent que l'échantillon d'argilite se présente comme un mélange de particules argileuses dominantes et de phases détritiques annexes dans une matrice carbonatée (calcite majoritaire). Sa composition minéralogique moyenne est estimée à partir des résultats de DRX et de sa composition chimique, et reportée dans un diagramme Minéraux Carbonatés / Silicates (Quartz + Feldspaths) / Minéraux argileux (cf. Figure III-11). D'après la classification de Scolari & Lille (1973) cette roche est à la limite entre une marne siliceuse et une argilite siliceuse.

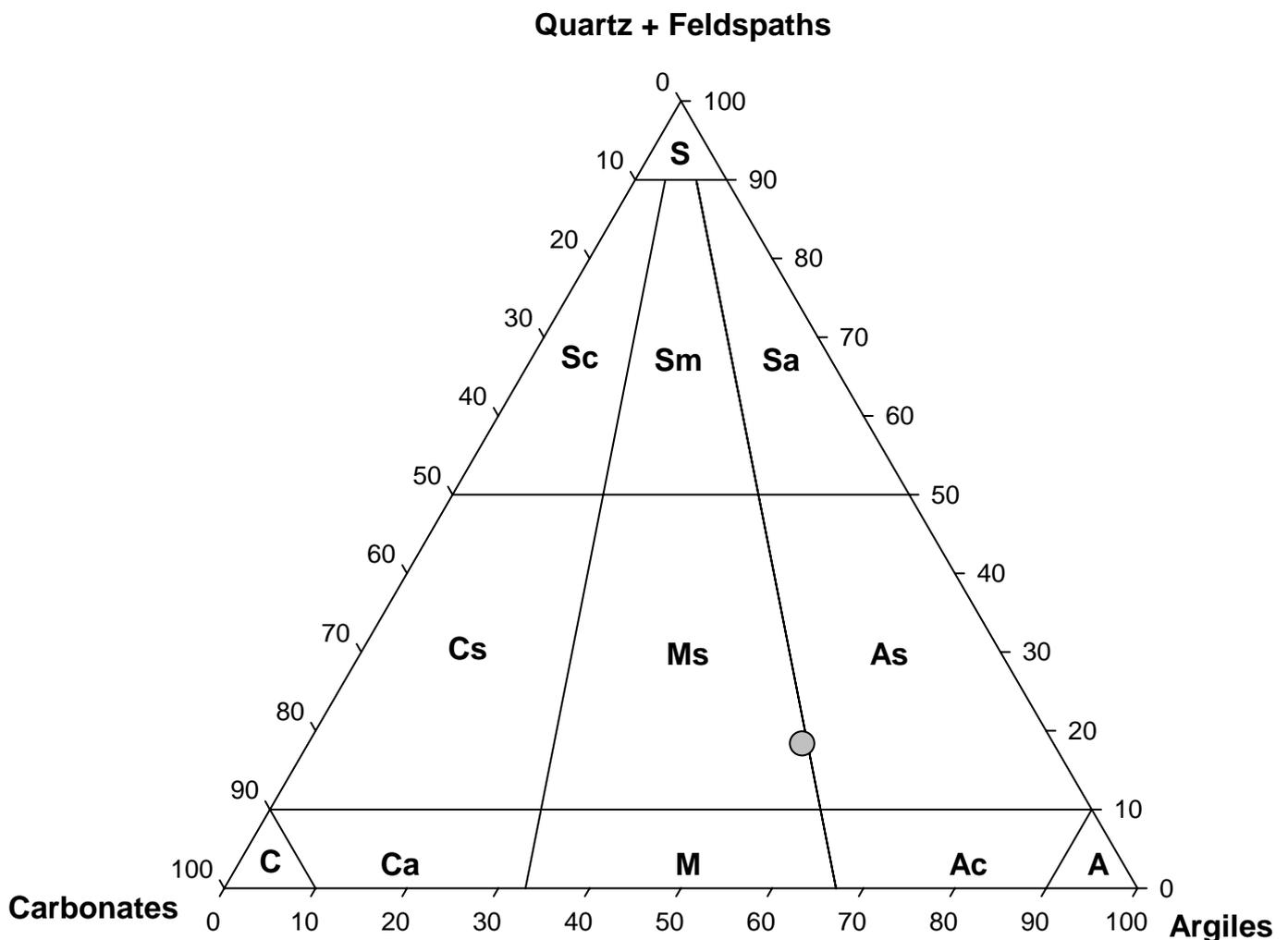


Figure III-11 : Composition minéralogique de l'échantillon EST26457 (point gris) replacé dans un diagramme triangulaire Quartz+Feldspaths/Carbonates/Argiles (d'après Scolari & Lille, 1973). Par rapport à Scolari & Lille, le pôle Silexite n'est pas représenté par la silice mais par toutes les phases silicatées, minéraux argileux non compris (Quartz+Feldspaths). Dans le pôle carbonate, sont prises en compte calcite et dolomite. S=silexite, C=c=calcaire, A=argilite, M=marnes, s=siliceux(se), a=argileux(se), m=marnesuse.



## **Chapitre IV. Réactivité de l'argilite de Bure dans le système Fer/Argilite en solution saline**

### **1. Réactivité des minéraux argileux en solution saline**

La série d'expériences en solution saline a été menée en faisant varier la température, la proportion de fluide et la proportion de fer métal par rapport à la quantité de roche. Globalement, il en résulte de grandes différences dans la nature des phases néoformées suivant la température, ce qui justifie de débiter la présentation par l'effet de la température sur la réactivité des minéraux argileux.

#### **1. Effet de la température sur la réactivité des minéraux argileux en solution saline**

L'effet de la température étant prépondérant, on se propose de décrire séparément les produits expérimentaux de chaque température (90°C, 150°C et 300°C) pour la durée de réaction la plus longue (9 mois) et des proportions importantes de fluide et de fer métal (L/R=10 et F/A=1), puis d'en faire une synthèse.

##### **a) Réactivité des minéraux argileux à 90°C en solution saline**

L'observation MEB des minéraux argileux issus des expériences à 90°C est illustrée par la Figure IV-1. Au contact des plaques de fer métal, les particules argileuses forment des amas en « rosettes » (cf. fig IV-1a). Dans le fond argileux, des textures plus fines en « nids d'abeilles » sont très fréquemment rencontrées (fig. IV-1b à e), et sont retrouvées au MET comme l'illustre la fig. IV-1f.

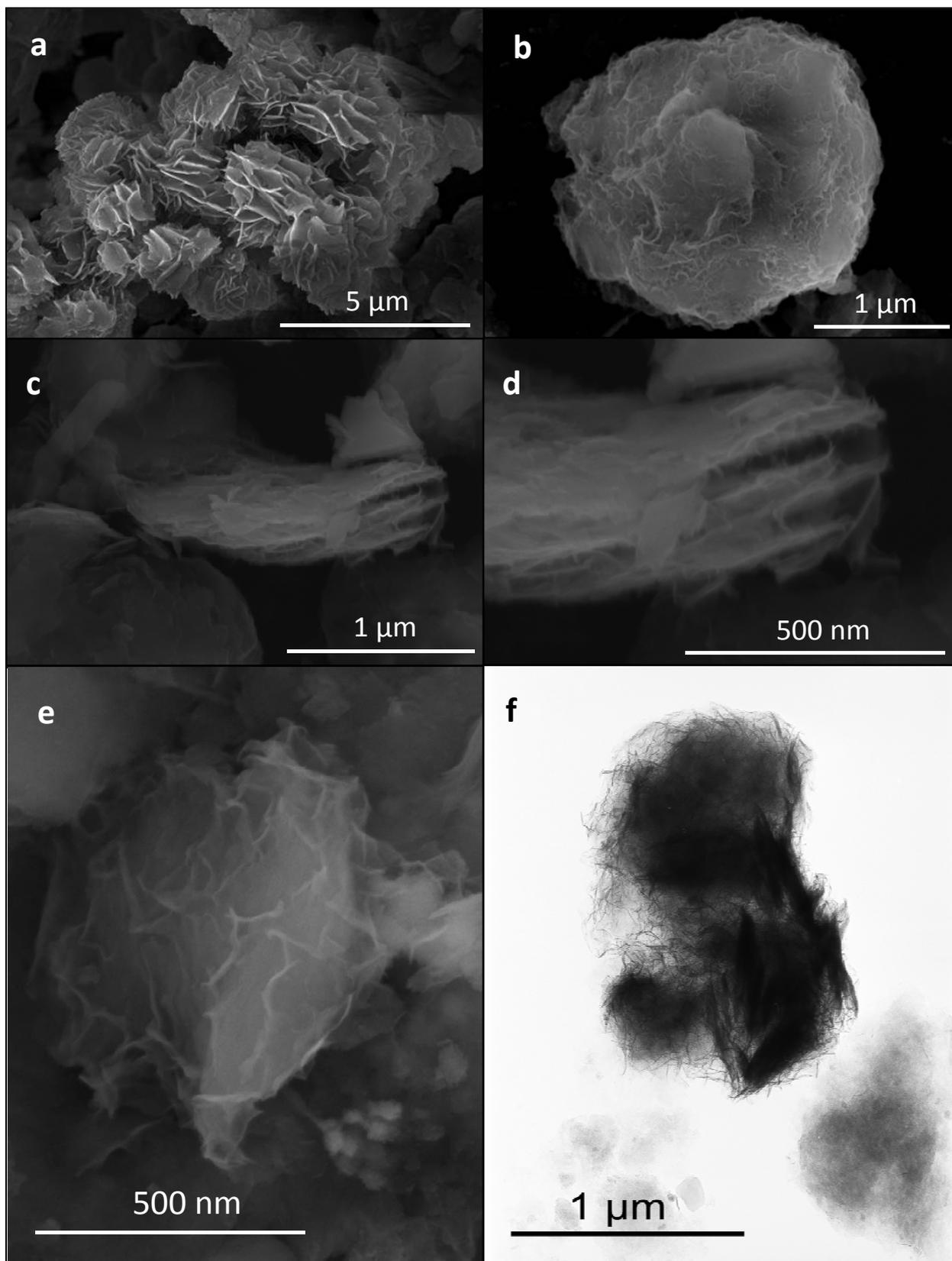


Figure IV-1 : Particules argileuses issues des réactions à 90°C en solution saline. a : assemblage en « rosettes » échantillonné à proximité d'une plaque de fer (vue MEB en électrons secondaires); b à e : particules présentant une texture en « nids d'abeilles » vues au MEB en électrons secondaires (b à e) et au MET (f).

## 1. Cristallochimie des produits argileux issus des expériences à 90°C

L'évolution cristallochimique des particules argileuses est donnée dans la Figure IV-2 et dans le Tableau IV-1.

La teneur en Al de la couche octaédrique diminue fortement, sa valeur passant en moyenne de 1,4±0,4 a.p.f.u. à 0,0±0,6 a.p.f.u., parallèlement à un accroissement du déficit de charge en position tétraédrique, la valeur de 4-Si passant en moyenne de 0,6±0,2 a.p.f.u. à 1,2±0,2 a.p.f.u. (fig. IV.1a). La teneur en Si tétraédrique diminue fortement, en passant de 3,4±0,2 a.p.f.u. à 3,0±0,2 a.p.f.u. corrélativement à une baisse de la charge interfoliaire de 0,6±0,2 a.p.f.u. à 0,4±0,1 a.p.f.u. (fig. IV.1b) avec une baisse significative de K (0,5±0,2 a.p.f.u. à 0,3±0,1 a.p.f.u., fig. IV.1e). Le déficit de charge tétraédrique n'est donc pas compensé par la charge interfoliaire. La charge en Fe octaédrique augmente fortement, en passant de 0,4±0,3 a.p.f.u. à 2,1±0,7 a.p.f.u. (fig. IV.1c et 1d). Il est à noter que malgré la durée expérimentale relativement longue (9 mois), les produits de réaction ont une charge interfoliaire significative de l'ordre de 0,42±0,10 a.p.f.u. (K=0,27 a.p.f.u., Na+Ca=0,07 a.p.f.u., fig. IV.1e).

Tableau IV-1 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 90°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10).

		Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.I.				
Argilite	Moyenne	3,43	0,57	1,96	1,39	0,41	0,26	0,51	0,00	0,06	0,63					
	Ecart type (relatif)	0,23	0,23	0,37	0,37	0,31	0,21	0,22	0,01	0,03	0,24					
	Valeur min	2,64	0,30	1,39	0,50	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05					
	Valeur max	3,70	1,36	3,03	2,21	1,64	1,09	0,91	0,04	0,14	0,97					
fluide	L/R	F/A	T (°C)	durée (jour)	Référence	Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.I.
salin	10	1	90	270	OP0706	Moyenne	2,95	1,05	1,05	0,00	2,14	0,11	0,27	0,00	0,07	0,42
						Ecart type (relatif)	0,21	0,21	0,45	0,59	0,69	0,07	0,13	0,01	0,04	0,10
						minimale	2,43	0,60	0,24	-1,33	0,91	0,01	0,03	0,00	0,01	0,24
						maximale	3,40	1,57	2,10	1,04	3,75	0,28	0,50	0,02	0,20	0,59

La cristallochimie des argiles des produits de réaction diffère donc de celle des I/S de départ. Les domaines de composition vont du produit initial à un pôle déprimé en Al(VI), Si, C.I., K et enrichi en Fe. Cependant le produit de réaction n'atteint pas une charge interfoliaire nulle, ce qui est attendu s'il s'agit de serpentine ou chlorite pure. Il s'agit donc soit d'un mélange mécanique, peu probable car les analyses ont été réalisées au MET sur des microdomaines les plus homogènes, soit d'une évolution des I/S vers un interstratifié enrichi en feuillet



## 2. Diffraction des rayons X des produits argileux issus des expériences à 90°C

### *Diffractogrammes sur fraction fine* (cf. Figure IV-3)

Le massif entre 10 et 14 Å, caractéristique des interstratifiés I/S, n'est plus observé sur les diffractogrammes des produits de réaction, ce qui traduit une grande réactivité de ces minéraux argileux, et leur dissolution ou transformation.

Sur les diffractogrammes de la fraction fine argileuse de départ, il est à noter que les réflexions 002 de la chlorite et 001 de la kaolinite ne peuvent pas être correctement dissociées, un seul pic large vers 7,2 Å est observé sur la fraction argileuse de départ. Après réaction à 90°C, deux réflexions fines apparaissent, l'une à 7,27 Å, l'autre à 7,18 Å, témoignant d'une meilleure cristallinité et de néoformations probables. La réflexion à 7,27 Å est attribuée à la kaolinite, la réflexion à 7,18 Å est attribuée à une nouvelle phase argileuse.

A 90°C, la néoformation d'une phase à 7 Å est donc confirmée. Cette phase peut correspondre soit *i*) à des chlorites ferrifères, ce qui est peu envisageable à ces températures, soit *ii*) à des serpentines ferrifères, de type berthiérine.

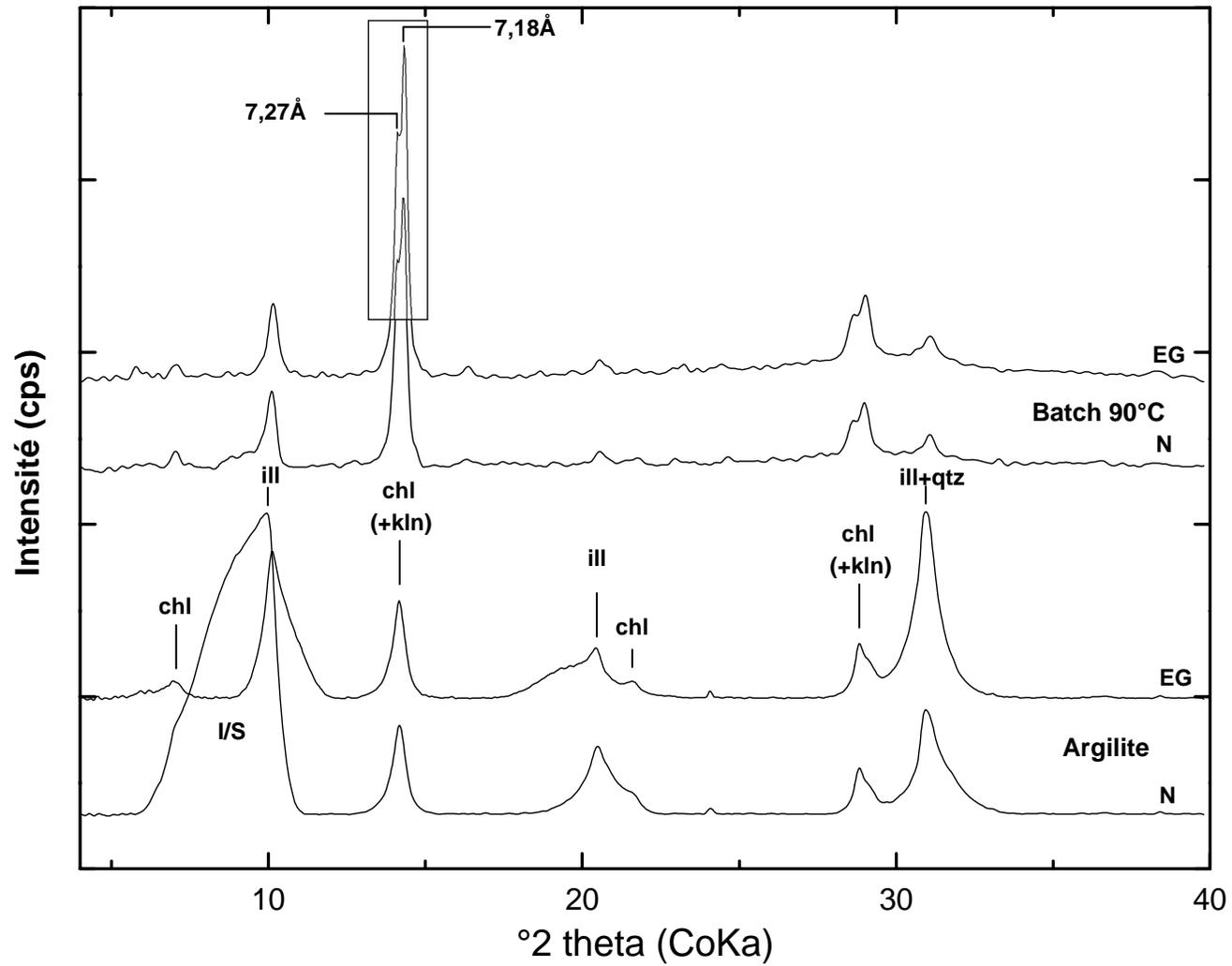


Figure IV-3 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2 $\mu$ m du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

### 3. Imagerie Met haute résolution (METHR) des produits argileux issus des expériences à 90°C

Afin de lever l'ambiguïté sur la nature des phases, l'une des rares solutions est d'analyser et de mesurer des coupes perpendiculaires au feuillet, grâce à des images haute résolution, au MET. Ainsi, l'épaisseur de 763 feuillets a été mesurée.

Deux distances interfoliaires sont dominantes (cf. Figure IV-4) : *i*) une distance à 10 Å qui correspond à de l'illite et/ou à des interstratifié I/S (les espaces interfoliaires des smectites se ferment à 10 Å sous vide), *ii*) une distance à 7 Å qui peut correspondre à une Fe-serpentine. Les distances interfoliaires à 7 Å sont majoritaires dans les produits de réaction obtenus à 90°C.

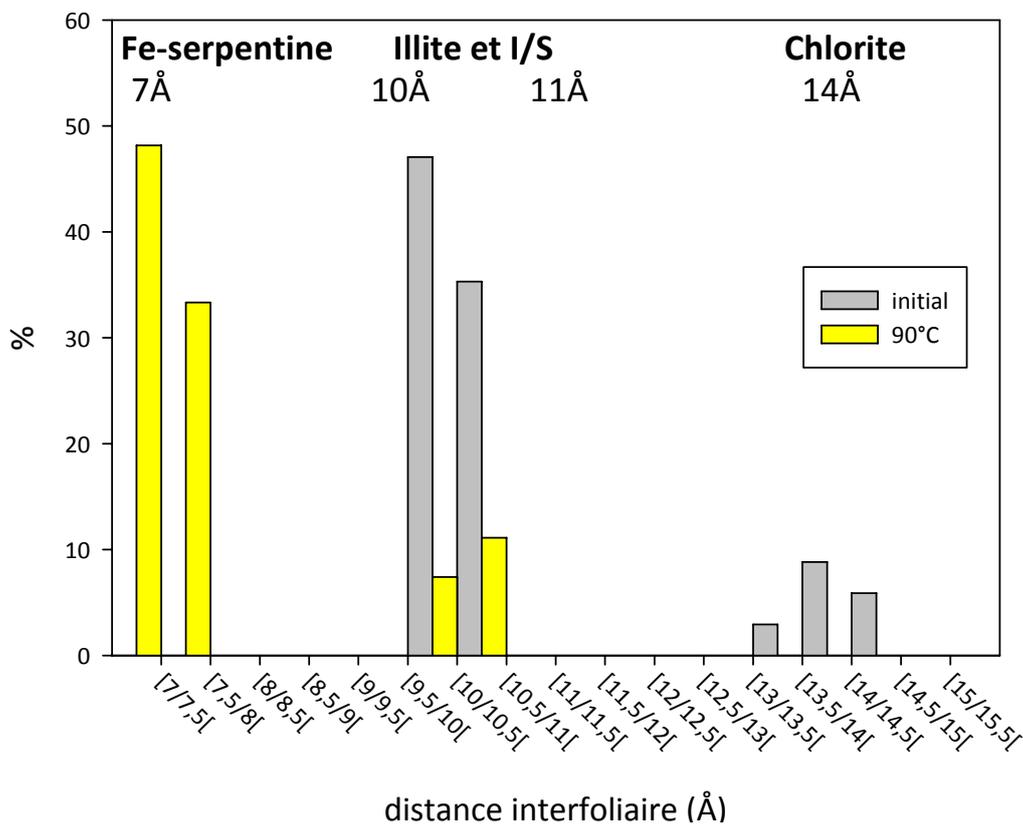


Figure IV-4: Distribution des distances interfoliaires mesurées par imagerie METHR (763 feuillets mesurés) des particules argileuses de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

La Figure IV-5 montre nettement que des groupes de 10-12 feuillets se développent aux dépens des interstratifiés. Il ne s'agit pas d'un remplacement des feuillets d'illite ou de smectite mais plutôt d'un développement de groupe de feuillets au sein des I/S. Ceci explique parfaitement les données cristallographiques qui sont des produits mixtes à l'échelle des particules.

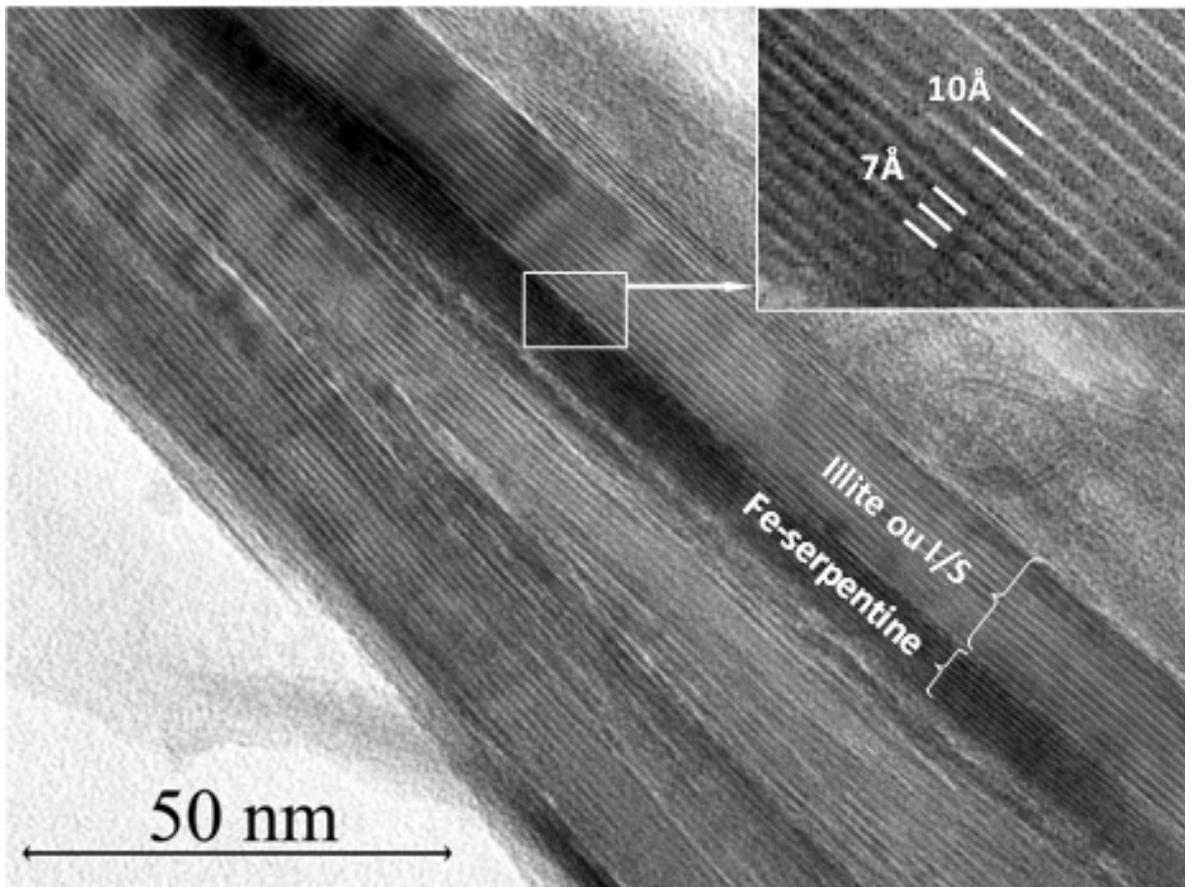


Figure IV-5 : Nanostructure d'une particule argileuse (METHR), de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

#### 4. Conclusions sur la nature des produits argileux issus des expériences à 90°C

Les expériences menées sur l'argilite de Bure, à 90°C, pendant 9 mois, en présence de fer métal et d'une solution saline, provoquent une déstabilisation des minéraux argileux, en particulier des interstratifiés I/S.

L'étude par DRX montre la dissolution de l'illite et la néoformation probable d'une phase argileuse à 7 Å (berthiérine). L'étude par METHR confirme la présence d'une phase néoformée à 7 Å et précise qu'elle se trouve en interstratification avec l'illite et/ou la smectite. Ceci suggère un mode de remplacement des minéraux argileux initiaux, groupe de feuillets par groupe de feuillets et non en croissance autonome à partir de la solution.

L'étude de la cristallographie montre que les produits de réaction sont des mélanges d'argiles de compositions variées. Il s'agit de manière minoritaire d'argiles héritées résiduelles de compositions encore proches des I/S de départ et majoritairement des argiles plus ou moins transformées, appauvries en Si et en Al, et enrichies en fer. Ces nouvelles phases argileuses formées ont des compositions assez proches des serpentines ferrifères ou des chlorites ferrifères. On remarque aussi que les teneurs en K restent élevées ( $0,3 \pm 0,1$  a.p.f.u) dans les argiles transformées. L'origine du potassium se trouvant dans les illites on peut penser que les feuillets néoformés des produits de réaction obtenus à 90°C sont probablement interstratifiés avec des feuillets d'illite, comme le montre les clichés METHR.

La combinaison des trois techniques d'analyses (METEDX, DRX et METHR) a donc permis de conclure sur la nature des produits de réaction argileux, et en particulier a levé l'ambiguïté sur la nature des phyllosilicates ferreux, qui apparaissent être des serpentines ferrifères.

## **b) Réactivité des minéraux argileux à 150°C en solution saline**

Les particules argileuses issues des expériences à 150°C se présentent en amas dont la taille peut atteindre moins d'une dizaine de microns et sont très enrichies fer (cf. Figure IV-6a et b). Des morphologies en rosettes sont retrouvées (cf. fig. IV-6b et c), comme à 90°C, ne sont pas strictement associées au contact des plaques de fer métal mais réparties dans tout l'échantillon. Une texture en « nids d'abeilles » est aussi communément rencontrée (cf. Figure IV-6e et f).

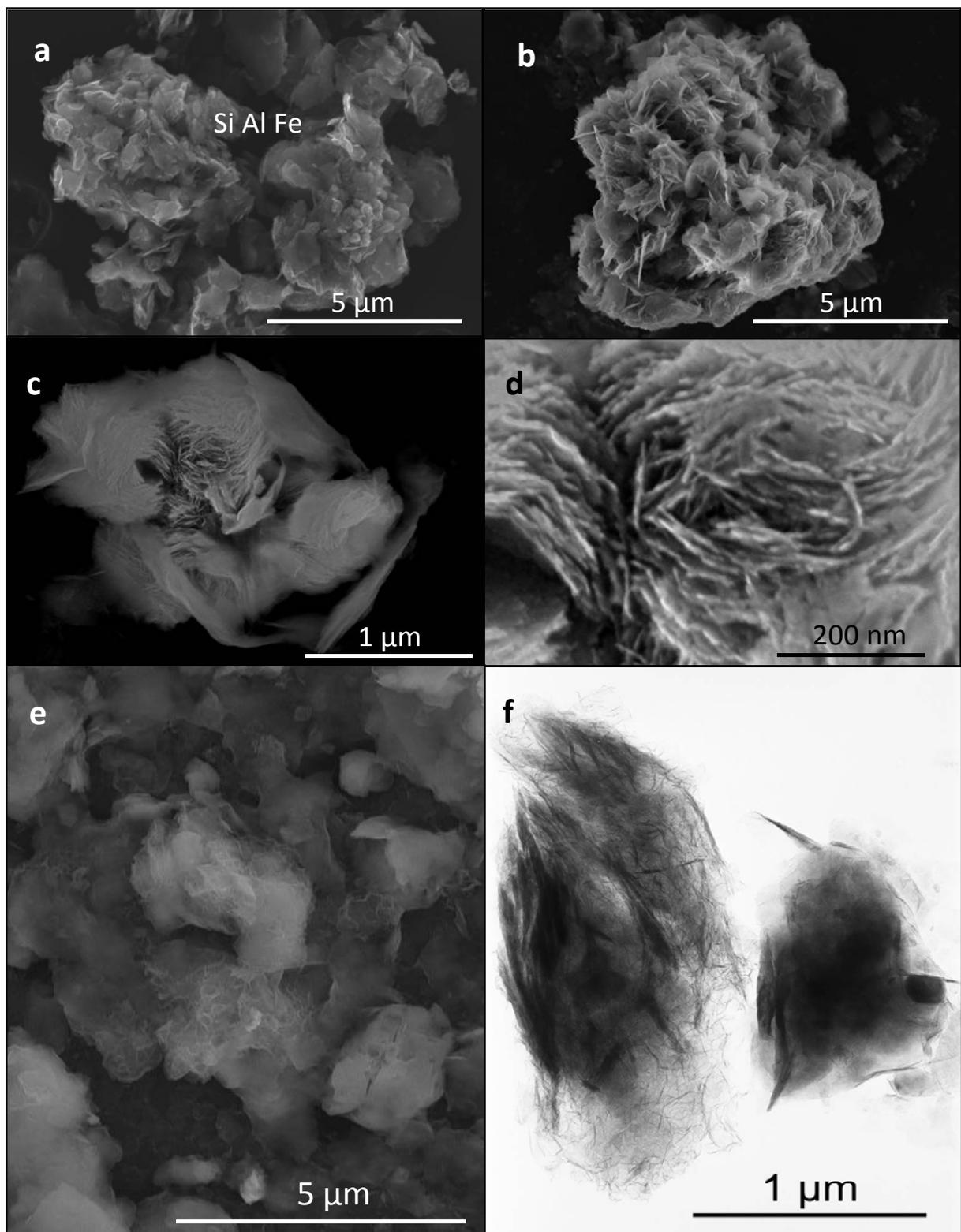


Figure IV-6 : Particules argileuses issues des expériences à 150°C en solution saline. a et b : vues générales d'amas de particules argileuses ; c : groupe de particules à morphologie en « rosette » prélevé loin de la plaque de fer, et son détail (d) ; e et f : particules à texture en « nid d'abeille ». a à e sont des vues au MEB en électrons secondaires, f est une vue au MET.

### 1. Cristallochimie des produits argileux issus des expériences à 150°C

L'évolution cristallochimique des particules argileuses est donnée dans la Figure IV-7 et le Tableau IV-2. On note *i*) une diminution progressive de la valeur de Si tétraédrique, qui varie de  $3.4 \pm 0,2$  a.p.f.u. à  $3.2 \pm 0,2$  a.p.f.u., corrélativement à *ii*) une baisse de la charge interfoliaire, qui passe de  $0.6 \pm 0,2$  a.p.f.u. à  $0.5 \pm 0,1$  a.p.f.u. (fig. 5b), avec *iii*) une baisse significative de K (de  $0.5 \pm 0,2$  a.p.f.u. à  $0.3 \pm 0,1$  a.p.f.u., fig. 5e), enfin *iv*) une augmentation de la charge en fer octaédrique de  $0.4 \pm 0,3$  a.p.f.u. à environ  $1,7 \pm 0,5$  a.p.f.u.

Il est à noter que les produits de réaction conservent tout de même une charge interfoliaire assez constante malgré le temps long de réaction (9 mois) et des valeurs Si, Fe intermédiaires entre le produit de départ de type dioctaédrique et un pôle Si, Fe de type chlorite-serpentine.

Les produits de réaction sont moins enrichis en Fer, moins déprimés en Si que les produits de réaction obtenus à 90°C. On peut remarquer que les concentrations en K baissent jusqu'à une valeur plancher de 0,2 a.p.f.u. comme à 90°C.

Tableau IV-2: Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 150°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10).

							Valeur										
							Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe <sup>3+</sup>	Mg	K	Na	Ca	C.I.	
							Moyenne	3,43	0,57	1,96	1,39	0,41	0,26	0,51	0,00	0,06	0,63
							Ecart type (relatif)	0,23	0,23	0,37	0,37	0,31	0,21	0,22	0,01	0,03	0,24
							Valeur min	2,64	0,30	1,39	0,50	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05
							Valeur max	3,70	1,36	3,03	2,21	1,64	1,09	0,91	0,04	0,14	0,97
fluide	L/R	F/A	T (°C)	durée (jour)	Référence	Valeur											
						Moyenne	3,20	0,80	1,07	0,26	1,74	0,16	0,30	0,01	0,09	0,49	
						Ecart type (relatif)	0,15	0,15	0,33	0,44	0,53	0,06	0,13	0,02	0,04	0,11	
						minimale	2,94	0,52	0,35	-0,47	0,93	0,06	0,04	0,00	0,04	0,34	
						maximale	3,48	1,06	1,73	0,99	2,54	0,26	0,55	0,07	0,19	0,71	
salin	10	1	150	270	OP0708												

Après réaction à 150°C, la cristallochimie des argiles des produits de réaction diffère de celle des I/S de départ. Les domaines de composition sont étendus entre celui du produit initial et un pôle déprimé en Al(VI), Si, C.I., K et enrichi en Fe, et suivent un axe assez similaire à celui déjà défini à 90°C.

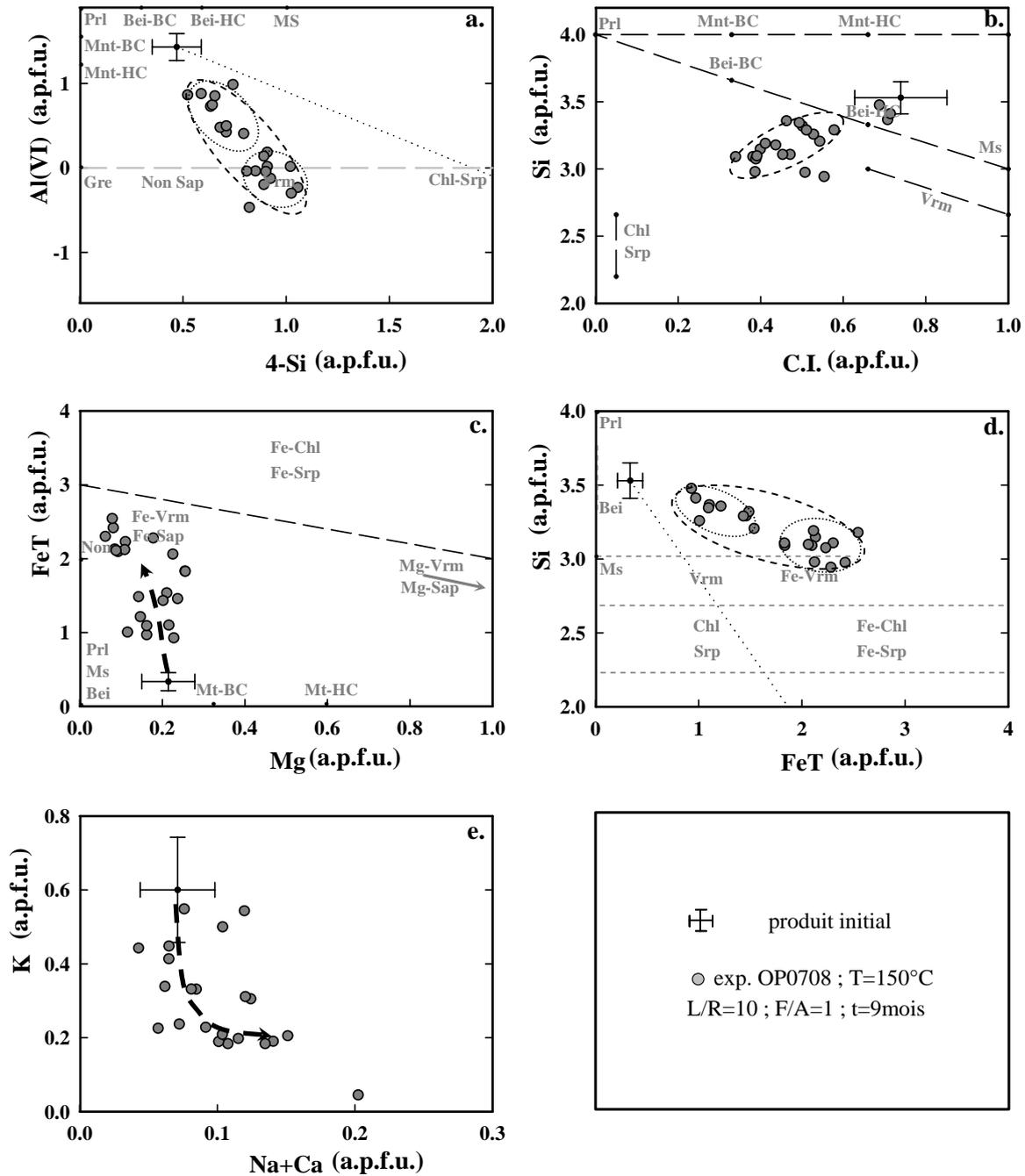


Figure IV-7 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 150°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

## 2. Diffraction des rayons X des produits argileux issus des expériences à 150°C

### *Diffractogrammes sur fraction fine (cf. Figure IV-8)*

Les diffractogrammes normaux et saturés à l'éthylène glycol sur fraction fine des échantillons traités à 150°C montrent :

- i) que l'illite est toujours présente ainsi que la chlorite et la kaolinite,
- ii) que les interstratifiés sont déstabilisés,
- iii) que de nouvelles phases gonflantes apparaissent formant des bandes à 13,40 Å, en normal, qui se déplacent à 14,59 Å par saturation EG. Le déplacement atteste de la formation d'une phase gonflante, qui peut être interprétée sur la base des données cristallographiques, comme liée à la présence d'une phase tri-octaédrique de type saponite.

## 3. Conclusions sur la nature des produits argileux issus des expériences à 150°C

Les feuillets argileux I/S de l'argilite ont été dissous et remplacés par des phases argileuses dont la composition chimique indique qu'il ne s'agit plus de feuillets di-octaédriques mais de feuillets tri-octaédriques.

Ce type de feuillet gonflant avec une charge de l'ordre de 0,4 peut trouver des caractéristiques communes avec une argile tri-octaédrique ferrifère gonflante soit une saponite.

Les argiles tri-octaédriques enrichies en fer ont un domaine de composition assez étendu, et leur composition peut coïncider avec le mélange I/S/Berthiérine obtenu à 90°C. Ceci peut expliquer la convergence entre les compositions obtenues.

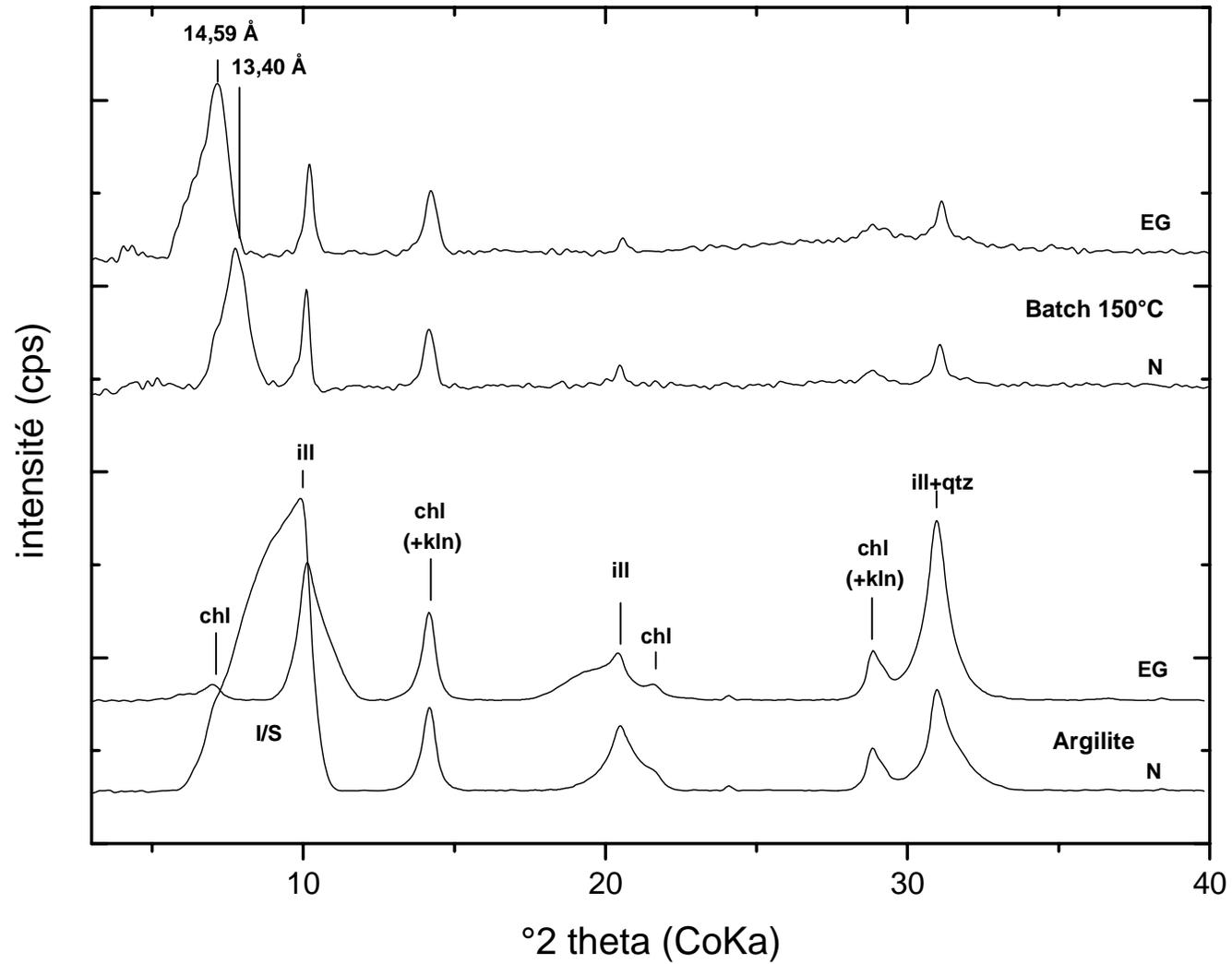


Figure IV-8 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2µm du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 150°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

**c) Réactivité des minéraux argileux à 300°C en solution saline**

Au contact immédiat du fer métal en plaque et en poudre, les minéraux argileux présentent une morphologie en « rosette » (cf. fig. IV-9a et b) comme observé à 90°C et 150°C. Dans le fond argileux ils présentent aussi une texture en « nids d'abeilles » (cf. Figure IV-9c à f) mais beaucoup plus développées qu'à 90°C et 150°C. Ces mêmes particules présentent un aspect « floconneux » en imagerie MET (cf. Figure IV-9f).

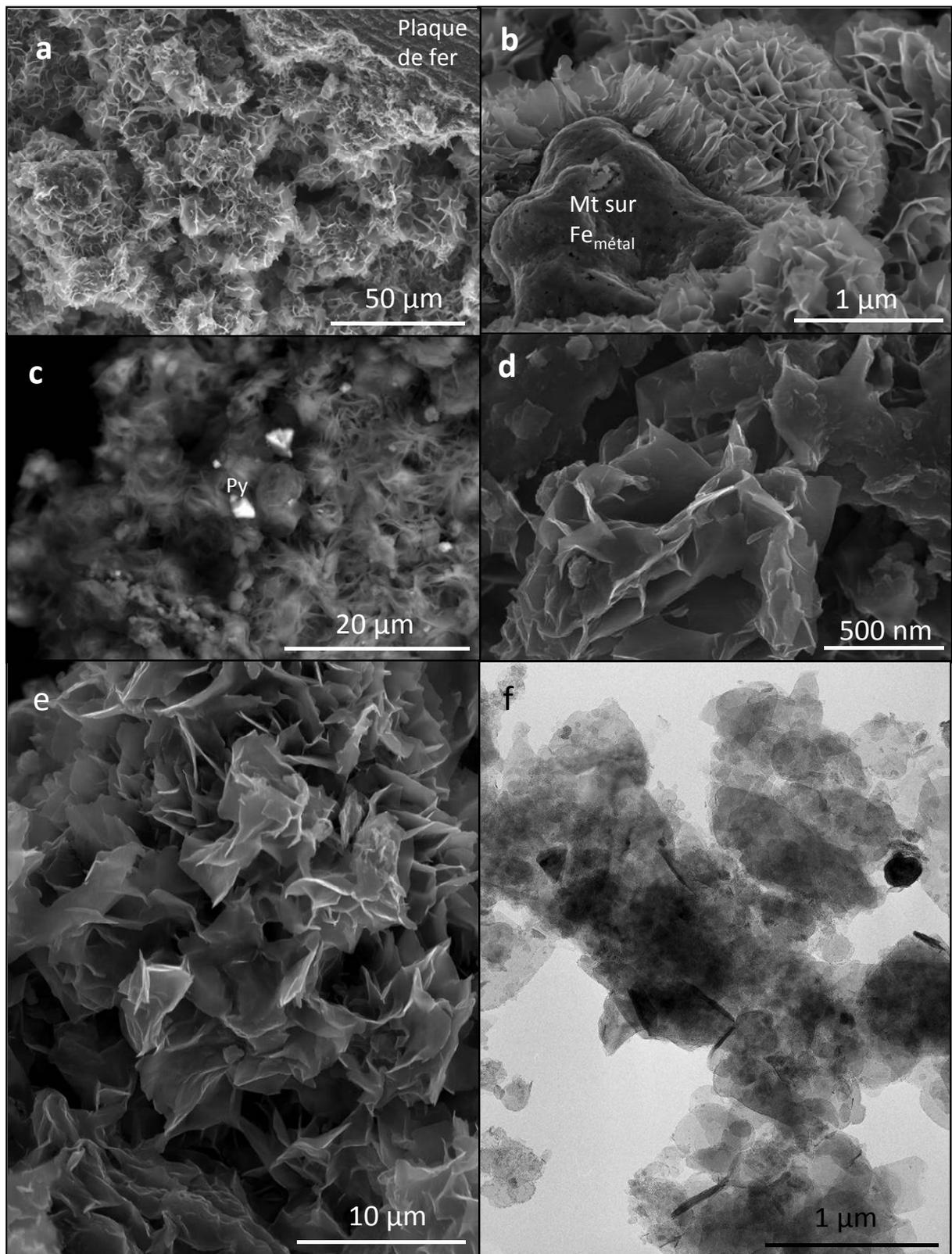


Figure IV-9 : Particules argileuses issues des expériences à 300°C en solution saline vues au MEB (a à e) et au MET (f). Néoformations en « rosette » au contact du fer métal en plaque (a) et en poudre (b). Particules argileuses néoformées (c) et détail de leur morphologie (électrons secondaires) (d). Comparaison des nouvelles textures vues au MEB (e) et au MET (f). Les clichés MEB sont tous en électrons secondaires sauf (c) qui est en électrons rétrodiffusés. Mt = magnétite.

## 1. Cristallochimie des produits argileux issus des expériences à 300°C

L'évolution cristallochimique des produits de réaction argileux issus des expériences à 300°C est donnée dans la Figure IV-10 et le Tableau IV-3.

Les points d'analyse des produits de réaction sont bien regroupés, et différent beaucoup des points d'analyse du produit de départ. Les argiles néoformées sont peu siliceuses, principalement ferrifères ( $Fe=2,82\pm 0,12$  a.p.f.u.) ont une faible charge interfoliaire de l'ordre de  $0,22\pm 0,02$  a.p.f.u. donnée par le calcium ( $Ca=0,07\pm 0,03$  a.p.f.u.). La composition cristallochimique de ces argiles est assez proche du pôle des chlorites sur un axe chlorite-illite.

Tableau IV-3 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 300°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10).

		Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.I.
Argilite	Moyenne		3,43	0,57	1,96	1,39	0,41	0,26	0,51	0,00	0,06	0,63
	Ecart type (relatif)		0,23	0,23	0,37	0,37	0,31	0,21	0,22	0,01	0,03	0,24
	Valeur min		2,64	0,30	1,39	0,50	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05
	Valeur max		3,70	1,36	3,03	2,21	1,64	1,09	0,91	0,04	0,14	0,97

fluide	L/R	F/A	T (°C)	durée (jour)	Référence	Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.I.
salin	10	1	300	270	OP0712	Moyenne	2,65	1,35	0,79	-0,56	2,82	0,15	0,10	0,00	0,07	0,25
						Ecart type (relatif)	0,10	0,10	0,07	0,08	0,12	0,04	0,06	0,00	0,03	0,05
						minimale	0,29	1,16	0,05	-3,66	2,61	0,00	0,00	0,00	0,02	0,14
						maximale	2,84	3,71	0,91	-0,43	4,84	0,25	0,20	0,01	3,08	6,17

La cristallochimie des argiles transformées à 300°C diffère beaucoup de celle des I/S de départ. Les domaines de composition sont très éloignés de celui du produit initial et se situent vers un pôle déprimé en Al(VI), Si, C.I., K et enrichi en Fe. Il s'agit de produits de réaction beaucoup moins mélangés avec les produits de départ que ceux obtenus à 90°C et 150°C.

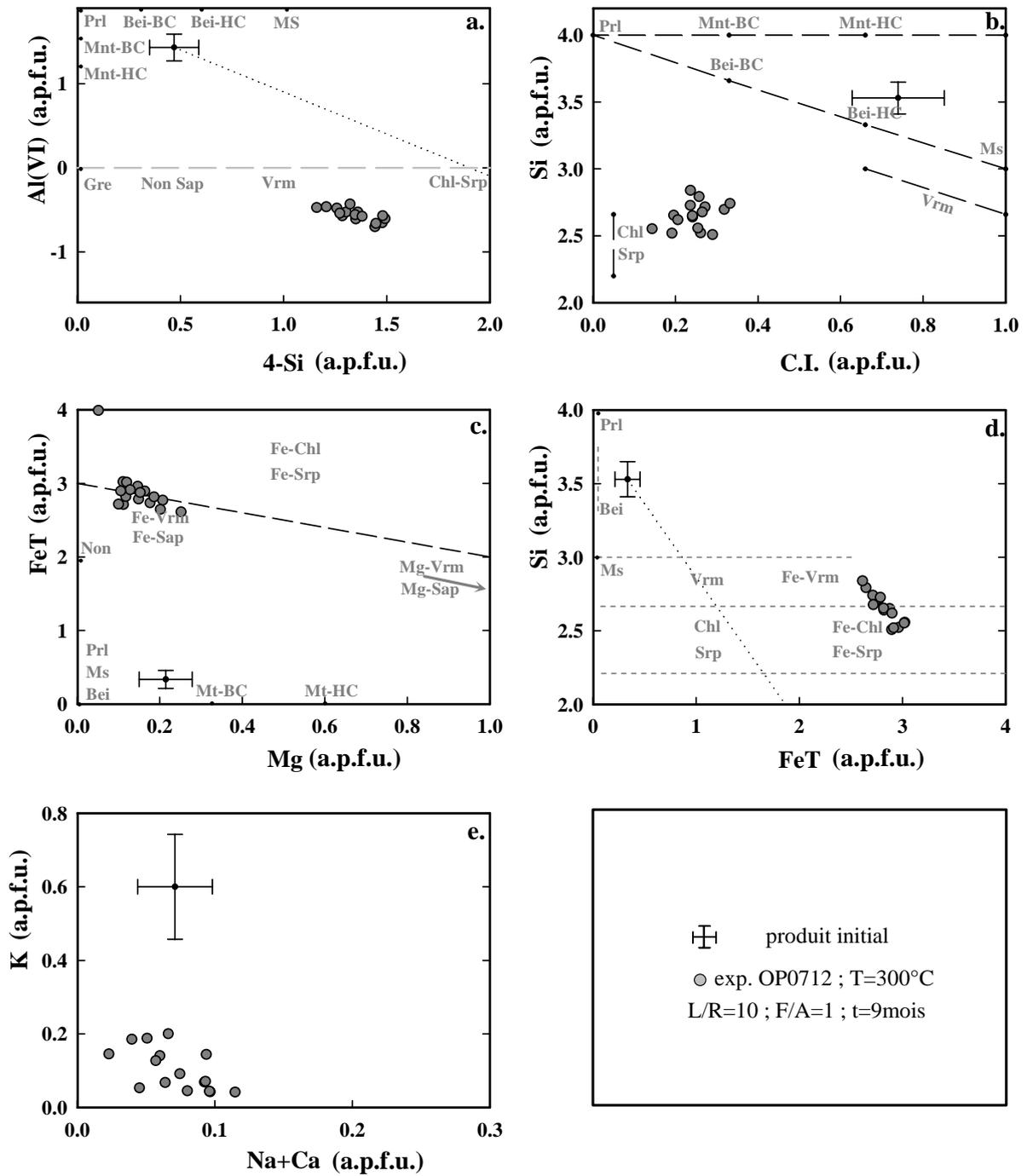


Figure IV-10 : Variations cristalchimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

## 2. Diffraction des rayons X des produits argileux issus des expériences à 300°C

### *Diffractogrammes sur fraction fine* (cf. Figure IV-11)

L'illite est toujours présente mais la baisse du rapport d'intensité  $i(\text{ill})/i(\text{chl}+\text{kl})$  montre une dégradation probable de ce minéral argileux. L'apparition d'une réflexion à 13,43 Å, qui ne se déplace que très peu aux petits angles, 13,75 Å après saturation à l'éthylène glycol, indique la néoformation d'interstratifiés peu gonflants (pauvres en smectite) plutôt de type Sm/Chl riches en chl ou de type Sm/Verm. La combinaison de ces résultats avec l'étude cristallographique qui met en évidence la présence de feuillets avec une charge interfoliaire très faible, montre qu'il s'agit plus probablement d'interstratifiés Sm/Chl riches en chlorite.

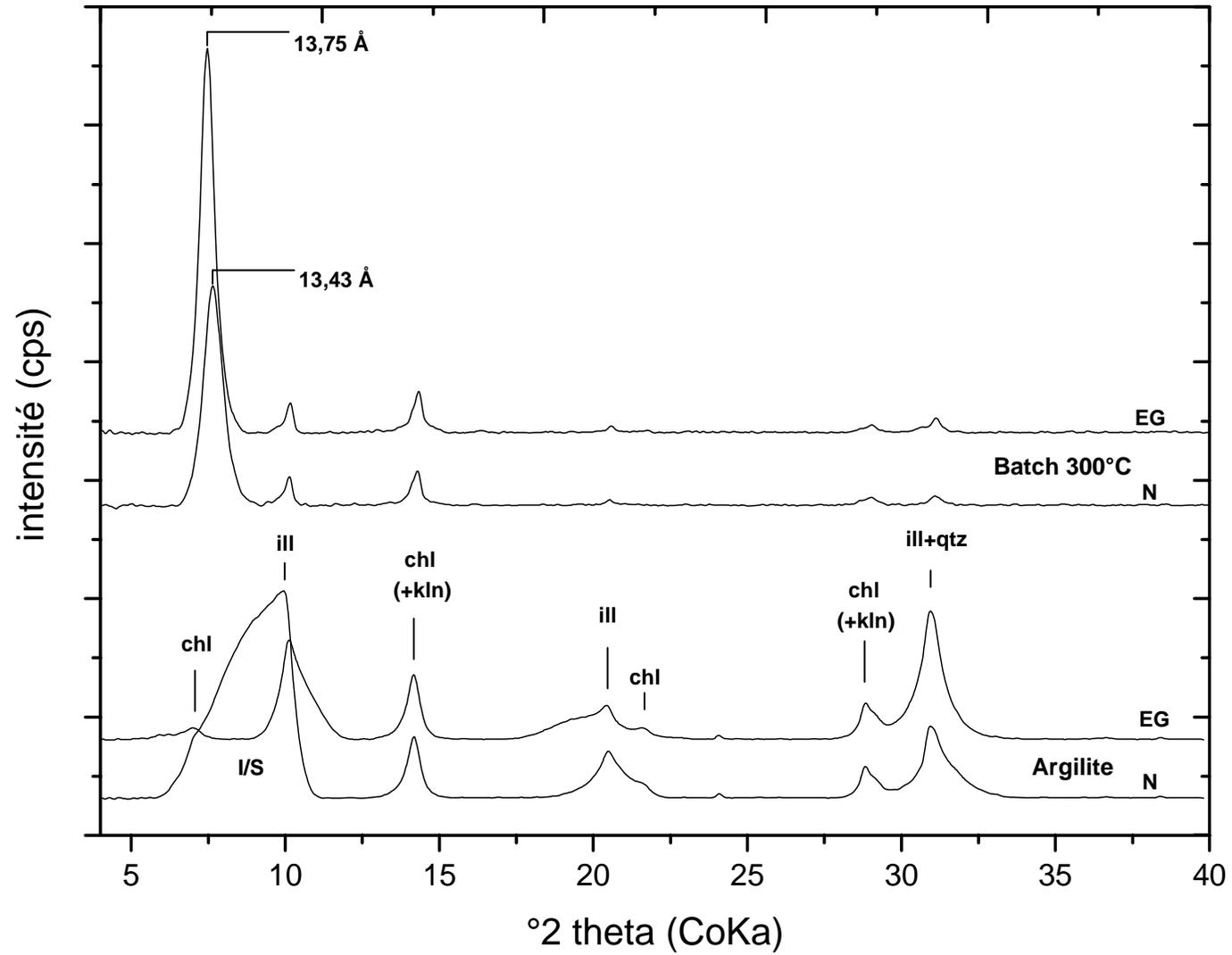


Figure IV-11 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2µm du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

### 3. Imagerie haute résolution des produits argileux issus des expériences à 300°C

Trois populations d'espacements interfoliaires sont mises en évidence : 7 Å, 10-11 Å et 14 Å. La mesure de 732 espacements interfoliaires sur 7 clichés METHR permet d'établir les proportions des trois populations d'espacements (cf. Figure IV-12). Près de 70% des feuillets mesurent entre 10 et 11 Å. Les deux autres populations sont minoritaires.

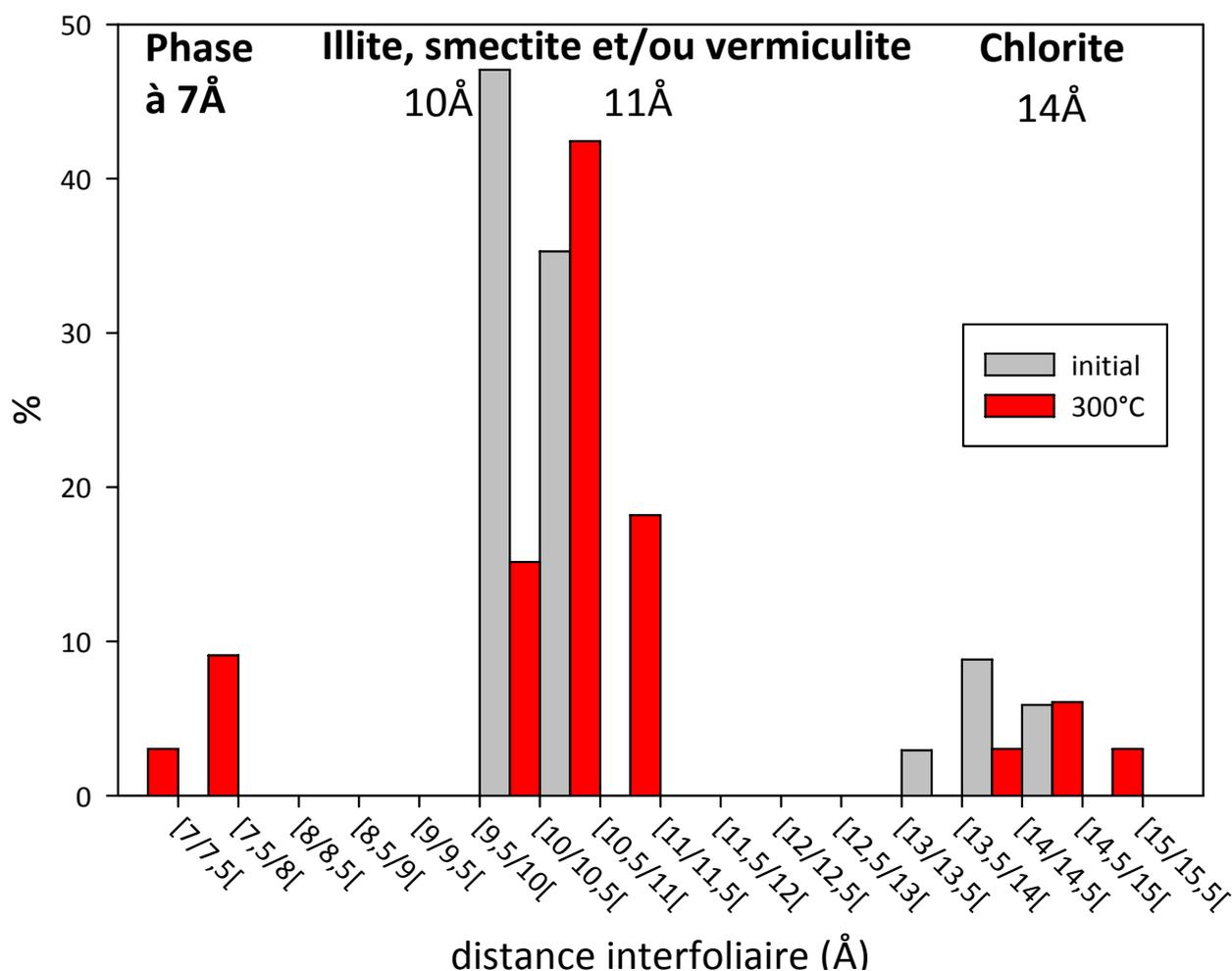


Figure IV-12: Distribution des distances interfoliaires mesurées par imagerie METHR (732 feuillets mesurés) des particules argileuses de l'argilite traitée 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

Les phases à 14 Å et 10-11 Å s'observent en interstratification (cf. Figure IV-13a) et peuvent correspondre à un interstratifié chlorite/illite et/ou chlorite/vermiculite. La phase à 7 Å est isolée (cf. Figure IV-13). Il y a apparente contradiction avec les données cristallographiques. Il peut résulter d'un biais d'échantillonnage avec un sur-échantillonnage de feuillets n'ayant pas encore réagi.

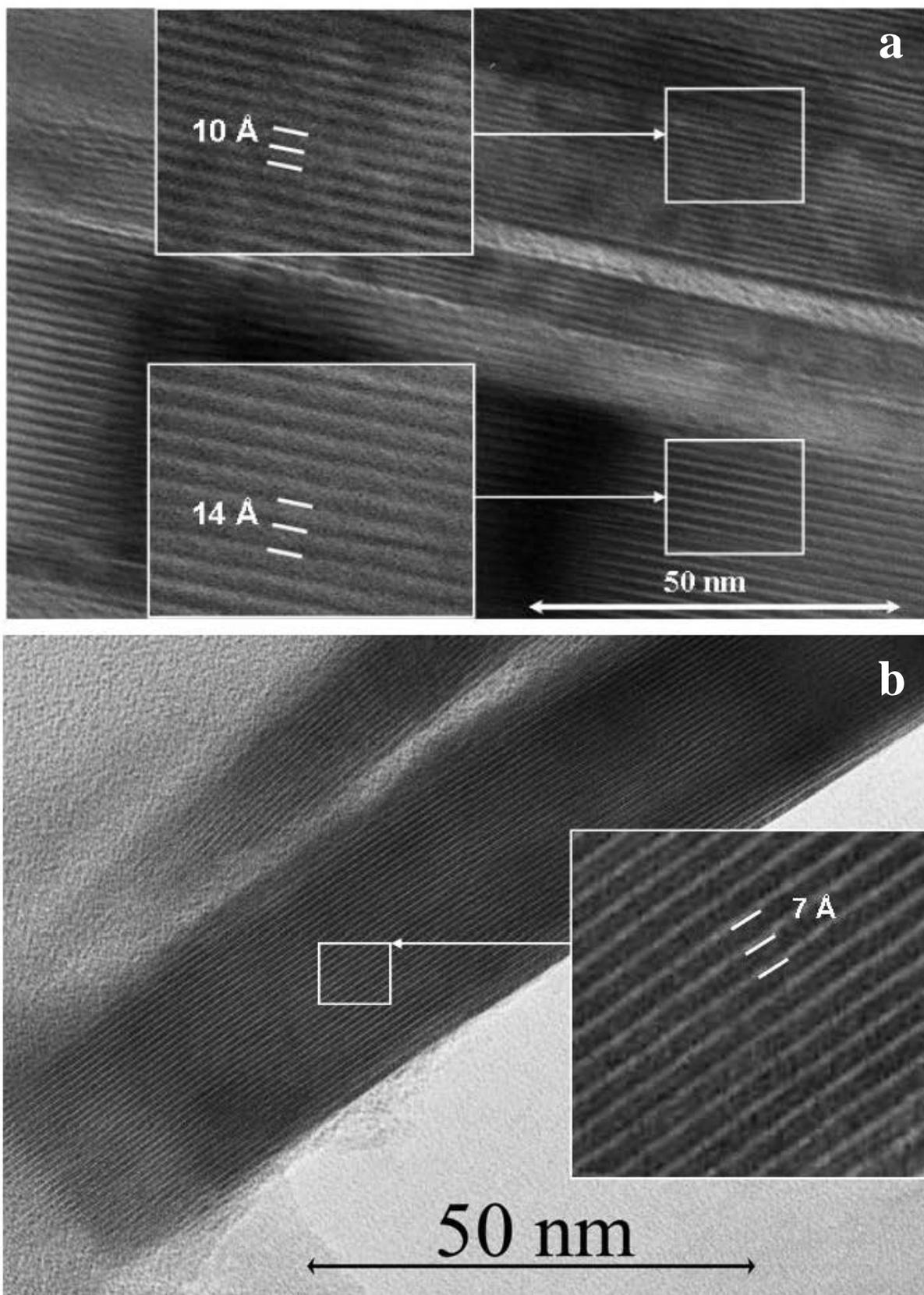


Figure IV-13 : Nanostructures d'une particule argileuse (METHR), de l'argilite traitée 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

#### 4. Conclusions sur la nature des produits argileux issus des expériences à 300°C

En résumé, à 300°C, des néoformations d'interstratifiés Sm/Chl ou Sm/V pauvres en smectite sont observées.

Les données de diffraction et de cristallographie sont en faveur de la formation de phases dominées par des phases à 7 Å ou 14 Å de type chamosite ou berthiérine, interstratifiées avec d'autres feuillets, peut-être résiduels, de smectites de l'I/S de départ ou de feuillets néoformés riches en fer (saponite probable). Il serait plus logique que les feuillets néoformés soient des chlorites, si l'on tient compte des données obtenues sur les smectites (bentonite), expériences pour lesquelles les chlorites ont clairement été mises en évidence.

##### **d) Conclusions sur la nature des produits de réaction argileux formés en fonction de la température**

Les expériences menées sur l'argilite de Bure pendant 9 mois, en présence de fer métal et d'une solution saline, provoquent une déstabilisation des minéraux argileux. Les nouvelles phases argileuses formées ont des compositions silico-ferrifères proches des serpentines ferrifères ou des chlorites ferrifères.

Jusqu'à 150°C, les produits de réaction sont des mélanges d'argiles de compositions variées (argiles héritées de compositions encore proches des I/S de départ associées à des argiles plus ou moins transformées et enrichies en fer).

A 90°C et 150°C, les argiles transformées présentent des cristallographies un peu différentes. En particulier l'appauvrissement en Si et l'enrichissement en Fe sont plus marqués à 90°C. Ce résultat traduit l'existence d'argiles de nature différente à ces deux températures. On peut remarquer ainsi que les teneurs en K restent élevées dans les argiles néoformées.

A 300°C, les produits de réaction sont composés d'argiles néoformées de composition homogène. Il y a beaucoup moins d'argiles héritées de type I/S. Les taux de transformation des minéraux argileux sont donc élevés. Les argiles néoformées sont très appauvries en Si et enrichies en fer. Les teneurs en K sont faibles et traduisent une destruction favorisée des illites à cette température, en faveur de phases ferrifères constituées de feuillets silico-ferreux [Si

Fe] à faible charge interfoliaire, probablement des chlorites ferrifères et des interstratifiés smectite/chlorite (ou smectite/vermiculite) pauvres en smectite.

## **2. Effet du rapport L/R sur la réactivité des produits argileux en solution saline**

L'effet du rapport L/R est testé dans les conditions suivantes :

Rapport massique L/R : 0,1, 1, 10 et 20

Température (°C) : 90°C et 150°C

Rapport massique F/A : 1

Durée : 9 mois

### **a) Réactivité des minéraux argileux à 90°C en fonction du rapport L/R**

#### *1. Cristallochimie des produits argileux issus des expériences à 90°C en fonction du rapport L/R*

L'évolution cristallochimique des particules argileuses est donnée dans la Figure IV-14 et le Tableau IV-4.

Pour un rapport L/R de 0,1, la teneur en Al de la couche octaédrique diminue peu, sa valeur passant en moyenne de  $1,4\pm 0,4$  a.p.f.u. à  $1,0\pm 0,5$  a.p.f.u., parallèlement à un faible accroissement du déficit de charge en position tétraédrique, la valeur de 4-Si passant en moyenne de  $0,6\pm 0,2$  a.p.f.u. à  $0,7\pm 0,3$  a.p.f.u. (fig. 11a). La teneur en Si tétraédrique et la charge interfoliaire sont quasi constantes pour la grande majorité des points d'analyse (fig. 11b). La charge en Fe octaédrique augmente peu, en passant de  $0,4\pm 0,3$  a.p.f.u. à  $0,9\pm 0,5$  a.p.f.u. (fig. 11c et 11d).

Dans le cas d'un rapport L/R de 0,1 les points d'analyse MET-EDS couvrent à peu près les mêmes domaines cristallochimiques que les points d'analyse caractéristiques des argiles de la roche initiale.

Pour un rapport L/R de 1, 10 ou 20, la teneur en Al de la couche octaédrique diminue fortement, sa valeur passant en moyenne de  $1,4\pm 0,4$  a.p.f.u. à  $0,0\pm 0,5$  a.p.f.u., parallèlement à

un accroissement du déficit de charge en position tétraédrique, la valeur de 4-Si passant en moyenne de  $0,6\pm 0,2$  a.p.f.u. à  $1,0\pm 0,2$  a.p.f.u. (fig. 11a). La teneur en Si tétraédrique diminue fortement, en passant de  $3,4\pm 0,2$  a.p.f.u. à  $3,0\pm 0,2$  a.p.f.u. corrélativement à une baisse de la charge interfoliaire de  $0,6\pm 0,2$  a.p.f.u. à  $0,4\pm 0,1$  a.p.f.u. (fig. 11b) avec une baisse significative de K ( $0,5\pm 0,2$  a.p.f.u. à  $0,3\pm 0,1$  a.p.f.u., fig. 11e). La charge en Fe octaédrique augmente fortement, en passant de  $0,4\pm 0,3$  a.p.f.u. à  $2,1\pm 0,7$  a.p.f.u. (fig. 11c et 11d).

Tableau IV-4 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 90°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=0,1, 1, 10 et 20).

							Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.I.		
							Moyenne	3,43	0,57	1,96	1,39	0,41	0,26	0,51	0,00	0,06	0,63		
							Ecart type (relatif)	0,23	0,23	0,37	0,37	0,31	0,21	0,22	0,01	0,03	0,24		
							Valeur min	2,64	0,30	1,39	0,50	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05		
							Valeur max	3,70	1,36	3,03	2,21	1,64	1,09	0,91	0,04	0,14	0,97		
							<hr/>												
fluide	L/R	F/A	T (°C)	durée (jour)	Référence	Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.I.			
salin	0,1	1	90	270	OP0714	Moyenne	3,32	0,68	1,67	1,00	0,87	0,25	0,46	0,00	0,06	0,57			
						Ecart type (relatif)	0,32	0,32	0,35	0,49	0,49	0,37	0,14	0,00	0,03	0,14			
						minimale	2,11	0,38	0,89	-0,17	0,37	0,06	0,01	0,00	0,01	0,03			
						maximale	3,62	1,89	2,51	1,63	2,08	1,90	0,61	0,01	0,12	0,69			
							<hr/>												
salin	1	1	90	270	OP0721	Moyenne	2,96	1,04	1,02	-0,02	2,16	0,11	0,26	0,01	0,05	0,38			
						Ecart type (relatif)	0,23	0,23	0,27	0,45	0,56	0,05	0,09	0,02	0,02	0,09			
						minimale	2,02	0,81	0,36	-1,57	1,34	0,00	0,03	0,00	0,01	0,07			
						maximale	3,19	1,98	1,52	0,71	4,21	0,20	0,37	0,06	0,12	0,49			
							<hr/>												
salin	10	1	90	270	OP0706	Moyenne	2,95	1,05	1,05	0,00	2,14	0,11	0,27	0,00	0,07	0,42			
						Ecart type (relatif)	0,21	0,21	0,45	0,59	0,69	0,07	0,13	0,01	0,04	0,10			
						minimale	2,43	0,60	0,24	-1,33	0,91	0,01	0,03	0,00	0,01	0,24			
						maximale	3,40	1,57	2,10	1,04	3,75	0,28	0,50	0,02	0,20	0,59			
							<hr/>												
salin	20	1	90	270	OP0723	Moyenne	2,98	1,02	1,23	0,21	1,94	0,12	0,24	0,00	0,04	0,33			
						Ecart type (relatif)	0,25	0,25	0,48	0,66	0,76	0,06	0,10	0,00	0,02	0,10			
						minimale	2,38	0,47	0,40	-1,22	0,27	0,01	0,05	0,00	0,02	0,11			
						maximale	3,53	1,62	2,55	1,84	3,68	0,28	0,41	0,01	0,13	0,50			

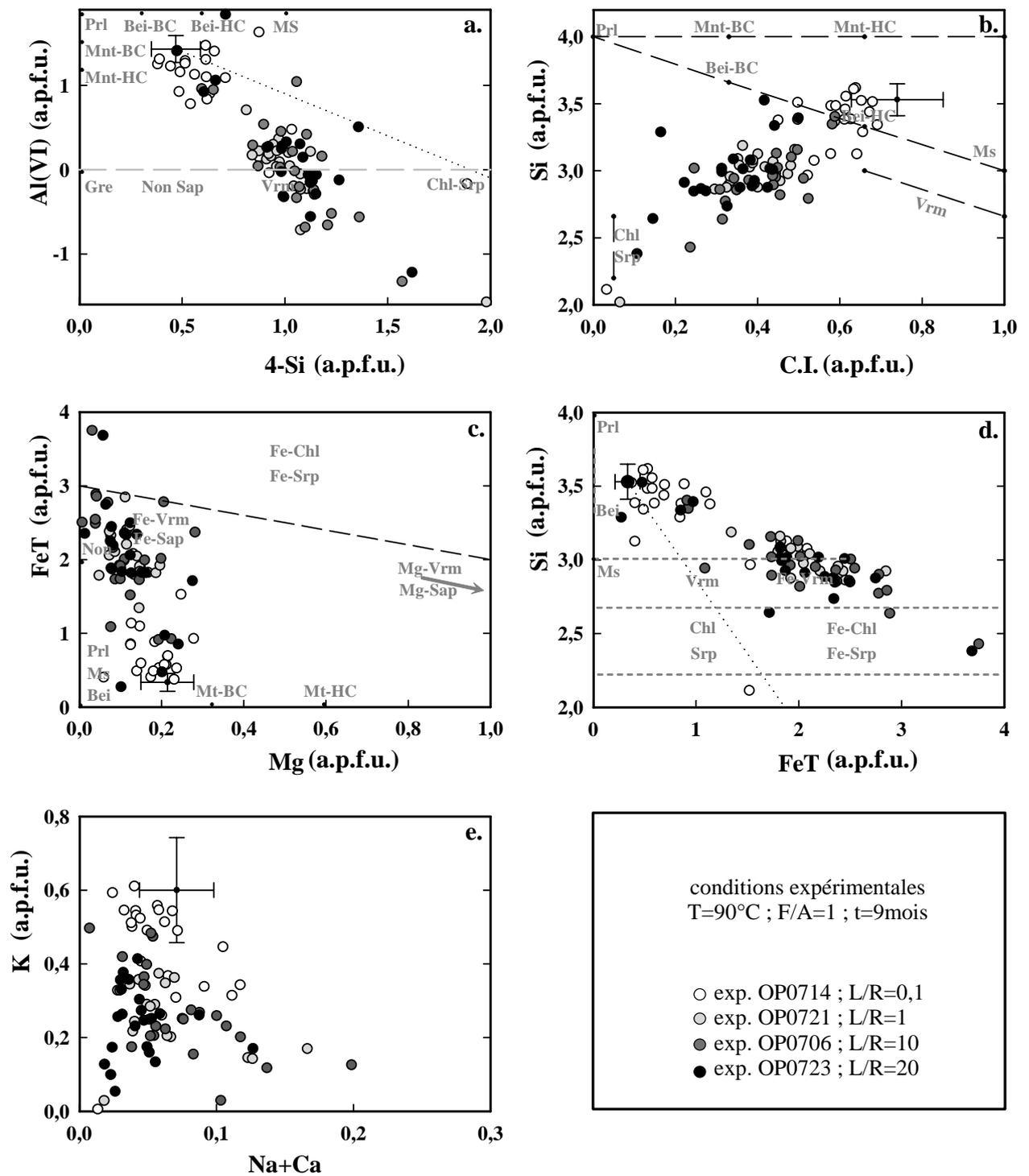


Figure IV-14: Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=0,1, 1, 10 et 20) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

Pour des rapports L/R de 1, 10 et 20, les cristallochimies des produits de réaction couvrent sensiblement les mêmes domaines de composition.

Une représentation en histogrammes cumulés est utilisée pour tenter de différencier les compositions cristallochimiques en fonction du rapport L/R (cf. Figure IV-15). Les médianes sont calculées et reportées pour chaque population de rapport L/R. Plus le rapport L/R est élevé plus la perte de Si est importante. Cette relation est moins visible pour la charge interfoliaire.

Globalement plus le rapport L/R est élevé, plus les réactions sont avancées vers un pôle cristallochimique déprimé en Al(VI), Si, C.I., K et enrichi en Fe.

A 90°C, l'augmentation du rapport L/R favorise l'apparition de nouvelles argiles moins siliceuses et enrichies en fer aux dépens de l'aluminium, de composition voisine de celles des chlorites et/ou (Fe)serpentes (berthiérines ?).

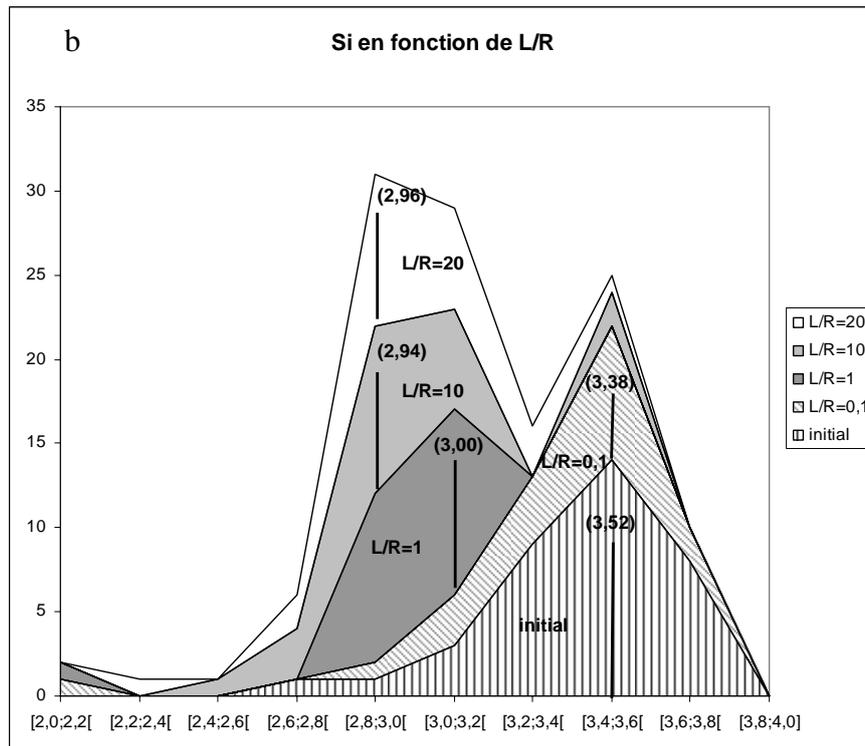
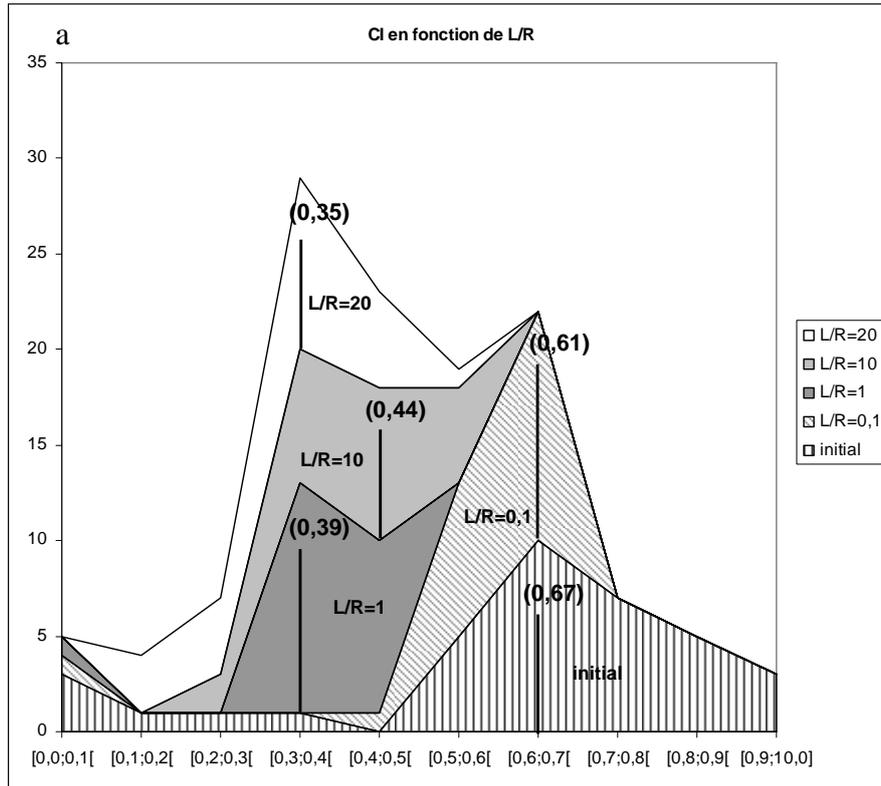


Figure IV-15 : Histogrammes cumulés de la cristallochimie des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=0,1, 1, 10 et 20) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

2. *Effet du rapport L/R : données de diffraction des rayons X des produits de réaction argileux à 90°C en solution saline*

*Diffractogrammes sur fraction fine* (cf. Figure IV-16)

Par comparaison avec l'essai sur l'argilite initiale, à 90°C, lorsque le rapport L/R est de 0,1, l'intensité du massif caractéristique des interstratifiés I/S baisse, ce qui traduit une réactivité de ces minéraux argileux (Figure 11).

Pour un rapport  $L/R \geq 1$ , le massif des interstratifiés I/S n'est plus observé. Ces minéraux sont probablement totalement dissous ou transformés. La réflexion principale de la chlorite est très peu intense par rapport au bruit de fond. Ce minéral est peu abondant dans le produit de départ. Lorsque le rapport L/R augmente l'intensité de la réflexion principale de l'illite baisse relativement à l'intensité de deux réflexions entre 7,18 Å et 7,29 Å. L'une est attribuée à la kaolinite (7,27-7,29 Å). La réflexion principale (7,18 Å) montre une intensité croissante qui augmente avec le rapport L/R. Elle est attribuée à la nouvelle phase à 7 Å (berthiérine) ou à une chamosite (chlorite), puisque berthiérines et chamosites ont des réflexions à 7 Å et 14 Å subidentiques.

La relation entre taux de formation de la nouvelle phase à 7 Å et valeur du rapport L/R est spectaculaire.

L'étude des fractions fines orientées confirme, qu'à 90°C en solution saline et en présence de fer métal, la déstabilisation des interstratifiés I/S et de l'illite s'accroît avec le rapport L/R, conjointement à l'apparition d'une nouvelle phase argileuse à 7 Å.

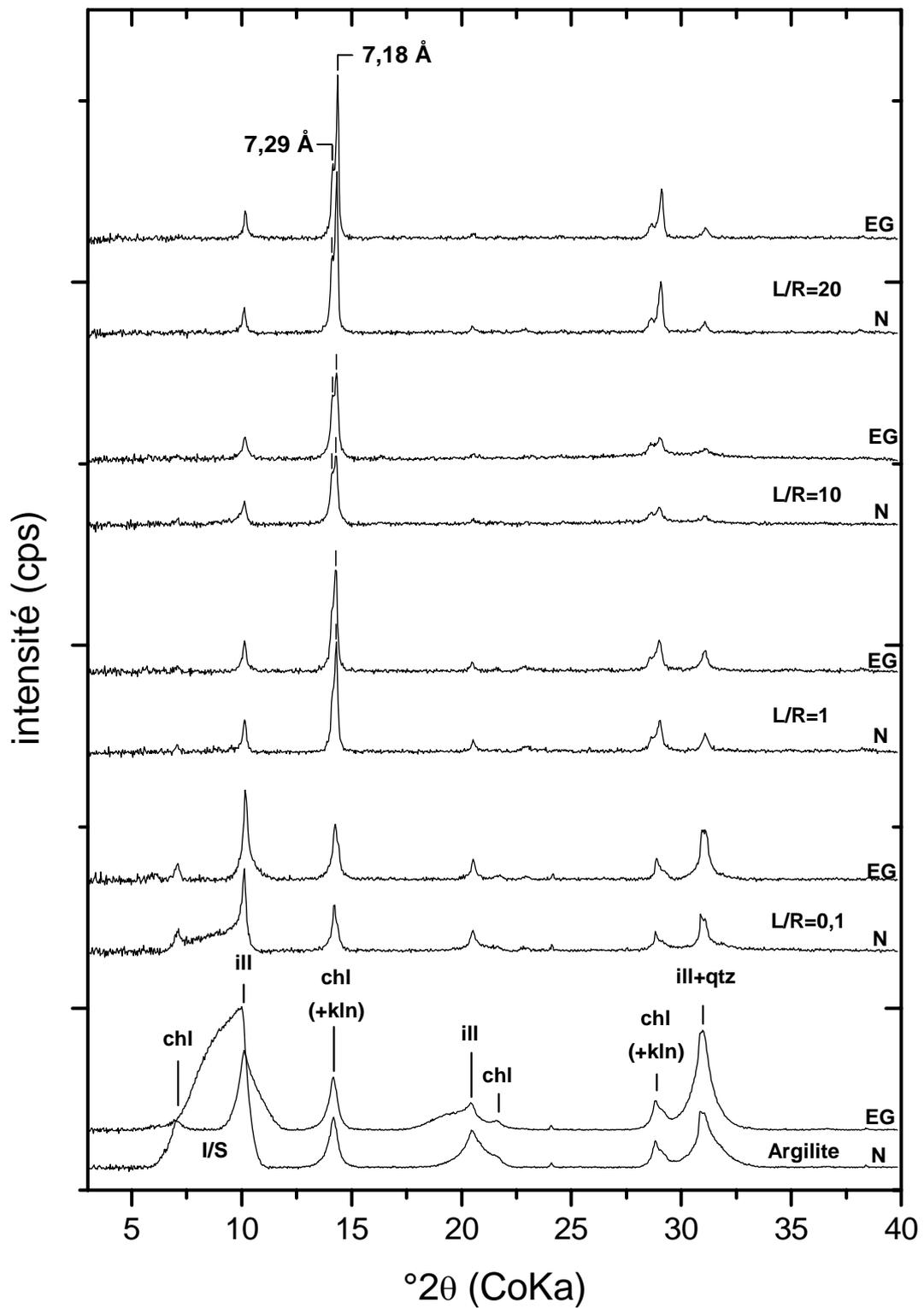


Figure IV-16 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à  $2\mu\text{m}$  du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à  $90^\circ\text{C}$  en présence d'une solution saline ( $L/R=0,1, 1, 10$  et  $20$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=1$ ) et en plaque.

L'évolution du rapport d'intensité du massif centré à 7 Å et de la réflexion principale de l'illite (111) en fonction du rapport L/R est reportée dans la Figure IV-17. Globalement, la valeur du rapport d'intensité augmente en fonction du rapport L/R. En détail, l'augmentation de l'intensité relative de la réflexion à 7 Å est très importante entre 0,1 et 1 (augmentation d'un facteur 6), puis la variation de la réactivité est quasi linéaire ce qui fait penser à un effet de seuil.

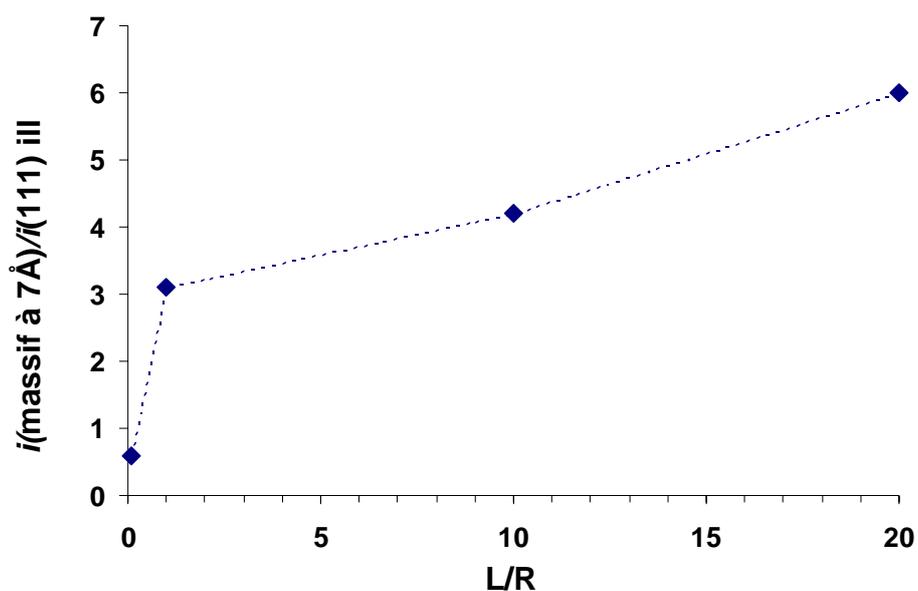


Figure IV-17 : Rapport d'intensité du massif centré à 7 Å et de la réflexion principale de l'illite (111), en fonction du rapport L/R.

La quantité relative de phases à 7 Å par rapport à l'illite augmente donc en fonction de la quantité de fluide ajouté au système expérimental. Ceci peut indiquer un fort effet tampon de l'argilite au faible rapport L/R, et une totale instabilité de l'I/S lorsque les solutions ne sont plus équilibrées avec les argiles.

## **b) Réactivité des minéraux argileux à 150°C en fonction du rapport L/R**

### *1. Effet du rapport L/R sur la cristalochimie des produits de réaction argileux à 150°C en solution saline*

L'évolution cristalochimique des particules argileuses est donnée dans le Tableau IV-5 et la Figure IV-18.

Pour un rapport L/R de 0,1, la teneur en Al de la couche octaédrique diminue peu, sa valeur passant en moyenne de  $1,4\pm 0,4$  a.p.f.u. à  $0,8\pm 0,4$  a.p.f.u., parallèlement à un faible accroissement du déficit de charge en position tétraédrique, la valeur de 4-Si passant en moyenne de  $0,6\pm 0,2$  a.p.f.u. à  $0,8\pm 0,2$  a.p.f.u. (fig. 14a). La teneur en Si tétraédrique et la charge interfoliaire sont quasi constantes pour la grande majorité des points d'analyse (fig. 14b). La charge en Fe octaédrique augmente peu, en passant de  $0,4\pm 0,3$  a.p.f.u. à  $1,4\pm 0,5$  a.p.f.u. (fig. 14c et 14d).

Dans le cas d'un rapport L/R de 0,1 les points d'analyse MET-EDS couvrent à peu près les mêmes domaines cristalochimiques que les points d'analyse caractéristiques des argiles de la roche initiale.

Pour un rapport L/R de 1, 10 ou 20, la teneur en Al de la couche octaédrique diminue fortement, sa valeur passant en moyenne de  $1,4\pm 0,4$  a.p.f.u. à  $0,2\pm 0,5$  a.p.f.u., parallèlement à un accroissement du déficit de charge en position tétraédrique, la valeur de 4-Si passant en moyenne de  $0,6\pm 0,2$  a.p.f.u. à  $1,0\pm 0,2$  a.p.f.u. (fig. 15a). La teneur en Si tétraédrique diminue fortement, en passant de  $3,4\pm 0,2$  a.p.f.u. à  $3,0\pm 0,2$  a.p.f.u. corrélativement à une baisse de la charge interfoliaire de  $0,6\pm 0,2$  a.p.f.u. à  $0,4\pm 0,1$  a.p.f.u. (fig. 15b) avec une baisse significative de K ( $0,5\pm 0,2$  a.p.f.u. à  $0,3\pm 0,1$  a.p.f.u., fig. 15e). La charge en Fe octaédrique augmente fortement, en passant de  $0,4\pm 0,3$  a.p.f.u. à  $1,9\pm 0,7$  a.p.f.u. (fig. 15c et 15d).

Pour des rapports L/R de 1, 10 et 20, les cristalochimies des produits de réaction couvrent sensiblement les mêmes domaines de composition.

A 150°C, l'augmentation du rapport L/R favorise l'apparition de nouvelles argiles moins siliceuses et enrichies en fer aux dépens de l'aluminium, de composition voisine de celles des chlorites et/ou (Fe) serpentines.

Tableau IV-5 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 150°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=0,1, 1, 10 et 20).

							Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.L	
							Moyenne	3,43	0,57	1,96	1,39	0,41	0,26	0,51	0,00	0,06	0,63	
							Ecart type (relatif)	0,23	0,23	0,37	0,37	0,31	0,21	0,22	0,01	0,03	0,24	
							Valeur min	2,64	0,30	1,39	0,50	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05	
							Valeur max	3,70	1,36	3,03	2,21	1,64	1,09	0,91	0,04	0,14	0,97	
<hr/>																		
fluide	L/R	F/A	T (°C)	durée (jour)	Référence	Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.L		
salin	0,1	1	150	270	OP0720	Moyenne	3,21	0,79	1,62	0,83	1,13	0,21	0,40	0,01	0,04	0,49		
						Ecart type (relatif)	0,18	0,18	0,30	0,43	0,54	0,11	0,14	0,03	0,02	0,15		
						minimale	2,86	0,51	1,03	-0,11	0,28	0,08	0,20	0,00	0,01	0,23		
						maximale	3,49	1,14	2,13	1,49	2,36	0,46	0,80	0,12	0,08	0,85		
salin	1	1	150	270	OP0722	Moyenne	3,07	0,93	1,20	0,27	1,79	0,16	0,30	0,01	0,06	0,43		
						Ecart type (relatif)	0,22	0,22	0,38	0,54	0,68	0,10	0,15	0,02	0,03	0,17		
						minimale	2,50	0,56	0,13	-1,38	0,76	0,00	0,01	0,00	0,02	0,09		
						maximale	3,44	1,50	1,79	1,03	3,85	0,34	0,64	0,05	0,13	0,76		
salin	10	1	150	270	OP0708	Moyenne	3,20	0,80	1,07	0,26	1,74	0,16	0,30	0,01	0,09	0,49		
						Ecart type (relatif)	0,15	0,15	0,33	0,44	0,53	0,06	0,13	0,02	0,04	0,11		
						minimale	2,94	0,52	0,35	-0,47	0,93	0,06	0,04	0,00	0,04	0,34		
						maximale	3,48	1,06	1,73	0,99	2,54	0,26	0,55	0,07	0,19	0,71		
salin	20	1	150	270	OP0724	Moyenne	3,03	0,97	1,14	0,17	1,91	0,16	0,31	0,01	0,06	0,44		
						Ecart type (relatif)	0,20	0,20	0,47	0,62	0,72	0,06	0,17	0,02	0,04	0,15		
						minimale	2,49	0,57	0,15	-1,22	0,75	0,07	0,04	0,00	0,01	0,27		
						maximale	3,43	1,51	1,90	1,06	3,49	0,30	0,71	0,08	0,18	0,78		

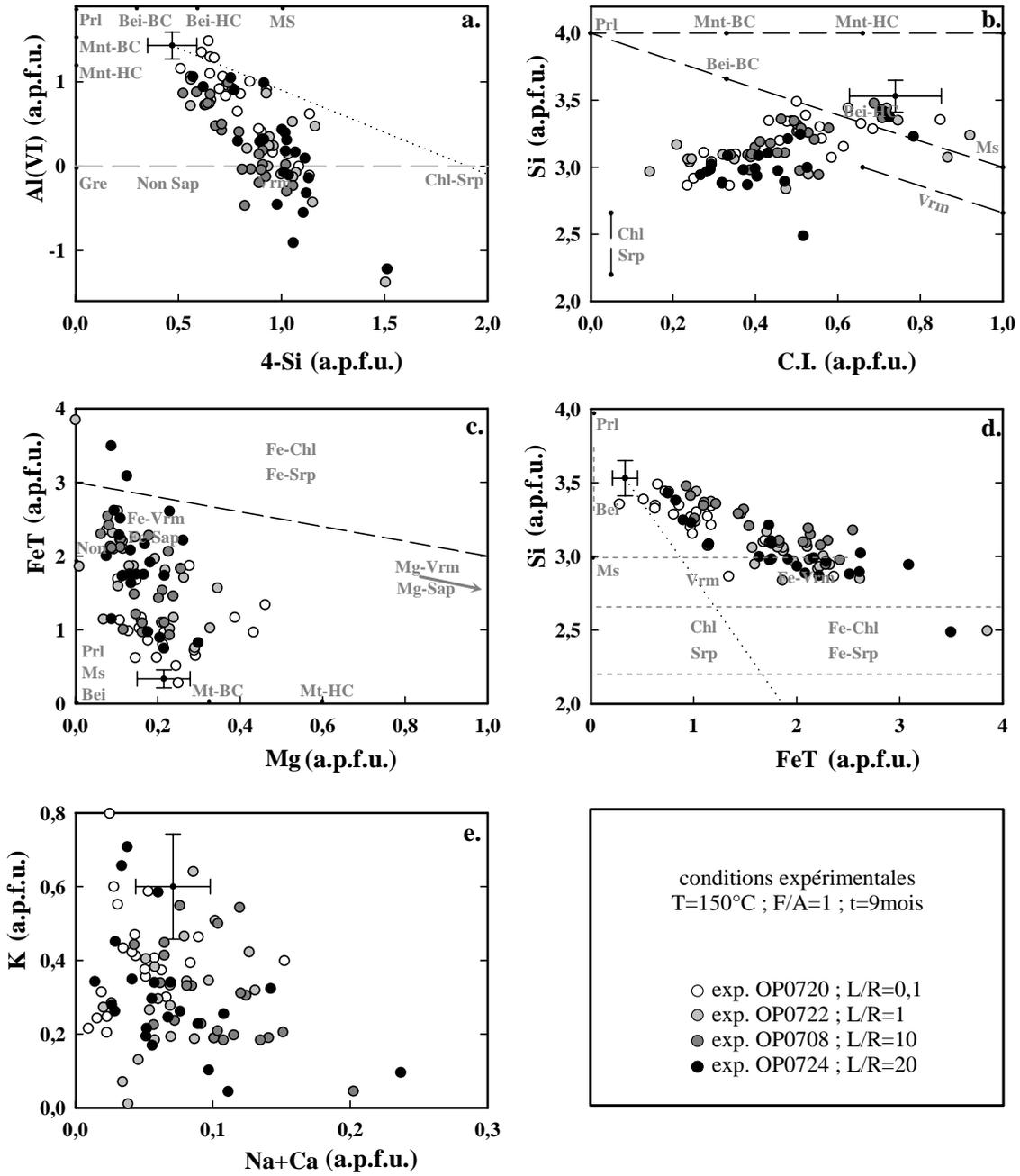


Figure IV-18 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 150°C en présence d'une solution saline ( $L/R=0,1, 1, 10$  et  $20$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=1$ ) et en plaque.

2. *Effet du rapport L/R sur les produits de réaction argileux à 150°C en solution saline : diffraction des rayons X*

*Diffractogrammes sur fraction fine* (cf. Figure IV-19)

Les réflexions de la chlorite et de l'illite baissent en intensité relative, alors qu'une nouvelle réflexion apparaît à 13,4 Å (diff. N) et 14,6 Å (diff. EG), ce qui traduit une dégradation/diminution des I/S au profit de phases gonflantes (+1,2 Å en EG).

Les diffractogrammes des fractions fines des échantillons traités à 150°C montrent que l'illite est toujours présente ainsi que la chlorite et la kaolinite. Par contre, les interstratifiés I/S sont déstabilisés au profit de nouvelles phases difficiles à identifier précisément. Ce sont des phases gonflantes dont le gonflement est différent suivant le rapport L/R, en raison peut-être de charges interfoliaires assez hétérogènes (K ↔ Na, Ca). Il pourrait s'agir de saponite ou de vermiculites, si l'on tient compte de leur richesse en fer, et du fait qu'elles passent hors du domaine des phyllites di-octaédriques.

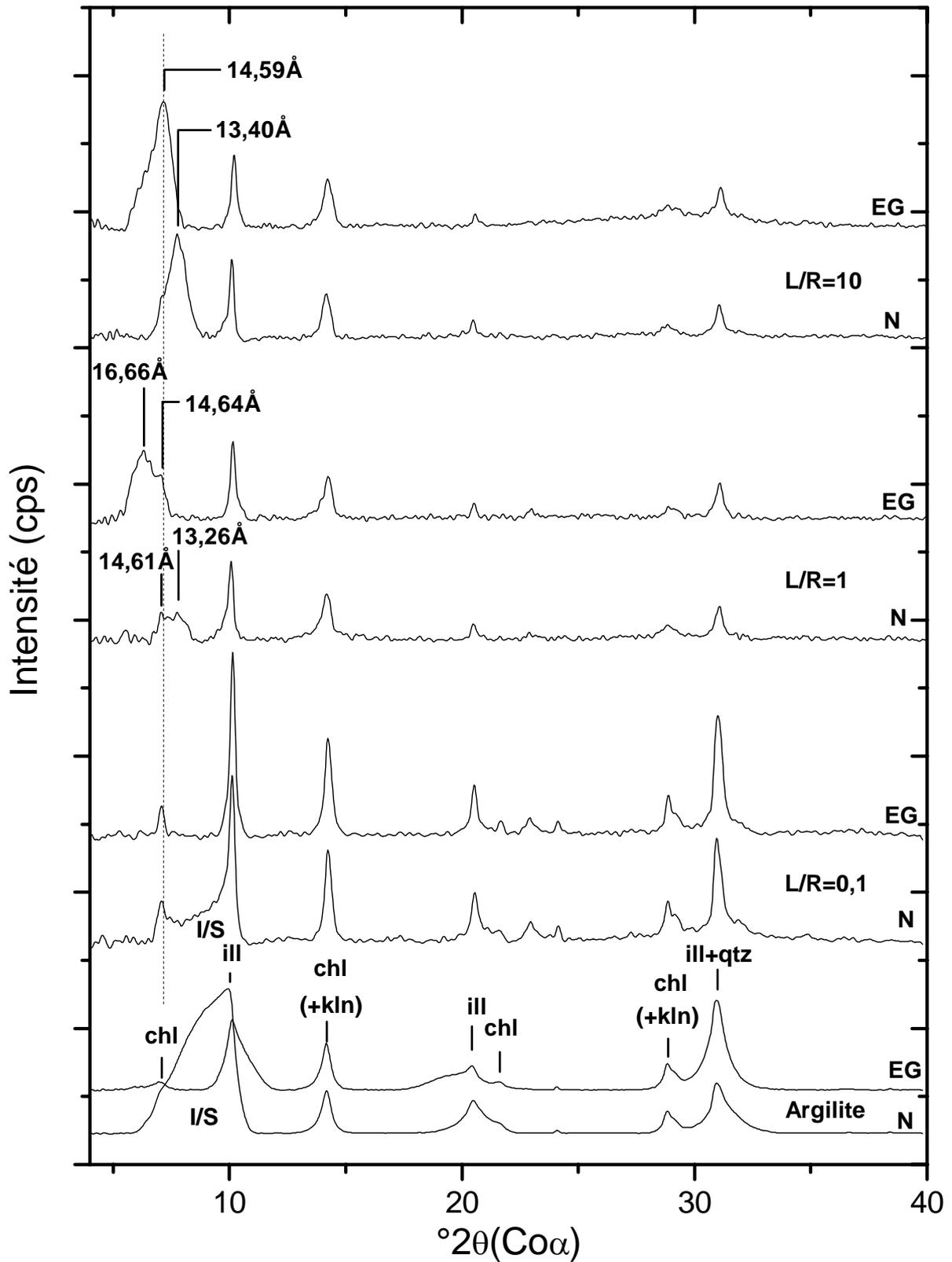


Figure IV-19 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à  $2\mu\text{m}$  du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à  $150^\circ\text{C}$  en présence d'une solution saline ( $L/R=0,1, 1$  et  $10$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=1$ ) et en plaque.

**c) Conclusions sur l'effet du rapport L/R sur les produits de réaction argileux à 90°C et 150°C en solution saline**

Du point de vue cristallographique, à 90°C, comme à 150°C, l'augmentation du rapport L/R favorise l'apparition de nouvelles argiles moins siliceuses et enrichies en fer aux dépens de l'aluminium, de composition voisine de celles des chlorites et/ou (Fe)serpentes.

L'étude des fractions fines orientées confirme, qu'à 90°C en solution saline et en présence de fer métal, la déstabilisation des interstratifiés I/S et de l'illite s'accroît avec le rapport L/R, conjointement à l'apparition d'une nouvelle phase argileuse à 7 Å. A 150°C, l'effet du rapport L/R n'apparaît pas clairement. Cette température semble être une température « charnière » où les phases néoformées ne sont pas aussi typées qu'à 90°C (phase à 7 Å type berthierine).

### 3. Effet du rapport F/A sur la réactivité des produits argileux en solution saline

#### a) Effet du rapport F/A sur la réactivité des minéraux argileux à 90°C, en solution saline

##### 1. Cristallochimie des produits de réaction argileux à 90°C en fonction du rapport F/A

L'évolution cristallochimique des particules argileuses est donnée dans le Tableau IV-5 et la Figure IV-21.

Entre un rapport F/A de 0,1 et de 1, la teneur en Al de la couche octaédrique diminue fortement, sa valeur passant en moyenne de  $0,5 \pm 0,7$  a.p.f.u. à  $0,0 \pm 0,6$  a.p.f.u., parallèlement à un accroissement du déficit de charge en position tétraédrique, la valeur de 4-Si passant en moyenne de  $0,7 \pm 0,2$  a.p.f.u. à  $1,1 \pm 0,2$  a.p.f.u. (fig. 18a). La teneur en Si tétraédrique diminue significativement, en passant de  $3,3 \pm 0,2$  a.p.f.u. à  $3,0 \pm 0,2$  a.p.f.u. corrélativement à une baisse de la charge interfoliaire de  $0,5 \pm 0,1$  a.p.f.u. à  $0,4 \pm 0,1$  a.p.f.u. (fig. 18b) sans baisse de K (fig. 18e). Le déficit de charge tétraédrique n'est donc pas compensé par la charge interfoliaire. La charge en Fe octaédrique augmente fortement, en passant de  $1,4 \pm 0,8$  a.p.f.u. à  $2,1 \pm 0,7$  a.p.f.u. (fig. 18c et 18d).

Figure IV-20 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 90°C, en présence de fer (F/A=0,1 et 1) et d'une solution saline (L/R=10).

							Valeur									
							Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.I.
Argilite	Moyenne	3,43	0,57	1,96	1,39	0,41	0,26	0,51	0,00	0,06	0,63					
	Ecart type (relatif)	0,23	0,23	0,37	0,37	0,31	0,21	0,22	0,01	0,03	0,24					
	Valeur min	2,64	0,30	1,39	0,50	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05					
	Valeur max	3,70	1,36	3,03	2,21	1,64	1,09	0,91	0,04	0,14	0,97					

fluide	L/R	F/A	T(°C)	durée (jour)	Référence	Valeur										
						Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.I.	
salin	10	0,1	90	270	OP0702	Moyenne	3,31	0,69	1,23	0,54	1,40	0,16	0,31	0,00	0,11	0,53
						Ecart type (relatif)	0,17	0,17	0,55	0,68	0,78	0,07	0,14	0,01	0,05	0,07
						minimale	3,03	0,39	0,20	-0,77	0,42	0,00	0,04	0,00	0,05	0,36
						maximale	3,61	0,97	2,05	1,40	2,97	0,29	0,51	0,03	0,21	0,66
salin	10	1	90	270	OP0706	Moyenne	2,95	1,05	1,05	0,00	2,14	0,11	0,27	0,00	0,07	0,42
						Ecart type (relatif)	0,21	0,21	0,45	0,59	0,69	0,07	0,13	0,01	0,04	0,10
						minimale	2,43	0,60	0,24	-1,33	0,91	0,01	0,03	0,00	0,01	0,24
						maximale	3,40	1,57	2,10	1,04	3,75	0,28	0,50	0,02	0,20	0,59

Quel que soit le diagramme considéré (cf. Figure 16), la cristallochimie des argiles des produits de réaction diffère de celle des I/S de départ et évolue significativement plus lorsque le rapport F/A vaut 1. Les domaines de composition sont étendus entre celui du produit initial et un pôle déprimé en Al(VI), Si, C.I., K et enrichi en Fe. Pour un rapport F/A de 1, cette tendance évolutive est plus marquée.

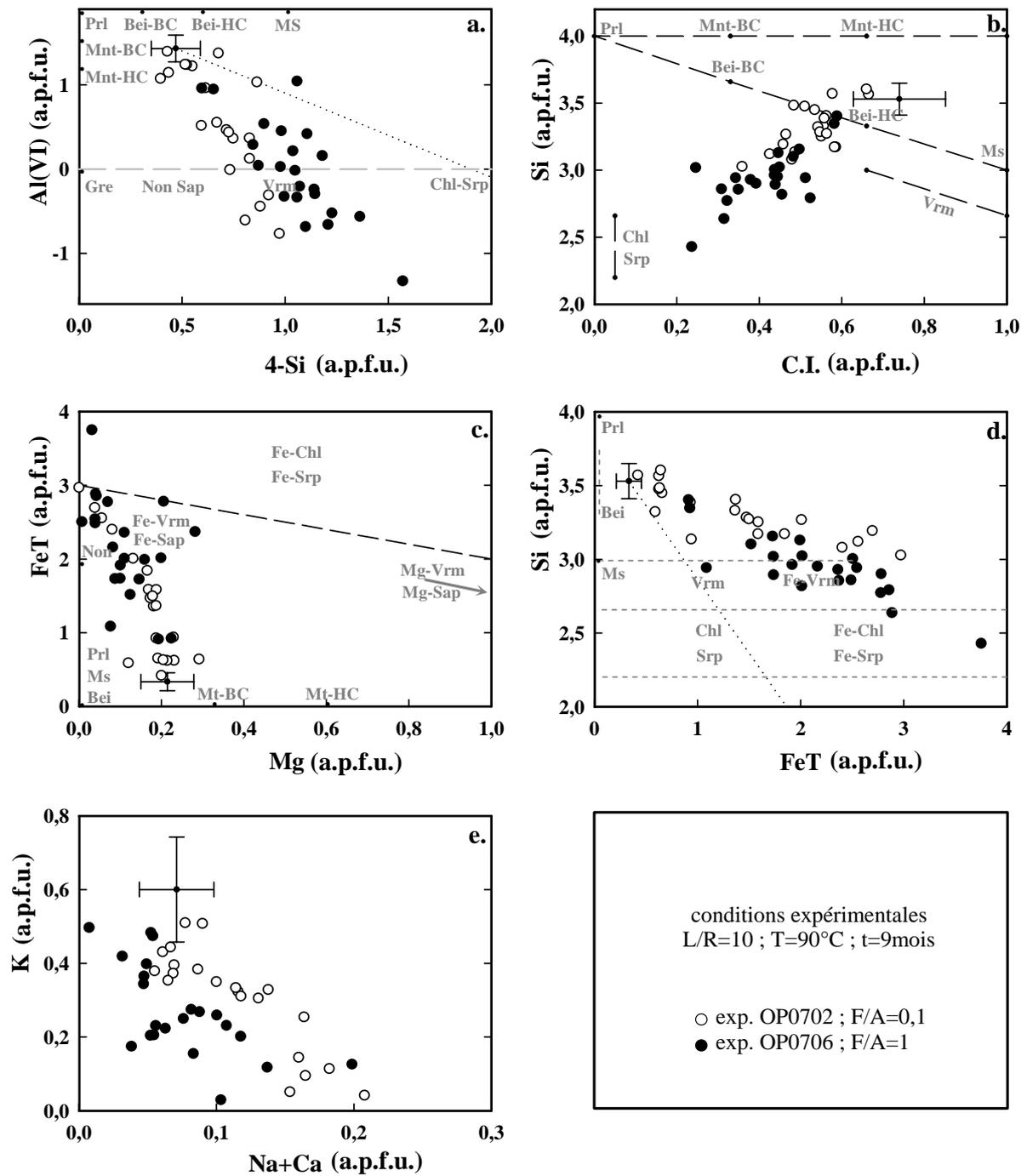


Figure IV-21 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline ( $L/R=10$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=0,1$  et 1) et en plaque.

2. *Effet du rapport F/A sur les produits de réaction argileux à 90°C, en solution saline : diffraction des rayons X*

Sur les diffractogrammes de la fraction fine argileuse de départ (cf. Figure IV- 22), les réflexions 002 de la chlorite et 001 de la kaolinite ne peuvent pas être correctement dissociées, un seul pic large vers 7,2 Å est observé. Après réaction à 90°C, deux réflexions fines apparaissent, l'une entre 7,27 Å et 7,22 Å, l'autre à 7,18 Å témoignant d'une meilleure cristallinité et de néoformations probables. La réflexion entre 7,27 Å et 7,22 Å est attribuée à la kaolinite, la réflexion à 7,18 Å est attribuée à une nouvelle phase argileuse de type berthiérine ou chamosite comme déjà écrit dans les paragraphes précédents. Le plateau entre 10 et 14 Å, caractéristique des interstratifiés I/S, n'est plus observé sur les diffractogrammes des produits de réaction, ce qui traduit une grande réactivité de ces minéraux argileux.

A 90°C, la néoformation d'une phase à 7 Å nettement plus abondante que la phase de type I/S ou illite lorsque le rapport F/A est le plus élevé.

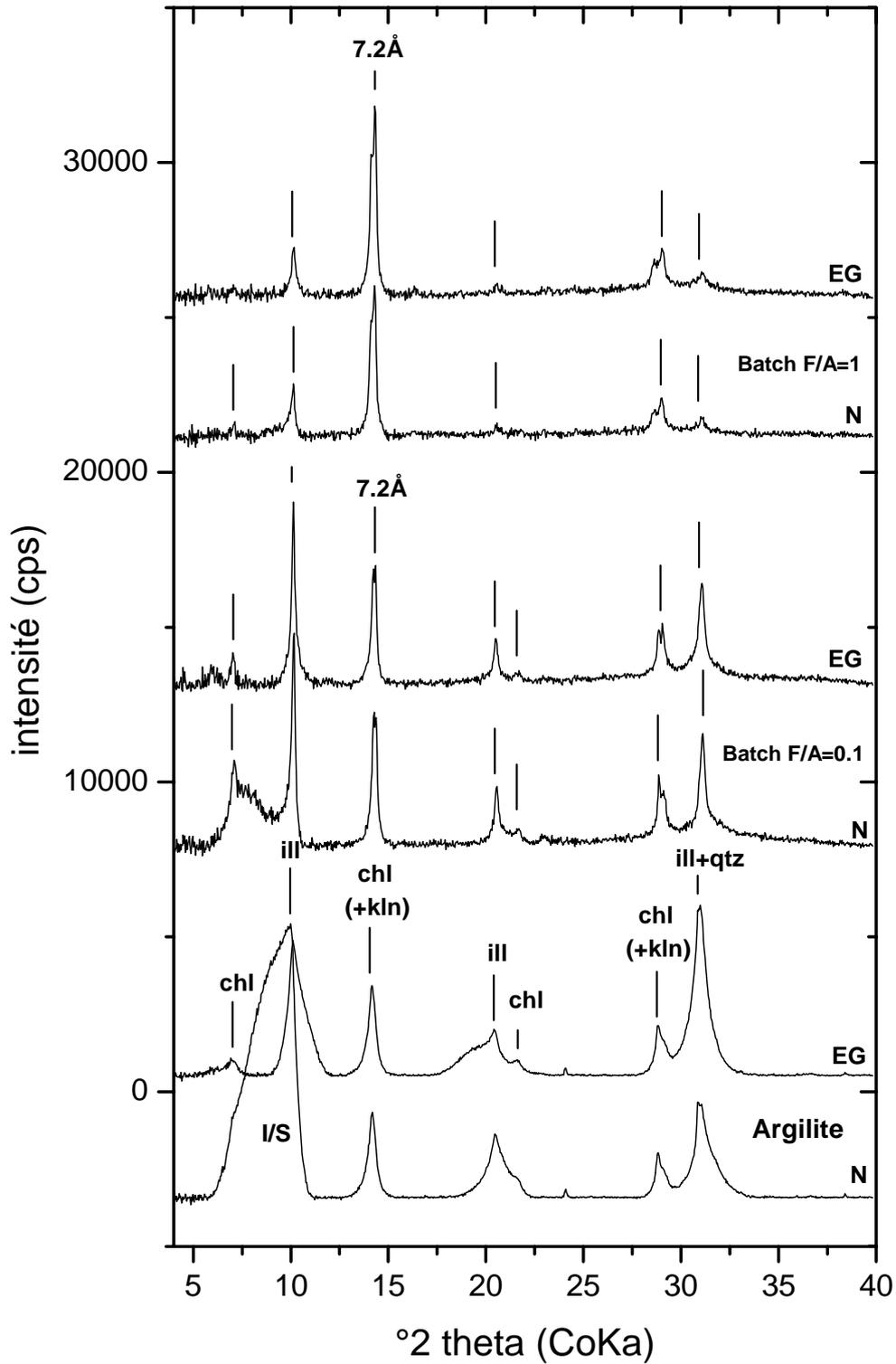


Figure IV- 22 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2 $\mu\text{m}$  du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=0,1 et 1) et en plaque.

**b) Effet du rapport F/A sur la réactivité des minéraux argileux à 150°C, en solution saline**

*1. Cristallochimie des produits de réaction argileux à 150°C, en solution saline en fonction du rapport F/A*

L'évolution cristallochimique des particules argileuses est donnée dans la Figure IV-23.

Entre un rapport F/A de 0,1 et de 1, la teneur en Al de la couche octaédrique diminue fortement, sa valeur passant en moyenne de  $0,7\pm 0,4$  a.p.f.u. à  $0,3\pm 0,4$  a.p.f.u., parallèlement à un accroissement du déficit de charge en position tétraédrique, la valeur de 4-Si passant en moyenne de  $0,6\pm 0,1$  a.p.f.u. à  $0,8\pm 0,2$  a.p.f.u. (fig. 20a). La teneur en Si tétraédrique diminue significativement, en passant de  $3,4\pm 0,1$  a.p.f.u. à  $3,2\pm 0,2$  a.p.f.u. corrélativement à une baisse de la charge interfoliaire de  $0,6\pm 0,1$  a.p.f.u. à  $0,5\pm 0,1$  a.p.f.u. (fig. 20b) sans baisse de K (fig. 20e). Le déficit de charge tétraédrique n'est donc pas compensé par la charge interfoliaire. La charge en Fe octaédrique augmente fortement, en passant de  $1,2\pm 0,4$  a.p.f.u. à  $1,7\pm 0,5$  a.p.f.u. (fig. 20c et 20d).

Quel que soit le diagramme considéré, la cristallochimie des argiles des produits de réaction diffère de celle des I/S de départ. Les domaines de composition sont étendus entre celui du produit initial et un pôle déprimé en Al(VI), Si, C.I., K et enrichi en Fe. Cette tendance évolutive est plus marquée lorsque le rapport F/A vaut 1.

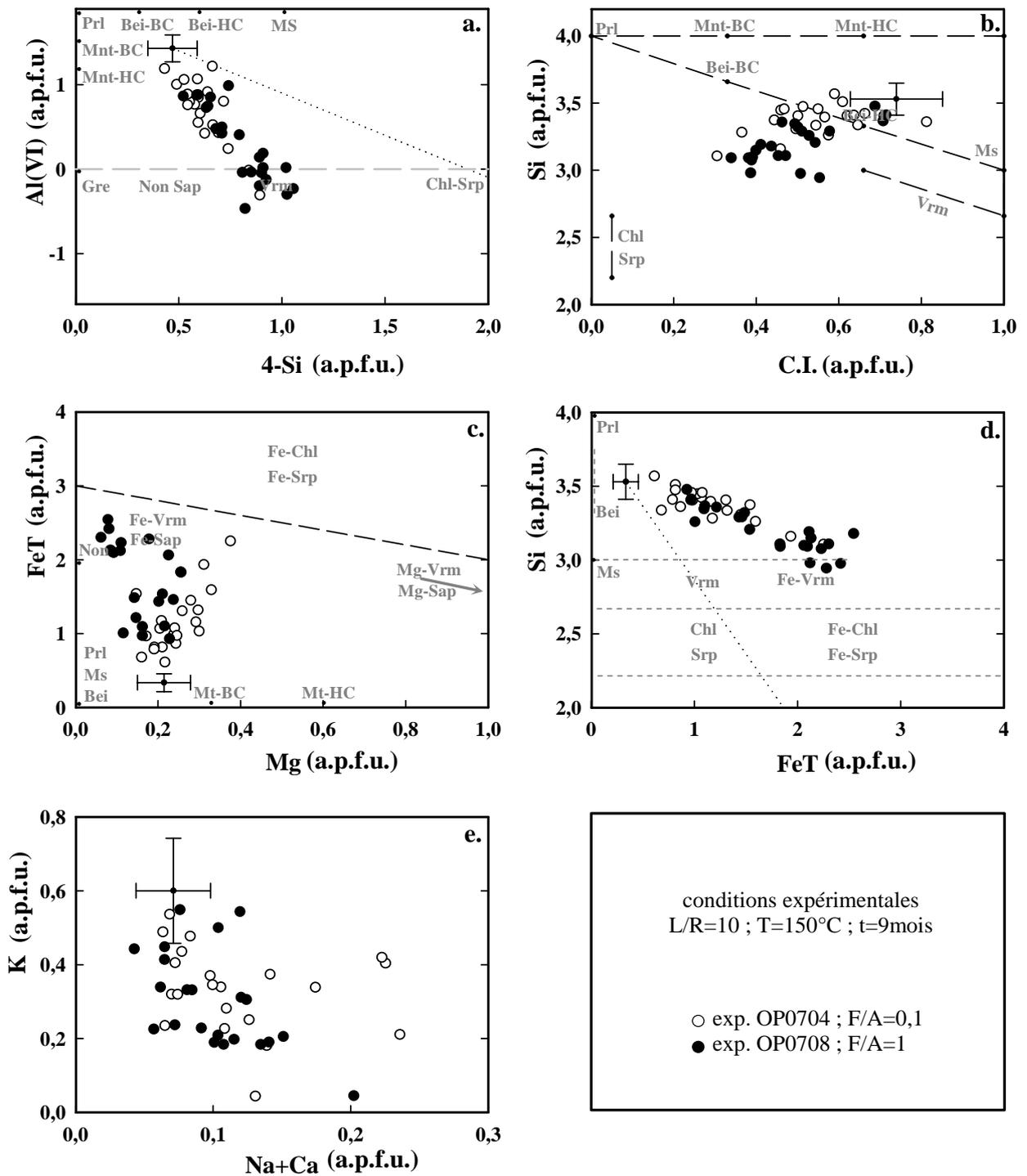


Figure IV-23 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 150°C en présence d'une solution saline ( $L/R=10$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=0,1$  et 1) et en plaque.

2. Effet du rapport F/A sur les produits de réaction argileux à 150°C, en solution saline : diffraction des rayons X

*Diffractogrammes sur fraction fine* (cf. Figure IV-24)

Lorsque le rapport F/A est de 0,1, les réflexions de la chlorite, de l'illite et de la kaolinite diminuent en intensité, ce qui traduit l'altération de ces minéraux argileux. Un massif centré à 14,4 Å apparaît sur le diffractogramme normal, ce qui témoigne de la formation de smectite et/ou Sm/Chl et/ou Sm/V. Après saturation à l'éthylène glycol, un massif dissymétrique se forme entre 16,9 Å et 14,6 Å confirmant la présence possible de plusieurs de ces nouvelles phases gonflantes dont des smectites dioctaédriques.

Après ajout d'une proportion plus importante de fer métal (F/A=1), la diminution en intensité de la réflexion principale de l'illite montre une dégradation de ce minéral argileux. On constate l'apparition d'une réflexion à 13,4 Å, qui se déplace vers les petits angles, à 14,6 Å après saturation à l'éthylène glycol soit un gonflement moindre que pour un rapport F/A de 1. Le faible gonflement pourrait indiquer la néoformation d'interstratifiés peu gonflants de type Sm/V (pauvres en smectite), par analogie avec des résultats déjà décrits par Charpentier *et al.* (2004 et 2006) de type Sm/Chl ou de type Sm/V.

La combinaison de ces résultats avec l'étude cristallographique montre qu'à 150°C, il se forme des phases gonflantes, probablement interstratifiées, plus riches en feuillets de smectites (à L/R de 0,1). La nature du feuillet smectitique et celle des feuillets gonflants reste difficile à définir.

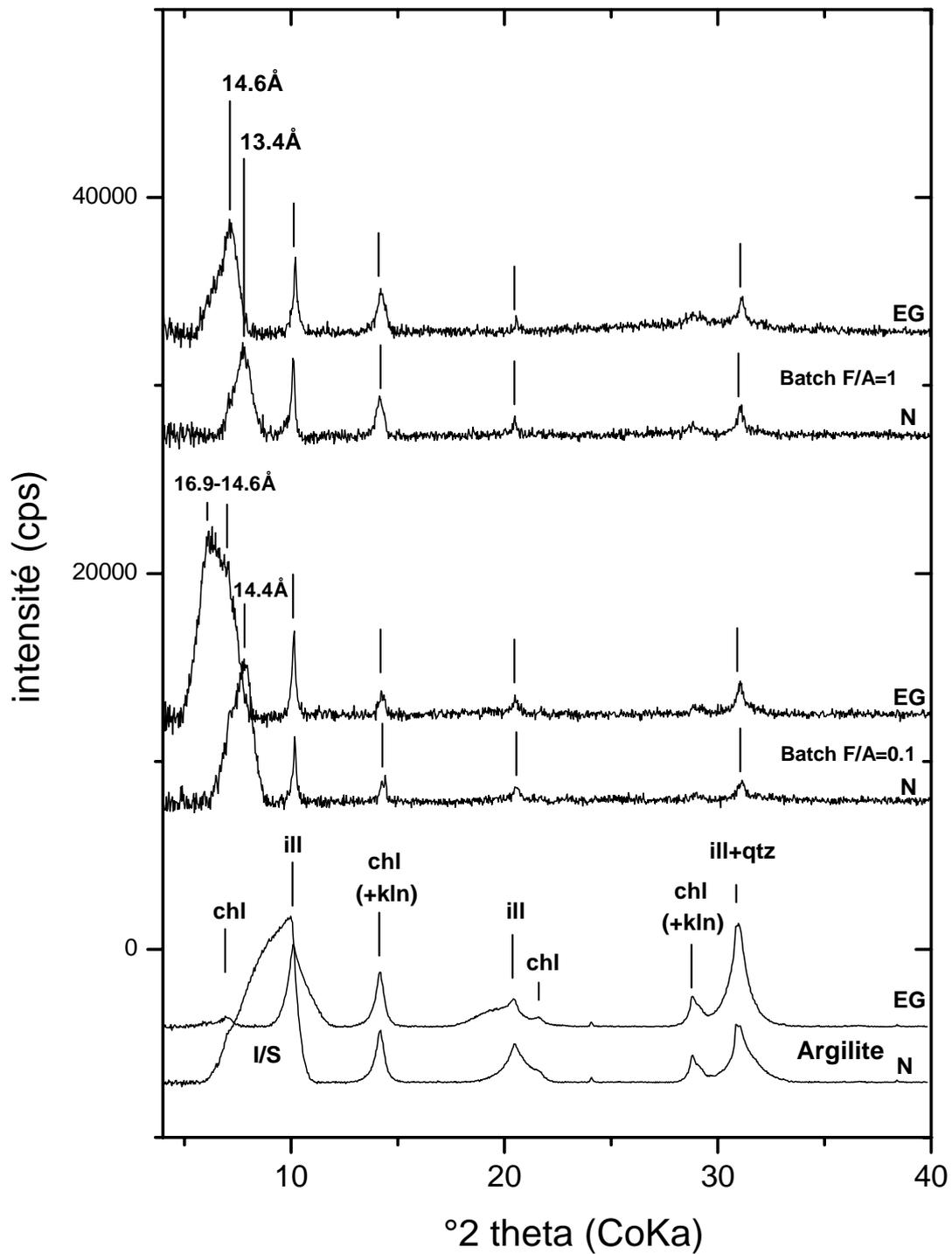


Figure IV-24 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à  $2\mu\text{m}$  du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à  $150^\circ\text{C}$  en présence d'une solution saline ( $L/R=10$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=0,1$  et  $1$ ) et en plaque.

**c) Effet du rapport F/A sur la réactivité des minéraux argileux à 300°C, en solution saline**

**1. Cristallochimie des produits de réaction argileux à 300°C, en solution saline en fonction du rapport F/A**

(Tableau IV-6 et Figure IV-25) Le rapport F/A a une nette influence sur les taux de transformation des I/S à 300°C. Ainsi, pour un rapport F/A de 1, la diminution des teneurs en Al(VI) et Si et la diminution de C.I. sont plus poussées que pour un rapport de 0,1 (Fig. 22a et 22b). Lorsque ce rapport vaut 1, les argiles néoformées sont principalement ferrifères (Fe=2,82±0,12 a.p.f.u., Fig. 20c) et peu calciques (Ca=0,07±0,03 a.p.f.u.), tandis que lorsqu'il est de 0,1 elles sont ferromagnésiennes (Fe=2,09±0,26 a.p.f.u. et Mg=0,40±0,09 a.p.f.u., Fig. 22c) et calciques (Ca=0,15±0,03 a.p.f.u.). La composition cristallochimique de ces argiles se situe entre celle des chlorites et celle des smectites. Cette situation peut s'expliquer par un mélange mécanique ou par des interstratifiés de type Chl/Sm. L'analyse étant ponctuelle et les particules ciblées ne montrant pas de superposition avec d'autres particules, il doit s'agir d'interstratifiés à l'échelle de la particule. Cependant lorsque le rapport F/A vaut 1, une évolution vers le pôle pur chlorite est enregistrée, la charge interfoliaire en potassium passant en dessous de 0,2 (K compris entre 0 et 0,2 a.p.f.u., Fig 22e). En conclusion lorsque le rapport F/A vaut 1, on tend vers le pôle Fe des chlorites, tandis que lorsque ce rapport vaut 0,1 des chlorites ferromagnésiennes sont formées.

Tableau IV-6 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 300°C, en présence de fer (F/A=0,1 et 1) et d'une solution saline (L/R=10).

							Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.I.
							Moyenne	3,43	0,57	1,96	1,39	0,41	0,26	0,51	0,00	0,06	0,63
							Ecart type (relatif)	0,23	0,23	0,37	0,37	0,31	0,21	0,22	0,01	0,03	0,24
							Valeur min	2,64	0,30	1,39	0,50	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05
							Valeur max	3,70	1,36	3,03	2,21	1,64	1,09	0,91	0,04	0,14	0,97
fluide	L/R	F/A	T(°C)	durée(jour)	Référence	Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.I.	
salin	10	0,1	300	270	OP0710	Moyenne	2,83	1,17	1,07	-0,10	2,09	0,40	0,08	0,01	0,15	0,39	
						Ecart type (relatif)	0,11	0,11	0,13	0,22	0,26	0,09	0,05	0,02	0,03	0,06	
						minimale	2,47	1,00	0,74	-0,79	1,66	0,20	0,01	0,00	0,12	0,26	
						maximale	3,00	1,53	1,41	0,33	2,93	0,56	0,22	0,05	0,20	0,50	
salin	10	1	300	270	OP0712	Moyenne	2,65	1,35	0,79	-0,56	2,82	0,15	0,10	0,00	0,07	0,25	
						Ecart type (relatif)	0,10	0,10	0,07	0,08	0,12	0,04	0,06	0,00	0,03	0,05	
						minimale	0,29	1,16	0,05	-3,66	2,61	0,00	0,00	0,00	0,02	0,14	
						maximale	2,84	3,71	0,91	-0,43	4,84	0,25	0,20	0,01	3,08	6,17	

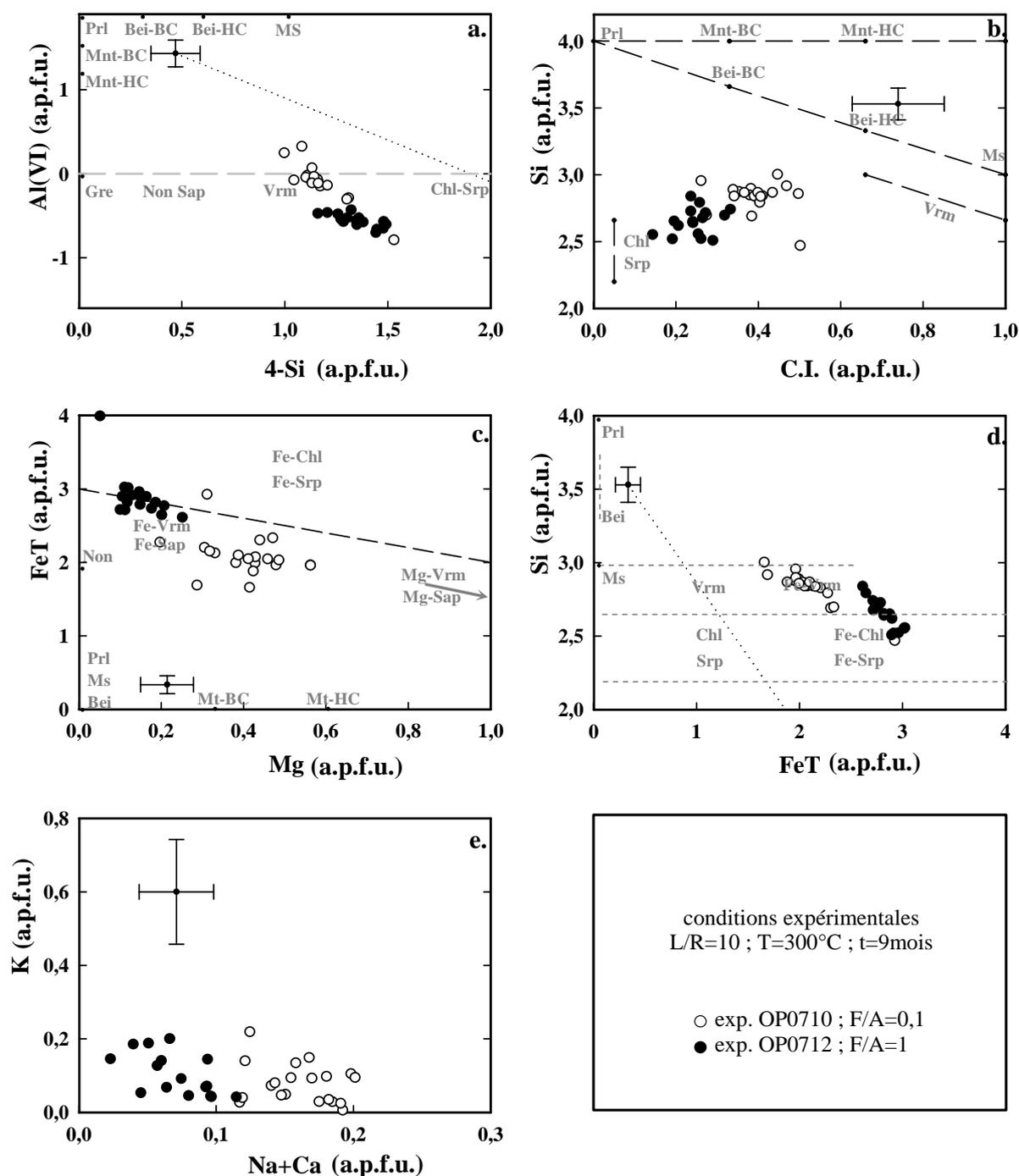


Figure IV-25 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline ( $L/R=10$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=0,1$  et 1) et en plaque.

2. Effet du rapport F/A sur les produits de réaction argileux à 300°C, en solution saline : diffraction des rayons X

*Diffractogrammes sur fraction fine* (cf. Figure IV- 26)

Lorsque le rapport F/A est de 0,1, la chlorite et la kaolinite sont altérées de manière significative. L'illite est encore présente. Une réflexion intense et fine apparaît à 13,07 Å sur le diffractogramme normal, ce qui témoigne de la néoformation de smectite et/ou d'interstratifiés de type I/S, Sm/Chl et/ou Sm/V. Après saturation à l'éthylène glycol, une partie des argiles gonfle à 16,53 Å confirmant la présence possible de plusieurs de ces nouvelles phases.

Après ajout de fer métal (F/A=1), l'illite est toujours présente mais les rapports d'intensité  $\frac{(Chl + Kaol)}{Ill}$  montrent une dégradation significative de ce minéral argileux. L'apparition d'une réflexion à 13,43 Å, qui ne se déplace que très peu aux petits angles, 13,75 Å après saturation à l'éthylène glycol, indique la néoformation d'interstratifiés peu gonflants (pauvres en smectite) plutôt de type Sm/Chl ou de type Sm/V.

La combinaison de ces résultats avec l'étude cristallographique montre qu'il s'agit probablement d'interstratifiés Sm/Chl riches en chlorite, la charge interfoliaire étant faible ( $Na+Ca \leq 0,2$  a.p.f.u.) et le potassium étant attribuable à des reliques de feuillets d'illite.

En résumé, à 300°C, des néoformations d'interstratifiés Sm/Chl ou Sm/V pauvres en smectite sont observées. Des zéolites se forment si la quantité de fer métal disponible dans le système est faible (F/A=0,1).

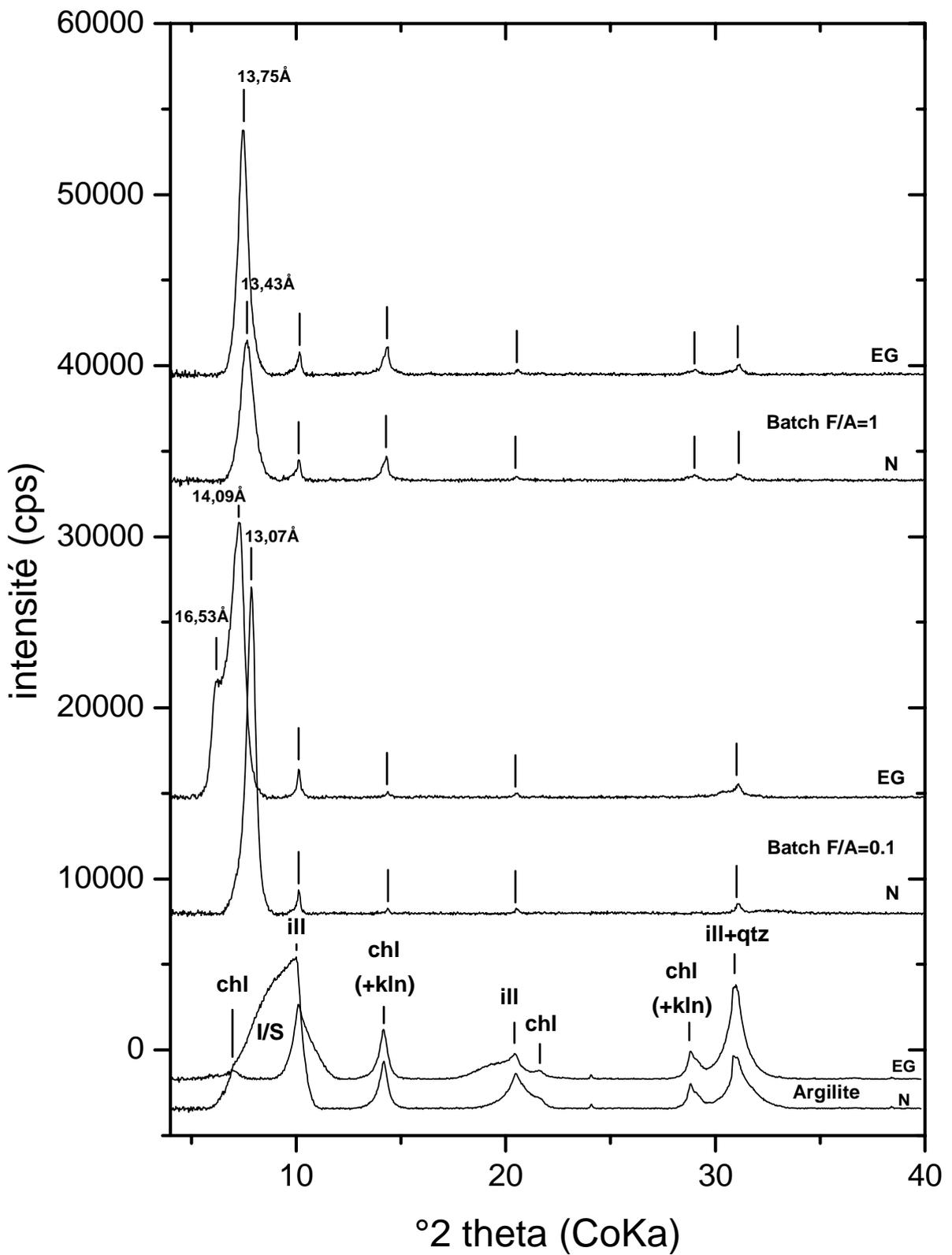


Figure IV- 26: Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à  $2\mu\text{m}$  du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à  $300^\circ\text{C}$  en présence d'une solution saline ( $L/R=10$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=0,1$  et  $1$ ) et en plaque.

**d) Conclusions sur l'effet du rapport F/A sur les produits de réaction argileux à 90°C, 150°C et 300°C en solution saline**

L'augmentation du rapport Fer/Argile dans le milieu expérimental accroît la diminution des teneurs en Si et Al, et la diminution de la charge interfoliaire. Les argiles néoformées sont plus ferrifères et les évolutions cristallochimiques s'accroissent lorsque le rapport Fer/Argile est élevé.

Du point de vue de la DRX, l'ajout de fer métal dans le milieu expérimental favorise et accélère la dissolution de l'illite, et conduit à la néoformation d'une phase argileuse à 7 Å (berthiérine), d'une phase gonflante à 150°C, et de chlorite et/ou interstratifiés smectite/chlorite à 300°C.

#### 4. Effet de la durée sur la réactivité des produits argileux en solution saline

L'effet de la durée sur la réactivité des produits argileux a été étudiée à 90°C, 150°C et 300°C, pour un maximum de fer dans le système (F/A=1) et une quantité importante de solution dans le milieu expérimental (L/R=10).

##### a) Effet de la durée sur la réactivité des minéraux argileux à 90°C, en solution saline

###### 1. Cristalochimie des produits de réaction argileux à 90°C, en solution saline en fonction de la durée

L'évolution cristalochimique des particules argileuses en fonction de la durée est donnée dans le Tableau IV-7 et la Figure IV-27. Les évolutions sont évidemment similaires à celles montrées dans les paragraphes précédents. L'effet du temps est clairement mis en évidence entre les données acquises à 1 semaine par rapport à celles obtenues à 1 mois et 3 mois. Les données acquises à 1 et 3 mois ne sont pratiquement pas discriminées et montrent des tendances assez étendues ce qui suggère que la progression de la transformation des feuillets d'illite vers des phases Si-Fe est incomplète. La transformation est donc rapide (moins d'un mois) vers des phases différentes d'argiles dioctaédriques, voire moins d'une semaine, avec une évolution incomplète vers le pôle pur Si-Fe. A 9 mois, la transformation n'est pas totale, mais les points d'analyse sont plus regroupés autour d'une valeur intermédiaire sur l'axe formé par le domaine des I/S et celui des Chlorite Fe/Berthiérine Fe.

Tableau IV-7 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 1 semaine, 1 et 3 mois à 90°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10).

						Argilite										
						Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.L.
						Moyenne	3,43	0,57	1,96	1,39	0,41	0,26	0,51	0,00	0,06	0,63
						Ecart type (relatif)	0,23	0,23	0,37	0,37	0,31	0,21	0,22	0,01	0,03	0,24
						Valeur min	2,64	0,30	1,39	0,50	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05
						Valeur max	3,70	1,36	3,03	2,21	1,64	1,09	0,91	0,04	0,14	0,97
fluide	L/R	F/A	T (°C)	durée (jour)	Référence	Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.L.
salin	10	1	90	7	OP0907	Moyenne	2,14	0,94	1,17	0,25	1,38	0,30	0,25	0,01	0,26	0,72
						Ecart type (relatif)	1,41	0,90	0,95	1,37	1,40	0,34	0,30	0,02	0,76	1,48
						minimale	0,10	0,10	0,05	-3,66	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
						maximale	3,70	3,71	3,03	2,21	4,84	1,09	0,91	0,05	3,08	6,17
salin	10	1	90	30	OP0908	Moyenne	1,98	1,14	1,07	-0,02	1,71	0,31	0,24	0,01	0,50	1,13
						Ecart type (relatif)	1,38	1,12	0,94	1,67	1,58	0,34	0,29	0,02	1,02	2,00
						minimale	0,10	0,10	0,05	-3,66	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
						maximale	3,70	3,71	3,03	2,21	4,84	1,09	0,91	0,05	3,08	6,17
salin	10	1	90	90	OP0705	Moyenne	2,97	1,03	1,13	0,09	2,01	0,17	0,30	0,01	0,04	0,39
						Ecart type (relatif)	0,23	0,23	0,31	0,51	0,63	0,11	0,12	0,03	0,03	0,14
						minimale	2,32	0,55	0,50	-1,18	0,59	0,03	0,12	0,00	0,01	0,13
						maximale	3,45	1,68	1,75	1,20	3,63	0,54	0,61	0,08	0,14	0,64

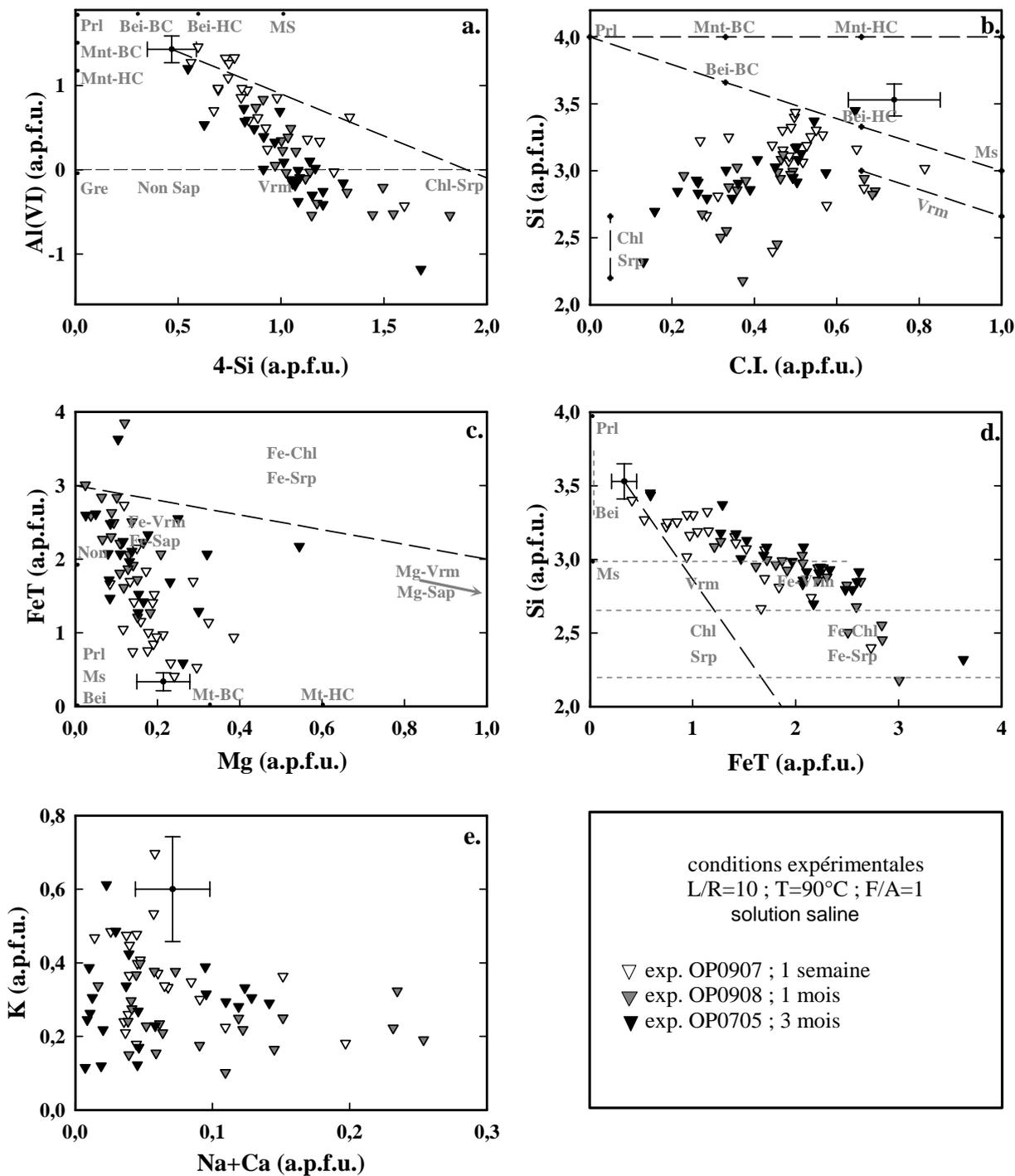


Figure IV-27 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 1 semaine, 1 mois et 3 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

2. Effet de la durée sur les produits de réaction argileux à 90°C, en solution saline : diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de la Figure IV-28 montrent de manière très explicite l'évolution progressive des produits de réaction à 90°C en fonction du temps :

- La raie à 7Å croit de manière spectaculaire à partir de 3 mois.
- La raie représentative des illites et I/S s'effondre progressivement.

La progression de la quantité relative des feuillets à 7 Å aux dépens des feuillets de type illite ou illite des I/S, sans néoformation identifiable d'autres produits de réaction, a donc lieu jusqu'à au moins des durées expérimentales de 9 mois.

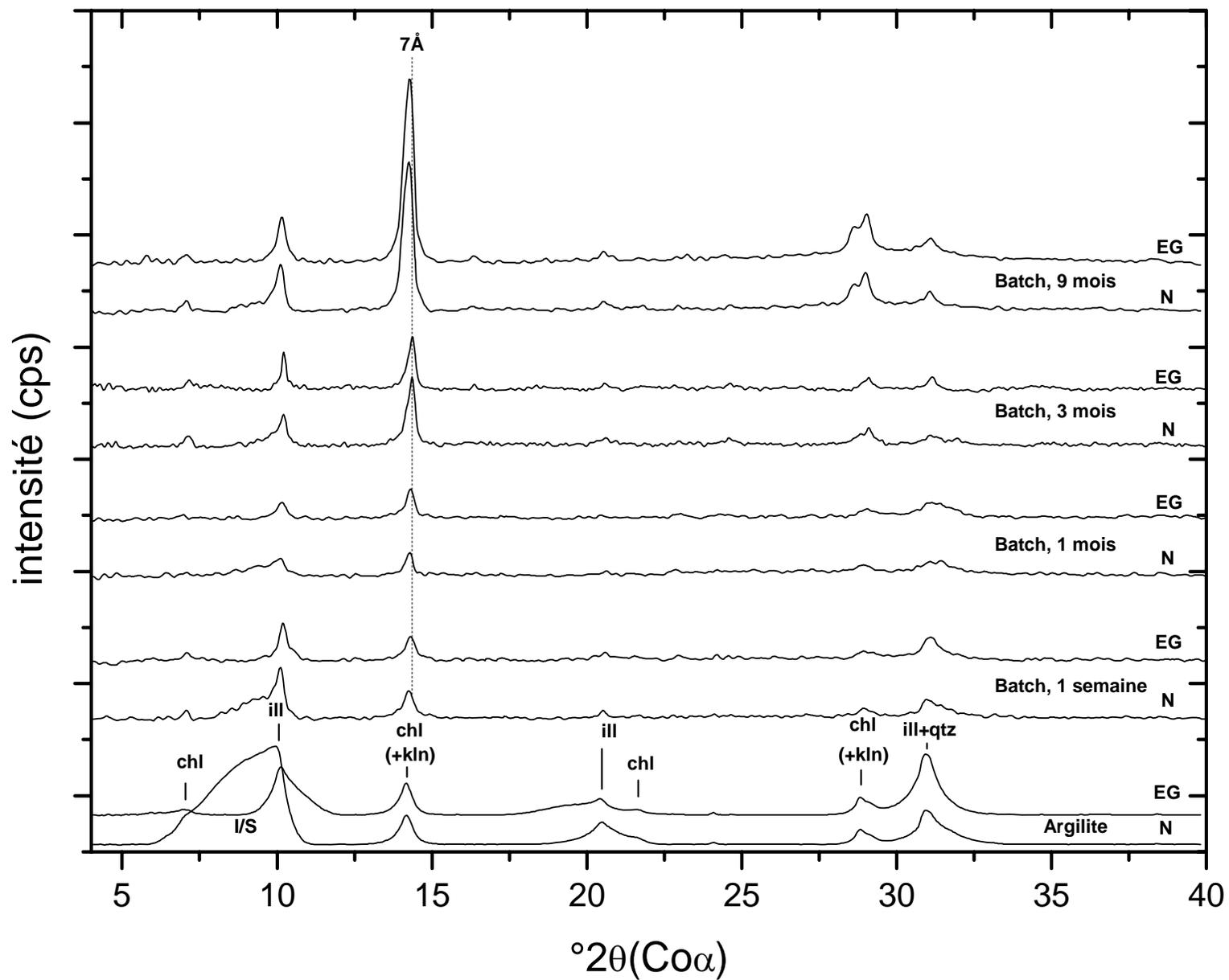


Figure IV-28: Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à  $2\mu\text{m}$  du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 1 semaine, 1, 3 et 9 mois à  $90^\circ\text{C}$  en présence d'une solution saline ( $L/R=10$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=1$ ) et en plaque.

**b) Effet de la durée sur la réactivité des minéraux argileux à 150°C, en solution saline**

*1. Cristallochimie des produits de réaction argileux à 150°C, en solution saline en fonction de la durée*

L'évolution cristallochimique des particules argileuses en fonction de la durée est donnée dans le Tableau IV-8 et la Figure IV-29. La transformation est aussi rapide qu'à 90°C (moins d'un mois) vers des phases différentes d'argiles dioctaédriques, voire moins d'une semaine, avec une évolution incomplète vers le pôle pur Si-Fe. A 9 mois, la transformation n'est pas non plus totale, mais les points d'analyse sont plus regroupés autour d'une valeur intermédiaire sur l'axe formé par le domaine des I/S et celui des Chlorite Fe/Berthiérine Fe.

Tableau IV-8 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 1 semaine, 1 et 3 mois à 90°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10).

							Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.L
							Moyenne	3,43	0,57	1,96	1,39	0,41	0,26	0,51	0,00	0,06	0,63
							Ecart type (relatif)	0,23	0,23	0,37	0,37	0,31	0,21	0,22	0,01	0,03	0,24
							Valeur min	2,64	0,30	1,39	0,50	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05
							Valeur max	3,70	1,36	3,03	2,21	1,64	1,09	0,91	0,04	0,14	0,97
fluide	L/R	F/A	T(°C)	durée(jour)	Référence	Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.L	
salin	10	1	150	7	OP0909	Moyenne	2,09	1,11	1,30	0,34	1,57	0,37	0,36	0,02	0,57	1,31	
						Ecart type (relatif)	1,37	1,12	1,02	1,82	1,59	0,39	0,32	0,02	1,02	1,98	
						minimale	0,10	0,10	0,05	-3,66	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	
						maximale	3,70	3,71	3,03	2,21	4,84	1,09	0,91	0,08	3,08	6,17	
salin	10	1	150	30	OP0910	Moyenne	2,07	1,22	1,33	0,25	1,69	0,39	0,37	0,02	0,71	1,57	
						Ecart type (relatif)	1,43	1,25	1,08	2,03	1,72	0,41	0,34	0,03	1,14	2,21	
						minimale	0,10	0,10	0,05	-3,66	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	
						maximale	3,70	3,71	3,03	2,21	4,84	1,09	0,91	0,08	3,08	6,17	
salin	10	1	150	90	OP0707	Moyenne	3,12	0,88	1,23	0,36	1,68	0,19	0,29	0,01	0,04	0,39	
						Ecart type (relatif)	0,19	0,19	0,48	0,55	0,64	0,08	0,14	0,03	0,02	0,14	
						minimale	2,66	0,52	0,22	-0,56	0,56	0,06	0,05	0,00	0,01	0,08	
						maximale	3,48	1,34	1,97	1,35	2,72	0,41	0,57	0,13	0,11	0,63	

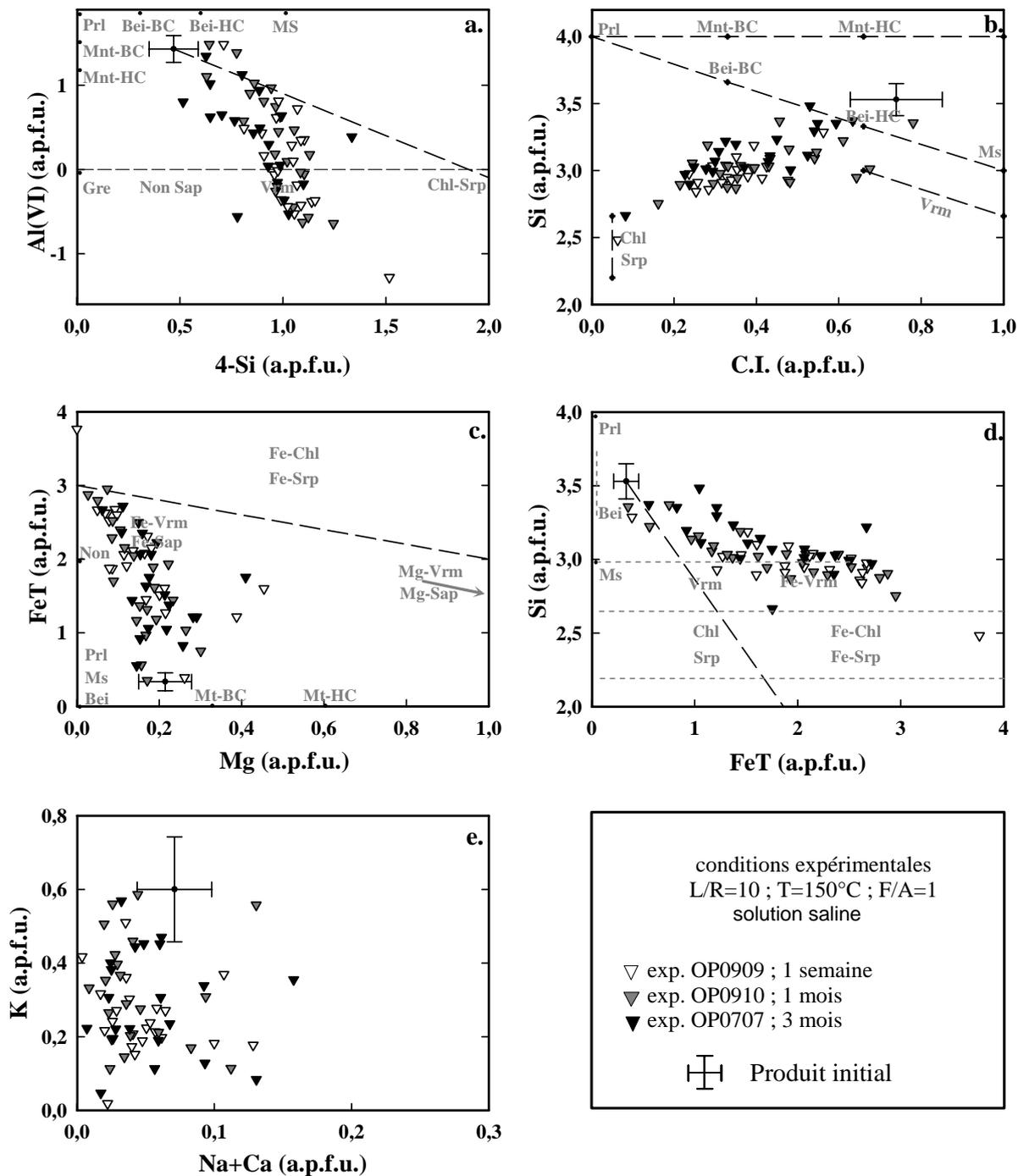


Figure IV-29 : Variations cristalochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 1 semaine, 1 mois et 3 mois à 150°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

2. *Effet de la durée sur les produits de réaction argileux à 150°C, en solution saline : diffraction des rayons X*

Les diffractogrammes de la Figure IV-30 ont été obtenus à une période où la sensibilité de détection du diffractomètre RX était basse (fin août, changement en 2010) ce qui ne permet pas de traiter de manière optimale les spectres. Cependant, les diffractogrammes montrent clairement une évolution à 9 mois avec augmentation très nette de raies typiques d'argiles gonflantes, comme déjà montré dans le paragraphe concernant le rôle du rapport F/A (5.1.3.4.). Cette transformation se réalise aux dépens des phases à 10 Å (illite ou I/S).

La raie à 7 Å est probablement significative de feuillets persistant (chlorite, kaolinite). La présence de feuillets à 7 Å coexistant avec des argiles gonflantes n'est pas exclue au vu du ratio des intensités des raies à 7 Å/10 Å.

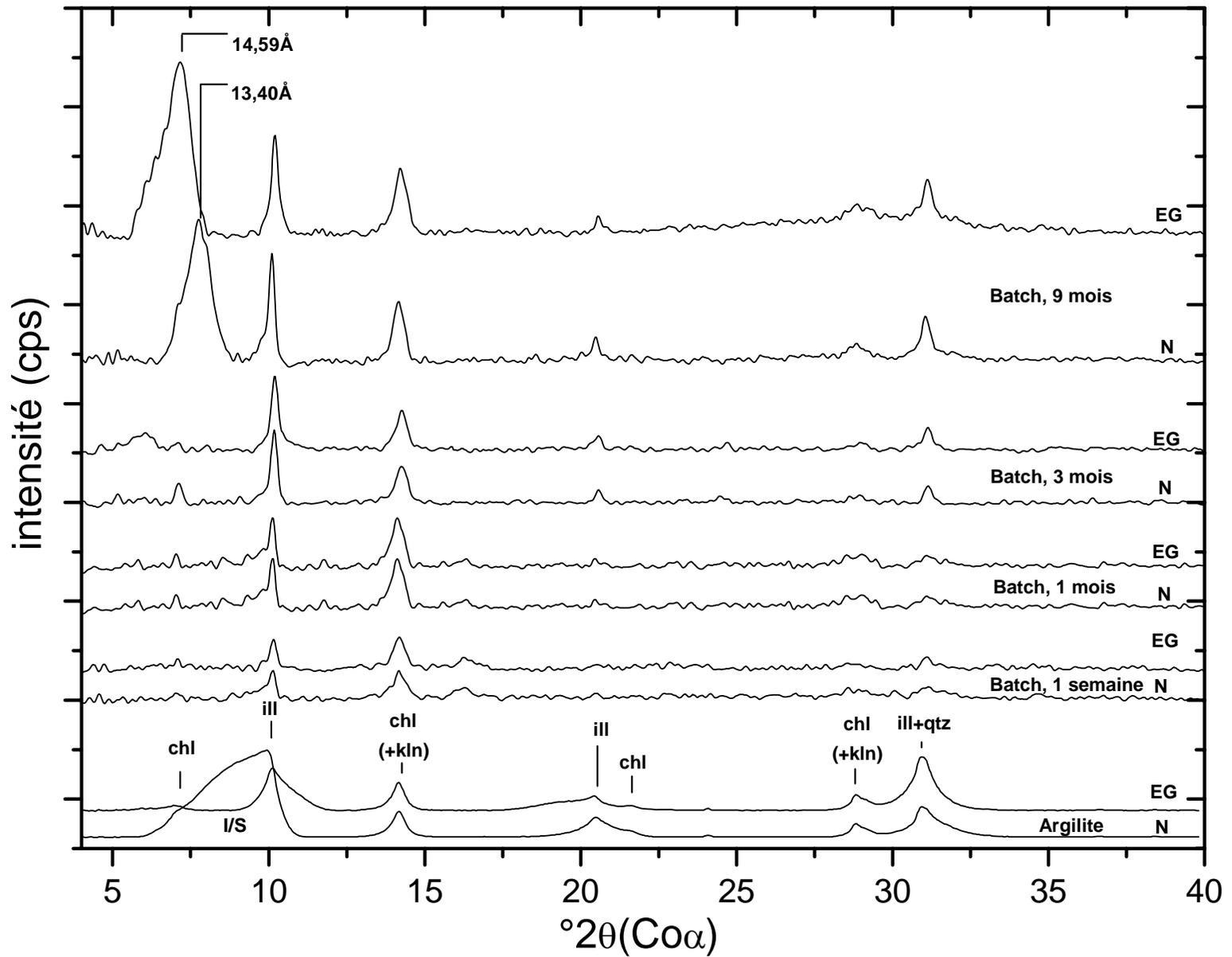


Figure IV-30 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à  $2\mu\text{m}$  du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 1 semaine, 1, 3 et 9 mois à  $150^\circ\text{C}$  en présence d'une solution saline ( $L/R=10$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=1$ ) et en plaque.

**c) Effet de la durée sur la réactivité des minéraux argileux à 300°C, en solution saline**

**I. Cristallochimie des produits de réaction argileux à 300°C, en solution saline en fonction de la durée**

Les produits de réaction obtenus à 300°C montrent des évolutions très significatives en fonction du temps (cf. Tableau IV-9 et Figure IV-31).

A 3 mois, les points d'analyse des produits de réaction sont situés dans le domaine des argiles di-octaédriques dans une position intermédiaire (Figure 26a, b, c, d).

A 9 mois, ce sont les évolutions cristallochimiques les plus poussées obtenues sur des produits de réaction, avec des argiles très ferrifères dont les points d'analyse se situent bien sur l'axe des chlorites (Figure 26c) soit un remplissage maximal en cations de type R2+. La charge en K est faible à très faible (0,05 a.p.f.u., figure 26e). La mesure de sodium reste comme décrit dans les paragraphes précédents, attribuable à des feuillets smectitiques dispersés dans les produits de transformation et ne semblent pas transformés.

Tableau IV-9 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 3 et 9 mois à 300°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10).

							Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.L
							Moyenne	3,43	0,57	1,96	1,39	0,41	0,26	0,51	0,00	0,06	0,63
Argilite	Ecart type (relatif)						0,23	0,23	0,37	0,37	0,31	0,21	0,22	0,01	0,03	0,24	
	Valeur min						2,64	0,30	1,39	0,50	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05	
	Valeur max						3,70	1,36	3,03	2,21	1,64	1,09	0,91	0,04	0,14	0,97	

fluide	L/R	F/A	T(°C)	durée(jour)	Référence	Valeur	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca	C.L
salin	10	1	300	90	OP0711	Moyenne	2,90	1,10	1,05	-0,06	2,17	0,13	0,32	0,05	0,06	0,50
						Ecart type (relatif)	0,27	0,27	0,41	0,62	0,76	0,08	0,15	0,07	0,04	0,17
						minimale	2,24	0,78	0,57	-1,17	0,57	0,02	0,05	0,00	0,02	0,10
						maximale	3,22	1,76	2,12	1,34	3,67	0,34	0,63	0,25	0,15	0,86
salin	10	1	300	270	OP0712	Moyenne	2,65	1,35	0,79	-0,56	2,82	0,15	0,10	0,00	0,07	0,25
						Ecart type (relatif)	0,10	0,10	0,07	0,08	0,12	0,04	0,06	0,00	0,03	0,05
						minimale	0,29	1,16	0,05	-3,66	2,61	0,00	0,00	0,00	0,02	0,14
						maximale	2,84	3,71	0,91	-0,43	4,84	0,25	0,20	0,01	3,08	6,17

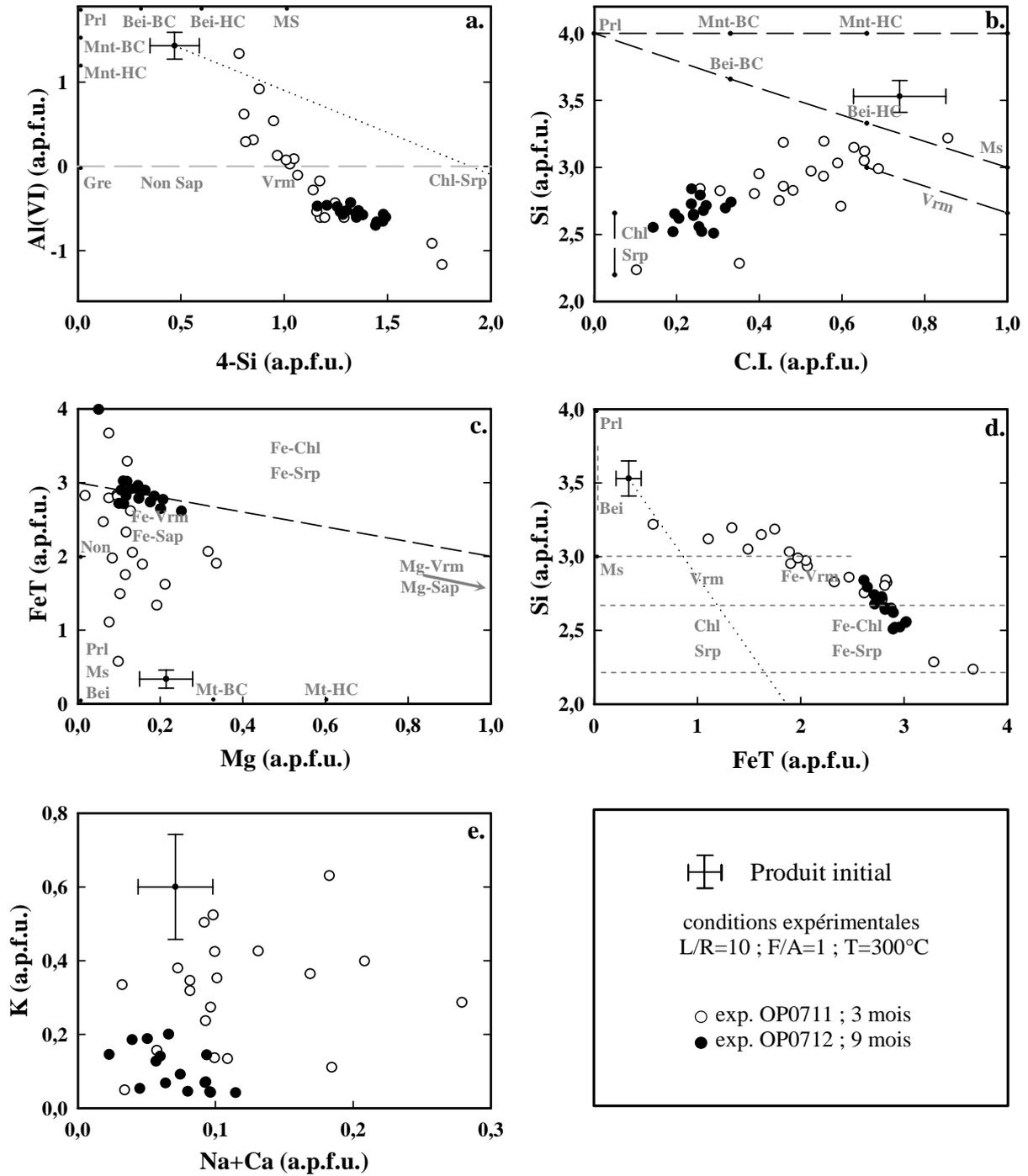


Figure IV-31 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois et 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

2. Effet de la durée sur les produits de réaction argileux à 300°C, en solution saline : diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de la Figure IV-32 montrent que la transformation des I/S passe progressivement par des phases en partie gonflantes :

- A 3 mois, on note la présence de feuillets gonflants à l'EG de 13,99Å à 14,89Å.
- A 9 mois, les phases ne gonflent presque plus et les raies situées à proximité de ce pic sont attribuées à une chlorite sans toutefois être parfaitement à 14Å en N et EG, ce qui atteste de la présence de feuillets hérités ou néoformés, probablement de smectite comme l'atteste la présence de cations interfoliaires ((Na, K) paragraphe précédent).

**d) Conclusions sur l'effet de la durée sur les produits de réaction argileux à 90°C, 150°C et 300°C en solution saline**

Du point de vue cristalochimique, à 90°C et 150°C, la réactivité des argiles est importante dès 1 semaine d'expérience, et semble atteindre un pallier à 3 mois. A une température de 300°C, ce palier dépasse nettement une durée expérimentale de 3 mois.

La diffraction des rayons X donne un autre aperçu de la réactivité des argiles, puisque  
i) à 90°C les berthiérines se forment continuellement au moins jusqu'à une durée de 9 mois,  
ii) à 150°C les phases gonflantes ne font clairement leur apparition que vers une durée de 9 mois et  
iii) à 300°C les interstratifiés smectites/chlorite semblent s'enrichir en chlorite vers 9 mois.

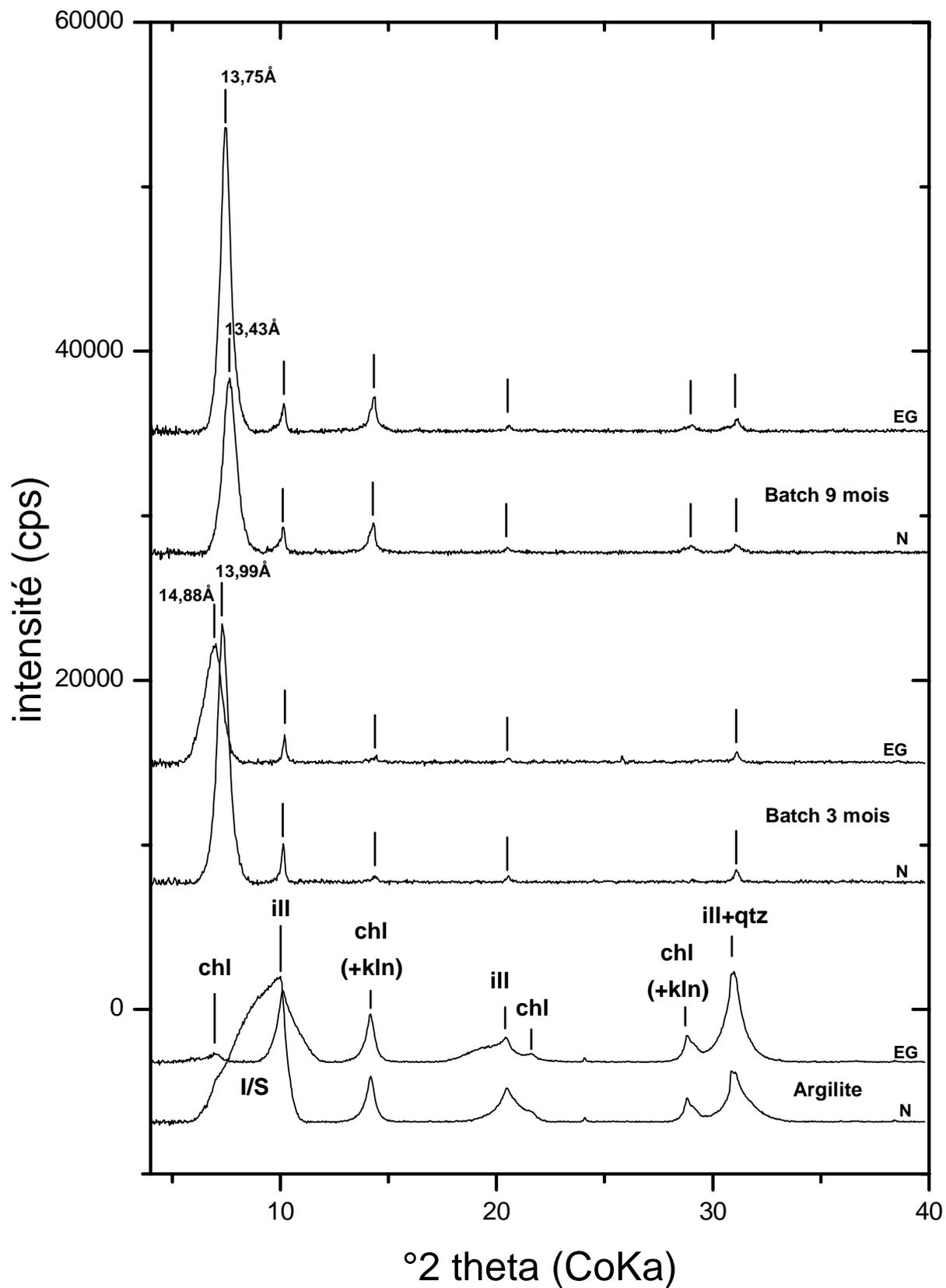


Figure IV-32 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à  $2\mu\text{m}$  du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois et 9 mois à  $300^\circ\text{C}$  en présence d'une solution saline ( $L/R=10$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=1$ ) et en plaque.

## **2. Réactivité des phases annexes à 90°C, 150°C et 300°C en solution saline**

Les phases annexes dont on a pu étudier le devenir sont celles initialement présentes dans l'argilite telles que le quartz, l'ankérite et la dolomite. Par ailleurs, le taux de dissolution du fer métal ajouté à l'argilite et la magnétite (son produit de corrosion principal) ont été quantifiés. On principal, ainsi que la magnétite qui a parfois précipité dans les produits de réaction. L'évolution de ces phases est déduite de l'étude des diffractogrammes sur roche totale (cf. étude des diffractogrammes p. 13) lorsque les réflexions sont suffisamment intenses dans le produit de départ ou le produit de réaction. C'est le cas du quartz, de la dolomite (ankérite) et des porteurs du fer tels que Fer métal et magnétite. D'autres minéraux n'abondent pas suffisamment pour que l'on puisse exprimer quantitativement leur évolution (pyrite,...). Il apparaît par ailleurs que la calcite est stable quelles que soient les conditions de réaction. L'intensité de la réflexion principale de la calcite est donc utilisée comme référence pour l'estimation des évolutions des autres phases minérales. Les rapports d'intensité des réflexions caractéristiques peuvent donc être calculés pour déterminer les taux de précipitation ou de dissolution des produits de départ et de réaction.

### **1. Le quartz**

Le quartz dans l'échantillon initial de COx se présente en grains de quelques dizaines de microns, plus ou moins anguleux à surface non altérée (cf. Figure IV-33a). Dans les produits expérimentaux, le quartz peut se présenter comme précédemment, ou bien présenter une texture d'altération plus ou moins prononcée (cf. Figure IV-33b, c et d). L'altération se traduit par des petits puits de corrosion.

De la silice amorphe a été notée, mais seulement dans les produits des expériences à 300°C. Il s'agit de sphérules (cf. Figure IV-33e et f) ayant probablement précipité durant le refroidissement des charges expérimentales, ce qui signifie que dans ce cas seul, les concentrations en Si analysées en solution sont probablement minorées.

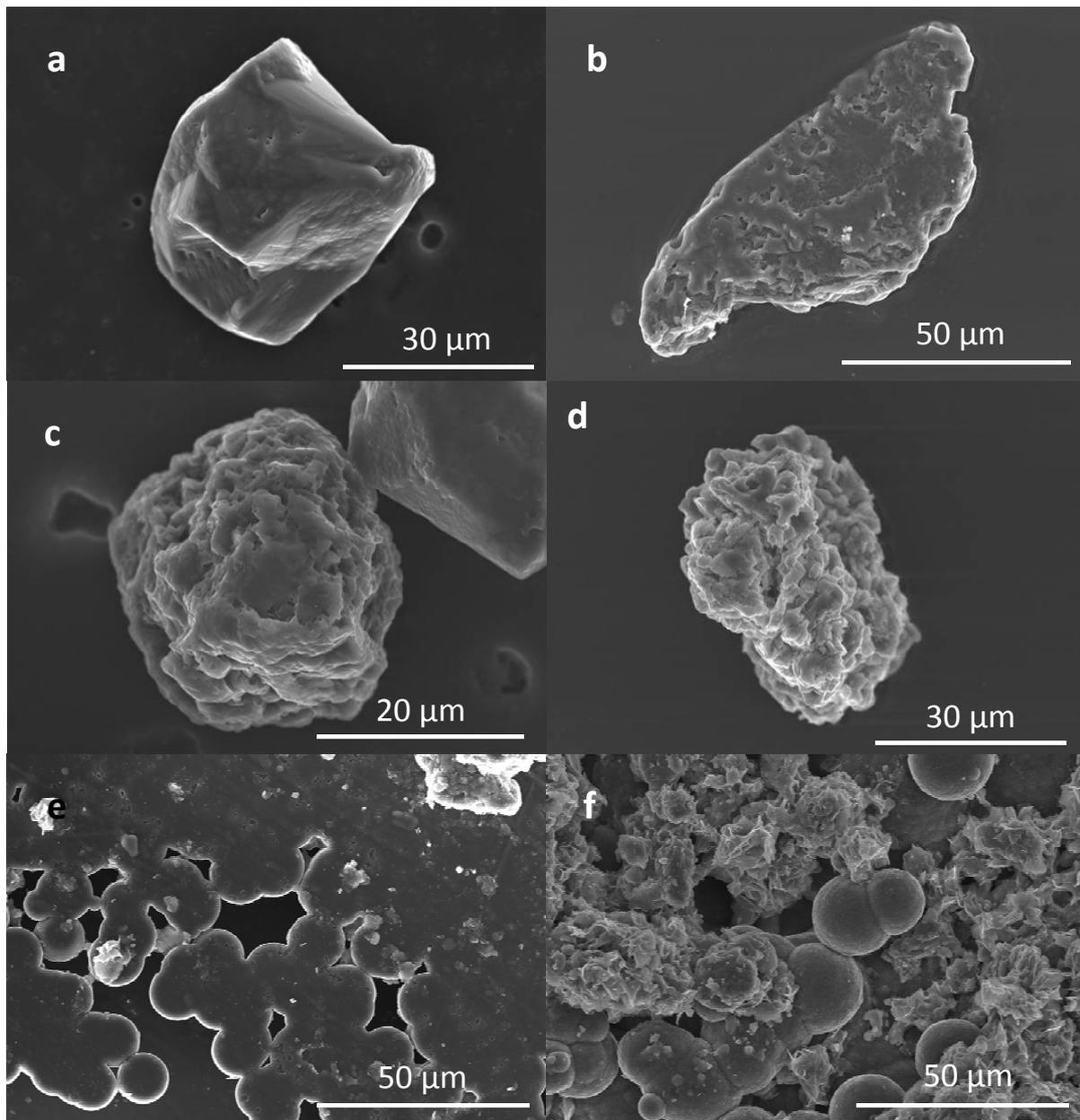


Figure IV-33 : Imagerie MEB en électrons secondaires d'un grain de quartz non corrodé (a), de plusieurs grains peu à très corrodés (b, c et d) après expérimentation. Sphérules de silice moulées au fond du chemisage de l'autoclave (e) ou noyées dans la matrice argileuse (f) des expériences à 300°C en solution saline, issues de réprécipitation probable lors du refroidissement de la charge expérimentale.

Le taux de dissolution du quartz est dépendant de plusieurs paramètres (cf. Figure IV-34).

- Il augmente avec la température. Lorsque les rapports L/R et F/A sont de 10 et de 0,1 respectivement, et lorsque la température est de 90°C, 150°C et 300°C, le taux de dissolution du quartz est respectivement de 20%, 50% et 90%. Une exception existe lorsque le fluide est relativement peu présent. Si L/R=0,1, le taux de dissolution du quartz est plus faible à 150°C

qu'à 90°C. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une plus grande quantité de fluide passe en phase vapeur à 150°C, limitant la quantité de fluide consommable et augmentant la sursaturation vis-à-vis de la silice.

- Cet effet est encore un peu visible lorsque L/R vaut 1. Le rapport L/R a donc aussi un impact sur le taux de dissolution du quartz.

- L'augmentation du rapport F/A a pour effet d'augmenter le taux de dissolution du quartz. Par exemple, à 90°C, lorsque L/R=10, le taux de dissolution du quartz est de 30% si F/A vaut 0,1, contre 90% si ce rapport vaut 1. Les réactions de formation des phyllosilicates ferreux qui sont exacerbées lorsque F/A=1, nécessitent l'apport de silicium. Cet apport est lié à la dissolution des phyllosilicates (illite, I/S) qui est insuffisante, et à l'excès de fer métal disponible, et de  $Fe^{2+}$  lié à son instabilité qui provoque la dissolution du quartz.

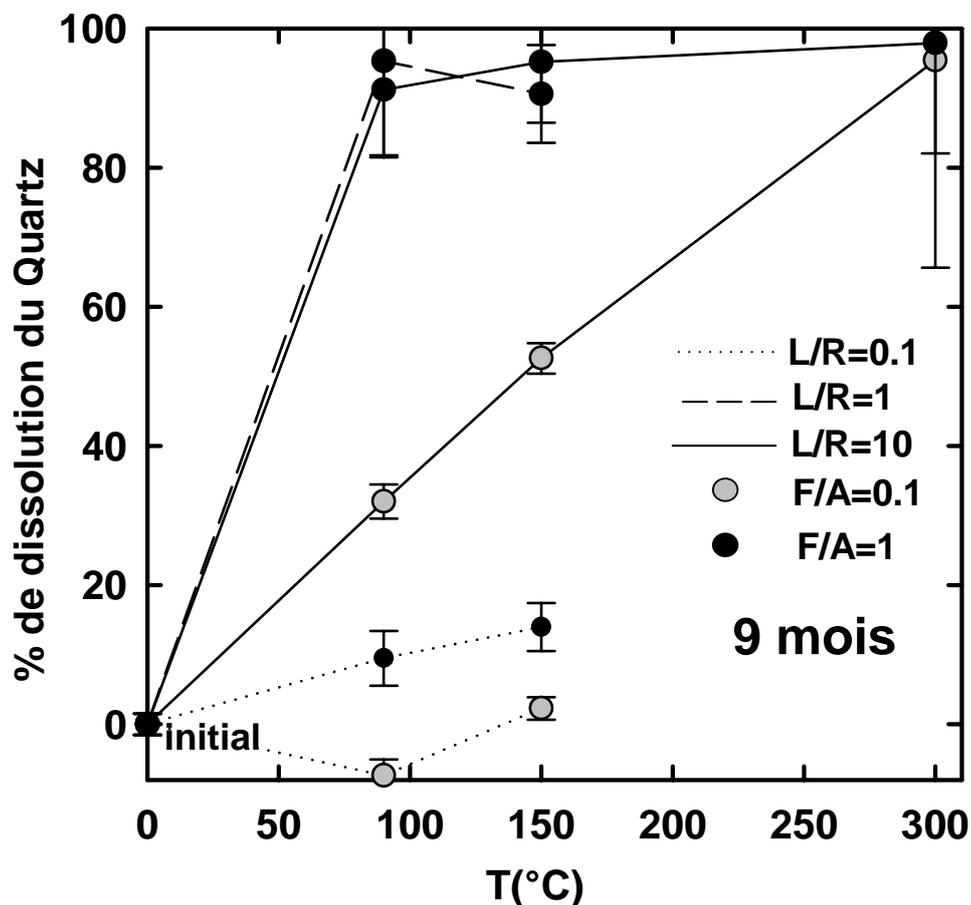


Figure IV-34 : Taux de dissolution du quartz en fonction de la température et suivant les rapports F/A et L/R.

Le taux de dissolution du quartz a aussi été exprimé en fonction du pH des solutions mesuré à 25°C après expériences (cf. Figure IV-35 et Tableau IV-10). Les solutions sont neutres à faiblement basiques (7,3 à 7,9). Le taux de dissolution du quartz qui varie de 50% à

90% ne peut pas être relié simplement au pH final. Cependant, le taux de dissolution du quartz montre une relation avec le pH de la solution.

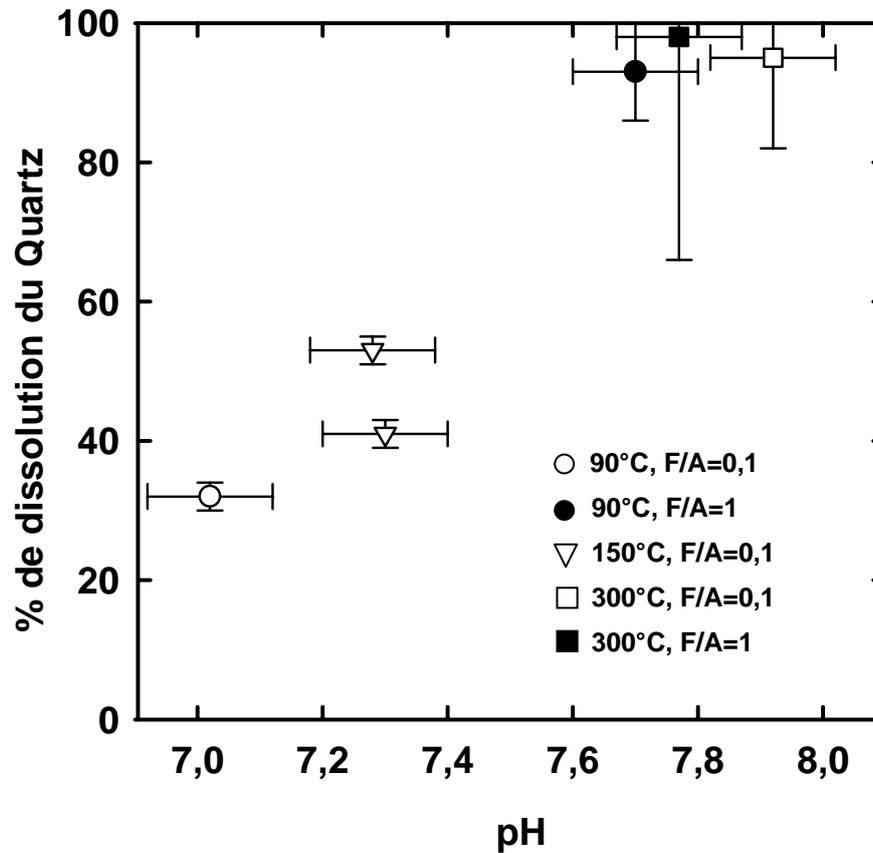


Figure IV-35 : Taux de dissolution du quartz en fonction du pH des solutions mesuré à 25°C après réaction.

Tableau IV-10 : Valeur du pH et taux de dissolution du quartz pour certaines conditions expérimentales en solution saline.

Echantillon	L/R	F/A	T(°C)	Durée	pH	% dissol. Qz	Δ(% dissol. Qz)
OP0702	10	0.1	90	9	7.0	32	2
OP0703	10	0.1	150	3	7.3	41	2
OP0704	10	0.1	150	9	7.3	53	2
OP0710	10	0.1	300	9	7.9	95	13
OP0723	20	1	90	9	7.7	93	7
OP0712	10	1	300	9	7.8	98	32

Si l'on se réfère à un modèle de solubilité du quartz en fonction du pH (cf. Figure IV-36), la solubilité du quartz est indépendante du pH jusqu'à pH 8. De 25°C à 300°C, l'activité de la silice dissoute est multipliée par 100.

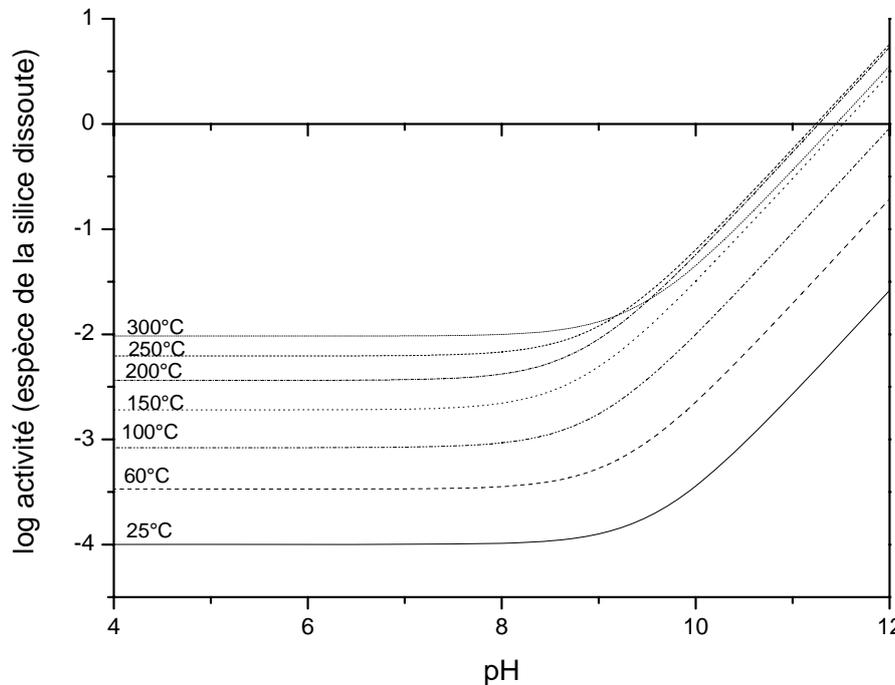
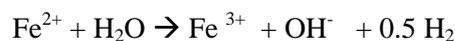


Figure IV-36 : Solubilité du quartz en fonction du pH et de la température en milieu H<sub>2</sub>O, en considérant les espèces dissoutes H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub><sup>0</sup> et H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> (tiré du rapport ANDRA RP 0G2R 09001/1).

L'augmentation de la quantité de fer métal disponible dans le milieu réactionnel a pour effet d'accroître la valeur du pH au moins localement au niveau de l'interface grain de fer métal / solution (cf. Figure IV-35 et Tableau IV-10). Ceci s'explique parce que la réduction de l'eau et consécutivement l'oxydation du fer métal libère des ions OH<sup>-</sup> selon la réaction suivante :



L'augmentation de la quantité de fer présent dans le système a pour effet d'augmenter la réduction de l'eau et par corollaire le pH, au moins localement au contact immédiat du fer.

On peut envisager que le quartz situé au voisinage proche d'un grain de fer sera au contact d'une solution basique. Il est envisageable que la dissolution du quartz soit corrélée au rapport F/A. La déstabilisation du quartz dans l'argilite chauffée en présence d'une solution saline et de fer métal peut être quasi totale. Le paramètre température, les rapports F/A et L/R jouent donc tous un rôle important dans la déstabilisation de ce minéral.

Le pH final (voir discussion chap VI) est une résultante des équilibres locaux (pH élevé au contact du fer) et de l'ensemble global des réactions dont le bilan n'aboutit pas nécessairement à un pH fortement basique (>9,5-10).

Une discussion plus poussée sur la dissolution du quartz est donnée dans le chapitre VI de discussion.

## 2. La dolomite et l'ankérite

Contrairement à la calcite, les carbonates de fer et de magnésium sont déstabilisés dans les expériences fer-argilite (cf. Figure IV-37). Le taux de dissolution de l'ankérite et de la dolomite est plus important lorsque le rapport F/A est de 1. Il n'a pas été calculé à 300°C pour un rapport F/A de 0,1. Dans ce cas une réflexion assez intense de zéolite se superpose à la réflexion principale de l'ankérite et de la dolomite. L'augmentation de la température du milieu expérimental a pour effet d'accroître le taux de dissolution de ces minéraux. Pour un rapport F/A de 1 et une température de 90°C, il est d'environ 20%. A 150°C et 300°C, ces minéraux sont totalement détruits.

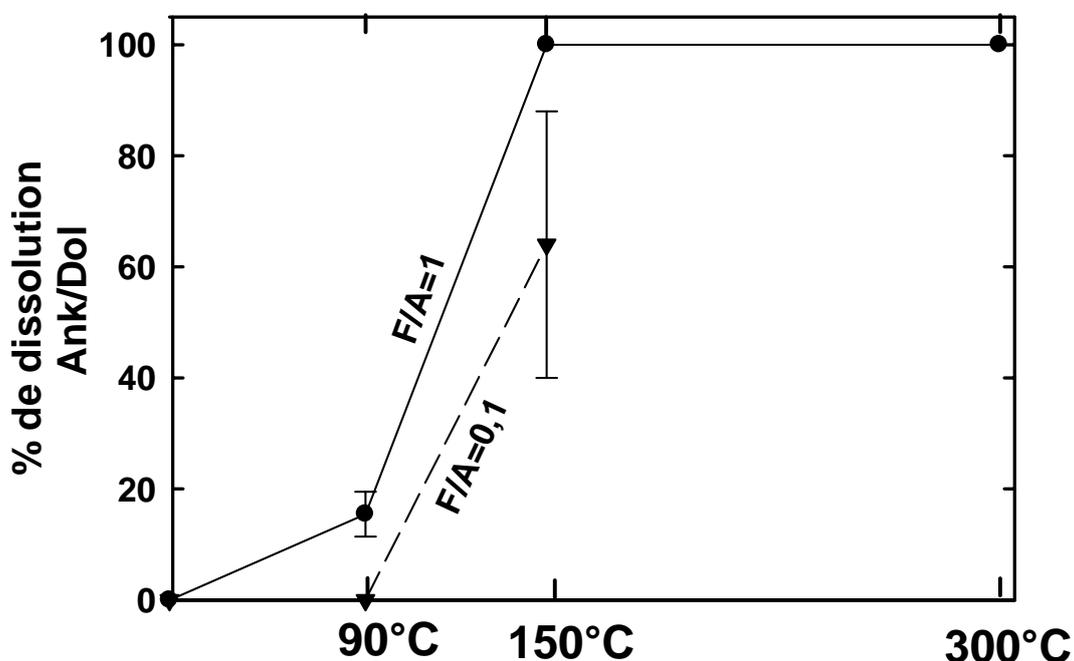


Figure IV-37 : Taux de dissolution de l'ankérite et de la dolomite en fonction de la température et du rapport F/A pour un rapport L/R fixe de 10.

La dolomite et l'ankérite sont donc peu déstabilisés à 90°C quelles que soient les autres conditions. Par contre, à 150°C et 300°C, si la quantité de fluide disponible est suffisante, ces deux minéraux sont largement dissous, voir totalement détruits si le fer métal est présent en grande quantité (F/A=1).

### 3. Les porteurs du fer : fer métal, magnétite, pyrite et pyrrhotite

Le fer métal en poudre ajouté à l'argilite est toujours corrodé pendant les différents traitements thermiques. Le fer en solution reprécipite sous la forme d'oxydes (magnétite) et/ou est incorporé en grande quantité dans la structure des argiles néoformées. La formation de magnétite s'observe en DRX lorsque la quantité initiale de fer disponible est suffisante ( $F/A=1$ , cf. Figure IV-38). A  $90^{\circ}\text{C}$ , la quantité de fer métal en poudre décroît fortement avec le rapport L/R, conjointement à une augmentation modérée de la quantité de magnétite. A  $150^{\circ}\text{C}$  le fer métal est quasiment autant consommé qu'à  $90^{\circ}\text{C}$ , mais il se forme nettement moins de magnétite à  $150^{\circ}\text{C}$  lorsque L/R vaut 10.

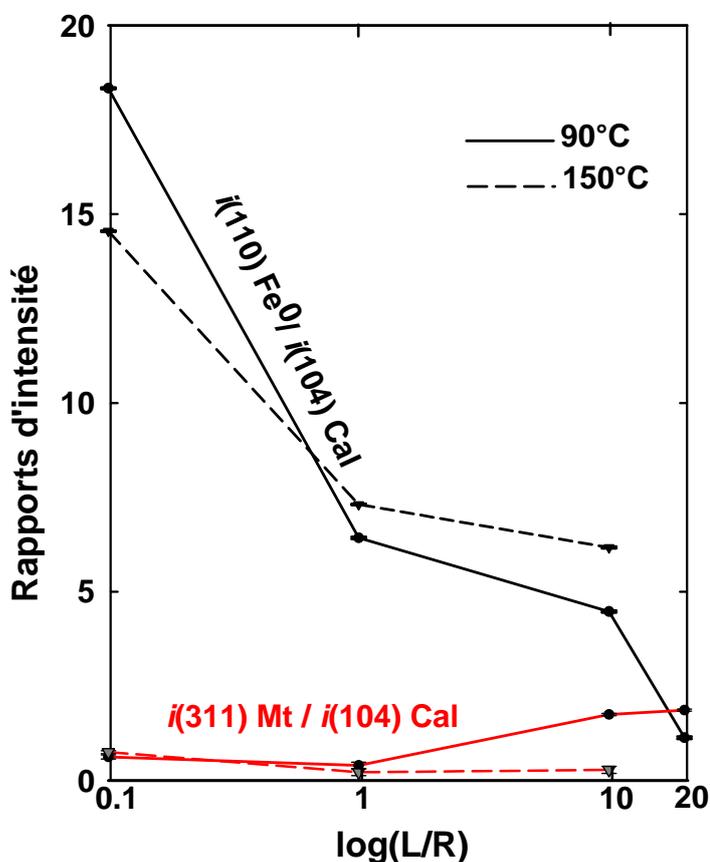


Figure IV-38 : Rapports d'intensités des réflexions principales du Fer métal et de la magnétite sur celle de la calcite en fonction du rapport L/R à  $90^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$  pour un rapport F/A de 1.

La Figure IV-39 illustre les observations MEB des produits de corrosion de la plaque de fer métal. Dans le cas d'une expérience à 300°C la corrosion se présente en golfes assez larges et profonds de quelques dizaines de microns et non en puits étroits (cf. Figure IV-39a). Pour une expérience à 150°C le fer métal est recouvert d'une fine couche d'oxyde de fer d'une épaisseur de 1µm à 3µm (cf. Figure IV-39b, c et d). L'oxyde de fer est sous forme de magnétite, comme l'attestent la morphologie des grains en polyèdres du système cubique (cf. Figure IV-39e et f) et les analyses MEB-EDS non figurées. La magnétite se localise aussi dans le fond argileux au champ proche de la plaque de fer (cf. Figure IV-39g), et est associée à un sulfure de fer, la pyrrhotite qui se présente en baguettes radiées (cf. Figure IV-39g et h). Les mêmes observations sont faites à 90°C.

Magnétite et Pyrrhotite se retrouvent aux trois températures et se forment au contact ou à proximité du fer métal. A 300°C, la corrosion de la plaque de fer en golfes est plus poussée qu'aux deux autres températures expérimentales qui aboutissent invariablement à la formation d'une couche micronique de magnétite.

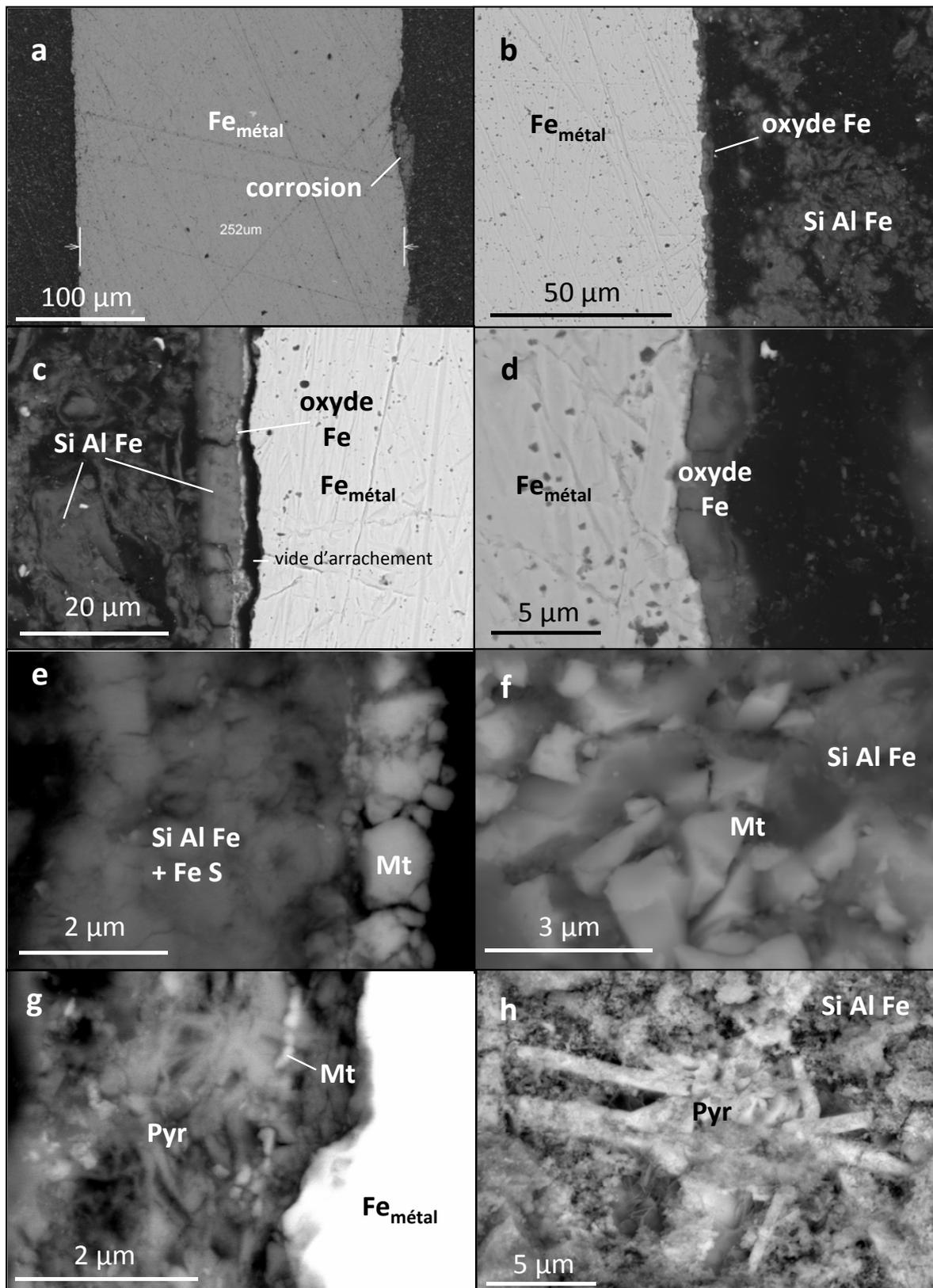


Figure IV-39 : Observations MEB en électrons rétrodiffusés au contact des plaques de fer métal après réaction : corrosion en golfe (300°C, F/A=1, L/R=10, 9 mois) (a) ; couche mince d'oxyde de fer (magnétite) (150°C, L/R=10, F/A=0,1, 3mois) (b) et détails de la zone oxydée (c et d) en association avec l'argilite proche ; même échantillon avec magnétite au contact de la matrice argileuse (e et f) en association avec un sulfure de fer (pyrrhotite) ; pyrrhotite au contact de plaque (300°C, F/A=0,1, L/R=10, 9 mois) (h). Abréviations : mt : magnétite, pyr : pyrrhotite.



## **Chapitre V. Réactivité de l'argilite de Bure dans le système Fer/Argilite en solution alcaline**

La série d'expériences en solution alcaline a été menée en faisant varier uniquement la température (90°C et 150°C) pour différentes durées expérimentales (1 semaine, 1 et 3 mois). Les proportions de fluide et de fer métal sont fixées respectivement à 10 et 1. Ces résultats sont ensuite comparés à ceux exposés dans le chapitre précédent concernant les expériences en solution saline.

### **1. Effet de la température sur la réactivité des minéraux argileux en solution alcaline**

#### **1. Cristallochimie des produits argileux issus des expériences à 90°C et 150°C en solution alcaline**

Les produits expérimentaux sont décrits pour chaque température (90°C et 150°C) et comparés conjointement pour la durée de réaction la plus longue (3 mois).

L'évolution cristallochimique des particules argileuses est donnée dans la Figure V-1. On note à 90°C pour les particules les plus évoluées *i*) une diminution progressive de la valeur de Si tétraédrique, qui varie de 0,75 a.p.f.u. à 0,3 a.p.f.u., corrélativement à *ii*) une baisse de la charge interfoliaire, qui passe de 0,7 a.p.f.u. à 0,38 a.p.f.u. (fig. 1b), avec *iii*) une baisse significative de K (de 0,6 a.p.f.u. à 0,15 a.p.f.u., fig 1 e), enfin *iv*) une augmentation de la charge en fer octaédrique de 0,3 a.p.f.u. à environ 3 a.p.f.u.

Les évolutions à 150°C mènent vers des produits de réaction dont la cristallochimie est intermédiaire entre les produits de réaction obtenus à 90°C et la cristallochimie de l'I/S de

départ. Les produits de réaction gardent une charge interfoliaire de 0,4/0,5, restent proches du domaine di-octaédrique, dans un domaine compositionnel qui est celui des saponites ou des vermiculites. De telles phases sont similaires à celles décrites par Charpentier *et al.* (2004 et 2006) à 150°C.

Il est à noter que les produits de réaction conservent une charge interfoliaire assez constante (>0,4) malgré le temps long de réaction (3 mois) et des valeurs Si, Fe intermédiaires entre le produit de départ de type dioctaédrique et un pôle Si, Fe de type chlorite-serpentine.

Après réaction à 90°C et 150°C en solution alcaline la cristalochimie des argiles des produits de réaction diffère de celle des I/S de départ. Les domaines de composition sont étendus entre celui du produit initial et un pôle déprimé en Al(VI), Si, C.I., K et enrichi en Fe, et suivent deux axes assez décalés entre ceux obtenus à 90°C et 150°C.

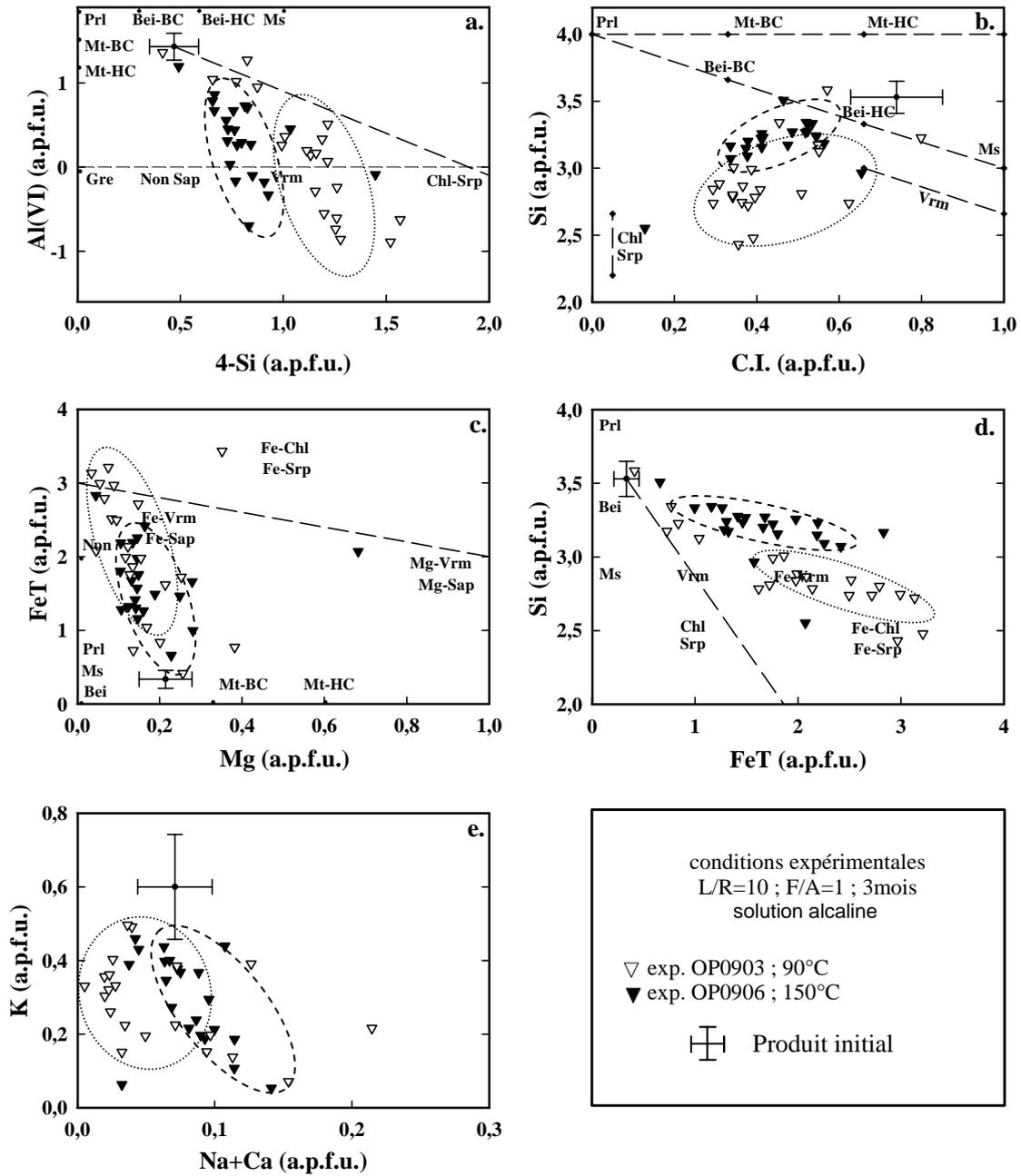


Figure V-1 : Variations cristalochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois à 90°C et 150°C en présence d'une solution alcaline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

## 2. Diffraction des rayons X des produits argileux issus des expériences à 90°C et 150°C en solution alcaline

*Diffractogrammes sur fraction fine (cf. Figure V-2)*

Le massif entre 10 et 14 Å, caractéristique des interstratifiés I/S, n'est plus observé sur les diffractogrammes des produits de réaction à 90°C et 150°C ce qui traduit une grande réactivité de ces minéraux argileux, et leur dissolution ou transformation.

A 90°C, on constate une diminution du rapport d'intensité des réflexions 001 et 002 de l'illite et du massif centré sur 7 Å attribué à la réflexion 002 de la chlorite et la réflexion 001 de la kaolinite pour l'échantillon initial, ce qui témoigne soit de la destruction de l'illite, soit de la néoformation d'une phase à 7 Å, soit des deux phénomènes conjointement. La nouvelle phase peut correspondre soit *i)* à une chlorite ferrifère, ce qui est peu envisageable à cette température, soit *ii)* à une serpentine ferrifère, de type berthiérine. Les réflexions 001 et 003 de la chlorite, et la réflexion 002 de la kaolinite sont moins visibles que sur le diffractogramme initial, on ne peut pas conclure sur l'évolution de ces minéraux.

A 150°C, un massif apparaît aux petits angles de diffraction, centré sur 15,57 Å sur diffractogramme normal et sur 17,26 Å après saturation à l'éthylène glycol. Il s'agit donc de la néoformation d'une phase argileuse gonflante. Le rapport d'intensité des réflexions 001 de l'illite et du massif centré sur 7 Å augmente, contrairement à ce qui a été vu à 90°C. Donc l'illite est stable ou peu dégradée et la kaolinite et/ou la chlorite sont dégradées significativement.

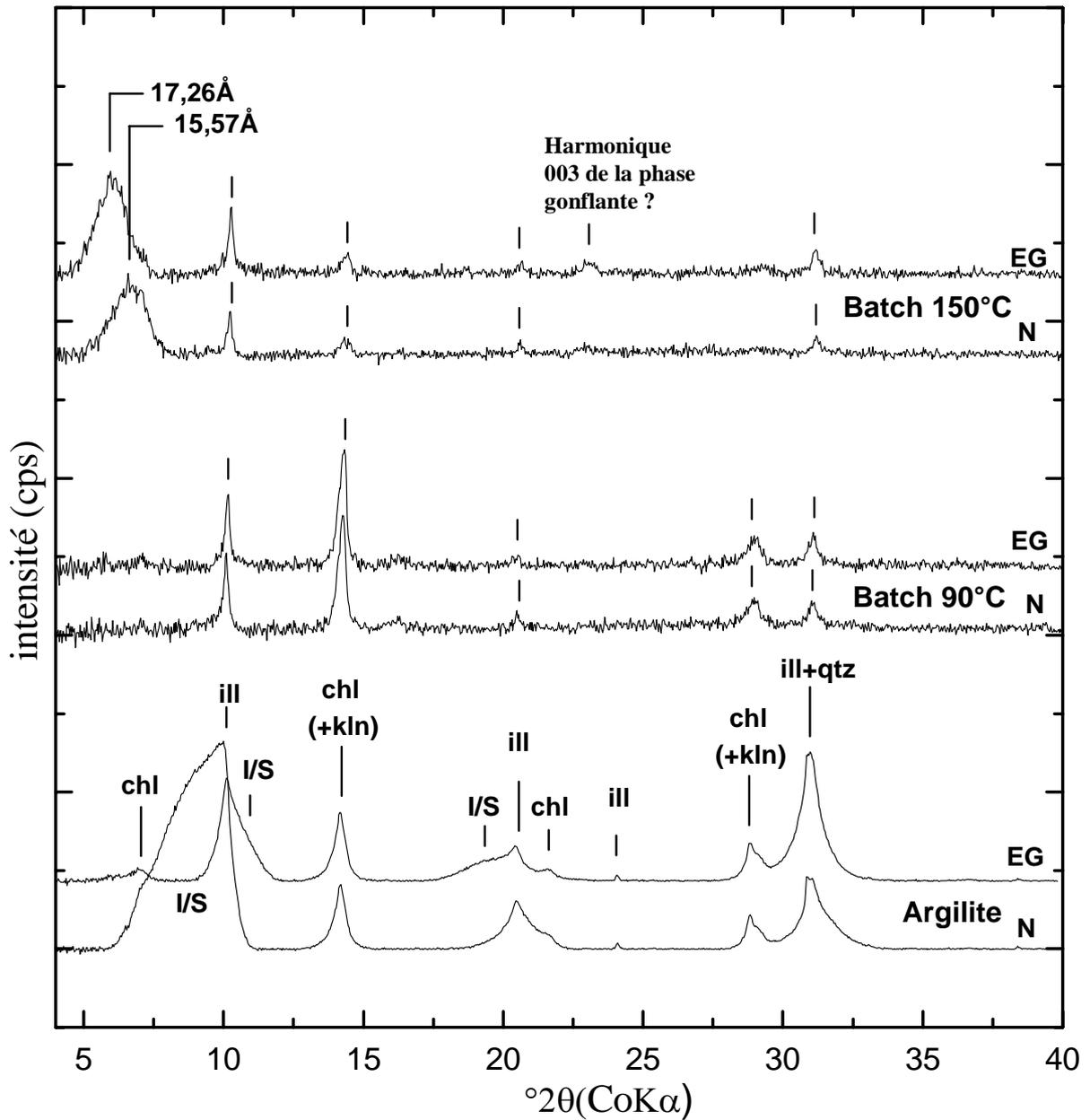


Figure V-2 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2 $\mu$ m du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois à 90°C et 150°C en présence d'une solution alcaline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

### **3. Conclusions sur la nature des produits argileux issus des expériences à 90°C et 150°C en solution alcaline**

Les expériences menées sur l'argilite de Bure, à 90°C et 150°C pendant 3 mois, en présence de fer métal et d'une solution alcaline, provoquent une déstabilisation des minéraux argileux, en particulier des interstratifiés illite smectite.

L'étude par DRX montre la dissolution de l'illite et la néoformation probable d'une phase argileuse à 7 Å (berthiérine) à 90°C et d'une phase néoformée gonflante (15,6 Å → 17,3 Å) à 150°C.

L'étude de la cristallographie montre que les produits de réaction sont des mélanges d'argiles de compositions variées. Il s'agit de manière minoritaire d'argiles héritées résiduelles de compositions encore proches des I/S de départ et d'argiles appauvries en Si et en Al, et enrichies en fer. Les nouvelles phases argileuses formées à 90°C ont des compositions assez proches des serpentines ferrifères par analogie comme les données obtenues à 90°C en solution saline, si l'on excepte les concentrations de K (feuillet hérités) et Ca. Comme dans le cas de la solution saline, on peut expliquer les teneurs en K élevées (0,3±0,1 a.p.f.u) dans les argiles transformées comme issues d'un mélange avec des feuillets néoformés (smectite ?) ou résiduels de l'I/S. L'origine du potassium se trouvant dans les illites on peut penser que les feuillets néoformés des produits de réaction obtenus à 90°C sont probablement interstratifiés avec des feuillets d'illite, comme le montrent les clichés METHR.

## **2. Effet de la durée sur la réactivité des minéraux argileux à 90°C et 150°C en solution alcaline**

L'effet de la durée sur la réactivité des produits argileux en milieu alcalin a été étudié à 90°C et 150°C, pour un maximum de fer dans le système ( $F/A=1$ ) et une quantité importante de solution dans le milieu expérimental ( $L/R=10$ ).

### **1. Effet de la durée sur la cristallographie des produits de réaction argileux en solution alcaline**

L'évolution cristallographique des particules argileuses en fonction de la durée est donnée dans les Figures V-3 et V-4. Les chemins réactionnels sont évidemment similaires à ceux décrits dans les paragraphes précédents. L'effet du temps est clairement mis en évidence entre les données acquises à 1 semaine par rapport à celles obtenues à 1 mois et 3 mois. Les données acquises sur les phases les plus transformées (ou différentes des I/S) à 1 mois ne sont pratiquement pas discriminées et montrent des tendances assez étendues ce qui suggère que la progression de la transformation des feuillets d'illite vers des phases Si-Fe est incomplète mais que le produit d'arrivée est identique. La transformation est donc rapide (moins d'un mois) vers des phases différentes d'argiles dioctaédriques, voire moins d'une semaine, avec une évolution incomplète vers le pôle pur Si-Fe.

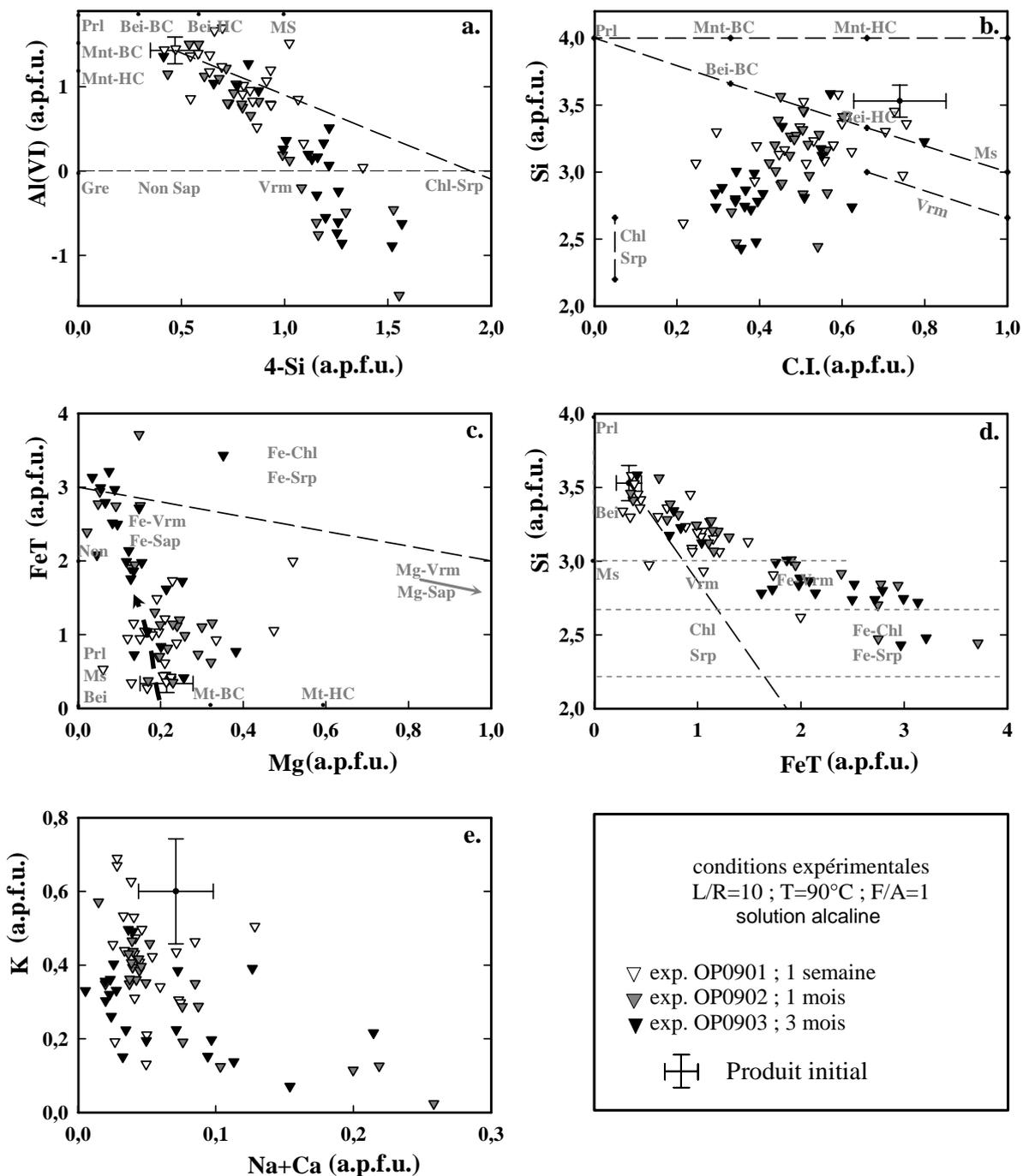


Figure V-3 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée de 1 semaine à 3 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

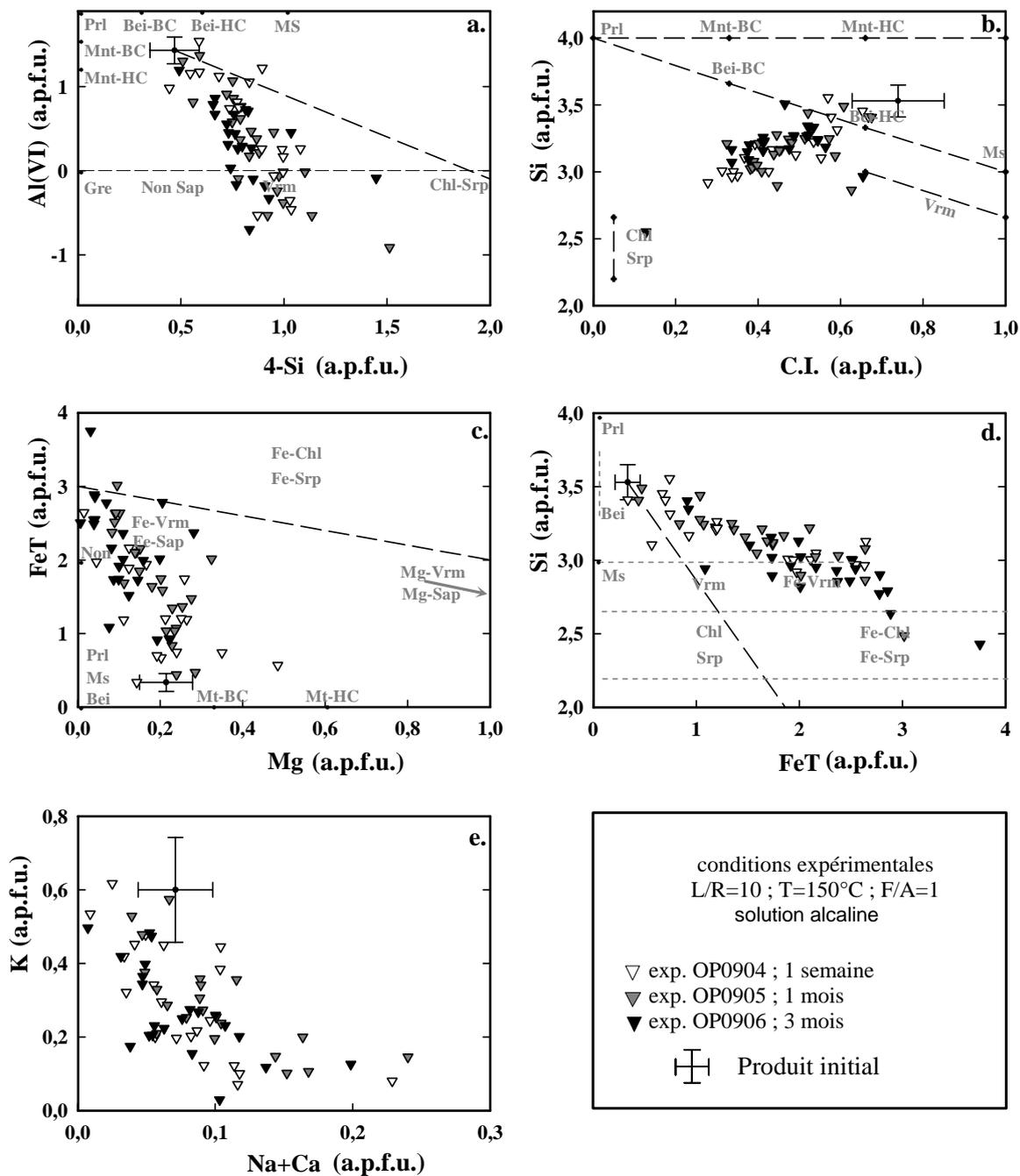


Figure V-4 : Variations cristallographiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée de 1 semaine à 3 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

## **2. Effet de la durée sur la réactivité des minéraux argileux en solution alcaline : diffraction des rayons X**

Pour une température de 90°C, les diffractogrammes montrent de manière très explicite l'évolution progressive des produits de réaction à 90°C en fonction du temps (cf. Figure V-5) :

- Le rapport d'intensité de la réflexion 001 illite / massif à 7 Å décroît de manière significative.
- La raie représentative des illites et I/S s'effondre progressivement.

L'étude des diffractogrammes témoigne d'une progression de la quantité relative des feuillets à 7Å aux dépens des feuillets de type illite ou illite des I/S, sans néoformation identifiable d'autres produits de réaction.

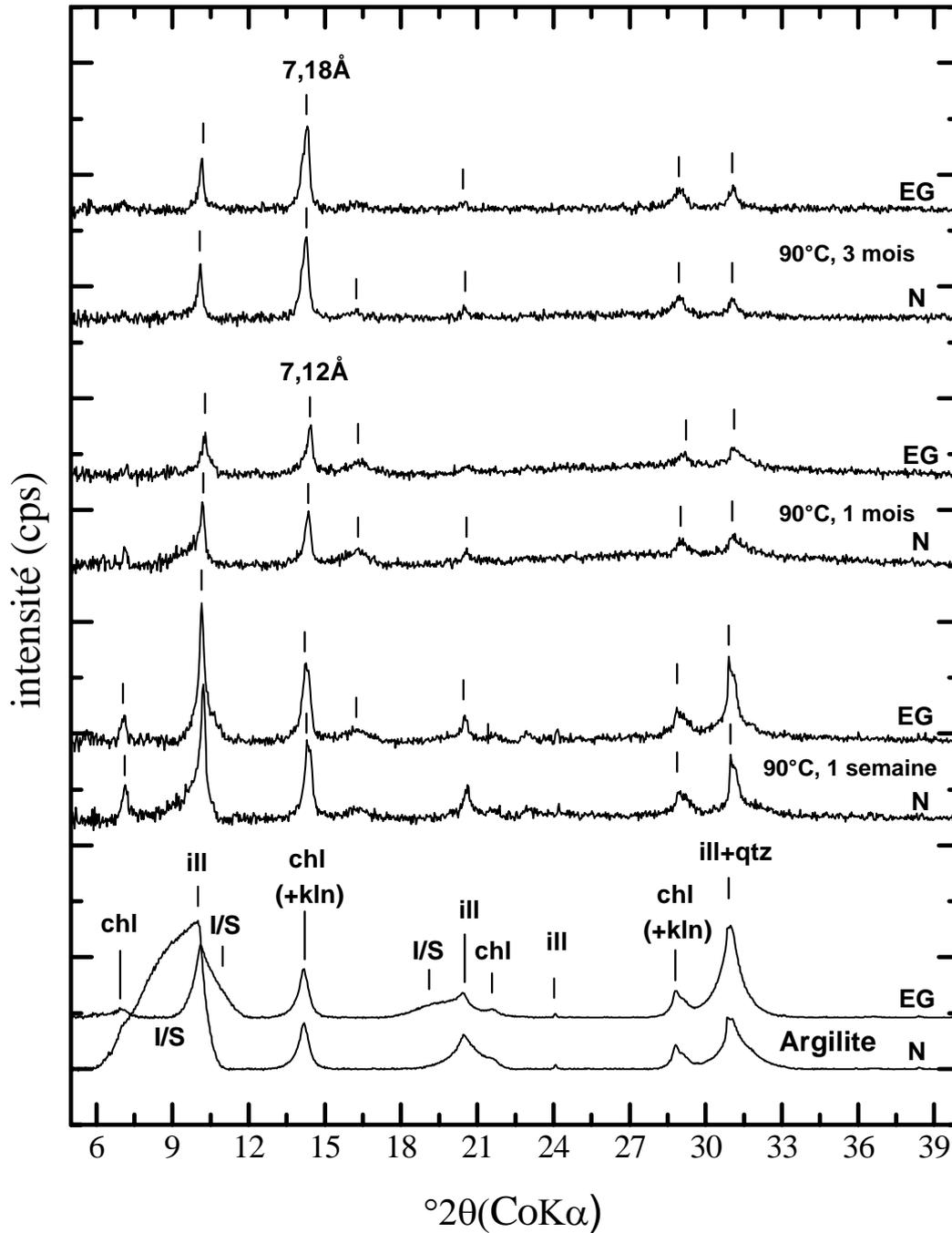


Figure V-5 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à  $2\mu\text{m}$  du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois à  $90^\circ\text{C}$  en présence d'une solution alcaline ( $L/R=10$ ) et de fer métal en poudre ( $F/A=1$ ) et en plaque.

Les diffractogrammes des produits de réaction obtenus à 150°C montrent clairement une évolution à 3 mois avec augmentation très nette de raies typiques d'argiles gonflantes (cf. Figure V-6). Cette transformation se réalise aux dépens des phases à 10Å (illite ou I/S). Cette phase n'est pas présente pour les produits de réaction obtenus à 1 semaine et 1 mois.

La raie à 7 Å est probablement attribuable à des feuillets pre-existants (chlorite, kaolinite) mais dont la quantité diminue régulièrement de 1 semaine à 3 mois. La présence de feuillets à 7 Å coexistant avec des argiles gonflantes n'est pas exclue au vu du ratio des intensités des raies à 7 Å/10 Å.

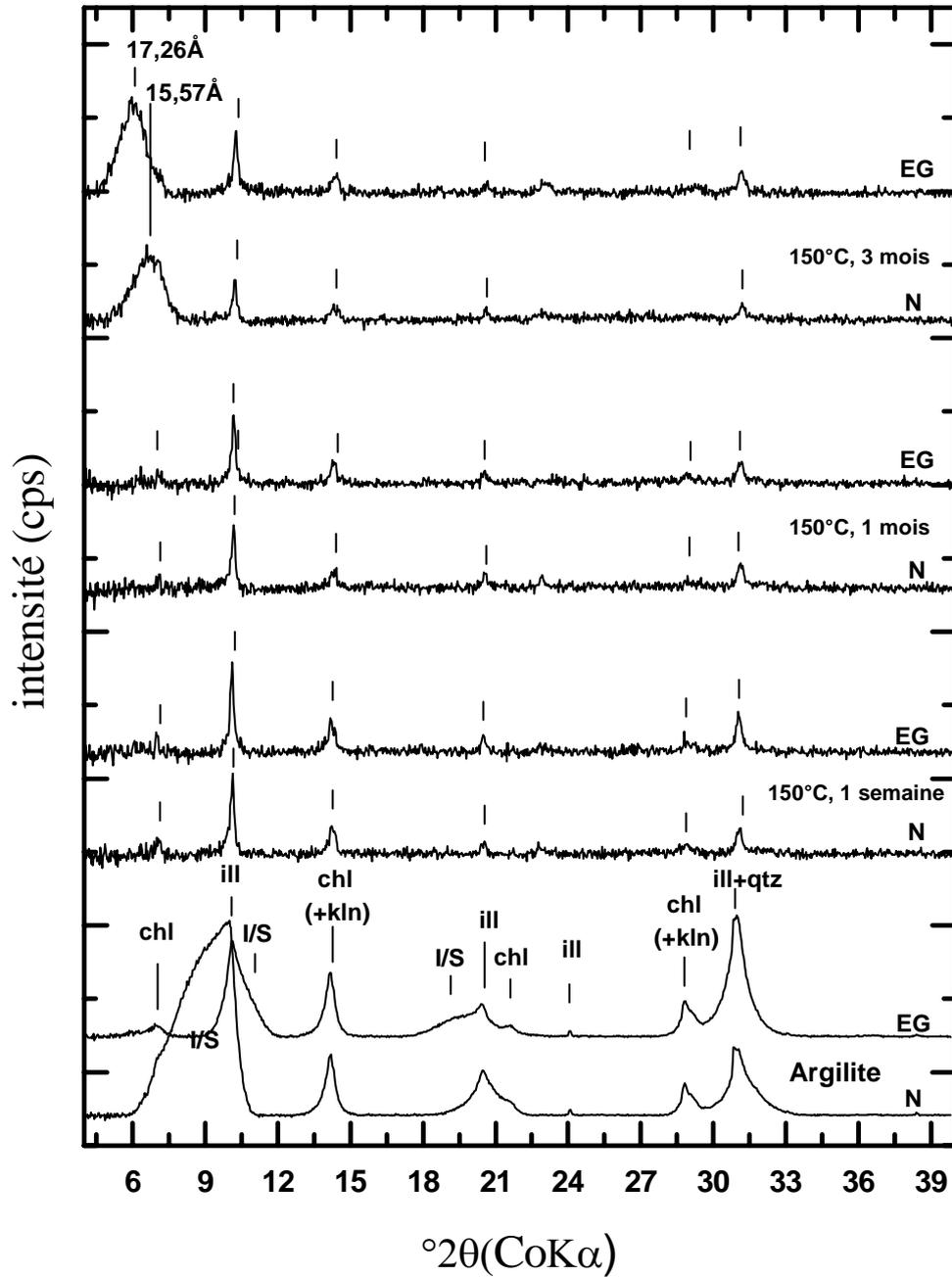


Figure V-6 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2 $\mu$ m du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois à 150°C en présence d'une solution alcaline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

### 3. Conclusions

Du point de vue cristallographique, à 90°C et 150°C, la réactivité des argiles est importante dès 1 semaine d'expérience. Les produits de réaction les plus évolués à 3 mois sont similaires à 90°C à ceux obtenus à 3 et 9 mois. Ceci semble indiquer que les évolutions maximales sont atteintes en 3 mois et aboutissent à la formation de berthiérine. A 150°C, le produit de réaction gonflant se forme entre 1 et 3 mois car il n'apparaît clairement qu'à 3 mois. Son caractère gonflant gonflant, sa cristallographie (charge interfoliaire, richesse en Fe) le rapproche des saponites et des vermiculites.

La diffraction des rayons X donne un autre aperçu de la réactivité des argiles, puisque i) à 90°C les berthiérines se forment dans tous les produits d'expérience de 1 semaine à 3 mois, ii) à 150°C les phases gonflantes ne font clairement leur apparition que vers une durée de 3 mois.

Les Figures V-7 et V-8 comparent les produits de réaction obtenus en milieu alcalin et salin. Les phases ont une cristalchimie très semblable.

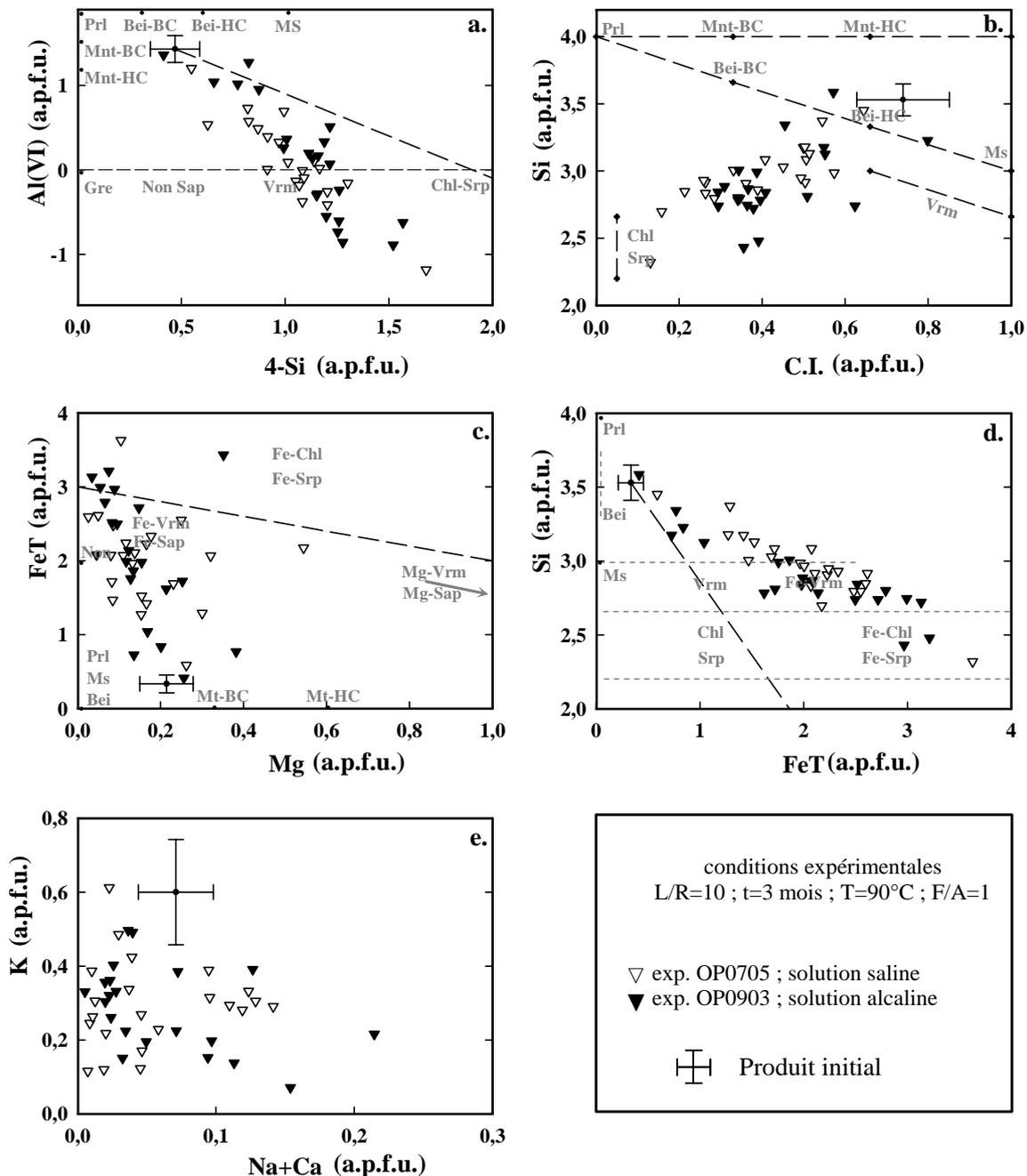


Figure V-7 : Variations cristalchimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée à 3 mois à 90°C en présence d'une solution (L/R=10) soit saline, soit alcaline et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

Malgré les similarités, à 150°C, en solution alcaline, les produits de réaction gardent une charge interfoliaire supérieure à 0,4. Dans les deux cas, des phases gonflantes de type saponite (ou vermiculite) se forment.

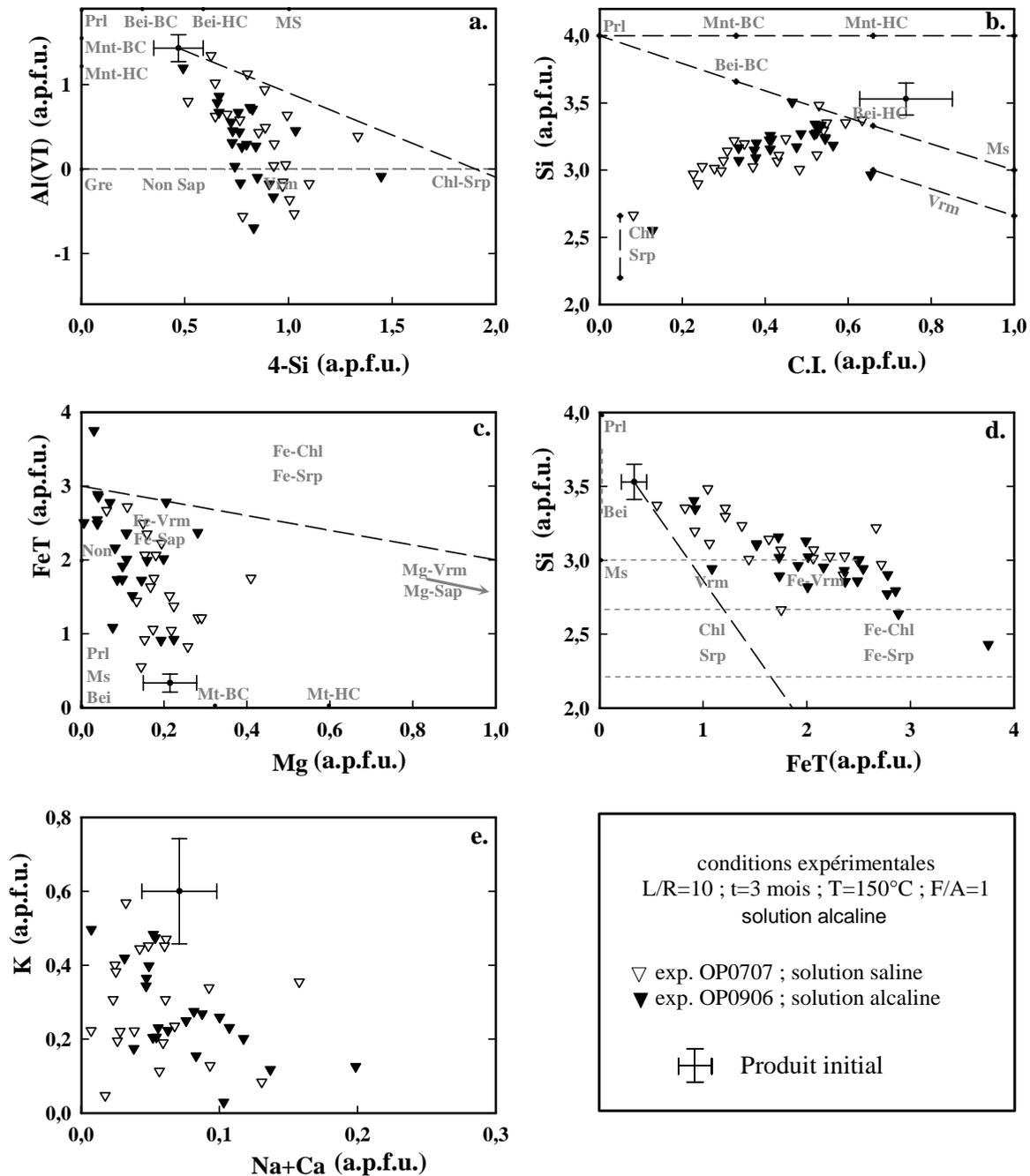


Figure V-8 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée à 3 mois à 150°C en présence d'une solution (L/R=10) soit saline, soit alcaline et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.

## Chapitre VI. Synthèse et discussion

### 1. Rappels et synthèse des observations minéralogiques obtenues sur les produits de réaction

#### 1. Principales phases minérales

Les principaux produits de réaction observés comme porteurs du fer sont les suivants :

- la **magnétite**, est toujours observée (données DRX du chapitre IV), le fer métal étant partiellement à totalement consommé suivant les rapports F/A et L/R de départ et la température (cf. Figure IV-38).

- les **phyllosilicates-Fe**

Pour les produits de réaction obtenus à 300°C, un phyllosilicate 2:1, riche en fer, dominé par des paquets de feuillets à 14 Å, ferreux et alumineux proche d'une chlorite de type chamosite, est la phase dominante. Cependant, aucun point analytique n'a permis d'analyser une phase « chlorite » pure, et cette chamosite probable est intimement associée à une argile un peu moins riche en fer, à garniture interfoliaire plus faible que celle des I/S de départ, mais significative et dominée par le calcium. Cette phase peut être interstratifiée (en faible proportion, et sans ordonnancement) ou associée mécaniquement à petite échelle, puisqu'elle est identifiée sur les spectres de DRX par des pics et gonflements caractéristiques. Cette deuxième phase pourrait être un phyllosilicate probablement 2:1, proche d'une argile de type smectite tri-octaédrique (saponite).

Une série de diagrammes a été réalisée en utilisant le silicium comme variable index de la transformation, les produits de réaction étant toujours moins riches en silice que le produit de départ. Les principaux remplissages de site octaédrique, Fe, Mg, Fe+ Mg (pour les

divalents, en considérant le fer comme principalement divalent), Al(VI) et Al(total) ont été représentés en fonction du silicium tétraédrique.

Le traitement des données dans le chapitre précédent a montré que pour les temps courts et les L/R les plus bas, les particules analysées au MET se répartissent entre le pôle de départ (I/S) et un pôle chlorite, la tendance étant surtout celle d'un mélange I/S-produit de réaction. Cependant pour les durées les plus longues, le mélange mécanique (ou structural) avec la phase de départ I/S est bien moins important.

Ceci a encouragé à traiter les données des produits les plus transformés et proches du pôle chlorite sur la base de formules structurales calculées sur 14 O. Le traitement des données concernant les produits les plus évolués obtenus à 300°C permet de mieux préciser la nature des produits de réaction (cf. Figure VI-1). La chamosite (comme les serpentines et autres chlorites) est caractérisée par une charge interfoliaire nulle ce qui permet d'extrapoler son contenu en Si(IV) qui est compris probablement entre 3 et 3,5 (3,3).

Des pôles de référence ont été représentés sur ces diagrammes ainsi que des analyses de la littérature concernant des chamosites et saponites naturelles, qui en général ont des remplissages interfoliaires mixtes (Fe, Mg). Les produits de réaction obtenus dans ce travail sont par contre très peu magnésiens. Dans les diagrammes  $Fe = f(Si)$  et  $Fe + Mg = f(Si)$ , il apparaît une corrélation très intéressante qui est sécante sur l'axe de mélange entre I/S et produits de réaction ferreux. Cette tendance est bien définie et est située sur l'axe reliant entre les pôles théoriques de chamosite-Fe et saponite-Fe. Le produit de réaction le plus évolué a donc bien une composition intermédiaire entre chamosite et saponite, la charge interfoliaire étant expliquée par celle de la saponite. Les autres diagrammes comme  $Al(T) = f(Si)$  montrent des tendances cohérentes avec ces conclusions. Ceci confirme que l'assemblage est formé de chlorite et de saponite, et/ou d'interstratifiés saponite/chlorite.

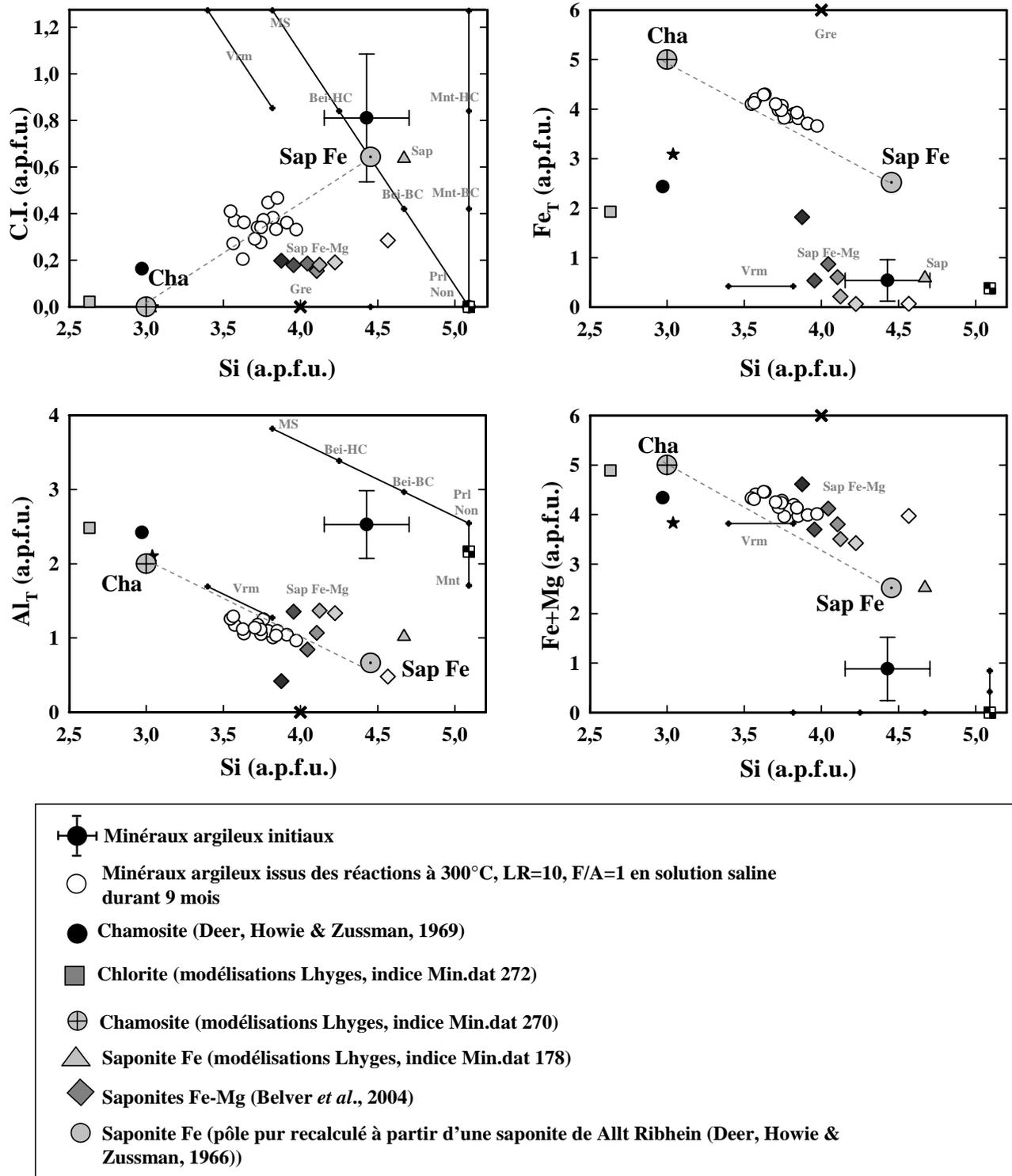
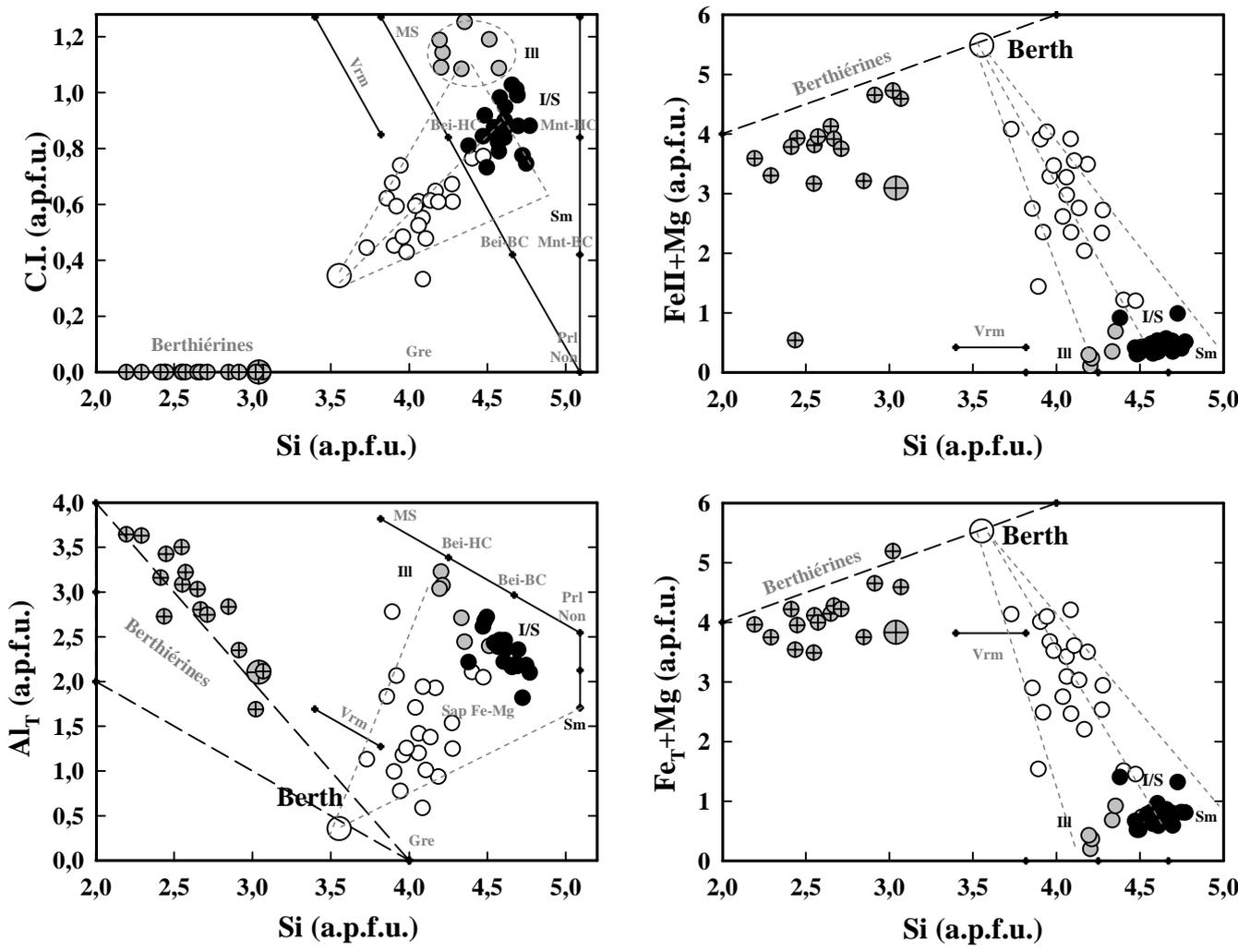


Figure VI-1 : Cristalchimie des produits de réaction des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) à 9 mois à 300°C en présence d'une solution (L/R=10) saline et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque (la croix représente le produit initial). Les formules structurales sont calculées sur 14 O. Le domaine des chamosites est en bleu, le domaine des saponites en jaune.

À 90°C : un phyllosilicate 1 :1, riche en fer, dominé par des paquets de feuillets à 7 Å, ferreux et alumineux proche d'une serpentine de type berthiérine est la phase dominante. Cependant, aucun point analytique n'a permis d'analyser une phase pure, comme à 300°C, et ce phyllosilicate proche des berthiérines est intimement associée à une argile moins riche en fer, à garniture interfoliaire plus faible que celle des I/S de départ. Cette phase peut être interstratifiée (en faible proportion, et sans ordonnancement) ou associé mécaniquement à petite échelle. Cette deuxième phase pourrait être un phyllosilicate probablement 2 :1 dioctaédrique, plus proche d'une argile de type smectite que du produit de départ I/S. Le traitement des données concernant les produits les plus évolués obtenus à 90°C permet de préciser l'évolution depuis le feuillet I/S vers le pôle berthiérine.

Les diagrammes de la Figure VI-2 réalisés en utilisant le silicium comme variable index de la transformation, montrent que les produits de réaction sont toujours moins riches en silice que le produit de départ. La berthiérine (comme les autres serpentines et les chlorites) est caractérisée par une charge interfoliaire nulle ce qui permet d'extrapoler son contenu en Si(IV). La dispersion est beaucoup plus grande que pour les produits de réaction obtenus à 300°C. Cependant si l'on trace des droites entre le pôle de départ (I/S) et ses composants (Illite et smectite) et le produit de réaction final supposé être une berthiérine, la tendance évolutive entre produits de réaction et produit de départ montre une évolution, avec des points qui ne se déplacent pas strictement sur l'axe I/S - berthiérine, mais se décalent légèrement. Ce déplacement pourrait éventuellement être attribué à un enrichissement relatif en smectite par rapport à l'illite, ce qui pourrait expliquer le passage d'une garniture interfoliaire dominée par K dans l'I/S à une garniture interfoliaire Ca-Na. Ces tendances permettent donc de suggérer que le constituant illite dans l'I/S est plus dégradé que la smectite. Il est difficile de savoir si les feuillets smectite sont métastables et hérités de la structure I/S initiale, ou si des néoformations de feuillets smectite-Fe se produisent au cours de la réaction.



(formules struct. calculées sur 14 oxygènes)    ○ exp. OP0706 ; T=90°C ; L/R=10 F/A=1 ; t=9mois  
 ● Interstratifiés I/S de départ    ○ Muscovites/illites    ⊕ Berthiérines (Brindley, 1982)

Figure VI-2 : Cristallochimie des produits de réaction des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) à 9 mois à 90°C en présence d'une solution (L/R=10) saline et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque. (Calcul des formules structurales sur la base de 14 O). Le plus gros rond barré représente la berthiérine indexée 271 dans le fichier Min.dat utilisé pour les modélisations du Lhyges.

Il est à noter enfin que le produit final possible de type serpentine est probablement une berthiérine, mais très pauvre en cations  $R^{3+}$  ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) par rapport aux berthiérines naturelles, et se rapproche du pôle greenalite.

- La **pyrrhotite** a été observée en faibles quantités souvent à proximité de la plaque de fer, et résulte probablement de la conversion pyrite > pyrrhotite, la fS2 dans l'autoclave étant trop faible pour stabiliser la pyrite.

La plupart des évaluations de comportement des barrières (par exemple. Nagra, 2002) ont supposé que l'hydrogène de la corrosion d'acier est inerte et se répandra par la barrière d'argile loin de l'alvéole dans la roche hôte. Quelques auteurs (par exemple. SKB, 2006) considèrent que l'hydrogène peut être réactif avec des solutions interstitielles, en favorisant la réduction bactérienne de sulfate au sulfure. Cette réduction est en principe impossible sans participation bactérienne (Truche *et al.*, 2010), la principale transformation concernant le soufre étant la conversion de la pyrite en pyrrhotite.

- La **sidérite** n'a jamais été observée comme produit de réaction dans nos expériences.

#### Devenir des phases annexes de l'argilite :

**Quartz** : il est en grande partie dissous, et la silice est probablement utilisée pour la formation des phyllosilicates Fe. Cet aspect est discuté en détail dans les paragraphes suivants.

**Dolomite** : elle semble instable, car peu ou non retrouvée en DRX et au MET.

**Calcite** : c'est la phase la plus stable de l'argilite et ne semble pas affectée par les réactions avec le fer métal.

**Autres phyllosilicates** : des particules de muscovite sont présentes dans le produit de départ, ainsi que quelques particules de chlorite. Les produits de réaction « phyllosilicate Fe » sont si abondants qu'en général il est très difficile de retrouver des particules détritiques de grande

taille, qui ont pu soit réagir et être dissoutes, ou ne sont pas observées pour des raisons statistiques.

## **2. Variations dans les produits de réaction en fonction de la durée et des caractéristiques de l'expérience**

Comme indiqué ci-dessus, la principale évolution observée systématiquement est la transformation des I/S en des phases moins siliceuses et plus ferrifères, avec une charge interfoliaire plus basse, non gonflante (berthiérine/chlorite) ou gonflante (smectite type saponite). Il a donc été choisi de représenter ces évolutions de façon globale en fonction des différents paramètres expérimentaux.

Le rapport Si/Fe est calculé à partir des quantités de Si et de Fe issues du calcul des formules structurales des argiles. Pour chaque échantillon (une vingtaine de points d'analyses), moyenne et écart type sont reportés dans les diagrammes qui suivent. Initialement, la valeur moyenne du rapport Si/Fe est de  $11 \pm 2$ . Elle baisse systématiquement pour les produits de réaction. Cette diminution est représentative de la perte en Si et de l'enrichissement en Fe qui se substitue à Al (cf. parties cristallographie).

Une représentation cinétique de l'évolution du rapport Si/Fe est donnée dans la Figure VI-3. A  $90^\circ\text{C}$ , lorsque  $F/A=1$ , le rapport Si/Fe atteint en 3 mois une valeur faible ( $2 \pm 1$ ). Un allongement de la durée de réaction n'a pas beaucoup d'effet sur l'évolution de ce rapport. Lorsque la quantité de fer métal disponible dans le système est plus faible ( $F/A=0,1$ ), les valeurs du rapport Si/Fe sont plus élevées et plus dispersées aux deux durées de réaction. Il en est de même à  $300^\circ\text{C}$ , cependant les évolutions sont plus marquées à 9 mois pour cette température.

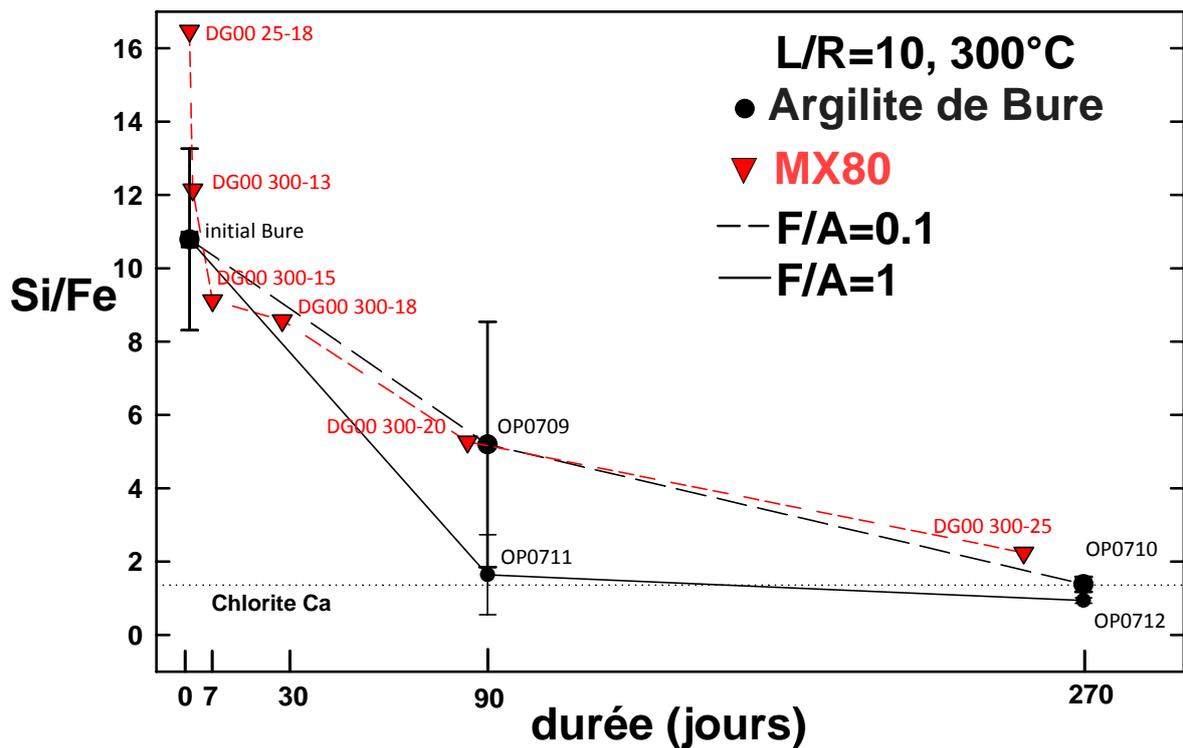
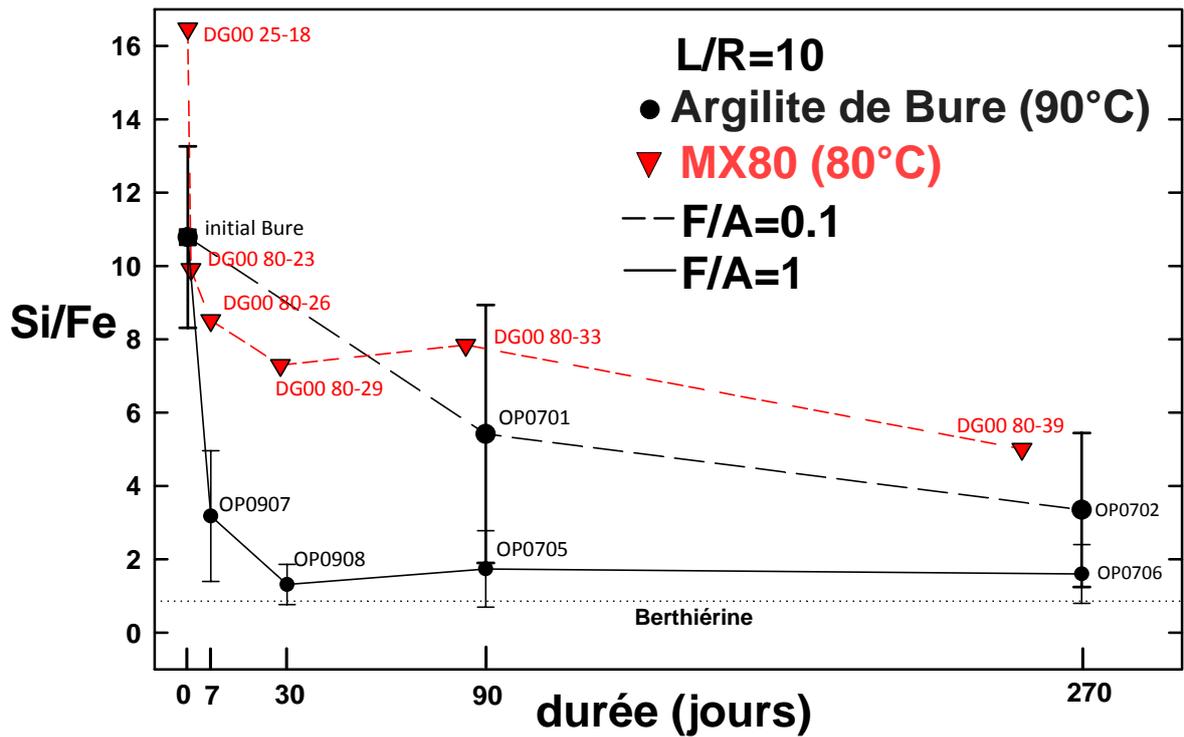


Figure VI-3 : Rapport de la teneur en Si et en Fe des produits de réaction des expériences avec l'argilite de Bure (ce travail) ou la MX80 (Guillaume, 2003) en présence de fer métal et d'une solution saline, en fonction de la durée, de la température et du rapport F/A.

Les autres représentations de l'évolution du rapport Si/Fe illustrent sensiblement les mêmes tendances. L'augmentation du rapport F/A a pour effet d'accroître la diminution du rapport Si/Fe (cf. Figure VI-4).

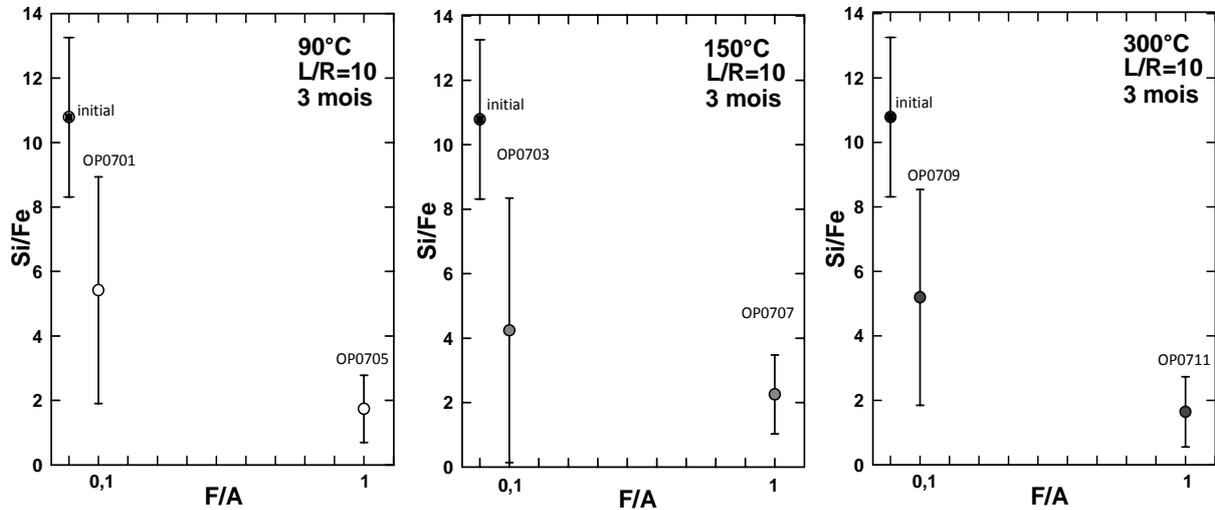


Figure VI-4 : Rapport de la teneur en Si et en Fe des produits de réaction en fonction du rapport F/A et de la température.

Lorsque le rapport F/A est faible, l'effet de la température sur l'évolution du rapport Si/Fe se fait seulement sentir pour des durées de 9 mois (cf. Figure VI-5).

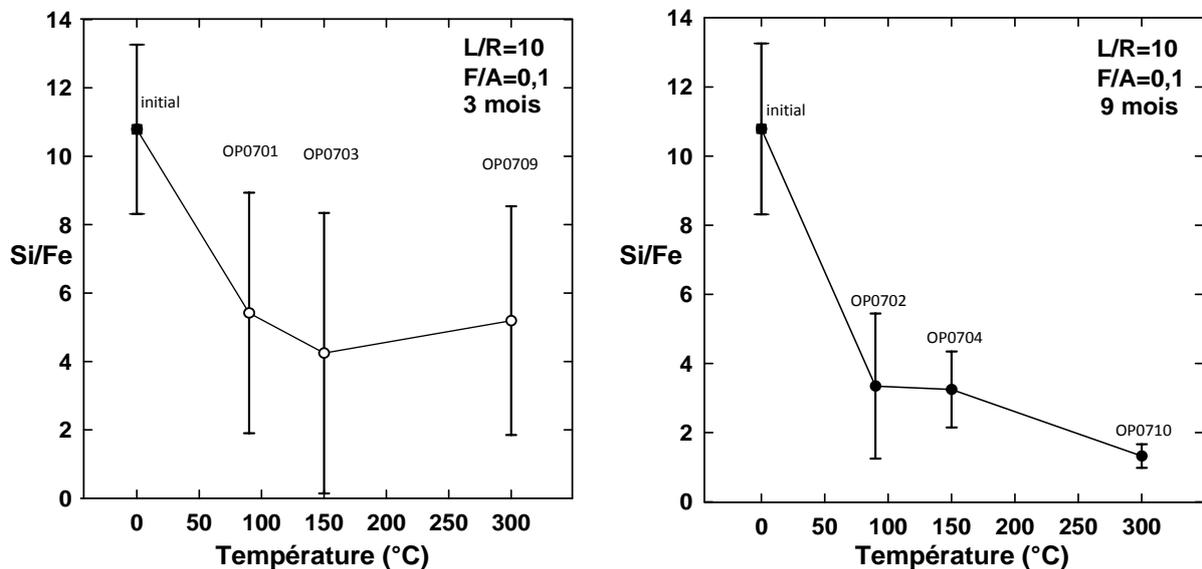


Figure VI-5 : Rapport de la teneur en Si et en Fe des produits de réaction en fonction de la température et de la durée de réaction.

En conclusion, l'évolution de l'argilite lorsqu'elle est soumise à une interaction avec du fer métal peut être résumée par le tableau VI-1. Ce tableau de synthèse indique les principales phases observées, le pH en fin de réaction (mesuré à 25°C), et la nature des porteurs de fer hors phyllosilicates.

Tableau VI-1: Synthèse des résultats de ce travail sur la réactivité de l'argilite du COx en présence de fer métal. Solution saline : NaCl (0,0207 mol/Kg d'eau (Guillaume *et al.*, 2004)) ; solution alcaline : CaCl<sub>2</sub> (0,0038 mol/Kg d'eau).

Produit de départ	Argilite du COx (Bure, laboratoire souterrain, FOR1118, échantillon EST 26457)				
T°C Durées	90°C		150°C		300°C
Solutions	saline	alcaline	saline	alcaline	saline
Rapport L/R	Réactions + avancées si L/R élevé		Réactions + avancées si L/R élevé		-
Rapport F/A	Réactions + avancées si F/A élevé		Réactions + avancées si F/A élevé		Réactions + avancées si F/A croissant
Résultats M <sup>x</sup> néoformés silicates	Berthiérine, phase Sm Fe		Phases gonflantes (Sap, Verm)		Chlorite/Saponite (C/S) ou chlorite + saponite
carbonates	Calcite stable Dolomite dissoute Sidérite absente		Calcite stable Dolomite dissoute Sidérite absente		Calcite stable Dolomite dissoute Sidérite absente
Oxydes de fer	Formation de magnétite		Formation de magnétite		Formation de magnétite
Quartz	dissous		dissous		dissous (et reprécipitation de silice)
pH en fin de réaction (25°C)	7,6	9,27	7,9	8,4	8,3

Tableau VI-2 : Caractéristiques des solutions expérimentales : pH, Eh, composition en cations.

Solution	T(°C)	L/R	F/A	durée (jours)	n°exp	pH	Eh	Si (mg/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ti (mg/L)	P (mg/L)	Sr (mg/L)	exp	
saline	90	10	1,0	0,1	270	OP0702	7,2	125-130	4,18	< L.D.	< L.D.	< L.D.	42,22	331,99	544,21	451,70	< L.D.	5,51	n.m.	OP0702
				7	OP0907	7,7	-47,5	9,01	429,91	< L.D.	0,02	9,78	117,16	492,85	48,98	< L.D.	0,16	3,64	OP0907	
				30	OP0908	7,9	-51,4	6,99	323,95	< L.D.	0,01	7,32	80,91	493,26	101,30	0,01	< L.D.	2,82	OP0908	
		270	OP0706	7,7	130-140	15,12	539,41	4,98	0,04	17,98	141,13	533,17	451,86	0,01	0,19	1,04	OP0706			
		20	0,1	270	OP0729	7,9	-157	6,31	< L.D.	0,15	< L.D.	21,58	323,30	506,69	61,07	< L.D.	0,53	n.m.	OP0729	
		1,0	90	OP0718	7,5	n.m.	0,37	< L.D.	< L.D.	0,02	6,32	71,49	454,10	157,36	< L.D.	< L.D.	n.m.	OP0718		
	270	OP0723	7,7	n.m.	2,79	< L.D.	< L.D.	0,02	3,97	149,45	480,64	209,78	< L.D.	0,22	n.m.	OP0723				
	150	10	1,0	0,1	90	OP0703	7,3	n.m.	3,92	< L.D.	< L.D.	0,05	4,57	193,28	536,26	161,74	< L.D.	0,51	n.m.	OP0703
				0,1	270	OP0704	7,3	78	3,88	< L.D.	< L.D.	0,08	3,90	249,83	484,01	194,97	< L.D.	0,22	n.m.	OP0704
				1,0	7	OP0909	7,8	n.m.	9,44	380,65	< L.D.	0,01	5,38	58,53	479,49	274,51	0,01	0,05	2,56	OP0909
		1,0	30	OP0910	7,9	-2	10,14	325,49	< L.D.	0,03	5,60	60,67	482,73	332,51	0,01	0,07	2,81	OP0910		
		1,0	90	OP0707	7,9	75	2,58	< L.D.	< L.D.	0,08	15,66	152,63	593,92	377,67	< L.D.	0,36	n.m.	OP0707		
		1,0	270	OP0708	7,7	170-180	14,02	1013,55	16,04	0,21	7,35	460,88	681,07	319,90	0,01	0,53	6,18	OP0708		
	20	0,1	270	OP0730	7,7	-159	40,00	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	241,76	480,87	137,70	< L.D.	0,12	n.m.	OP0730		
	1,0	90	OP0719	8,0	n.m.	1,16	< L.D.	< L.D.	0,08	10,83	124,33	491,50	207,62	< L.D.	0,26	n.m.	OP0719			
	300	10	1,0	0,1	270	OP0710	7,9	n.m.	17,36	< L.D.	< L.D.	< L.D.	2,24	44,39	477,11	409,74	< L.D.	< L.D.	n.m.	OP0710
				1,0	270	OP0712	7,8	n.m.	1,42	< L.D.	0,65	< L.D.	< L.D.	83,54	414,55	467,24	< L.D.	< L.D.	n.m.	OP0712
	alcaline	90	10	1	7	OP0901	8,4	-89,3	9,71	424,95	< L.D.	0,02	2,46	36,79	77,94	29,84	0,01	< L.D.	1,43	OP0901
30					OP0902	8,4	-100	8,24	366,86	< L.D.	-	3,94	41,87	72,91	893,53	< L.D.	< L.D.	1,06	OP0902	
90					OP0903	9,3	-134,5	9,76	383,83	< L.D.	-	0,89	14,17	80,98	156,95	< L.D.	< L.D.	0,31	OP0903	
150		10	1	7	OP0904	7,9	-58,5	10,33	396,49	< L.D.	0,02	4,14	43,99	84,72	152,57	0,01	< L.D.	1,06	OP0904	
				30	OP0905	8,1	-60	13,03	343,90	< L.D.	0,02	2,78	44,95	78,65	144,69	0,01	< L.D.	1,15	OP0905	
				90	OP0906	8,4	-87	19,64	398,33	< L.D.	0,01	0,56	50,47	84,63	178,97	0,01	0,17	1,22	OP0906	

Du point de vue des solutions, il a été relativement difficile de prélever, extraire et filtrer les solutions expérimentales. Les mesures de pH et de Eh, et les analyses en cations (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, Ti, P et Sr) des solutions expérimentales qui ont pu être extraites sont reportées dans le tableau VI-2. Deux analyses de solution concernant les temps les plus longs, les rapports L/R=10, ont été utilisées dans les diagrammes d'activité de ce chapitre (OP0706 et OP0712).

Les concentrations en Si en solution sont comprises entre 2 et 20 ppm (une valeur à 40 ppm), avec un maximum de données autour de 5 à 10 ppm en milieu salin, 10 ppm en milieu alcalin. Les valeurs sont relativement faibles et inférieures à celles prédites par équilibre avec le quartz.

Les principales évolutions de la chimie des solutions sont les suivantes pour les temps les plus longs (cf. Figure VI-6) :

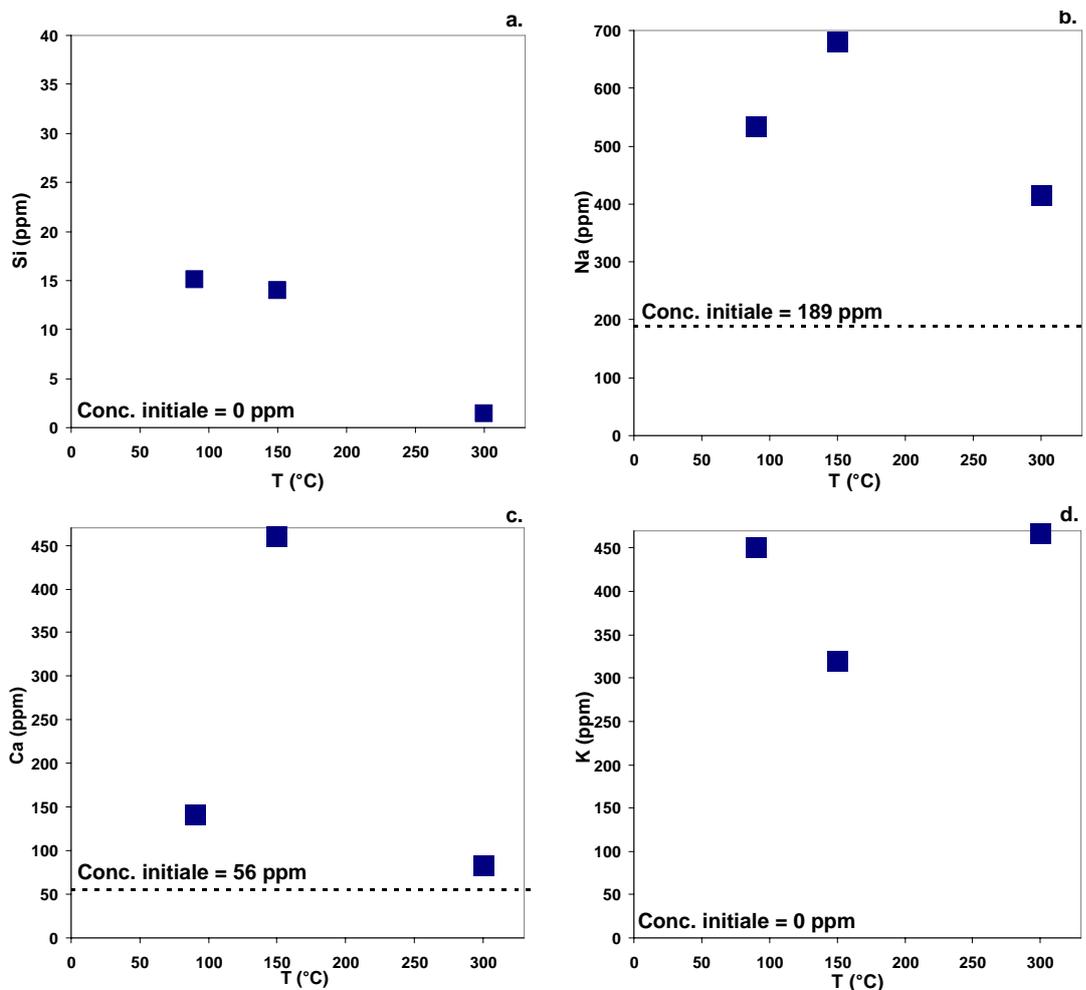


Figure VI-6 : Chimie des solutions issues des expériences à 90°C (OP0706), 150°C (OP0708) et 300°C (OP0712). Evolution avec la température de la composition des solutions (en ppm) pour différents cations : Si (a), Na (b), Ca (c) et K (d).

Les concentrations en silice (fig IV-4) sont de l'ordre de 15 ppm à 90°C, soit proche de la saturation vis-à-vis du quartz si l'on considère l'équation de solubilité du quartz le long de la courbe de saturation (équilibre liquide - vapeur) suivante :

$$\log SiO_2 (ppm) = -\frac{1175.7(\pm 31.7)}{T(K)} + 4.88(\pm 0.08) ; \text{(Verma, 2000)}$$

Par contre à 150°C et à 300°C, les concentrations sont très inférieures aux saturations vis-à-vis du quartz qui sont de 130 et 670 ppm, respectivement.

- Les autres données utilisables concernent essentiellement K, Na et Ca. K est absent au départ et croît jusqu'à des valeurs de 300 à 460 ppm en réponse à la dissolution des illites et des I/S, ceci quelle que soit la température.

- La solution de départ comprenait 188,6 ppm de Na et 56,0 ppm de Ca. L'accroissement des concentrations en Na est lié à la dissolution des feuillets smectitiques des I/S, et à l'échange Na Ca qui libère le Na des feuillets smectitiques résiduels qui deviennent surtout calciques. La concentration en calcium est aussi régulée par d'autres phases dont les carbonates, et reste assez faible (150 ppm à 80°C, 70 ppm à 300°C).

## 2. Points de discussion par rapport aux données de la littérature

Par rapport aux données de la littérature et aux évolutions chimiques les plus probables, plusieurs points de discussion apparaissent :

- l'absence de formation de sidérite, décrite par ailleurs pour d'autres type d'expérience (Schlegel *et al.* 2008 et 2010, De Combarieu *et al.*, 2011) au dépens de la magnétite,
- les pH finaux, en général neutres à très légèrement basiques, et jamais supérieurs à 10, alors qu'il sont généralement prédits supérieur à 10 par les codes de calcul (Bildstein *et al.*, 2006),
- L'instabilité du quartz et sa signification, sachant que l'on déstabilise des argiles *a priori* plus riches en silicium que les produits de réaction, et que cela dans le cas du système fer-smectite aboutit à relâcher une grande quantité de silicium. Dans ces dernières expériences, de la silice amorphe, du quartz, et des silicates Na (feldspaths, zéolites) se forment (Guillaume, 2002) ;
- L'absence de formation de produits uniques, purs de type serpentine Fe ou chlorite-Fe, et le mode de formation mixte (transformation de feuillets pré-existants vs néoformation *s.s.*). La stabilité plus forte des serpentines à basse températures par rapport aux chlorites : s'agit-il d'effets cinétiques, ou de stabilité plus forte des serpentines ? Ceci peut trouver des réponses dans la considération des données des systèmes naturels, et de considérations sur les champs de stabilité des différentes phases minérales.

### 1. Absence de sidérite: relation avec la $p\text{CO}_2$ : comparaison avec les expériences réalisées en milieu confiné

Les expériences réalisées dans ce travail de thèse montrent que la calcite est la phase la plus stable, et qu'aucune phase carbonatée n'est observée néoformée. Aucun carbonate de fer n'est notamment observé au MEB ni au MET, ni n'est identifié par DRX. Or, les expériences réalisées au CEA sont sensiblement différentes (milieu confiné, solution pré-

équilibrée sous  $p\text{CO}_2$  dans certains cas (Schlegel *et al.*, 2010). Les recherches menées sur les analogues archéologiques ( $25^\circ\text{C}$ , conditions non abiotiques,  $p\text{CO}_2$  proche de la  $p\text{CO}_2$  atmosphérique (Neff *et al.*, 2004 et 2006) ont identifié systématiquement la formation de sidérite à l'interface fer métal - (magnétite) - argilite.

Le système Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (Si) : rappels

Dans un système dépourvu de silicium et d'aluminium disponible, il y a une distinction très nette dans les minéraux stables selon la  $p\text{CO}_2$  :

- à basse  $p\text{CO}_2$ , typique par exemple de socles fracturés, la magnétite domine.
- à haute  $p\text{CO}_2$ , typique de bassins sédimentaires, la complexation du  $\text{Fe}^{2+}$  par les carbonates intervient et la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) est le minéral le plus probable à précipiter.

Ceci est bien montré dans les deux diagrammes qui suivent de Wilson *et al.* (2006) :

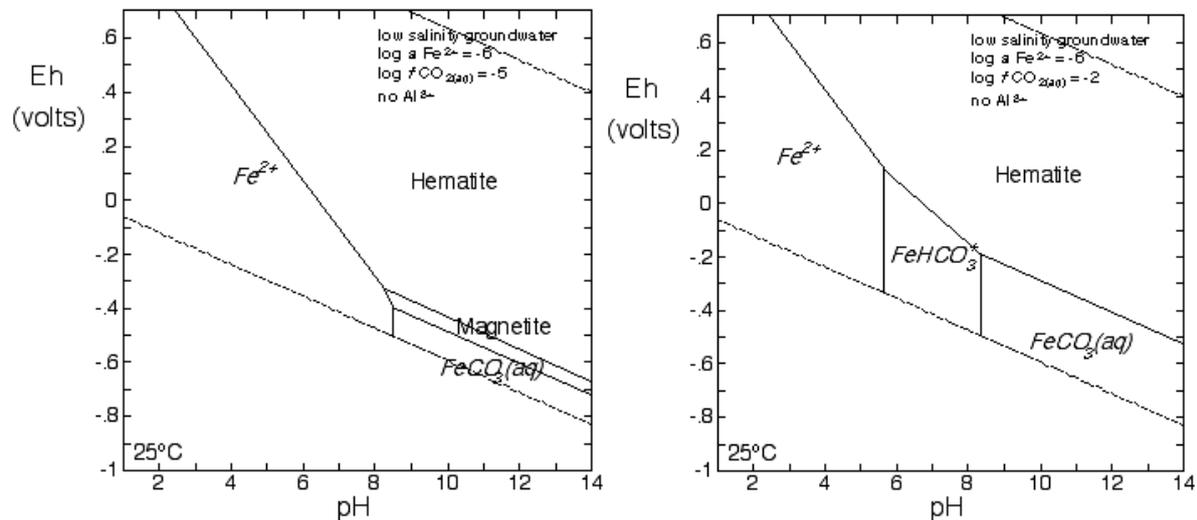


Figure VI-7 : Diagrammes Eh-pH calculés à  $25^\circ\text{C}$  pour le système Fe-O-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Si le silicium est inclus dans les calculs, alors la crondstetite, ou l'odinite pourront apparaître aux dépens de la magnétite. D'après Wilson *et al.* (2006), si l'aluminium et le silicium sont disponibles, alors berthiérine ou ripidolite (chlorite) peuvent apparaître.

#### a) Rappels sur les expériences du CEA

Une expérimentation a porté sur le système confiné fer-argilite à  $90^\circ\text{C}$  durant 6, 10 et 18 mois, avec une feuille de fer métal mise en sandwich entre du verre et de l'argilite, une resaturation après dégazage et balayage à l'Ar/H<sub>2</sub> (95/5) par une solution aqueuse ultrapure (De Combarieu *et al.*, 2011).

La sidérite et les phyllosilicates-Fe dont la nature n'est pas précisée, se sont formés dans l'argilite. Les composés « phyllosilicates de fer » ont été trouvés seulement là où les concentrations Fe locales étaient basses et près de la source de silice comme le quartz. La sidérite prédomine sur la totalité du profil et particulièrement dans les secteurs où les concentrations en Fe sont les plus élevées. Les auteurs déduisent que puisque cette phase est aussi un des porteurs de Fe dans l'argilite (en fait, il s'agit plutôt d'ankérite) ceci confirme que les solides responsables de l'immobilisation du Fe peuvent être rencontrés loin de l'interface, et en équilibre avec l'argile. Les ions carbonate nécessaires à la précipitation de la sidérite seraient probablement issus de la dissolution des carbonates de l'argilite (cf. Figure VI-9).

Les diffractogrammes X indiquent en effet la présence de la sidérite et de phases phylliteuses plus difficiles à identifier, de type TO ou TOT d'après la publication de De Combarieu *et al.* (2006) :

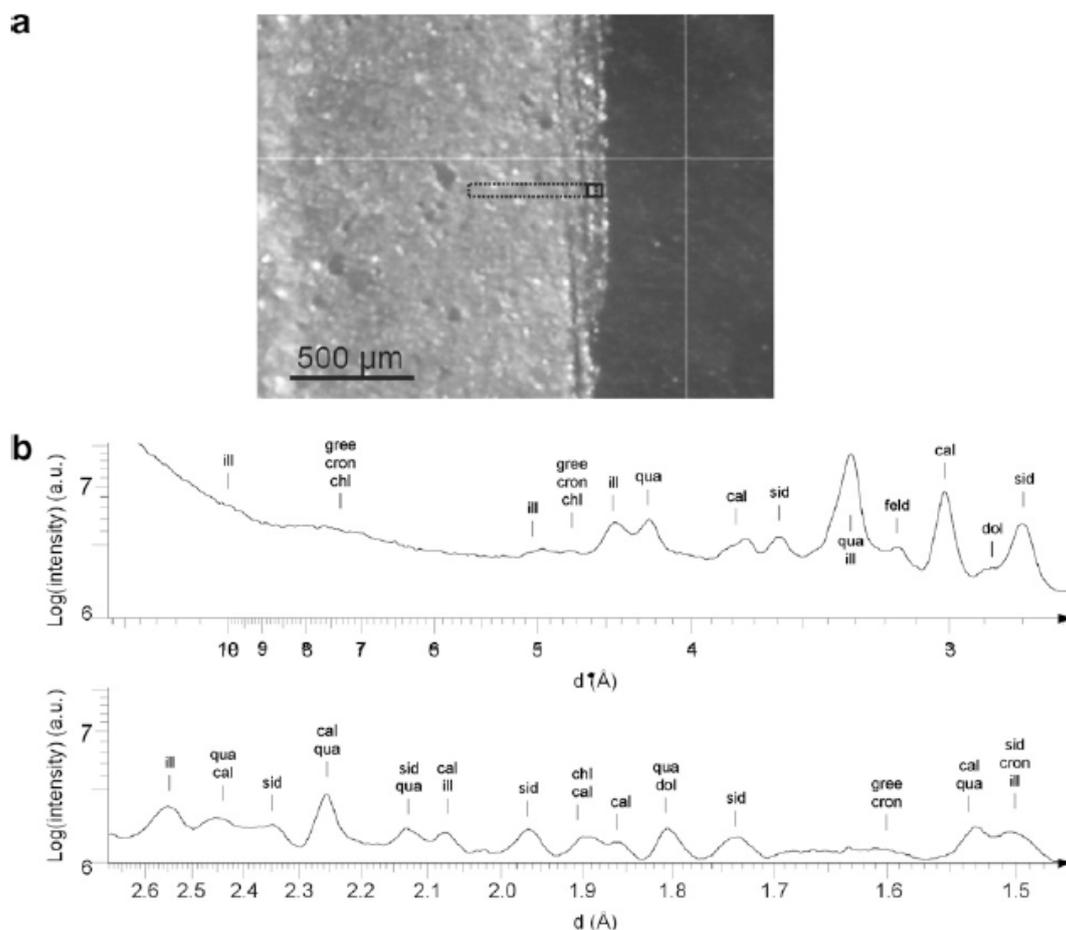


Figure VI-8 : Données de De Combarieu *et al.* (2006) argumentant la formation de sidérite dans un système fer-argilite-eau pure (sans pCO<sub>2</sub> imposée).

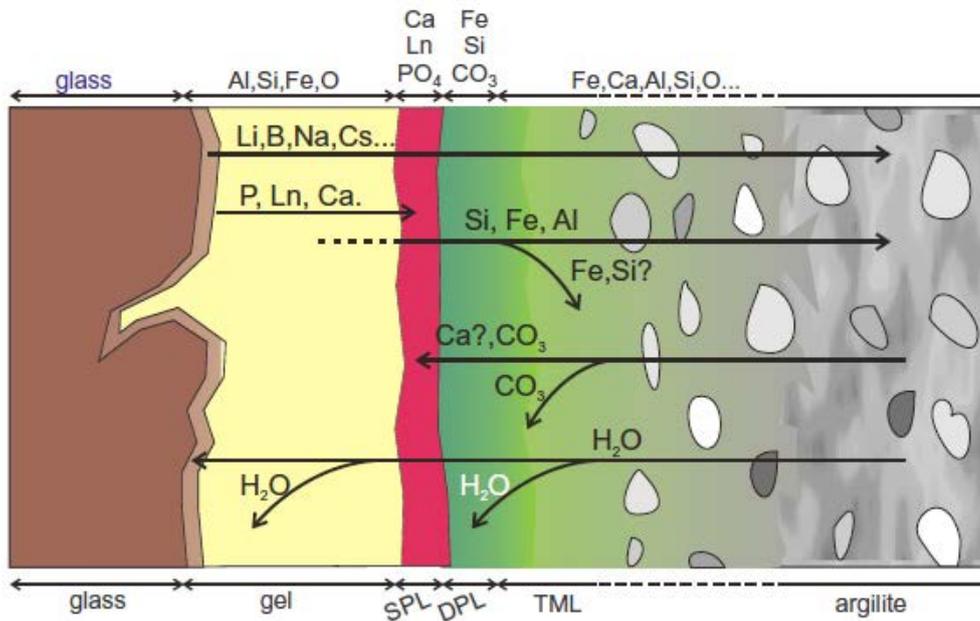


Figure VI-9 : Modèle conceptuel de la distribution des produits de réaction dans l'expérience verre/ fer/argilite menée par De Combarieu *et al.* (2011) : TML : matrice transformée, DPL : couche de produits denses, SPL : couche de produits secondaires. La zone transformée de l'argilite est dominée par la sidérite et un peu de phases silicatées ferrifères (TO ou TOT non déterminées).

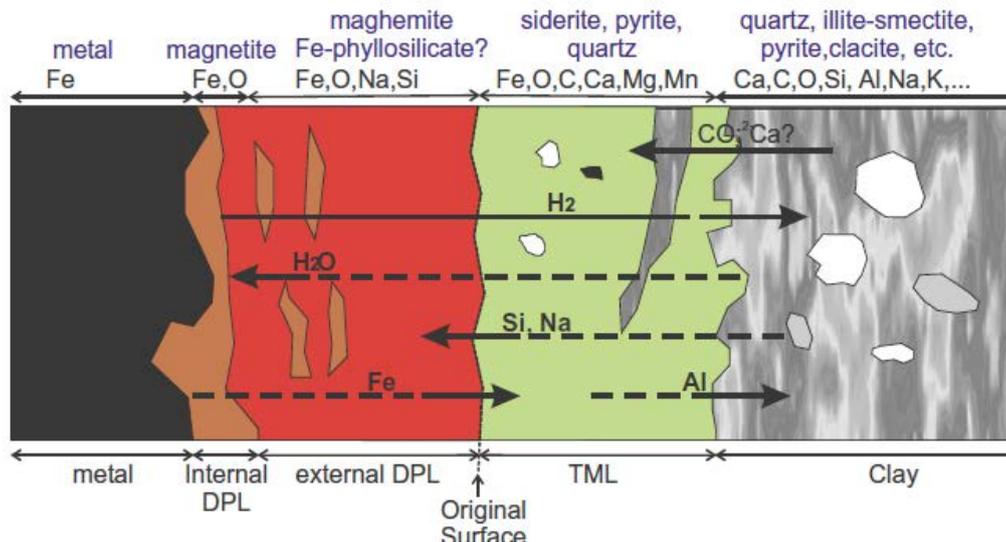


Figure VI-10 : Zonation idéalisée des distributions de minéraux obtenus par corrosion électrochimique du fer dans l'argilite de Bure à 90°C (Martin *et al.*, 2008).

Des résultats très proches quant à la nature des produits de corrosion sont présentés dans Martin *et al.* (2008) (cf. Figure VI-10) où l'argilite de Bure a été placée en présence de fer métal dans une cellule de corrosion électrochimique, en présence d'eau de Bure

reconstituée, cette fois avec ajout de CO<sub>2</sub> (+ 0.1% H<sub>2</sub>, 22% CO<sub>2</sub> in Ar), à 90°C, sous 44 bars d'He. Là encore, la sidérite est présentée comme un produit de réaction prédominant, tandis qu'une couche à Fe, O, Na, Si est décrite à l'interface avec l'argilite, et la magnétite à l'interface avec le fer métal. Pour les silicates, Martin *et al.*, réfèrent à Schlegel *et al.* (2008), l'identification n'étant pas considérée comme évidente : la stevensite est mentionnée, les analyses EXAFS étant les mieux modélisées comme une combinaison linéaire de 2 types de minéraux d'argile (nontronite, minnesotaite, ...), mais indiquent que la saponite aurait aussi été un bon candidat. Ils soulignent que le résultat le plus important est que la plupart des néoformations de phyllosilicates-Fe ont lieu dans la couche de corrosion (grâce à la diffusion dans la magnétite), et pas dans l'argile transformée.

Enfin, un troisième travail de Schlegel *et al.* (2010) (90°C, 4 mois, corrosion électrochimique dans une brique d'argilite) insiste sur l'association sidérite calcique-chukanovite, un carbonate de fer hydraté déterminé principalement sur la base d'une raie sur les spectres Raman réalisés sur l'interface fer-argilite, et dont l'équilibre avec la sidérite serait réglé par l'équation suivante :



Cette réaction est seulement contrôlée par la pression partielle de CO<sub>2</sub> et par le pH. Un pH légèrement basique favoriserait d'après ces auteurs la chukanovite par rapport à la sidérite. La formation de Chukanovite serait aussi favorisée par un excès de Fe dissous (II).

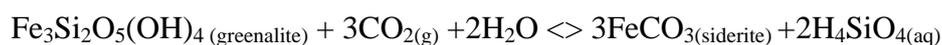
*b) Considération des conditions de stabilité de la sidérite et des données de la littérature sur des systèmes Fe-C-O-Si*

Les conditions utilisées dans ces travaux du CEA sont très proches de celles de nos expérimentations (température, produit de départ, solution) mais comportent aussi des différences. Le fait que la sidérite ne soit jamais observée dans nos produits de réaction incite à identifier les différences entre les deux types d'expériences. La différence principale réside dans le rapport eau/roche généralement plus élevé dans nos expériences qui sont beaucoup moins confinées. Nos expériences en batch à L/R = 0.1 posent le problème de l'état de l'eau dans un système non confiné, le volume mort de l'autoclave favorisant un passage de l'eau liquide à l'état vapeur, et aussi sa totale conversion en H<sub>2</sub> et OH<sup>-</sup>. Dans les autres expériences, l'eau reste présente, mais ces expériences en batch ne permettent pas le confinement de

l'atmosphère (volume sous argon où la  $p\text{CO}_2$  doit difficilement pouvoir croître en fonction de l'équilibre solution-carbonates).

La considération des équilibres entre silicates et carbonates de fer et les diagrammes d'activité correspondant montrent que la sidérite ne peut en fait se former que lorsque la  $p\text{CO}_2$  atteint une valeur significative. La formation de sidérite (et des autres minéraux porteurs du fer) dépend non seulement de  $p\text{CO}_2$  et  $m\text{H}_4\text{SiO}_4$  (aq), mais aussi de paramètres géochimiques supplémentaires, notamment la  $p\text{O}_2$ , le pH et les concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$ , l'espèce en solution. De telles considérations ont été déjà faites pour des processus de basse température (25°C) ou de plus haute température.

- À 25°C, Ohmoto *et al.* (2004) calculent la  $p\text{CO}_2$  nécessaire à la formation de sidérite, dans le cas de sédiments marins, par rapport à la stabilité de la minessotaite et de la greenalite (cf. Figure VI-11) suivant la réaction :



La relation de stabilité entre ces deux minéraux à une température donnée et une condition de pression dépend de seulement deux paramètres : la pression partielle de  $\text{CO}_2$  gazeux et la concentration de silice aqueuse en solution. En utilisant des données thermodynamiques de la littérature, Rye *et al.* (1995) ont calculé que la greenalite, et non la sidérite, devient stable à  $p\text{CO}_2$ ,  $10^{-2.2}$  atm à 10 °C (et,  $10^{-1.7}$  atm à 30 °C) quand  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (aq) est entre  $10^{-4}$  et,  $10^{-3.4}$  m (où m est la concentration en moles par kg  $\text{H}_2\text{O}$ ) (c'est-à-dire, 6 à 24 p.p.m.  $\text{SiO}_2$  (aq), une gamme typique dans une eau souterraine).

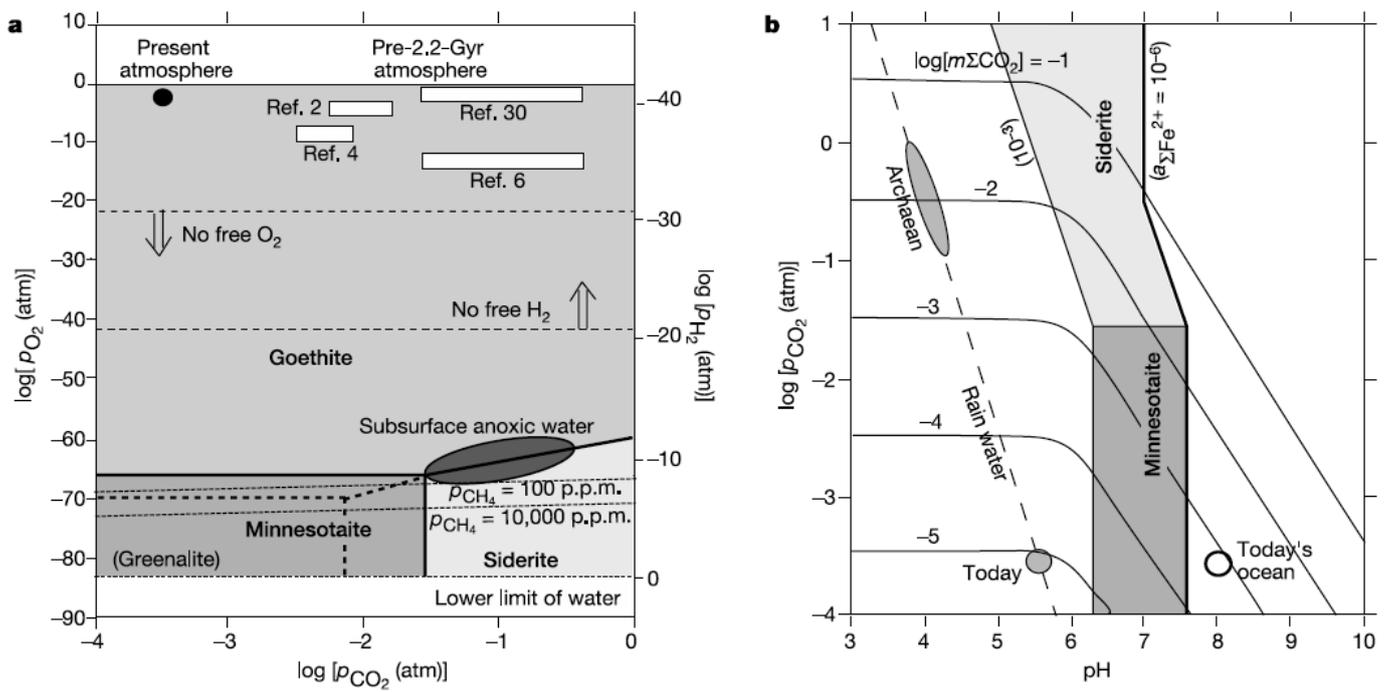
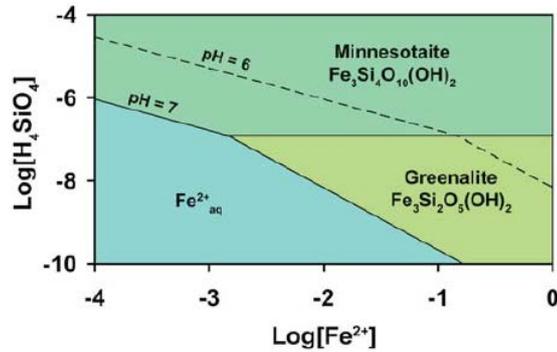
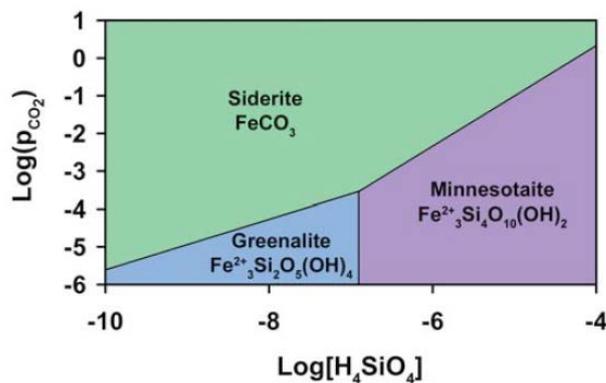


Figure VI-11 : Conditions de formation de la sidérite à 25°C d'après Ohmoto *et al.* (2004).

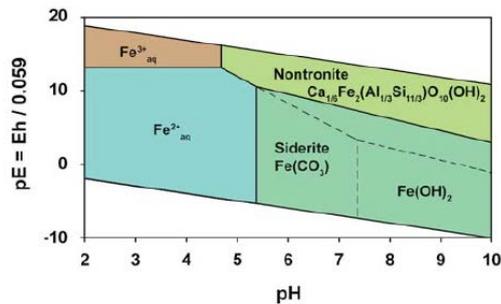
- De même en conditions martiennes, afin d'estimer la  $p\text{CO}_2$  martienne dans les stades anciens lorsque l'eau était présente, Chevrier (2006) calcule les relations entre nontronite, sidérite, minessotaite et greenalite et montre que la sidérite ne peut se former que pour une  $p\text{CO}_2$  suffisante, et plus élevée pour la minessotaite que pour la greenalite (cf. Figure VI-12).



**Figure 3.** Stability diagram of  $\text{Fe}^{2+}$ -silicates greenalite and minnesotaite, calculated at  $\text{pH} = 7$ . The dashed line correspond to the same equilibrium but at  $\text{pH} = 6$ . The equilibrium line between minnesotaite and greenalite is independent from the  $\text{pH}$ .



**Figure 4:** Stability diagram of  $\text{Fe}^{2+}$ -silicates and siderite as a function of  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  activity and  $\text{CO}_2$  partial pressure.



**Figure 2.**  $\text{pE}$ - $\text{pH}$  stability diagram of nontronite in primary Martian conditions. The dark green area corresponds to siderite stability field calculated for  $P_{\text{CO}_2} = 1$  atm. The dashed lines correspond to the equilibrium between nontronite,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (or  $\text{Fe}^{2+}$ -silicates), if  $P_{\text{CO}_2} < 10^{-4}$  atm.

Figure VI-12 : Diagrammes de stabilité relatifs de la sidérite par rapport aux phyllosilicates dans le cadre de l'estimation des conditions précoces d'altération à la surface de Mars (d'après Chevrier, 2006).

- Dans les domaines de température intermédiaire, les simulations réalisées par Savage *et al.* (2010), pour une température de 175°C et en choisissant des surfaces minérales fixes montrent que la berthiérine domine l'assemblage de produit solide, et que la sidérite pourrait la remplacer au delà des temps de simulation les plus longs (10 000 ans) (cf. Figure VI-13). Les simulations réalisées par contre avec des surfaces minérales dépendantes du temps montrent une séquence de produits de réaction différente : magnétite > cronstedtite > berthiérine > chlorite, sans formation de sidérite.

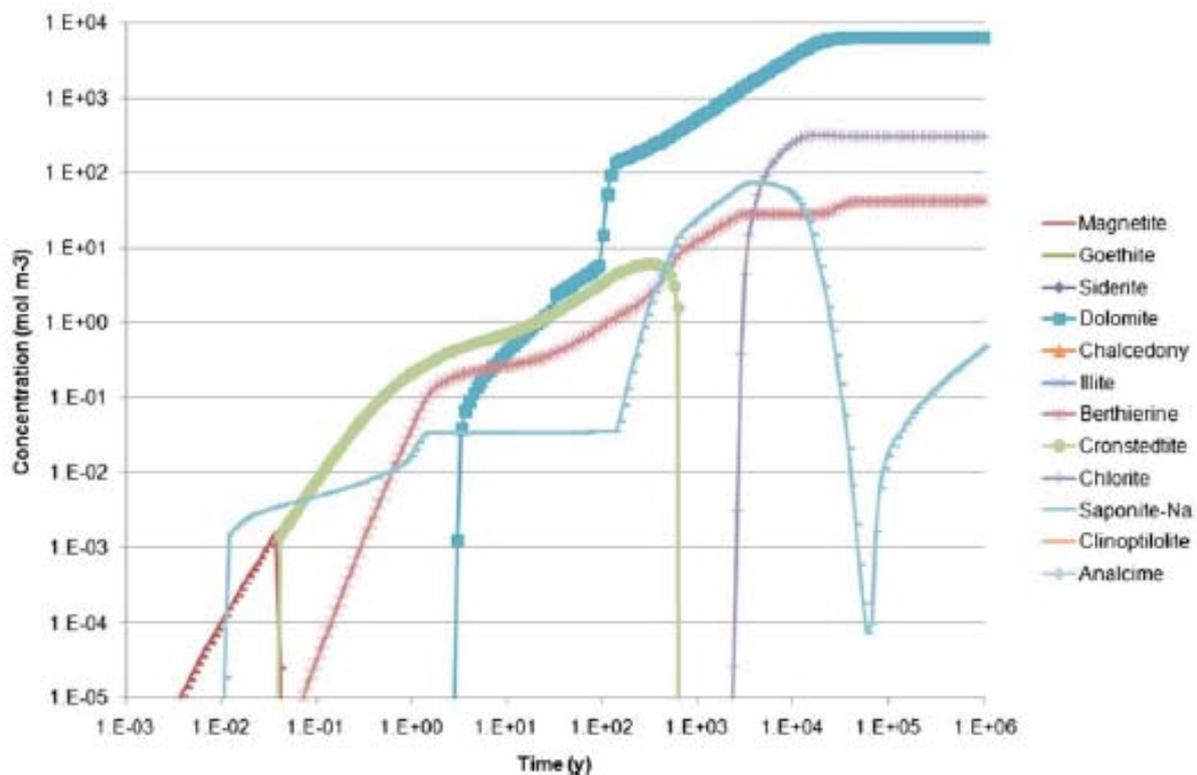


Figure VI-13 : Evolution des minéraux annexes de la bentonite au champ proche du fer métal corrodé d'après Savage *et al.*, 2010.

- À 300°C, on pourra citer des altérations typiques des fentes alpines du Mont Blanc : chlorite ferrifère-quartz-albite sont à l'équilibre avec des solutions faiblement chlorurées. Lorsque des gaz issus de la décarbonatation profonde de calcaires s'infiltrent dans les zones de faille, la chlorite n'est plus stable et est remplacée par un assemblage muscovite-sidérite. Les  $p\text{CO}_2$  sont alors assez élevées puisque le fluide est de type  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-(\text{NaCl})$  avec plus de 15% de  $\text{CO}_2$  moléculaire.

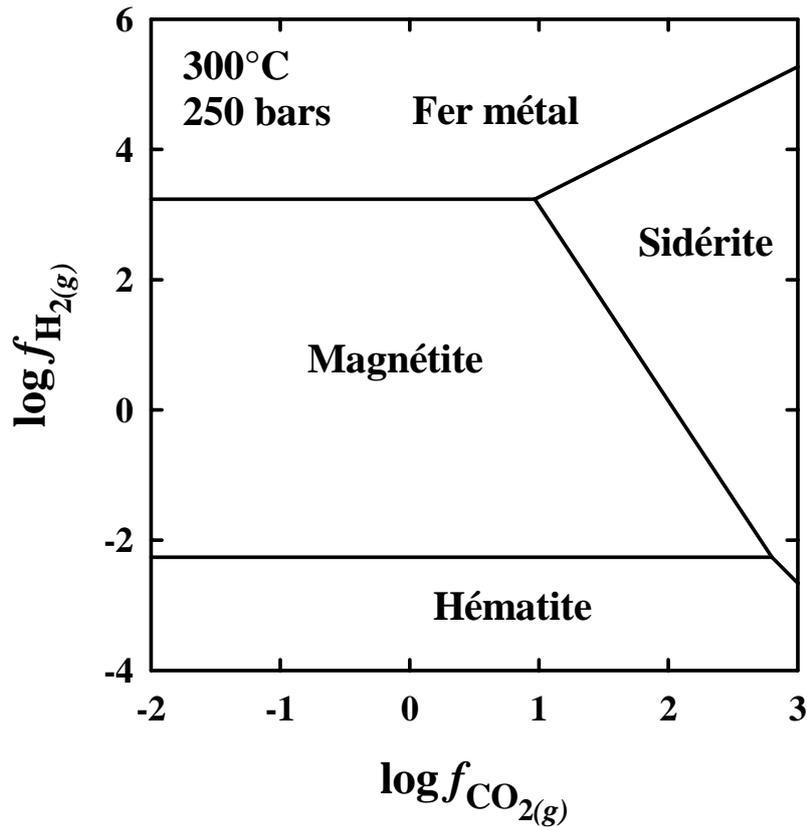


Figure VI-14 : Diagramme représentant le logarithme de la fugacité de H<sub>2</sub> en fonction de la fugacité de CO<sub>2</sub> montrant les domaines de stabilité du fer métal, de la magnétite, de l'hématite et de la sidérite à 300°C et 250 bars. Les limites de stabilité entre les phases ont été calculées en utilisant le programme SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992) en considérant les états standards d'une unité pour les activités des phases solides et de l'eau liquide. (d'après Franiatte, 2011)

### c) Conclusions

À haute température (300°C), dans les expériences réalisées sur la bentonite (Guillaume, 2002), puis sur l'argilite (ce travail), la chlorite ou les interstratifiés chlorite-smectite riches en chlorite formés à 300°C sont stables et ne sont pas associés à la sidérite. La calcite étant stable par ailleurs, ceci suggère que les pCO<sub>2</sub> nécessaires à la formation de la sidérite n'ont jamais été atteints dans des expériences où les carbonates en solution sont contrôlés par l'équilibre avec la calcite. Dans les expériences en batch à L/R ≥ 10, le pH est probablement contrôlé par l'assemblage argile-calcite. La pCO<sub>2</sub> est faible et liée sous conditions de pression de vapeur saturante, à l'équilibre entre les ions carbonates en solution et l'atmosphère de l'autoclave qui est composée de H<sub>2</sub>O vapeur et de gaz neutre. Ces conditions ne semblent pas permettre d'atteindre une pCO<sub>2</sub> suffisante à la formation de la sidérite. A l'opposé, la sidérite se forme dans les expériences en milieu très confiné

(expériences du type de celles du CEA), où d'autres paramètres semblent influencer sur l'équilibre (instabilité locale de la calcite de l'argilite au contact du fer métal, maintien du CO<sub>2</sub> dégagé par cette dissolution dans les pores, en l'absence de volume mort rempli de gaz neutre et de vapeur d'eau ?).

A basse température (90°C), la sidérite n'a pas non plus été identifiée comme associée à la berthiérine, contrairement à ce qui est décrit dans les associations Fe-silicate-sidérite-chukanovite des expériences du CEA, probablement pour les mêmes raisons qu'à haute température.

La formation de sidérite serait donc favorisée par une pCO<sub>2</sub> élevée, et les conditions d'expérience favorisant un confinement des interfaces fer-argile, qui pourraient permettre l'augmentation de la pCO<sub>2</sub> à l'interface de l'argilite confinée. Ce n'est pas le cas de nos expériences ce qui explique les divergences importantes avec les travaux de l'équipe du CEA (Schlegel *et al.*, 2010).

Ces observations nous ont conduit à proposer au Lhyges (A. Clément & M. Delalande) de tracer un diagramme pO<sub>2</sub>-pCO<sub>2</sub> à 90°C en considérant à la fois les phyllosilicates envisageables (berthiérine, chamosite) et les carbonates. Ce diagramme permet de préciser la pCO<sub>2</sub> nécessaire à l'apparition de la sidérite à 90°C qui est d'environ 10 alors que nos conditions expérimentales n'ont probablement pas permis d'atteindre des pCO<sub>2</sub> > 10<sup>-3</sup> ou 10<sup>-2</sup>.

Ce diagramme d'activité est donné dans la figure suivante, et montre de plus les chemins modélisés par M. Delalande (Lhyges) de nos expériences réalisées à 90°C. Le chemin est très explicite et montre que l'on reste dans le champ de la magnétite malgré l'augmentation (faible) de la pCO<sub>2</sub> liée à l'équilibre progressif avec les carbonates.

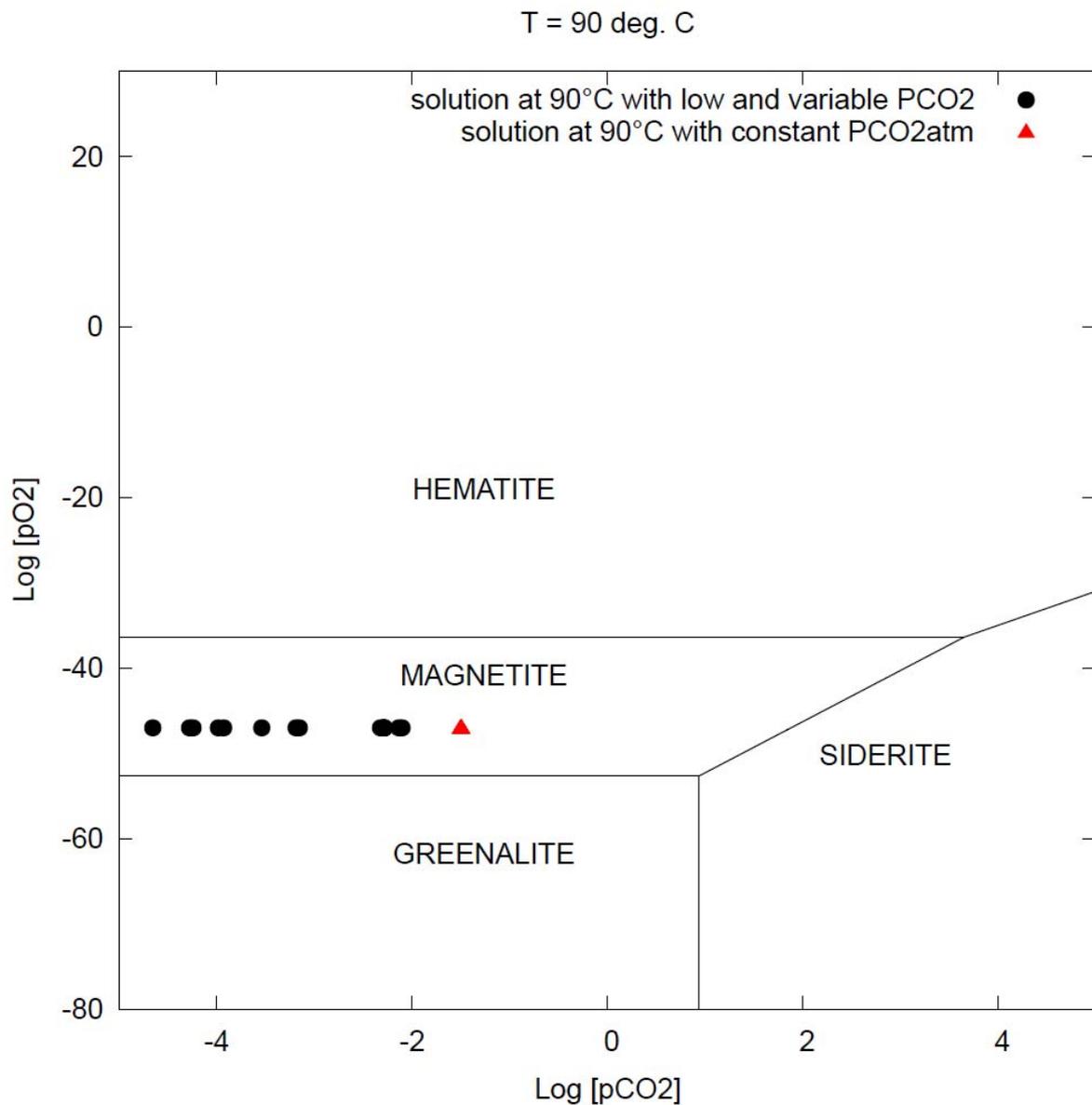


Figure VI-15 : Diagramme log pO<sub>2</sub> – log pCO<sub>2</sub> montrant les champs respectifs de la greenalite, de la magnétite de la sidérite et de l’hématite, avec report de la simulation réalisée au Lhyges (A.Clément & M. Delalande) des expériences réalisées dans le cadre de la thèse dans le système fer-argilite. Il est probable que les solutions sont proches de l’équilibre magnétite–greenalite, mais restent loin du champ de stabilité de la sidérite.

## 2. Evolution du pH lors de l'interaction fer-argile, et signification des pH mesurés en fin d'expériences

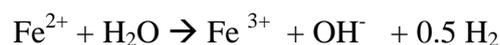
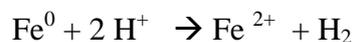
Les pH mesurés dans nos expériences fer-argilite sont tous dans la gamme 7,8-8,5 lorsqu'ils ont pu être mesurés (cf. Tableau VI-2). Une telle observation est en apparence contradiction avec les approches théoriques, qui prévoient que la corrosion du fer libre de grandes quantités d'ions OH<sup>-</sup>, par dissociation de l'eau.

*a) pH finaux neutre à légèrement basiques : données de la littérature pour le système fer-smectite*

Beaucoup d'expérimentations reportées dans la littérature n'ont pas conduit à des pH élevés malgré la présence de fer métal. Celles de Wilson *et al.* (2006) sur le système fer-smectite conduisent à des pH finaux la plupart proches de 7, mesurés à 25°C (soit environ 8 à 250°C). Les expériences de Wilson avec calcite supplémentaire (qui a provoqué une transformation smectite > analcime) n'ont pas donné de pH significativement différents de ceux sans calcite.

Dans les expériences de Lantenois (2003), aucune corrosion du fer métal (sans argile) n'est observée à 80°C (pH de départ de 6). Dans les expériences suivantes, Lantenois *et al.* (2005) insistent sur le fait que le pH n'est pas affecté par la réaction fer-argile, le pH final étant similaire au pH choisi initialement. Ainsi pour les expériences réalisées avec un pH de 7,5 au départ, le pH final est de 7,5.

Lantenois pense que l'argile en milieu acide joue un rôle de catalyseur et favorise la formation de magnétite et que la réaction redox Fe<sup>0</sup>/H<sup>+</sup> prédomine en milieu acide:



En milieu basique, il propose que l'argile rentre dans le processus réactionnel de corrosion du fer suivant la réaction, H<sup>+</sup> étant nécessaire à la corrosion et étant fournis par l'argile :



Le principal couple réactionnel invoqué étant  $\text{Fe}^0/\text{H}^+$  structuraux des feuillets de l'argile, ce qui nécessite la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique (départ du proton lié à un  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrique avec transfert d'un électron de l'oxygène vers le  $\text{Fe}^{3+}$ ), et permet l'augmentation de Fer divalent dans la structure. Cette suggestion est confirmée par les expériences de Wilson qui montre que les smectites riches en fer sont les plus déstabilisées.

Pour ces auteurs, ce n'est pas la corrosion du fer qui gouverne le pH. Le Fer reprécipitant par exemple sous forme de magnétite en majorité, on retrouve alors la cohérence simulation/expérience (e.g. Marty, 2006).

#### *b) pH finaux élevés*

- Des pH élevés ont effectivement été mesurés dans les systèmes simples (fer-solution; et fer-smectite-solution, (Rivard, thèse en cours)). Ils sont également prédits par un certain nombre de modèles numériques.

- Les modélisations numériques de Bildstein *et al.* (2006) concluent que le pH atteindra des valeurs entre 10 et 11 dans le cas de bentonite (10,5 après 5000 ans, 11 en cas de re-réduction importante de porosité) et des pH de 9,5 à 11 dans le cas de l'argilite, ceci pour une modélisation réalisée à 50°C sur une période de 10 000 ans grâce au code CRUNCH. Dans cette modélisation, ces auteurs prévoient comme produits de réaction essentiellement de la magnétite (35 %) et la cronstedtite (40 %) soit des minéraux assez proches de ceux observés dans nos expériences. D'autres minéraux comme la chamosite (Al-Fe) et la sidérite précipitent en faibles quantités autour de 1 %, et dans le cas de l'argilite directement en contact : magnétite (65 %), cronstedtite (13 %), chamosite (< 1 %) et sidérite (< 1 %). Chamosite et sidérite se forment vraiment dans les premières cellules contenant l'argile.

Les Figures suivantes donnent la distribution modélisée par Bildstein *et al.* (2006) des produits de corrosion dans les deux cas de contacts ; a) fer - bentonite - argilite, b) fer - argilite.

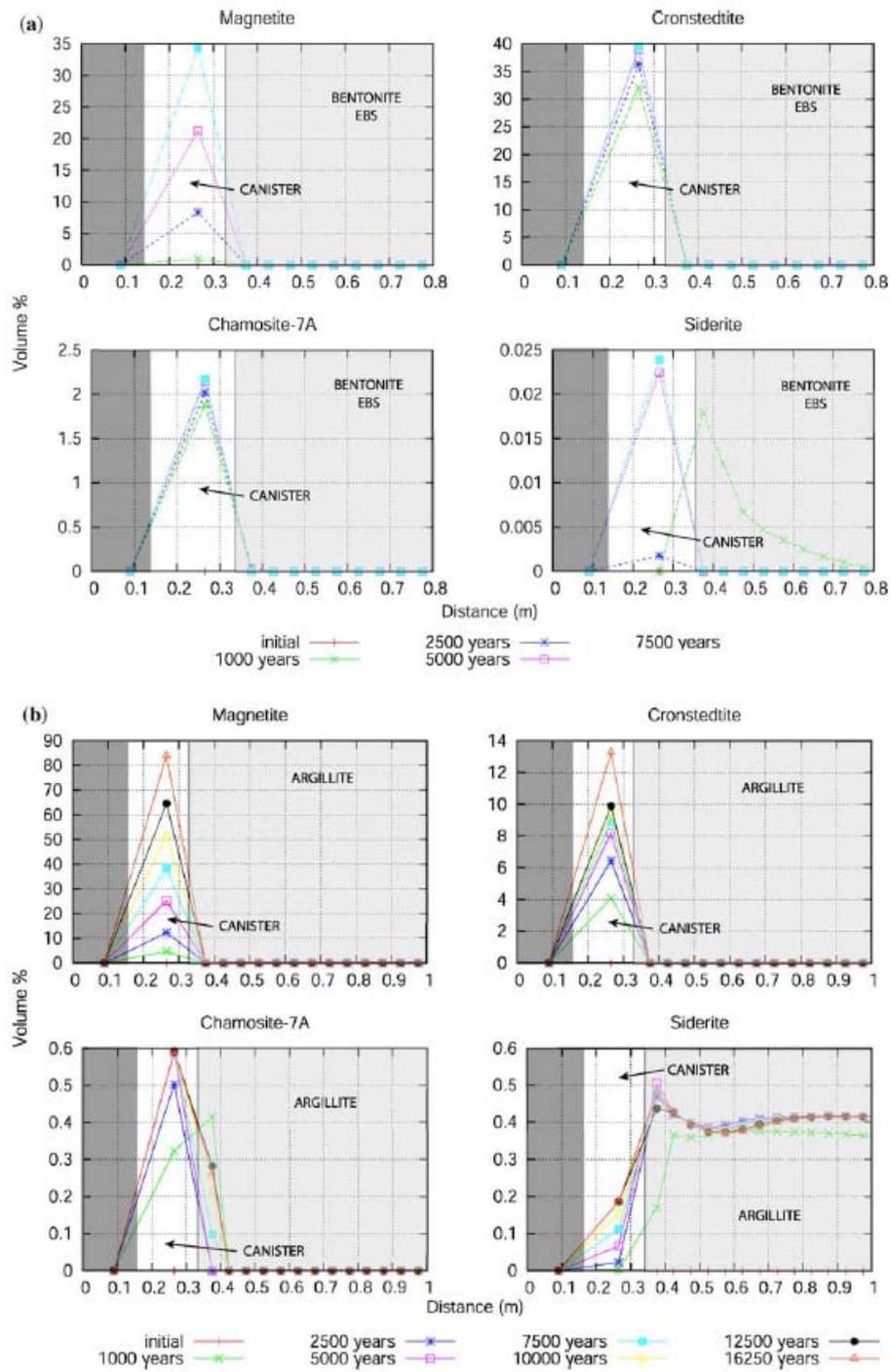


Figure VI-16 : Distribution modélisée des produits de corrosion dans les deux cas de contacts ; a) fer- bentonite-argilite, b) fer -argilite - 50°C, modélisation CRUNCH, d'après Bildstein *et al.*, 2006)

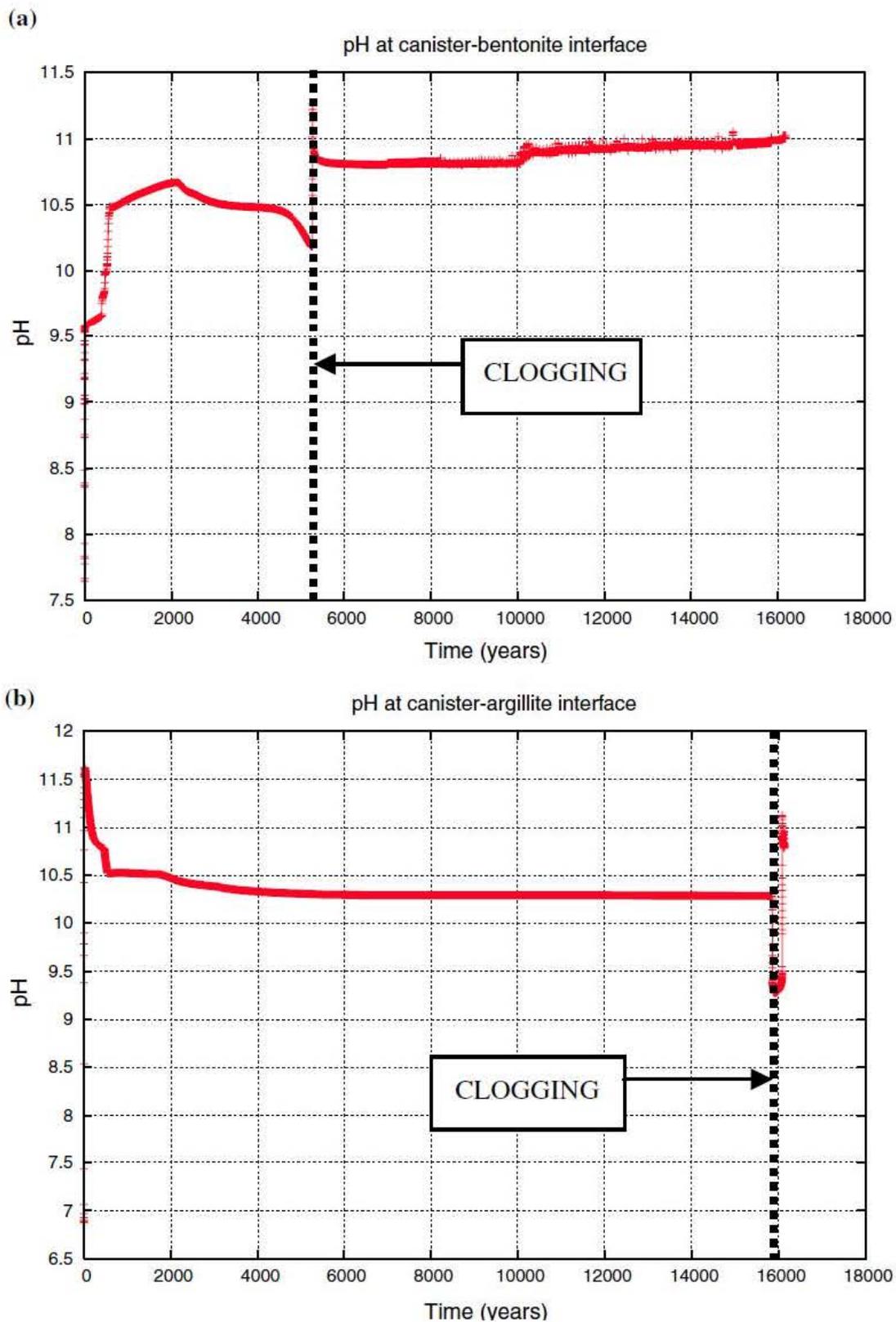


Figure VI-17 : Evolution modélisée du pH dans deux cas de contacts fer- argillite avec une réduction importante de perméabilité en début ou en fin de cycle : a) et b), d'après Bildstein *et al.*, 2006.

*c) Modélisation du Lhyges (Delalande et al., 2011)*

Le programme de simulation cinétique et thermodynamique Kindis (Madé *et al.*, 1994 ; Madé, 1991) a été appliqué à la modélisation des expériences de type batch à court terme des interactions fer/argilite présentées dans cette thèse. Les résultats des modélisations relatifs aux expériences avec des rapports L/R = 10, F/R = 1 et T = 90°C sont présentés dans la figure VI-18, et illustrent l'évolution du pH de la solution résultante (Fig. VI-18a), de la composition minéralogique de l'argilite du COx (Fig. VI-18b) et des phases néoformées (Fig. VI-18c). Les courbes pH et Eh indiquent que le milieu évolue vers des conditions basiques (pH de l'ordre de 11) et réductrices (Eh de l'ordre de -450mV). Les pressions partielles de CO<sub>2</sub> sont très faibles (de l'ordre de 10<sup>-7</sup> atm).

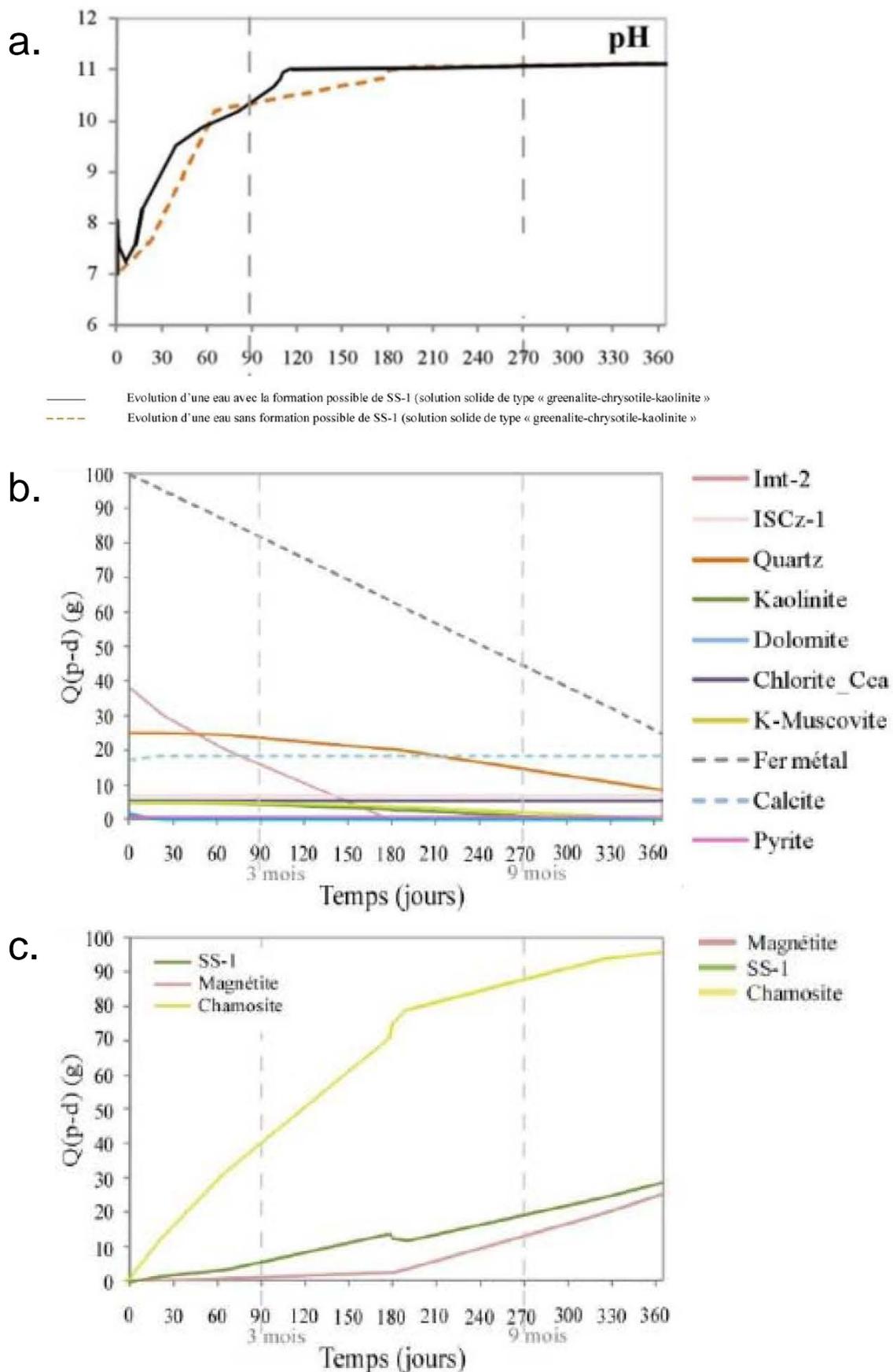


Figure VI-18: Evolution du pH (a), de la composition du COx (b) et des produits néoformés (c) simulés à 90°C, durant 1 an avec un rapport L/R valant 10, d'après Delalande (2010).

#### *d) Conclusions*

Il y a donc une divergence assez importante entre les modélisations (Bildstein *et al.*, 2006 et travaux du LHYGES (Delalande, 2011) et les résultats expérimentaux. Il a été évoqué un transitoire vers des pH élevés de faible durée. Cependant, les mesures de pH mesurés après expérience, même de courte durée (1 semaine), ne valident pas cette hypothèse. Il est à noter :

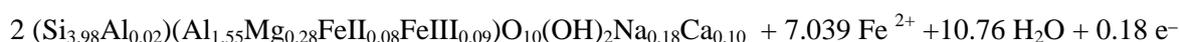
- que les codes de calcul ne peuvent complètement reproduire un système à  $pH_2$  croissant lié à l'instabilité permanente de l'eau qui génère de plus en plus de  $H_2$ , alors que les codes raisonnent en général pour un kilo fixe de solution et ne peuvent prendre en compte une pression croissante de gaz,
- que la reproduction de la corrosion du fer et sa calibration sont difficiles,
- que le choix d'une  $pCO_2$  est difficile à fixer arbitrairement.

Il est noter que les expériences réalisées avec des argilites impliquent probablement un rôle tampon important de la phase carbonatée dont la concentration dans le système ne varie pas en raison de sa stabilité et constitue un réservoir infini susceptible de tamponner durablement le pH. Les pH à 25°C sont ainsi de l'ordre de 8,2 à 8,5 en l'absence de fer métal, et voisins de ces valeurs après mise en contact d'eau pure avec l'argilite à 90°C.

Une explication plus générale enfin concerne la façon de simuler l'interaction entre le fer métal et l'argile. Il est possible qu'il soit nécessaire de distinguer deux situations très contrastées :

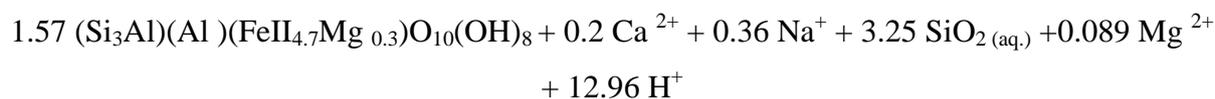
- celle typique de l'interface avec le fer, où le pH peut monter à 10-11,
- celle des expériences en batch où l'argilite contrôle le pH via la phase carbonate.

Ainsi le bilan final peut se traduire par des pH neutres à légèrement basiques, qui résultent du bilan des OH<sup>-</sup> produits par la réaction de corrosion du fer à son contact immédiat, de H<sup>+</sup> résultant de la transformation illite-phase à 7 ou 14 Å, et la consommation d'oxygène pour la formation de magnétite. Les réactions de formation des phyllosilicates ferreux produisent des H<sup>+</sup> si l'on se réfère aux équations bilans publiées par Mosser-Ruck *et al.* (2010) dans le cas de la smectite:



Montmorillonite MX80 (Sm)

<-->



Chamosite or 3.14 berthiérine (chl)

Cette vision de zonation du pH, localement très haut à l'interface, mais proche de la neutralité à l'échelle de l'autoclave est aussi celle suivie par Marty (2006) et Marty *et al.* (2010) qui dans ses modélisations au long terme de la barrière argileuse décrit une zonation importante dans le pH simulé et la nécessité d'utiliser un modèle découpant le système en plusieurs « boîtes » successives.

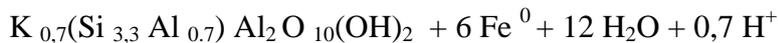
### 3. L'instabilité du quartz et sa signification

Les smectites plus riches en silicium que les produits de réaction, dans le cas du système fer-smectite, relâchent du silicium suivant la réaction :

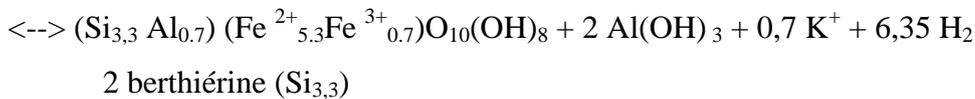


Une grande quantité de silicium est alors relâchée, qui, dans les expériences de Guillaume (2002), aboutit à la formation de silice amorphe à 90°C, de quartz et de silicates Na (feldspaths, zéolites) à 300°C. 3,25 moles de SiO<sub>2</sub> seraient formées pour l'altération de 2 moles de montmorillonite en 1,57 moles de chamosite ou 3,14 moles de berthiérine.

Dans le cas des argiles du CO<sub>x</sub> (I/S et illite), les concentrations en Si sont par contre à peine suffisantes pour former de la berthiérine (Si<sub>4-x</sub>Al<sub>x</sub>). Ainsi la réaction bilan, pour une berthiérine substituée à x=0,7 :

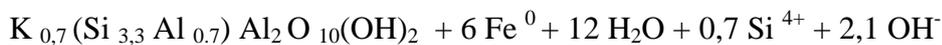


Illite

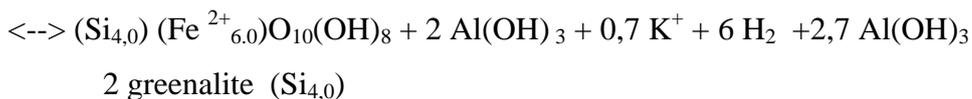


est une réaction à Si constant. Si x est moindre pour la berthiérine, alors la réaction nécessite un apport de silicium, via éventuellement la dissolution du quartz :

Si x = 0,0



Illite



Le fait de passer d'un produit de départ moyennement siliceux à un produit beaucoup plus siliceux comme les serpentines à Fe<sup>2+</sup> dominant explique donc en partie la nécessité de dissoudre d'autres silicates comme le quartz. Le grand excès de fer métal lorsque des rapports

1 :1 sont utilisés, peut entraîner la réaction vers la droite et provoquer la dissolution complète du quartz. L'initiation de l'instabilité du quartz peut être grandement favorisée par les pH localement alcalins au contact du fer métal (cf. chapitre V).

#### **4. Bilan général des réactions**

Les réactions de transformation I/S + fer métal en berthiérines montrent que l'on doit voir augmenter le potassium en solution, ce qui concerne presque la totalité des éléments (Si, Fe) des I/S et du quartz, les concentrations passant de 0 à plusieurs centaines de mg/l (300 à 400 mg/l, cf. Tableau VI-2). Le devenir de l'aluminium reste par contre un problème, car aucun hydroxyde d'aluminium n'est observé. Si l'on s'approche de concentrations proches de celles stabilisant la kaolinite, on peut aussi imaginer que la kaolinite se forme (à 90°C) ce qui serait difficile à détecter, en raison de la présence d'une petite quantité initiale, et de la difficulté à discriminer kaolinite néoformée et héritée.

La figure VI-19 propose un modèle conceptuel des principaux transferts se produisant dans nos expériences de type batch.

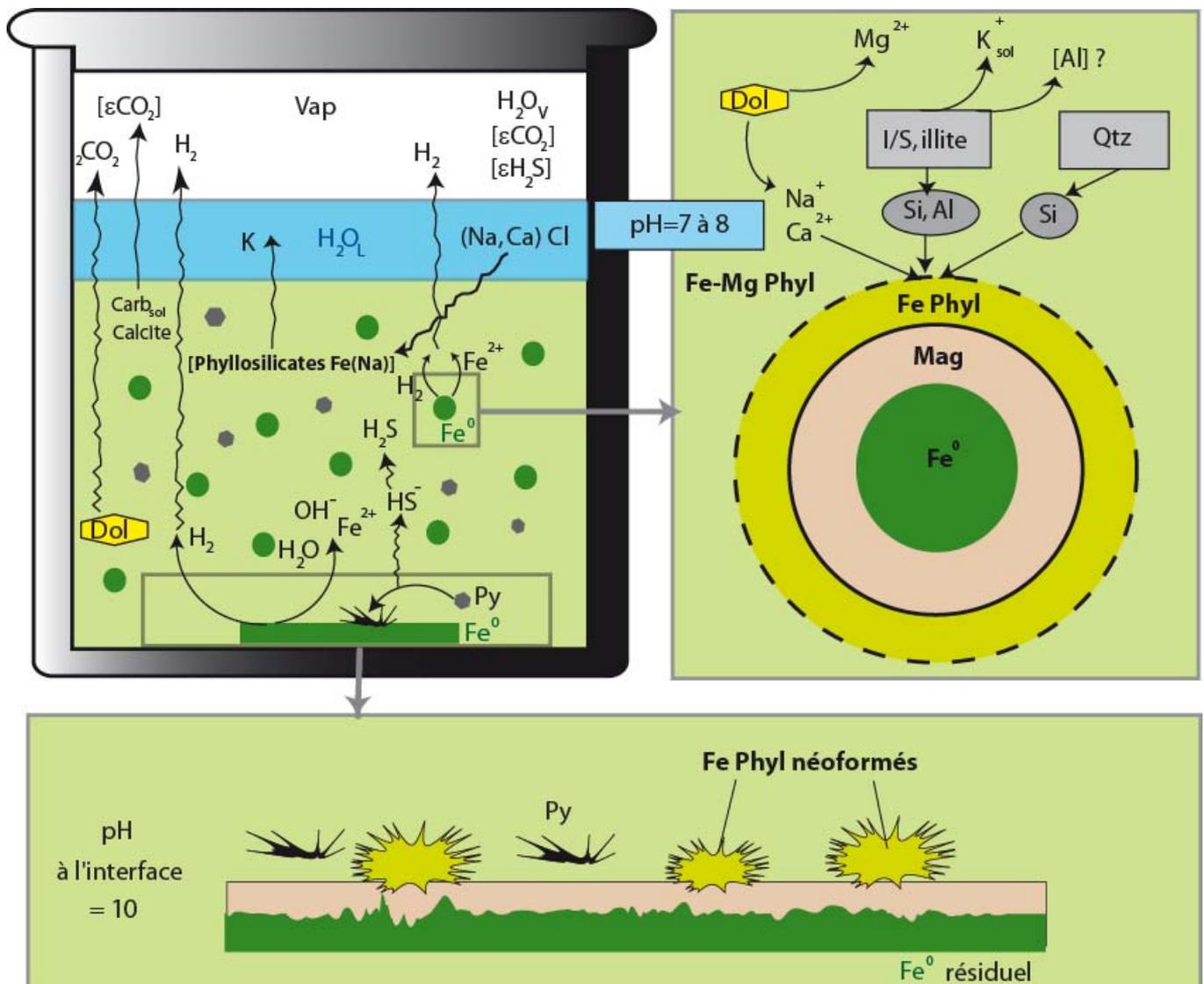


Figure VI-19 : Modèle proposé d'échanges chimiques entre les différents composants de l'argillite du COx (minéraux argileux, carbonates et quartz), le fer métal et la solution saline à 90°C expliquant la formation des produits de réaction observés (argiles Fe, oxydes et sulfures).

### **3. Les mécanismes de formation des silicates de fer : Analogies avec les systèmes naturels**

Bien que les systèmes naturels ne soient pas jamais complètement de véritables analogues, les comparaisons peuvent être utiles. La diagenèse à basse température de roches sédimentaires riches en fer (ou en magnésium), l'hydrothermalisme continental (systèmes géothermiques en formation basique où le fer et le magnésium sont abondants) et océanique (sédiments et roches basiques) fournissent des analogues potentiels de séquence de cristallisation en fonction du temps, de la température ou des conditions physico-chimiques.

#### **1. Rappels sur les résultats expérimentaux obtenus**

- *formation des silicates de fer à 80-90°C par altération de silicates préexistants*

Dans notre travail, les particules néoformées apparaissent comme issues de deux processus distincts :

- la transformation progressive de feuilletts préexistants de type illite ou I/S,
- la précipitation directe souvent au contact du fer métal d'agrégats radiaires (« chou-fleur » ou « nids d'abeille ») de particules probablement issues de la saturation locale de la solution vis à vis des phases silicatées ferrifères.

Il est cependant difficile d'isoler ces agrégats, qui sont essentiellement observés au MEB. Ils ne sont pas facilement retrouvés au MET lorsque la fraction fine est extraite et il n'est pas très envisageable de micro-manipuler des objets dont la taille est inférieure à la dizaine de microns.

Les analyses MET portent donc sur la totalité des particules sans discrimination. Elles montrent cependant qu'aucune particule n'atteint ce qui devrait être la composition idéale d'une serpentine (ou d'une chlorite à 300°C) ferrifère car il reste toujours de l'ordre de 0,15 au minimum à 0,25 de cations interfoliaires (Na, Ca).

On peut graduer dans les diagrammes cristallographiques Si-charge interfoliaire l'axe allant du produit de départ dominé par des I/S au point fictif d'arrivée en cas de phyllosilicates ferrifère dépourvu de tout feuillet ayant une charge interfoliaire.

Par prudence, beaucoup d'auteurs appellent les produits formés des phyllosilicates 1 :1 ferrifères, et depuis quelques années le terme berthiérine est employé sans qu'il soit facile de vérifier parfaitement la nature du feuillet (diffraction similaire pour les feuillets 1 :1 ferrifères, et confusion possible avec la chamosite ; compositions peu discriminantes et mélange possible avec les phases de départ non transformées ; difficulté à obtenir des état de valence du fer spécifiquement pour ces phases).

Dans le cas présent, l'existence d'une phase probablement dominée par le  $Fe^{2+}$  en considérant le caractère très réducteur du milieu (limite de stabilité de l'eau, forte pression d' $H_2$ ), de type 1 :1 (serpentine), diffractant comme une berthiérine, ayant un espacement interfeuillet de 7 Å (METHR) possédant une charge en Al de 0,5 à 1,5 (sur une base 14O) tend à confirmer l'existence de feuillets proches des berthiérines, et très riches en fer (soit dans la solution solide berthiérine - greenalite, des produits se rapprochant de la greenalite).

Les produits de réaction ne sont cependant pas des pôles purs et ont des caractéristiques chimiques intermédiaires à l'échelle de la particule qui révèlent une interstratification à grande échelle entre des paquets de feuillets néoformés de type berthiérine et des feuillets soit résiduels (smectite résiduelle) soit néoformés, en quantité assez faible de moins de 30% pour les produits les plus évolués, à 90°C, et une association chlorite-saponite à 300°C.

Le travail réalisé avec A. Clément et M. Delalande au Lhyges (Strasbourg) permet d'affiner le modèle conceptuel de néoformation des phyllosilicates Fe (serpentine ou chlorite), de leur association avec une autre argile, et ceci au voisinage de l'instabilité du quartz (le quartz étant dissous).

Un diagramme d'activité a ainsi été tracé à 90°C (cf. Figure VI-20) à partir des mesures et analyses obtenues sur la solution expérimentale OP0706 (cf. Tableau VI-2). Le diagramme suivant montre les champs de stabilité relatifs de la gibbsite, de la kaolinite, de la berthiérine, et de la montmorillonite-Fe, ainsi que les champs de stabilité du quartz, et de la silice amorphe respectivement à droite des lignes verticales. Sont reportés sur ce diagramme, le point représentatif de la solution analysée en bleu (expérience à 9 mois, fer-argilite, L/R =

10,  $F/A = 1$ ), et l'évolution des solutions, prédites numériquement par le code de calcul Kindis, lors de la simulation de la même expérience. Le point analytique est proche de la saturation vis à vis du quartz mais dans le domaine insaturé, tandis que les solutions prédites restent pour un certain nombre d'avancements réactionnels sous-saturées vis à vis du quartz, toutes dans le domaine de la berthiérine, jusqu'à atteindre des valeurs proches de la saturation, au voisinage du champ de la Fe-Montmorillonite. Il est donc possible à 90°C d'être proche de la saturation vis-à-vis du quartz dans le domaine insaturé, et sur un joint berthiérine-Fe – smectite, ce qui est en accord avec les observations des deux silicates formés dans nos expériences.

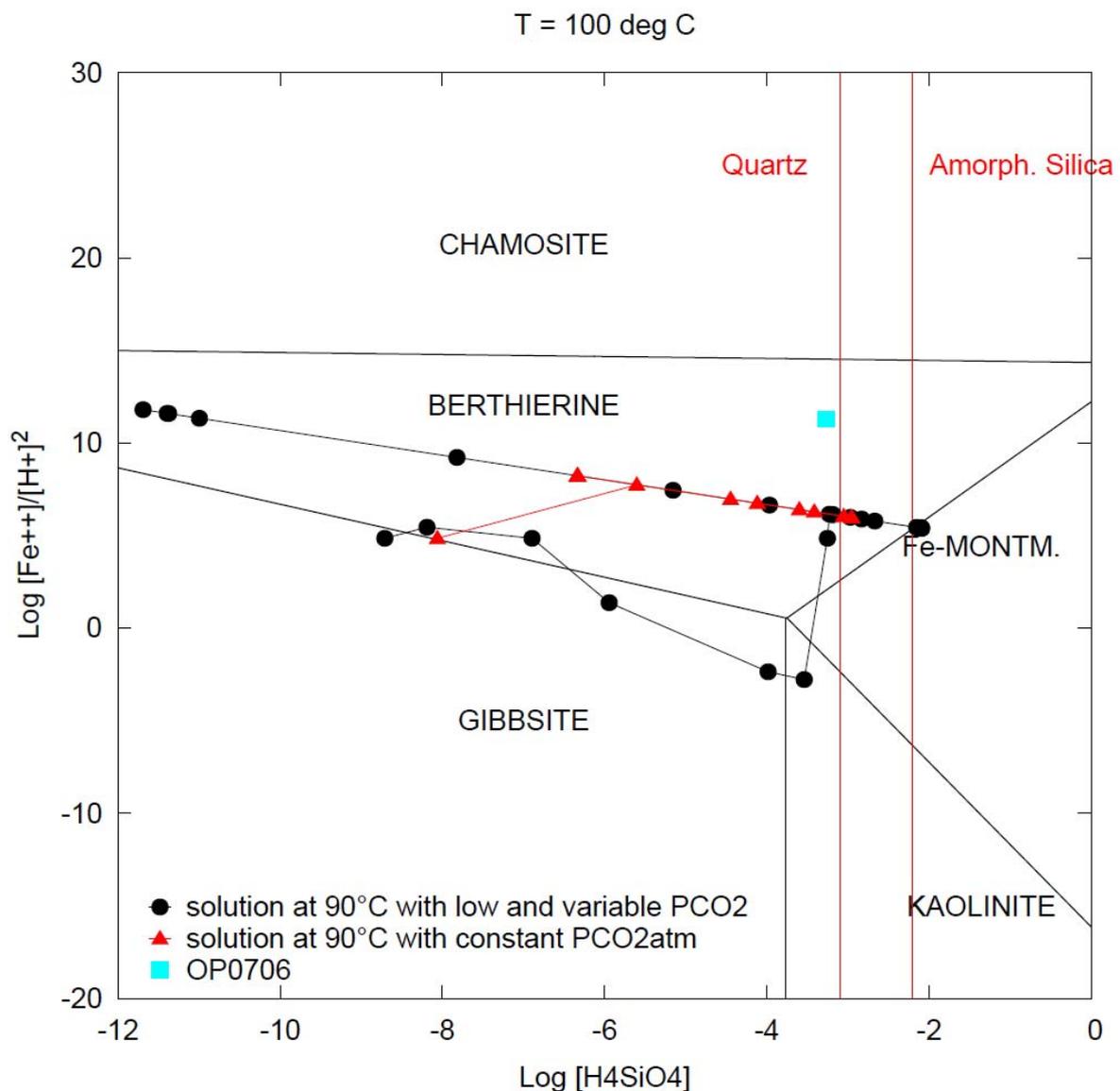


Figure VI-20 : Diagramme d'activité du  $\text{Fe}^{2+}$  en solution sur le pH en fonction de la silice dissoute en log, montrant les domaines de stabilité de la chamosite, de la berthiérine, de la gibbsite, de la kaolinite et de la Montmorillonite-Fe à 100°C, réalisé au Lhyges (A. Clément & M. Delalande).

- *Altération à 300°C :*

Les produits formés à 300°C sont des associations chamosite/saponite ( $\pm$  berthiérine). Ce diagramme (cf. Figure VI-21) montre les champs de stabilité relatifs de la gibbsite, de la kaolinite, de la berthiérine, de la chamosite, de la montmorillonite-Fe, ainsi que les champs de stabilité du quartz, et de la silice amorphe respectivement à droite des lignes verticales. Sont reportés sur ce diagramme, le point représentatif de la solution analysée en bleu (expérience à 9 mois, fer-argilite, L/R = 10, F/A = 1, 300°C (OP0712)). Le point analytique est proche du joint chamosite-berthiérine mais dans le domaine de la chamosite. Il est très loin de la saturation vis à vis du quartz et donc en accord avec les résultats d'observation qui montrent des réprécipitations de silice : qui minorent la concentration mesurée en silicium.

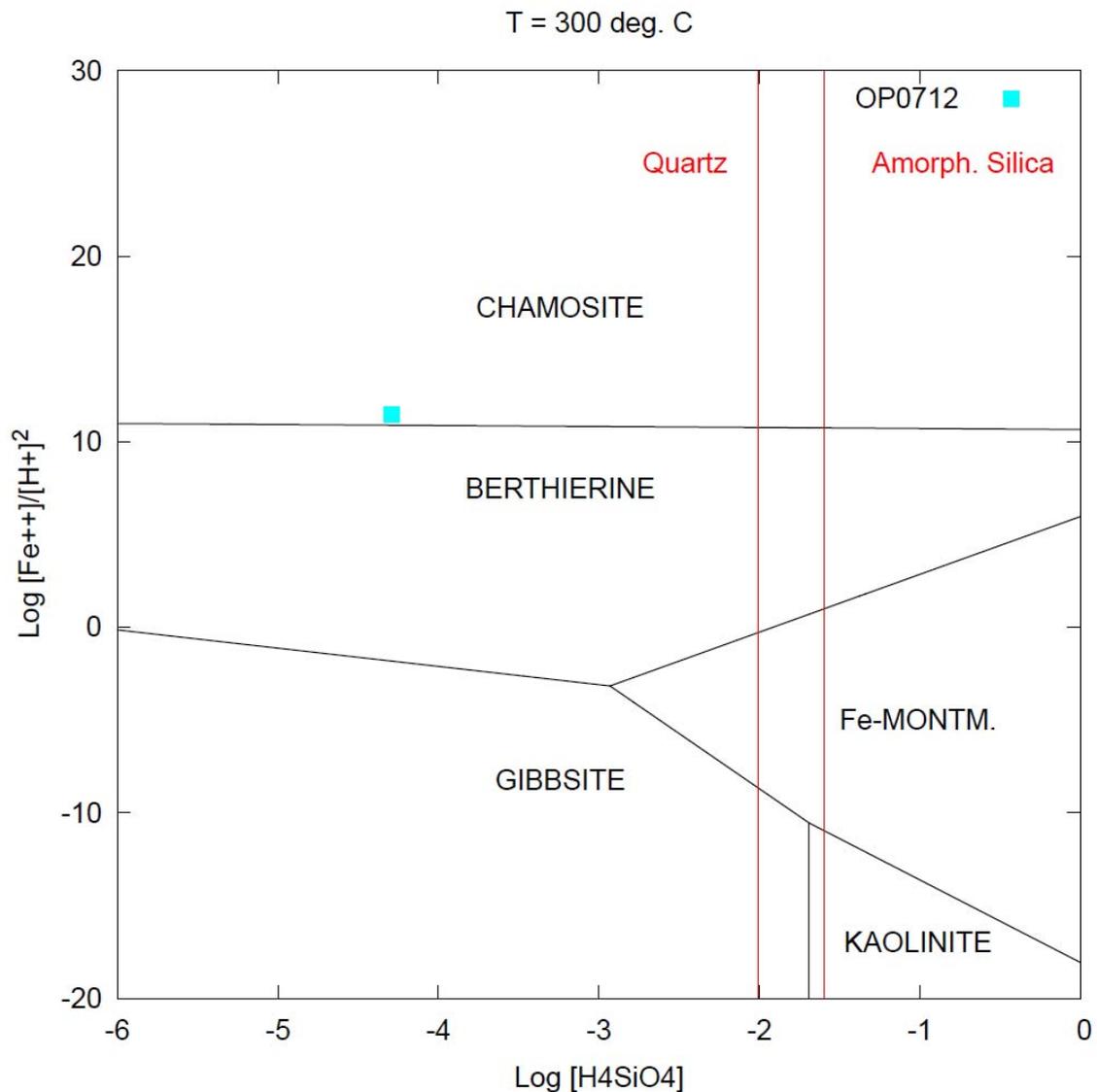


Figure VI-21 : Diagramme d'activité du  $\text{Fe}^{2+}$  en solution sur le pH en fonction de la silice dissoute en log, montrant les domaines de stabilité de la chamosite, de la berthiérine, de la gibbsite, de la kaolinite et de la Montmorillonite-Fe à 300°C, réalisé au Lhyges (A. Clément & M. Delalande).

Un second diagramme a été réalisé en substituant la berthiérine par la saponite (cf. Figure VI-22) et montre de nouveau que le point analytique est proche du joint chamosite-saponite, ce qui correspond à nos observations. On retrouve alors la cohérence entre simulation et expérience.

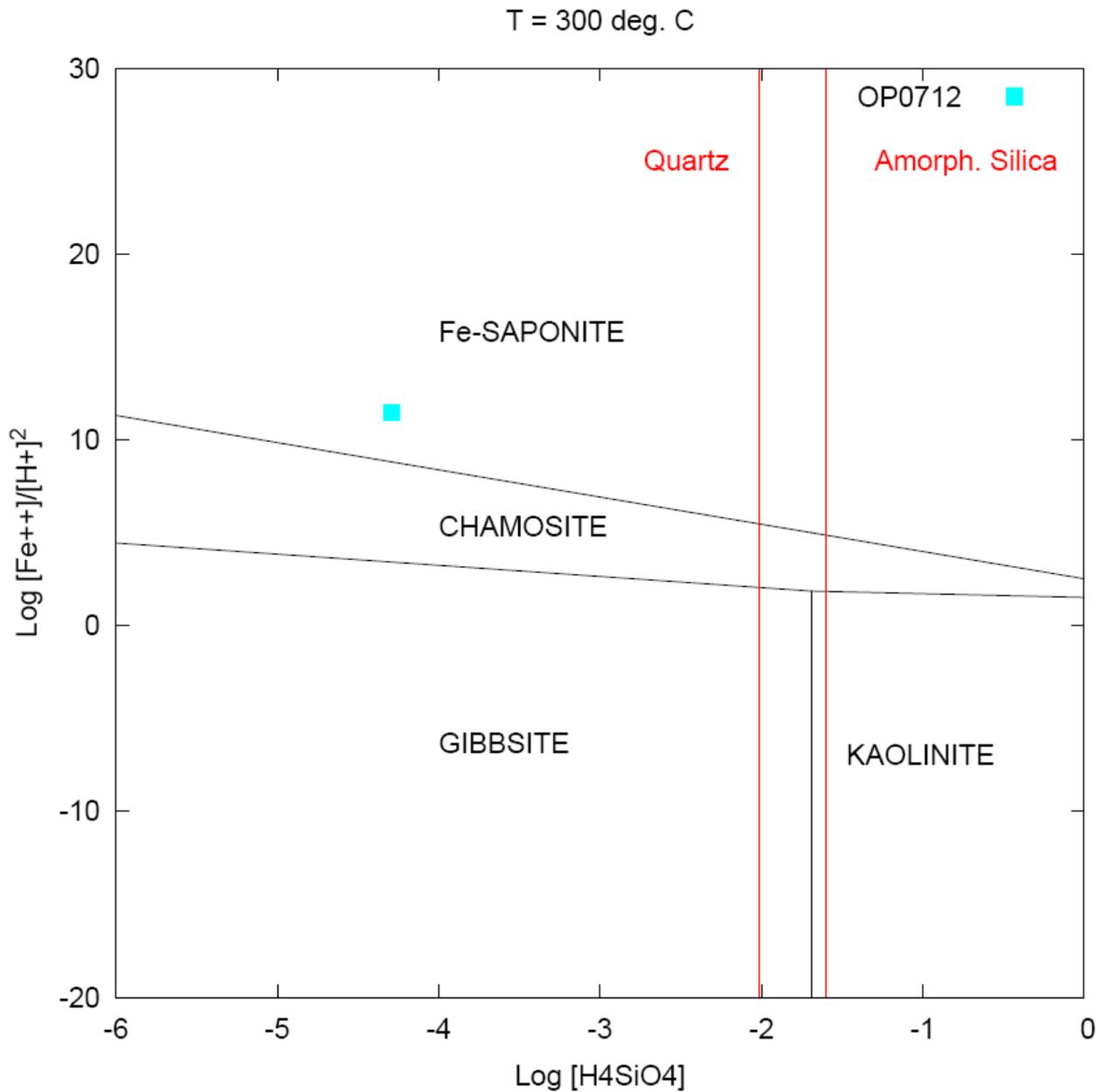


Figure VI-22 : Diagramme d'activité du  $\text{Fe}^{2+}$  en solution sur le pH en fonction de la silice dissoute en log, montrant les domaines de stabilité de la saponite-Fe, de la chamosite, de la gibbsite et de la kaolinite à 300°C, réalisé au Lhyges (A. Clément & M. Delalande).

## 2. Chlorite vs berthiérine ou autre phyllosilicate Fe de type 1 :1 : les données de la littérature

La phase Fe-silicate la plus stable prédite thermodynamiquement est la chlorite, mais sa formation est cinétiquement impossible à basse température. Sa formation dans les bassins sédimentaires passerait par un processus de murissement d'Ostwald via l'odinite, la cronstedtite, puis des précurseurs comme la berthiérine. Des confusions ont cependant probablement été faites entre berthiérine et chamosite, car les deux minéraux ont une composition chimique identique, et les deux structures sont très difficiles à distinguer par rayons X. Les chamosites ne présentent pas en effet de réflexion (001) à 14 Å ce qui rapproche leurs diffractogrammes de celui de la berthiérine, la (002) à 7 Å seule visible de la chamosite, étant identique à la réflexion à 7 Å de la berthiérine. Les deux minéraux peuvent par ailleurs former des interstratifiés 7/14 Å (Aagaard *et al*, 2000, Hillier et Velde, 1992). En l'absence de données MET en haute résolution il est possible que les deux phases aient pu être confondues.

### *a) Cinétique de formation- Mûrissement et transformation des particules*

La berthiérine est généralement considérée comme un précurseur métastable de la chlorite (Ahn et Peacor, 1985). Elle se forme en milieu anoxique, à partir de solutions peu riches en sulfates, riches en fer, et suffisamment pauvres en K pour inhiber la formation de glauconite (Berner, 1980). La berthiérine est considérée elle-même par certains auteurs comme issue de la cannibalisation de l'odinite, un silicate ferreux-ferrique mixte (Huggett et Hesselbo, 2003).

D'après Savage et al. (2010), la diagenèse à basse température de roches sédimentaires riches en fer montre que la magnétite est rare et que la chlorite est le Fe-silicate commun dans des grès anciens, mais ne se rencontre pas dans des sédiments plus jeunes que 1 Ma (Odin, 1990). Les silicates ferreux-ferriques mixtes, odinite et cronstedtite sont par contre rencontrés dans des sédiments récents, peu profond (<60 m), chaud (>20 °C) des sédiments tropicaux, mais ne se trouvent pas dans des sédiments plus vieux que 1 Ma (Odin, 1990). Les spécimens plus vieux d'odinite (>1000 a) ont tendance à avoir plus de feuillets à 14 Å que les spécimens plus jeunes et ceci indiquerait que l'odinite, instable, se transforme en un minéral plus proche des chlorites sous enfouissement peu profond (Bailey, 1988). Cet ordre de cristallisation : odinite-berthiérine-chlorite a été décrit dans la Jurassic Sundance Formation du Wyoming

(Ryan et Hillier, 2002), le grès de Formation Tuscaloosa, la Gulf coast américaine (Ryan et Reynolds, 1996) et les grès de la Formation Vicksburg, dans le sud du Texas (Grigsby, 2001).

Les interstratifiés 7/14 Å dominés par la berthiérine sont transformés en chlorite à 200-250°C expérimentalement, avec une reproduction des textures communément observées dans les réservoirs pétroliers (Aagaard, 2000). Il est à noter que différents travaux anciens indiquaient la formation expérimentale de chlorite impossible à moins de 400°C (Velde, 1973, Small, 1992) et qui ne réussissent à 250°C à ne former que des minéraux à 7 Å (berthiérine) et une smectite tri-octaédrique à la température à laquelle les transformations en milieu naturel sont invoquées. Le travail expérimental de Guillaume (2002) est le premier à avoir synthétisé une chlorite ferrifère à 300°C.

Les données expérimentales d'Aagaard confirment par contre les données issues de l'observation de systèmes naturels où les berthiérines représentent des phases diagénétiques précoces (Ehrenberg, 1993, Iijima et Matsumoto, 1982). D'après Iijima et Matsumoto (1982), la température de transition est entre 65 et 130°C, la chamosite étant dominante à  $T > 160^\circ\text{C}$ , ce qui correspond également à la température dérivée de l'observation des champs de la mer du Nord (90-120°C, Aagaard, 2000).

#### *b) Formation et Evolution des berthiérines en conditions de stockage*

Ces observations tendent à indiquer que les produits de réaction observés à 80°C pour des durées expérimentales de l'ordre de l'année pourraient être des phases métastables susceptibles d'évoluer avec le temps. Les durées invoquées pour les modélisations de l'évolution du stockage n'atteignent cependant pas les durées nécessaires à la formation de feuillets à 14 Å. Par ailleurs, l'évolution supposée des interactions fluides-roches doit se faire à température décroissante ce qui aurait *a priori* comme effet de stabiliser les feuillets à 7 Å.

Pour Lantenois *et al.* (2005), les feuillets formés appartiennent au groupe des serpentines de type odinite-cronstetite. Il est probable que l'état mixte de valence du fer dans leurs produits de réaction a été favorisé par les conditions redox intermédiaires utilisées, les autoclaves ayant été chargés en présence d'air. Cependant, ces auteurs considèrent aussi que ces phases peuvent être des phases transitoires par analogie avec les systèmes naturels.

*c) Mécanismes de transformation des phyllosilicates 2 :1 en 1 :1*

- La déstabilisation des feuillets di-octaédriques

*Cas des smectites*

D'après Savage, dans leur série 1 d'expériences (Mt-Na, Fe, Mt, Ca, solutions chlorurées), les données MET mettent en évidence les mécanismes initiaux de transformation de la montmorillonite.

Pour eux, la perte de silice tétraédrique sur quelques feuillets produit des transitions latérales de feuillets smectitiques à des feuillets 1:1. Ce processus pourrait ainsi continuer à finalement produire des feuillets à couche d'hydroxyde. Ils n'observent pas de feuillets à 7 Å car ils les pensent dispersés partout dans les tactoïdes de smectite ce qui ne leur permet pas de les voir diffracter aux DRX.

Cependant, ces modifications vers des couches 1:1 sont suffisamment nombreuses pour détériorer les propriétés de gonflement de la plus grande partie du produit de réaction obtenu de smectite-Fe.

D'après Lantenois *et al.* (2005), à pH basique, smectite et métal Fe sont en partie déstabilisés pour former magnetite et un phyllosilicate 1:1 de type odinite et crondstedtite. Plus spécifiquement, la déstabilisation systématique tant du fer métal Fe que de la smectite est observée pour les smectites dioctaédriques tandis que les smectites trioctaédriques sont essentiellement stables dans les mêmes conditions expérimentales. De plus, la réactivité de la smectite augmente avec l'augmentation du  $\text{Fe}^{3+}$  en site octaédrique et avec la présence de cations  $\text{Na}^+$  dans des feuillets interfoliaires. Le modèle conceptuel proposé pour la déstabilisation de la smectite implique d'abord la sortie des protons de la structure de la smectite, les groupes  $\text{MeFe}^{3+}\text{OH}$  étant déprotonés, le Fe métal agissant comme l'accepteur de proton. La corrosion du Fe métal résulterait alors de son interaction avec ces protons. Les cations  $\text{Fe}^{2+}$  résultant de cette corrosion se sorbent sur les bords des particules de smectite et induisent la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  structurel et migrent dans des feuillets interfoliaires de la smectite pour compenser les déficits de charge causés par la réduction du fer. Les cations  $\text{Fe}^{2+}$  interfoliaires migrent alors par la suite vers le feuillet octaédrique de la smectite à cause de l'extrêmement grand déficit de charge du feuillet octaédrique.

La déprotonation apparaît ainsi comme la force agissant principalement pour l'oxydation des cations métalliques et pour l'initiation de la déstabilisation de la smectite. En conséquence, la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  dans le feuillet octaédrique de la smectite apparaît comme

un paramètre essentiel pour ces deux réactions car les groupes Me Fe<sup>3+</sup>OH sont les plus sujets à la déprotonation dans les smectites dioctaédriques (Heller-Kallai, 1975, 2001). Selon ce modèle, la formation de groupes trioctaédriques résultant de la migration de cations Fe<sup>2+</sup> dans le feuillet octaédrique 2:1 est responsable de la déstabilisation de la smectite car les feuillets tétraédriques sont incapables d'accommoder les variations de dimensions de ces domaines.

- *Croissance des phyllosilicates de fer*

Les interactions chimiques de l'interaction fer-bentonite ont été simulées par Savage *et al.* (2010) sur la base des observations des processus naturels basés sur les changements d'ordre suivant une séquence de murissement Ostwald dans la croissance des particules. Le code informatique QPAC a ainsi été modifié pour incorporer les processus de nucléation, la croissance, la cannibalisation du précurseur et le mûrissement d'Ostwald pour aborder les questions de la croissance lente de produits issus de la transformation de la bentonite. Ceci leur a permis de mettre au point un modèle représentatif des modifications observées tout en prenant en compte les processus de corrosion de fer et sa diffusion.

Les simulations réalisées pour une température de 175°C et en choisissant des surfaces minérales fixes montrent que la berthiérine domine l'assemblage de produit solide, la sidérite la remplaçant au delà des temps de simulation les plus longs (10 000 ans). Les simulations réalisées avec des surfaces minérales dépendantes de temps montrent une séquence de produits de réaction différente : magnétite > cronstedtite > berthiérine > chlorite. En utilisant les évaluations les plus plausibles d'énergies libres d'interface minéral-liquide, la croissance de la chlorite n'est pas terminée pour 5000 ans de temps de simulation.

- *Cas des I/S et illites du COx*

Les illites et I/S des argilites sont des phyllosilicates di-octaédriques possédant une quantité de Fe<sup>3+</sup> en site octaédrique probablement proche de celle des smectites, ce qui peut être un facteur de déstabilisation initiale. Dans les illites, le fer est effectivement souvent considéré comme trivalent, sauf dans le cas de substitution céladonitique prouvée. Des mécanismes identiques à ceux invoqués pour les smectites sont donc envisageables pour les illites et I/S.

Pour la nucléation, ainsi qu'il a été montré dans le début de ce chapitre, deux situations sont observées :

- la formation de feuillets néoformés au sein des phyllosilicates pré-existants,
- la formation souvent sur la plaque de fer de rosettes de feuillets néoformés, typique d'une précipitation à partir de la solution.

Ces différentes formes peuvent traduire des états différents de la croissance des serpentines. Par contre, il n'est pas possible d'envisager à partir de nos résultats si la transformation berthiérine-chlorite peut exister à 90°C dans des temps intéressants le stockage des déchets.

La figure VI-23 résume les deux mécanismes envisagés pour la formation des I/S du COx à 90°C a) la transformation progressive des I/S en berthiérine par remplacement progressif et b) la néoformation à partir de la solution saturée vis-à-vis de cette phase.

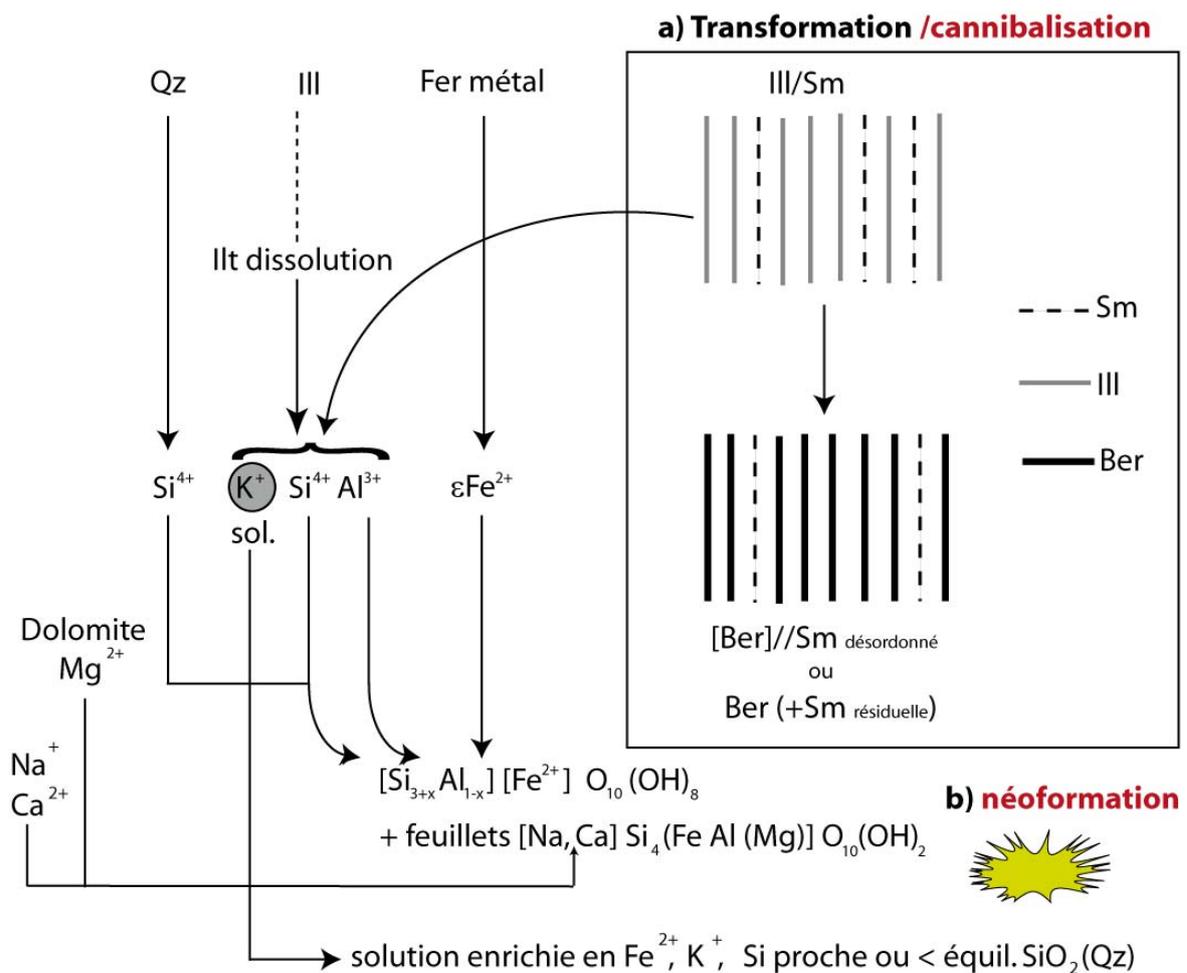


Figure VI-23 : Modèle proposé pour la formation des nouvelles phases argileuses à 90°C, par cannibalisation et/ou néoformation.

### 3. Comparaison avec les systèmes naturels (métasomatose Fe-Mg)

Les métasomatoses Fe-Mg sont courantes dans la nature tant en milieu continental qu'océanique. Il est rare cependant que le fer soit aussi disponible que dans nos expériences, et la plupart des systèmes naturels sont soit dominés par des phyllosilicates Mg, soit dans quelques cas par des phyllosilicates Fe-Mg.

Berthiérine ou serpentines Fe-Mg, saponites Fe-Mg, et à plus haute température, chlorites di et di-trioctédriques, et talc sont des phases courantes des interactions fluide-roches. Il est à noter que le métasomatisme magnésien est en général associé à des fluides dérivés d'eau marines, les plus enrichies en Mg étant des saumures évaporitiques, car le Mg ne fractionne pas dans la précipitation des premiers sels à précipiter (gypse > halite > sylvite) des évaporites. Les altérations à phyllosilicates Fe-Mg exigent un redox suffisamment bas pour permettre la mobilité du fer, ce qui est rencontré dans les systèmes hydrothermaux sous-marins, ou continentaux (systèmes géothermiques, en roche basique par exemple) dont une série d'exemples est donnée dans les pages suivantes.

#### *a) Altération de la lithosphère continentale*

Une série d'exemples est donné dans le tableau comparatif suivant dans lequel plusieurs paramètres ont été listés, dont la présence ou non de carbonates précipités, la sur- ou sous saturation des solutions vis à vis du quartz et la nature des phyllosilicates formés en fonction de la température.

Dans ces systèmes assez différents on relèvera quelques traits communs, notamment la formation de phyllosilicates Mg aux dépens du quartz et d'autres silicates, et une évolution dans la nature des phyllosilicates en fonction de la température, les chlorites trioctédriques se forment toujours à assez haute température.

Tableau VI-3 : Analogues naturels en milieu continental

	Manceau et Callas (1985)	Trescases (1979)	Laverret <i>et al.</i> (2010)	Moine (1989)	Poty (1968)	
Lieu	Nouvelle Calédonie	Nouvelle Calédonie	Saskatchewan	Pyrénées	Mt Blanc	
roche de départ	roche ultra basique	roche ultra basique	granitoïde	Granite/calcaire	Granite	Granite
T°C	<70°C	100 à 200°C	100 à 200°C	300°C	400°C	300-350°C
eau	eau météorique	eau de mer évoluée	saumure Mg (évaporite)	saumure Mg (évaporite)	H <sub>2</sub> O-NaCl	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
produit d'altération	Srp Mg(Ni) Sépiolite Mg(Ni) Talc Mg(Ni)	Srp Mg	Sudoite (Chl-tri) Illite	Talc(Mg) Chl Mg-Fe	Chl Fe-Mg	Musc
pO <sub>2</sub>	fO <sub>2</sub> atmosphérique fer immobile (Hem/Gth)	fO <sub>2</sub> basse Mag	fO <sub>2</sub> assez basse ≠ Hem/Mag Py	Mag	Hem	-
Stabilité du quartz	Qz absent restructuration des ? phyllosilicates Mg	Qz absent [sous sat.]	Qz (-)	Qz (-) dissout	Qz (-)	-
fCO <sub>2</sub>	pO <sub>2</sub> atmosphérique Magnétite Sinon pas de carbonates	Pas de carbonates	Cal/Dol localement Non associé au processus	[post talc] dans calcaires Dolomite Pas de carbonates	calcite	sidérite

### b) Altération en milieu océanique

Une série d'exemples est donnée dans le tableau VI-4 avec des altérations allant des basses températures des fonds océaniques jusqu'à des systèmes typiques des rides.

- Transformation en diagenèse d'enfouissement de sédiments marins riches en fer (25-120°C)

Dans les sédiments peu-profonds-marins modernes et en particulier dans les environnements tropicaux, deux argiles vertes sont considérées comme faciès syn-sédimentaires : le faciès « verdine » et le faciès « à glauconie » (Odin 1985, 1990 ; Odin *et al.* 1988a, 1988b). Le faciès « verdine » se distingue par la présence d'odinite authigène (Bailey 1988a), et des minéraux plus communs des familles à 10 et 14 Å (Bailey 1988a; Odin 1990; Amouric *et al.*, 1995; Wiewiora *et al.*, 1999).

- Altération de sédiments et basaltes océaniques

A très basse température (5°C), sur l'exemple du Costa Rica, des transformations dans les sédiments conduisent à la formation de smectites riches en fer comme le résultat de

l'interaction entre l'eau de mer et la pyrite déjà formée, suivie de la formation d'interstratifiés smectite/glaucosite (Charpentier *et al.*, 2011).

A basse température, près de l'interface sédiment-eau de mer, les observations de Buatier *et al.* (1994, 2001, 2002) sur l'exemple de la ride de Juan de Fuca, montrent dans les niveaux supérieurs des réactions minéralogiques qui s'intensifient près de l'interface de sous-sol de dépôt avec la dissolution de fossiles calcaires et la précipitation de Mg-smectite Fe et de zéolites. La formation de smectite consomme le magnésium et le fer disponible en solution, à des températures de l'ordre de 30-45°C.

Dans l'intervalle de température 60-80°C, dans les mêmes conditions, l'altération des sédiments et des basaltes passe de smectites à des saponites accompagnées de zéolites de type phillipsite (Buatier *et al.*, 2002, ODP, site 103). Alt et Teagle (2003) montrent la formation de céladonite suivie de saponite, et de veines à pyrite et carbonates dans le cas de l'altération de basaltes sur le site ODP 801C.

A plus haute température, sur l'exemple du leg ODP site 858, Buatier *et al.* (1994, 1995) montrent le passage des smectites-Mg à des interstratifiés smectite-chlorite (températures supérieures à 200°C (240°C)), probablement métastables, puis en profondeur à des chlorites associées au quartz. Sur ce site de la ride de Juan de Fuca (site 858), la corrensite apparaît à partir d'une température de 200°C, mais à des profondeurs très faibles vu le gradient thermique important.

Dans toutes ces transformations de sédiments ou de roches basiques, la solution prédominante est l'eau de mer plus ou moins modifiée, le pH est neutre à légèrement alcalin, la PCO<sub>2</sub> stabilise des carbonates de type calcite ou calcite magnésienne, et le redox n'est pas très bas (interface sulfates/ sulfures, oxydes de fer/ sulfures de fer).

La zonation est donc globalement : smectite > saponite > interstratifiés smectite di- ou tri- / chlorite > chlorite + quartz, en couvrant un domaine allant des faibles températures jusqu'à 300°C.

Tableau VI-4 : Analogues naturels en milieu océanique.

Auteurs	Charpentier (2011)	Ryan et Hillier (2002), Odin (1988), Ryan <i>et al.</i> (1996)		Alt et Teagle (2003)	Buatier <i>et al.</i> (1995)		Buatier <i>et al.</i> (2002)	Buatier <i>et al.</i> (1994)	Laseksckwitz <i>et al.</i> (2006)		
Lieu	Costa Rica			ODP Hole 801C	ODP site 858 Juan de Fuca		Site 103	Sites 856, 857,858 Juan de Fuca	Islande		
roche de départ	sédiments	Sédiments marins peu profonds (silicoclastiques)		basaltes	Sédiments et basaltes		Sédiments et basaltes	Sédiments et basaltes	cheminées hydrothermales sous marines (basaltes)		
T°C	5	10-15		80-95	60-300		60-300	30-300	150-250		
eau	eau de mer	eau de mer		eau de mer	eau de mer		eau de mer	eau de mer	Fluide hydrothermal + eau de mer (mélange)		
produit d'altération	<p>pyr ↓ Sm Fe ↓ Glauconite (?) non saturée</p>	10-15°C	Odinite berthiérine	80-95°C	Céladonite Saponite (pyrite+carb)	60°C	Sm-Mg ↓	Sm ↓ Saponite (+ zéolite, phyllosilicates 7 Å) ↓ Chl (300°C)	30°C ↓ 60°C	Sm-pyr	Saponite Mg (+Chl/Sm ML)
						240°C	corrensite (métastable)		200°C	Corrensite (sap/chl)	
						300°C ±30	Chlorite Qz		300°C	Chl Qz	
carbonates	calcite			Calcite, ankérite	Calcite en partie sup. du profil		Calcite	Calcite et Mg-Calcite			
Fe/S	Gypse/pyrite	Sulfates/pyrite sidérite		ε pyrite Sulfates sulfures	Anhydrite/pyrite			Anhydrite/Pyrite/Gypse	Sulfates (anhydrite)/ sulfures (pyrite)		
remarque	Altération de la pyrite $p\text{CO}_2=10^{-3,5}$ pH=-7,5 7,9			Qz (-)	Précipitation directe de la corrensite à partir du fluide			Qz sursaturé	Qz absent		

- Précipitation directe à partir des solutions en conditions hydrothermales (150°C à 250°C)

Les sites de cheminées hydrothermales actives sont probablement les sites naturels où les plus grandes quantités de fer ou de magnésium sont disponibles, et provoquent les altérations les plus proches de celles observées expérimentalement dans le cas de milieux ouverts avec fort rapport eau/ roche.

Dans leur travail sur la minéralogie des argiles échantillonnées dans les cheminées de deux champs hydrothermaux de la côte du Nord de l'Islande (Grimsey (GHF) et Kolbeinsey (KHF)), Lackschewitz *et al.* (2006) montrent que le minéral argileux dominant dans les deux champs hydrothermaux est la saponite-Mg. La chlorite et des interstratifiés chlorite-smectite sont présents à KHF.

A GHF un intense métasomatisme magnésien se produit dans la zone de mélange des fluides hydrothermaux avec l'eau de mer aux températures de 250°C. La formation de saponite au KHF se produirait à 148°C, température proche de la température du fluide actuel (131°C).

Cette gamme de température pour les saponites Mg correspond aussi à la plage probable de température de formation des smectites gonflantes riches en fer de nos expériences.

- Transformation dans l'épizone

Mata *et al.* (2001) ont étudié l'évolution des textures, et de la composition chimique d'argiles dans les associations du même âge de metabasites et de métapelites des Monts Biikk (Carpatés Occidentales, Hongrie) affectées par le métamorphisme alpin. Il s'agit de la transition diagenèse-épizone pour les pélites et de la transition prehnite-pumpellyite au faciès schistes verts pour les metabasites.

La chlorite se développe de manière similaire dans les metabasites et métasédiments, mais via des chemins minéralogiques différents. Les ressemblances principales dans l'ordre prograde sont une diminution dans le pourcentage d'interstratifiés tant dioctaédriques que trioctaédriques et l'augmentation des tailles des particules de chlorite et d'illite. La différence principale réside dans le type d'inter-stratification:

- i) chlorite avec berthiérine dans les métapelites,
- ii) et chlorite-smectite (saponite) dans metabasites.

Dans les deux cas les systèmes tendent à cristalliser de la chlorite, et tous les états intermédiaires sont métastables et se forment selon la règle de murissement d'Ostwald.

Il est à noter que la berthiérine est observée en microdomaines dans les particules argileuses soit à l'équilibre soit en développement dans l'illite ce qui rappelle les textures obtenues dans nos expériences (cf. Figure VI-24).

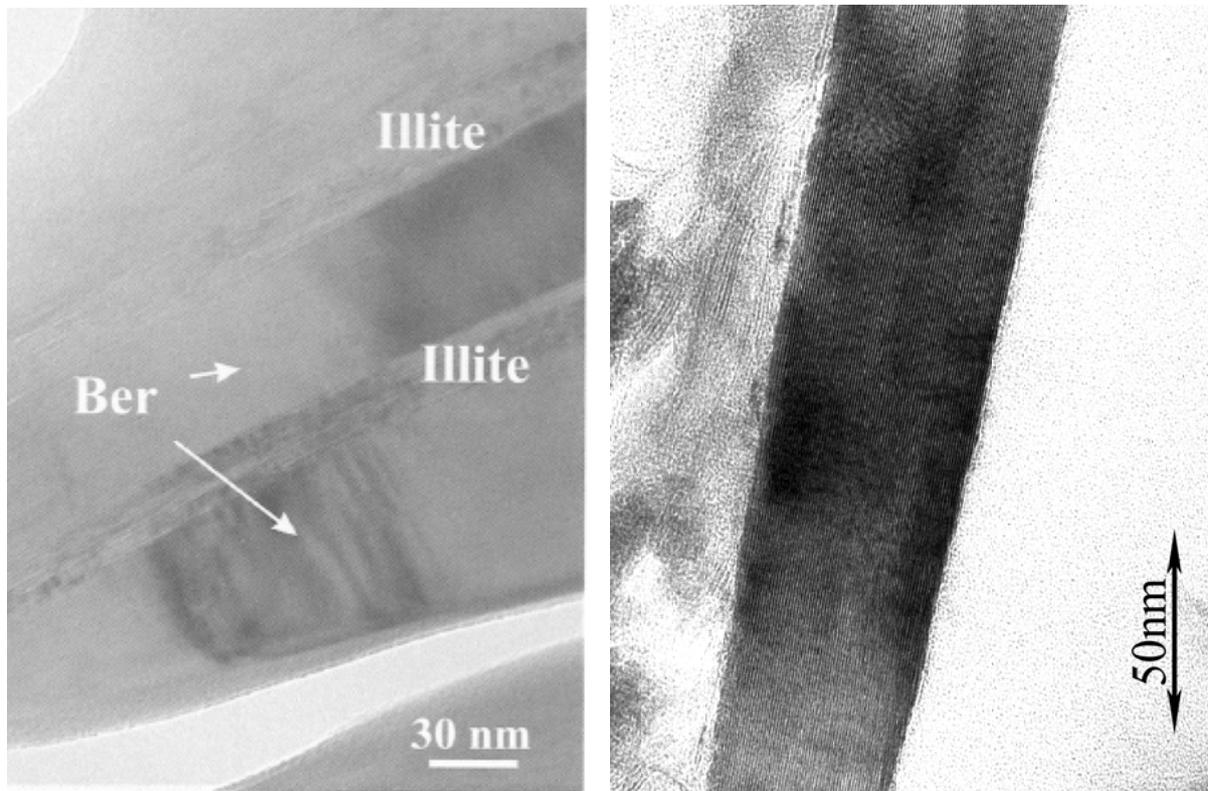


Figure VI-24 : Photographie METHR issue de la publication de Mata *et al.* (2001) montrant des paquets de feuillets de berthiérine se formant dans l'illite (à gauche) et rappelant les textures obtenues dans notre travail expérimental (à droite).

A haute température, la stabilité de la berthiérine et celle de la chlorite par rapport à la muscovite (qui peut représenter l'illite initiale), aux feldspaths ou aux biotites est favorisée par une forte activité du fer, et une relativement basse activité du potassium comme le montre la figure suivante.

Il ressort que les assemblages issus de nos expériences sont assez semblables à des interactions fluides-roches des systèmes sous-marins (altérations et métasomatose magnésienne des sédiments du plancher océanique, et pour les phyllosilicates ferreux, les analogies avec les cheminées des dorsales) ou continentaux (pénétration des saumures dans les socles, où l'on rencontre à la fois la formation d'argiles magnésiennes, la formation de magnétite, et l'instabilité du quartz). Un tableau synthétique simplifiant ces analogies est donné ci-après.

Tableau VI-5 : Comparaison entre les données expérimentales de notre étude et les analogues naturels.

	Argilite de Bure	Sédiment océanique
	Marne siliceuse	Sédiments argilo-carbonatés et contribution de roches basiques (basaltes)
T°C max	50°C (diagenèse d'enfouissement)	300°C
M <sup>x</sup> néoformés diagénétiques	Illite ? (Rousset, 2002)	-
M <sup>x</sup> initiaux	Ankérite/pyrite	Aragonite/calcite/pyrite
Rq	Grande disponibilité en Fe <sup>2+</sup>	Grande disponibilité en Mg <sup>2+</sup> et Fe <sup>2+</sup> sur certains sites
Fluide	Eau chlorurée Na, Ca (diluée/eau de mer)	Eau de mer
T°C	90°C Serpentes Fe (± smectite Fe)	60°C Smectite Mg (Fe) – Sm-Fe Carbonates –(Calcite Mg) (± zéolites)
	150°C Phase gonflante, Saponite Fe	200°C Saponite Serp / Chl
	300°C Chlorite / Chl/Sap [Qz-]	240°C Chl + Qz

## Chapitre VII. Conclusions générales et perspectives

### • Les transformations de l'argilite au contact du fer métal

Le résumé des principales transformations a déjà été donné dans le chapitre précédent et ne sera donné ci-dessous que de manière succincte :

### • Rappels succincts sur les transformations

- L'argilite est fortement affectée par le contact avec le fer métal, et ceci rapidement, une grande partie des transformations ayant lieu en quelques mois. Ces transformations sont d'autant plus fortes que la solution est en déséquilibre avec l'argilite c'est à dire lorsque le rapport L/R croît, et si la disponibilité en fer est maximale.

- Quartz, illite et I/S sont dissous pour former des phyllosilicates de fer II, et de la magnétite. Seule, la calcite est stable dans ces conditions.

- Les solutions restent sous-saturées vis-à-vis du quartz, et l'assemblage final est en général un mélange entre les argiles de départ et un assemblage dominé par des serpentines à basse température (90°C), des phases gonflantes à 150°C, et des chlorites à 300°C, en général associées avec une autre phase caractérisée par une garniture interfoliaire Ca-Na à 90°C et 300°C de type smectite (di- ou tri-), et de type saponite à 300°C.

- les carbonates de fer ne sont pas observés.

Cette succession est en grande cohérence avec les successions observées dans les systèmes hydrothermaux océaniques sous marins ou continentaux. Les transformations expérimentales réalisées trouvent donc en parallèle des aspects intéressants l'Andra avec un intérêt pour la compréhension des transformations hydrothermales des sédiments océaniques.

### • Principales différences avec le comportement de la MX80

Alors que le produit de départ est sensiblement différent car constitué d'I/S et d'illite, les produits de réaction sont très similaires dans les deux cas : serpentines, à basse température, chlorite à 300°C avec un relai via des phases gonflantes de type saponite. La

principale différence réside dans la cinétique de la transformation surtout à basse température. Les transformations de la smectite à 90°C étaient très ténues même à 9 mois, alors qu'une grande partie des transformations ont déjà eu lieu à 3 mois dans le cas de l'argilite. Par ailleurs, la transformation I/S (+ illite) > serpentine exige plus de silice ce qui par pour effet de déstabiliser le quartz, les solutions restant dans le domaine de la sous-saturation vis à vis du quartz. Cette sous-saturation est remarquable et rappelle les conditions de formation de phyllosilicates similaires dans la nature (systèmes hydrothermaux continentaux avec solutions enrichies en Fe ou Mg).

#### • **Signification des expériences en batch par rapport aux expériences confinées**

La comparaison des deux types d'expériences permet de mieux comprendre les différences concernant la minéralogie, et notamment l'absence de sidérite. Les expériences en batch ne permettent pas de reproduire le microsysteme très particulier de l'interface confinée argilite-acier non allié.

Le rôle de la  $p\text{CO}_2$  pourra être étudié à l'avenir par des balayages de  $p\text{CO}_2$  dans des autoclaves dédiés, reliés à des bombonnes de  $\text{CO}_2$  ou des mélanges gazeux (Ar,  $\text{CO}_2$ ).

Il est possible que les expériences du CEA soient plus proches des conditions réelles de stockage, si toutefois la  $p\text{CO}_2$  imposée dans ces expériences sur la solution injectée reflète bien celle d'un système dynamique, où la solution interstitielle viendra réhydrater l'argilite, dans des conditions de confinement de l'interface qui restent encore à définir (resaturation, comblement des vides par fluage).

#### • **Conséquences des transformations sur les propriétés de l'interface**

C'est l'assemblage entier argile + quartz, soit plus de 50% de la roche en volume qui se transforme en phyllosilicates ferreux. Ceci a des conséquences sur les propriétés de l'interface argilite-surconteneur (tube guide). Les conséquences potentielles sont une perte des propriétés initiales mécaniques et pétrophysiques (perméabilité, porosité) de l'argilite au contact. Si ces transformations sont pelliculaires (interface fer-argilite), elles n'ont pas de conséquences importantes sur la barrière géologique en tant que tel, seulement sur la topologie et les propriétés des interfaces. Le rôle de ces interfaces, dans le transport de  $\text{H}_2$  par exemple reste à définir et n'entre pas dans le domaine de nos travaux.

## • Perspectives de travaux

Les résultats des travaux expérimentaux obtenus dans le cadre de cette thèse nécessitent d'être complétés :

- par des expériences où les gaz sont contrôlés de manière efficace ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), et les solutions éventuellement prélevables en cours d'expériences. C'est le sujet du futur programme expérimental de G2R dans le cadre du GL VFA. Ceci permettrait de réconcilier les domaines distincts d'expérience produisant ou non de la sidérite aux dépens de la magnétite,
- Des modélisations des interactions fer-argilite dans des conditions où les solutions ne sont pas nécessairement contrôlées du point de vue pH, et concentrations en solution par les réactions de la corrosion du fer (transformation à distance, une fois que  $\text{Fe}^{2+}$  a migré hors de la zone de corrosion). De telles modélisations, telles que celles réalisées sur le système bentonite-argilite par N. Marty pourraient permettre de résoudre le problème du pH alcalin des simulations,

Les modélisations de Wilson, et du Lhyges suggèrent que l'effort futur doit concerner :

- l'obtention des données thermodynamiques sur les silicates de fer (données cinétiques, solubilité, énergies libres d'interface minéral-liquide) afin de pouvoir prédire les temps critiques de murissement des minéraux néoformés vers les phases les plus stables,
- et l'utilisation des codes de calcul simulant la croissance cristalline afin de résoudre l'ambiguïté quant à la cinétique de formation des chlorites par rapport aux serpentines.

## Bibliographie

**Aagaard P., Jahren J.S., Harstad A.O., Nilsen O. and Ramm M.** (2000) Formation of grain-coating chlorite in sandstones. Laboratory synthesized vs. Natural occurrences. *Clay Minerals*, v. 35, p. 261-269.

**Ahn J.H. and Peacor D.R.** (1985) Transmission electron microscopic study of diagenetic chlorite in Gulf Coast argillaceous sediments. *Clays and Clay Minerals*, v. 33, p. 228-236.

**Alt J. and Teagle D.** (2003) Hydrothermal alteration of upper oceanic crust formed at a fast-spreading ridge: mineral, chemical, and isotopic evidence from ODP Site 801. *Chem. Geol.*, v. 201, p. 191-211.

**Amouric M., Parron C., Casalini L. and Giresse P.** (1995) A (1:1) 7-Å Fe phase and its transformation in Recent sediments: an HRTEM and AEM study. *Clays and Clay Minerals*, v. 43, p. 446-454.

**Andra** (2005) Dossier 2005 - Argile. *Andra*, France. Available from: <[www.andra.fr](http://www.andra.fr)>.

**Bailey S.W.** (1988) Odinite, a new dioctahedral-trioctahedral Fe<sup>3+</sup>-rich 1:1 clay mineral. *Clay Minerals*, v. 23, p. 237-247.

**Baudin F., Tribouvillard N. and Trichet J.** (2007) Géologie de la matière organique, *Vuibert*, Paris, 263 p.

**Belcourt O.** (2009) La perturbation chimico-minéralogique (Hydratation, état d'oxydation et eau interstitielle) de la zone perturbée excavée et ses relations avec la perturbation texturale et mécanique : application aux argilites des galeries de Bure. *PhD Thesis, Université Henri Poincaré*, Nancy, 321 p.

**Bernard M., Fortune J.P., Philippe M., and Viguier F.** (1989) Comparative Mineralogy, Geochemistry, and Conditions of Formation of Two Metasomatic Talc and Chlorite Deposits: Trimouns (Pyrenees, France) and Rabenwald (Eastern Alps, Austria). *Economic Geology*, v. 84, p. 1398-1416.

**Berner R.A.** (1980) Early Diagenesis: A theoretical approach: *Princeton University Press*, Princeton, New Jersey, 241 p.

**Bildstein O., Trotignon L., Perronnet M. and Jullien M.** (2006) Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 31, p. 618-625.

**Breton P.J.** (1999) From microns to nanometres: early landmarks in the science of scanning electron microscope imaging. *Scanning Microscopy*, v. 13, n. 1, p.1-6.

**Brindley, G.W.** (1982) Chemical composition of berthierines - a review. *Clays and Clay Minerals*, v. 30, p.153-155.

**Buatier M, Karpoff A-M, Boni,M., Früh-Green G. and McKenzie J.A.** (1994) Mineralogic and petrographic records of sediment-fluid interaction in the sedimentary

sequence at Middle Valley, Juan de Fuca ridge, leg 139 Mottl M.J., Davis E.E., Fisher A.T. and Slack J.F. (Eds.), 1994, Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, v. 139.

**Buatier M., Monnin C., Früh-Green G. and Karpoff A-M** (1995) Mechanisms of Mg-phyllosilicate formation in a hydrothermal system at a sedimented ridge (Middle Valley, Juan de Fuca). *Contrib Mineral Petrol*, v. 122, p. 134-151.

**Buatier M., Monnin C., Früh-Green G. and Karpoff A-M.** (2001) Fluid–sediment interactions related to hydrothermal circulation in the Eastern Flank of the Juan de Fuca Ridge. *Chemical Geology*, v. 175, p. 343-360.

**Buatier M., Karpoff A. M. and Charpentier D.** (2002) Clays and zeolite authigenesis in sediments from the flank of the Juan de Fuca Ridge. *Clay Minerals*, v. 37, p. 143-155.

**Caillère S., Hénin S. and Rautureau M.** (1982) Minéralogie des argiles. Structure et propriétés physico-chimiques. *Masson*, Paris, 184 p.

**Carignan J., Hild P., Mevelle G., Morel J. and Yeghicheyan D.** (2001) Routine analysis of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter*, v. 25, p. 187-198.

**Cathelineau M., Mosser-Ruck R. and 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. *Actes des Journées Scientifiques Andra*, Nancy, p. 305-341.

**Caumon M.C., Belcourt O., Pierron O. and Mosser-Ruck R.** (2008) Etude expérimentale du système fer-argilite (verre): rôle des paramètres Liquide/Roche, fer/argilite, pression de gaz (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), température sur la nature des phases minérales et la chimie du fluide interstitiel. *Andra, Rapport intermédiaire RP 0G2R 08002/1*, 76 p.

**Charpentier D.** (2001) Rôle de l'oxydation chimique et de l'acidification des eaux sur les propriétés minéralogiques et physico-chimiques de la formation argileuse de Tournemire. *PhD Thesis*, Université Henry Poincaré, Nancy, 322p.

**Charpentier D., Dubessy J., Guillaume D. and Mosser-Ruck R.** (2004) Expression du besoin relatif à la compréhension du comportement à long terme d'une barrière ouvragée en argile pour le stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. Evolution des argiles de barrières ouvragées en présence de fer métal. *Andra, Rapport intermédiaire n°2. D.RP.OCRE.04-002/A*, 54 p.

**Charpentier D., Devineau K., Mosser-Ruck R., Cathelineau M. and Villiéras F.** (2006) Bentonite–iron interactions under alkaline condition: An experimental approach. *Applied Clay Sciences*, v. 32, p. 1-13.

**Charpentier D., Buatier M.D., Jacquot E., Gaudin A. and Wheat C.G.** (2011) Conditions and mechanism for the formation of iron-rich Montmorillonite in deep sea sediments (Costa Rica margin): Coupling high resolution mineralogical characterization and geochemical modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, p. 1397-1410.

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

**Chevrier V.** (2006) Thermodynamics of clay minerals on mars: insight into the geochemical environment of early mars. *Lunar and Planetary Science*, XXXVII, 2 p.

**Crocombette J. P., Pollak M., Jollet F., Thromat N., and Gautier-Soyer M.** (1995) X-ray-absorption spectroscopy at the Fe L<sub>2,3</sub> threshold in iron oxides. *Phys. Rev.*, v. 52, p. 3143-3149.

**De Combarieu G., Barboux P., Godon N., Minet Y. and Gin S.** (2006) Modelling the alteration of son-68 glass with nearfield materials. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, v. 932, p. 369-376.

**De Combarieu G.** (2007) Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique. *PhD Thesis*, Université Paris XI, 245 p.

**De Combarieu G., Barboux P. and Minet Y.** (2007) Iron corrosion in Callovo–Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 32, p. 346-358.

**De Combarieu G., Schlegel M.L., Neff D., Foy E., Vantelon D., Barboux P. and Gina S.** (2011) Glass–iron–clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment. *Applied Geochemistry*, v. 26, p. 65-79

**Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J.** (1966) An Introduction to the Rock-Forming Minerals. *Longman Scientific & Technical*, 528 pages

**Delalande M.** (2011) Modélisation numérique des transformations minéralogiques des argilites. *Andra*, Rapport C.RP.0LHY.11.0001, 109 p.

**Droubay T., Mursky G. and Tonner B.P.** (1997) High resolution x-ray absorption microspectroscopy of lamellar phases in natural ilmenite, *J. Electr. Spectr. & Related Phenomena* v. 84, p. 159-169.

**Ehrenberg S.N.** (1993) Preservation of anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite: examples from the Norwegian Continental Shelf. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 77, p. 1260-1286.

**Ferrage E.** (2004) Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne. *PhD Thesis*, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 327 p.

**Franiatte** (2011) Étude théorique et expérimentale de la biogenèse des systèmes hydrothermaux marins: Une contribution à la recherche sur l'origine de la vie. *PhD Thesis*, Université Henry Poincaré. Nancy, 162 p.

**Grigsby J.D.** (2001) Origin and growth mechanism of authigenic chlorite in sandstones of the Lower Vicksburg Formation, South Texas. *Journal of Sedimentary Research*, v. 71, p. 27-36.

**Guillaume D.** (2002) Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C. *PhD Thesis, Université Henry Poincaré. Nancy*, 210 p.

**Guillaume D., Neaman A., Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villiéras F., Baronnet A. and Michau N.** (2003) Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic Fe. *Clay Minerals*, v. 38, p. 281-302.

**Guillaume D., Neaman A., Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villiéras F. and Michau N.** (2004) Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the presence of Fe oxides. *Clay Minerals*, v. 39, p. 17-34.

**Habert B.** (2000) Réactivité du fer dans les gels et les smectites. *Ph.D. thesis, University Paris 6*, 227 p.

**Habert B., Jullien M., and Kohler E., and Bonnin D.** (2006) Redox of iron in smectites. *Clay Science*, v. 12, p. 2.

**Heller-Kallai L.** (1975) Interaction of montmorillonite with alkali halides. *In Proceedings of the International Clay Conference, Mexico*. W. J. Bailey, ed., p. 361-372.

**Heller-Kallai L.** (1997) Reduction and reoxidation of nontronite: the data reassessed. *Clays and Clay Minerals*, v. 45, p. 476-479.

**Heller-Kallai L.** (2001) Protonation-deprotonation of diocta - hedral smectites. *Applied Clay Science*, v. 20, p. 27-38.

**Hillier S. and Velde B.** (1992) Chlorite interstratified with a 7 Å mineral: an example from offshore Norway and possible implications for the interpretation of the composition of diagenetic chlorites. *Clay Minerals*, v. 27, p. 475-486.

**Hornibrook E.R.C. and Longstaffe F.J.** (1996) Berthierine from the Lower Cretaceous Clearwater Formation, Alberta, Canada. *Clays and Clay Minerals*, v. 44, p. 1-21.

**Huggett J.M. and Hesselbo S.** (2003) Low oxygen levels in earliest Triassic soils: comment and reply. *Geology*, v. 31, p. e20.

**Iijima A. and Matsumoto R.** (1982) Berthierine and chamosite in coal measures of Japan. *Clays and Clay Minerals*, v. 30, p. 264-274.

**Johnston C.T., Sposito G. and Erickson C.** (1992) Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, v. 40, p. 722-730.

**Jullien M., Pozo C., Latrille C., Papillon F., Gatabin C., Habert B., Raynal J., Poinssot C. and 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*.

**Kostov I.** (1968) Mineralogy. *Oliver and Boyd, Edinburgh and London*, 587 p.

**Lackschewitz K.S., Botz R., Garbe-Schoenberg D., Scholten J., Stoffers P.** (2006) Mineralogy and geochemistry of clay samples from active hydrothermal vents off the north coast of Iceland. *Marine Geology*, v. 225, p. 177-190.

**Lantenois S.** (2003). Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C. *PhD Thesis*, Université d'Orléans, 188 p.

**Lantenois S., Lanson B., Muller F., Bauer A., Jullien M. and Plançon A.** (2005) Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays and Clay Minerals*, v. 53, p. 597-612.

**Latrille C., Jullien M. and Pozo C.** (2001) In: Cidu, R. (Ed.), Elements transfers in compacted clayey materials under thermal gradient. Water-Rock Interaction, Villasimius (Italie), p. 291-294.

**Laverret E., Clauer N., Fallick A., Mercadier J., Patrier P., Beaufort D. and Bruneton P.** (2010) K-Ar dating and  $d^{18}O$ - $\delta D$  tracing of illitization within and outside the Shea Creek uranium prospect, Athabasca Basin, Canada. *Applied Geochemistry*, v. 25, p. 856-871.

**Madé B.** (1991) Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche. *PhD Thesis*, Université de Strasbourg, 308 p.

**Madé B., Clément A. and Fritz B.** (1994) Modelling mineral/solution interactions: The Thermodynamic and Kinetic Code KINDISP. *Computers and Geosciences*, v. 20, p. 1347-1363.

**Manceau A. and Callas G.** (1985) Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore deposits. *American Mineralogist*, v. 70, p. 549-558.

**Martin F.A., Bataillon C. and Schlegel M.L.** (2008) Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *Journal of Nuclear Materials*, v. 379, p. 80-90.

**Marty N.** (2006) Modélisation couplée (transport - réaction) des interactions fluides - argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physiques de barrières ouvragées en bentonite. *PhD Thesis*, Université de Strasbourg, 307 p.

**Marty N., Fritz B., Clément A. and Michau N.** (2010) Modelling the long term alteration of the engineered bentonite barrier in an underground radioactive waste repository. *Applied Clay Science*, v. 47, p. 82-90.

**Mata M. R., Giorgetti G., Arkai P. and Peacor D. R.** (2001) Comparison of evolution of trioctahedral chlorite/berthierine/smectite in coeval metabasites and metapelites from diagenetic to epizonal grades. *Clays and Clay Minerals*, v. 49, p. 318-332.

**Moore D.M. and Hughes R.E.** (2000) Ordovician and Pennsylvanian berthierine-bearing flint clays. *Clays and Clay minerals*, v. 48, n. 1, p. 145-149.

**Mosser-Ruck R. and Cathelineau M.** (2004) Experimental transformation of Na, Ca-smectite under basic conditions at 150°C. *Applied Clay Science*, v. 26, p. 259-273.

**Mosser-Ruck et al.** (2006) Bridging Clay: Joint Meeting of the Clay Mineral Society and the French Clay Group. *43rd Annual Meeting of the CMC - 4ème Colloque du GFA*, June 3-7, 2006, France.

**Mosser-Ruck R.** (2007) Quantification de la variation de composition minéralogique entre argilites intactes et remaniées. *Rapport final. CRP OCRE 070002/A*, 48 p.

**Mosser-Ruck R., Pierron O., Caumont M.C. and Franiatte M.** (2007) Etude expérimentale du système fer-argilite (verre): rôle des paramètres Liquide/Roche, fer/argilite, pression de gaz (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), température sur la nature des phases minérales et la chimie du fluide interstitiel. *Andra*, RP 0G2R 07002/1, 28 p.

**Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Guillaume D., Charpentier D., Rousset D., Barres O. and Michau N.** (2010) Effects of temperature, pH, and iron/clay and liquid/clay ratios on experimental conversion of dioctahedral smectite to berthierine, chlorite, vermiculite, or saponite. *Clays and clay minerals*, v. 58, p. 280-291.

**Müller-Vonmoos M., Kahr G., Bucher F., Madsen F.T. and Mayor P.A.** (1991) Untersuchungen zum Verhalten von Bentonit in kontakt mit Magnetit und Eisen unter Endlagerbedingungen. *NTB 91-14*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.

**Madsen F.T.** (1998) Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals*, v. 33, p. 109-129.

**Nagra** (2002) Project Opalinus Clay safety report. Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis). *Nagra Technical Report 02-05*, Nagra, Wettingen, Switzerland.

**Neff D., Reguer S., Bellot-Gurlet L., Dillmann P. and Bertholon R.** (2004) Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms. *J. Raman Spectrosc.*, v. 35, p. 739-745.

**Neff D., Dillmann P., Bellot-Gurlet L. and Berranger G.** (2005) Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. *Corros. Sci.*, v. 47, p. 515-535.

**Odin G.S.** (1985) La "verdine", facies granulaire vert, marin et côtier distinct de la glauconie: distribution actuelle et composition. *Compte Rendus Academie des Sciences Paris*, v. 301, p. 105-118.

**Odin G.S. and Sen Gupta B.K.** (1988a) Geological significance of the verdine facies. In G.S. Odin, Ed., Green Marine Clays, *Developments in Sedimentology*, v. 45, p. 205-219.

**Odin G.S., Bailey S.W., Amouric M., Frohlich F. and Waychunas G.A.** (1988b) Mineralogy of the facies verdine. In G.S. Odin, Ed., Green Marine Clays, *Developments in Sedimentology*, v. 45, p. 159-204.

**Odin G.S.** (1990) Clay mineral formation at the continent-ocean boundary: the Verdine Facies. *Clay Minerals*, v. 25, p. 477-483.

**Ohmoto H., Watanabe Y. and Kumazawa K.** (2004) Evidence from massive siderite beds for a CO<sub>2</sub>-rich atmosphere before ~1.8 billion years ago. *Nature*, v. 429, p. 27.

**Osacký M., Honty M., Madejová J., Bakas T. and Šucha V.** (2009) Experimental interactions of Slovak bentonites with metallic iron. *Geol. Carpath.* V. 60, p. 535–543.

**Osacký M., Šucha V., Czímerová A. and Madejová J.** (2010) Reaction of smectites with iron in a nitrogen atmosphere at 75 °C. *Applied Clay Science*, 50, p. 237-244.

**Pellenard P., Deconinck J.-F., Marchand D., Thierry J., Fortwengler D. and Vigneron G.** (1999) Contrôle géodynamique de la sédimentation argileuse du Callovien-Oxfordien moyen dans l'Est du bassin de Paris: influence eustatique et volcanique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, Paris, v. 328, p. 807-813.

**Perronnet** (2004) Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique Application au stockage des déchets radioactifs en site argileux. *PhD Thesis INPL*, Nancy, 280 p.

**Perronnet M., Villieras F., Jullien M., Razafitianamaharavo A., Raynal J. and Bonnin D.** (2007) Towards a link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites and their stability in the context of metallic corrosion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 1463-1479.

**Perronnet M., Jullien M., Villieras F., Raynal J., Bonnin D. and Bruno G.** (2008) Evidence of a critical content in Fe(0) on FoCa7 bentonite reactivity at 80 °C. *Applied Clay Science*. v. 38, p. 187-202.

**Rivard C.** (2011) Mécanismes locaux de la réactivité fer(0)-argiles: impact de la nature de l'argile et de la disponibilité du fer. *PhD Thesis, INPL*, Nancy, en cours.

**Rousset D.** (2002) Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques. *PhD Thesis, Université Louis Pasteur*, Strasbourg, 270 p.

**Rousset D. and Mosser-Ruck R.** (2005) Expression du besoin relatif à la compréhension du comportement à long terme d'une barrière ouvragée en argile pour le stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. Evolution des argiles de barrières ouvragées en présence de fer métal. *Rapport final. D.RP.OCRE.05-002/A*, 151 p.

**Ryan P.C. and Reynolds R.C.J.** (1996) The origin and diagenesis of grain-coating serpentinechlorite in Tuscaloosa Formation sandstones, U.S. Gulf Coast. *American Mineralogist*, v. 81, p. 213-225.

**Ryan P.C. and Hillier S.** (2002) Berthierine/chamosite, corrensite, and discrete chlorite from evolved verdine and evaporite-associated facies in the Jurassic Sundance Formation, Wyoming. *American Mineralogist*, v. 87, p. 1607-1615.

**Sammartino S., Bouchet D. and Parneix J.-C.** (2001) Construction d'un modèle conceptuel d'organisation de la porosité et de la minéralogie dans les argilites du site de Bure, *rapport Andra DRP0ERM 01-018*.

**Sauzeat E., Guillaume D., Neaman A., Mosser Ruck R., Peiffert C., Dubessy J., Villieras F., Cathelineau M. and Yvon J.** (2001) MX80: une argile de référence pour l'ANDRA. *In*

Recherches pour le stockage des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue. *Bilan Etudes et Travaux 2000*, ANDRA. Col. Les Rapports.

**Savage D., Watson C., Benbow S. and Wilson J.** (2010) Modelling iron-bentonite interactions, *Applied Clay Science*, v. 47, p. 91-98.

**Schlegel M.L., Bataillon C., Benhamida K., Blanc C., Menut D. and Lacour J.-L.** (2008) Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high temperature iron-clay interface: a microscopic-scale study. *Applied Geochemistry*, v. 23, p. 2619-2633.

**Schlegel M.L., Bataillon C., Blanc C., Prêt D. and Foy E.** (2010) Anodic activation of iron corrosion in clay media under water-saturated conditions at 90°C: characterization of the corrosion interface. *Environ. Sci. Technol.* V. 44, p.1503-1508.

**SKB** (2006) Long-term safety for KBS-3 repositories at Forsmark and Laxemar - a first evaluation. Main report of the SR-Can project. *SKB Technical Report TR-06-09*, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, Stockholm, Sweden.

**Small J. S., Hamilton D. L. and Habesch S.** (1992) Experimental simulation of clay precipitation within reservoir sandstones; 1, Techniques and examples. *Journal of Sedimentary Research*; v. 62, p. 508-519.

**Scolari G. and Lille R.** (1973) Nomenclature et classification des roches sédimentaires (roches détritiques terrigènes et roches carbonatées). *Bull.BRGM*, v. 2, p.57-127.

**Trescases J.J.** (1979) Remplacement progressif des silicates par les hydroxydes de fer et de nickel dans les profils d'altération tropicale des roches ultrabasiqes. Accumulation - résiduelle et épigénie. *Sciences geol.* Strasbourg, v. 32, p. 181-188.

**Trouiller A.** (2006) Le Callovo-Oxfordien du bassin de Paris: du contexte géologique à la modélisation de ses propriétés. *Comptes Rendus des Geosciences*, v. 338 (12-13), p. 815-823.

**Truche L., Berger G., Destrigneville C., Guillaume D. and Giffaut E.** (2010) Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180°C: Implications for nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 2894-2914.

**Velde B.** (1973) Phase equilibria studies in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: chlorite and associated minerals. *Mineral Mag.* v. 39, p. 297-312.

**Verma M.P.** (2000) Revised quartz solubility temperature dependence equation along the water-vapor saturation curve. *Proceedings World Geothermal Congress 2000*, Kyushu - Tohoku, Japan, p.1927-1932.

**Wiewiora A., Giresse P., Jaunet A.M., Wilamowski A. and Elsass F.** (1999) Crystal chemistry of layer silicates of the Miocene Green Grain (Congo Basin) from transmission electron microscopy (TEM) and analytical electron microscopy(AEM) observation. *Clays and Clay Minerals*, v. 47, p. 582-590.

**Wilkin R.T., Barnes H.L. and Brantley S.L.** (1996) The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 3897-3912.

**Wilson J., Savage D., Cuadros J., Shibata M. and Ragnarsdottir K.V.** (2006 a) The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 306-322.

**Wilson J., Cressey G., Cressey B., Cuadros J., Ragnarsdottir K.V., Savage D. and Shibata M.** (2006 b) The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 323-336.

## ANNEXE

### Petit lexique des formules structurales utiles

et des termes minéralogiques utilisés :

Les minéraux de référence pour les phyllosilicates di-ocatédriques de l'argilite et les minéraux susceptibles d'être formés par des réactions avec le fer sont :

(Feuillets 2 :1)

#### Les phyllosilicates di-ocatédriques

- Smectites (Sm) :

Montmorillonite basse charge (MtBC) :  $(Al_{1.67}R^{2+}_{0.33})(Si_4)O_{10}(OH)_2M^{+}_{0.33}$   
(R=Mg, Fe, ... et M=Na, Ca, ...)

Montmorillonite haute charge (MtHC) :  $(Al_{1.34}R^{2+}_{0.66})(Si_4)O_{10}(OH)_2M^{+}_{0.66}$

Beidellite basse charge (BeiBC) :  $Al_2(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2M^{+}_{0.33}$

Beidellite haute charge (BeiHC) :  $Al_2(Si_{3.34}Al_{0.66})O_{10}(OH)_2M^{+}_{0.66}$

- Micas, Illites :

Muscovite (Mu) :  $Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2K$

Le pôle ferrifère des muscovites est la céladonite

- Les minéraux notées I/S sont des phases interstratifiées, ordonnées ou non, entre smectite et illite. Les interstratifiés du Cox à la profondeur du laboratoire ne contiennent qu'assez peu de fer, et sont riches en illite (70%) et sont interprétés comme des I/S de type R1, riches en illite qui diffèrent des I/S R0, désordonnés et riches en Sm que l'on trouve quelques mètres à dizaines de mètres au dessus de la zone du laboratoire.

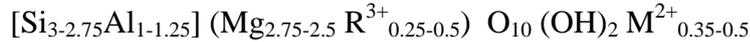
- Pôle ferrifère : nontronite  $Fe^{3+}_2(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2M^{+}_{0.33}$

### Les phyllosilicates tri-octaédriques

- Saponite (Sap) :

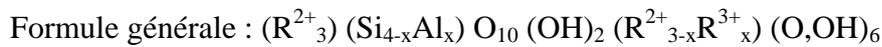


- Vermiculite (Verm) :

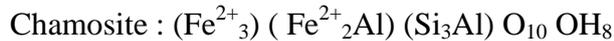


(R=Al, Fe, ... et M=Mg, Ca, ...)

- Série des Chlorites (Chl)



(Avec  $0 < x < 2$  et  $0 < \text{fer total} < 6$ )



Il est à noter que la substitution Si-Al en site tétraédrique compensée par une substitution entre cations divalents et trivalents en site octaédrique (substitution de Tschermak) couvre un domaine étendu.

(Feuillets 1 :1)

### Série des phases à 7 Å

Feuillet de type 1 :1 (Serpentine) (formules doublées, et écrites arbitrairement sur 14 O pour permettre les comparaisons avec les autres phyllosilicates).

- Berthiérine (Ber) :



Soit très proche d'une formule de chamosite avec une formule possible :



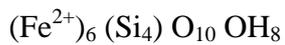
- Crondstetite (Cro) :

Avec du fer à la fois tétraédrique et octaédrique :

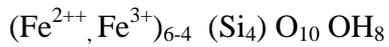


- Greenalite (Gre) :

Non substituée en site tétraédrique, riche en  $\text{Fe}^{2+}$

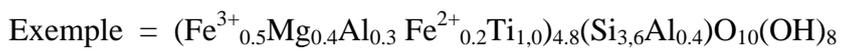


avec une substitution possible avec du  $\text{Fe}^{3+}$



- Odinite (Od) :

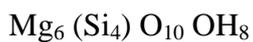
Un pôle mixte di-trioctédrique, alumineux, et peu riche en fer



Equivalents magnésiens

Les pôles magnésiens pour les serpentines sont :

- Chrysotile (serpentine Mg)- lizardite-tremolite



- Enfin l'amesite



## Liste des Figures

Figure I-1 : Concept de confinement dans les argilites du Callovo-Oxfordien (COx), modifié d'après Andra (2005). .....	12
Figure I-2 : Diagramme Si – (Na + 2Ca + K) figurant la cristallogénèse de la MX80 et l'évolution des produits de réaction argileux obtenus après son traitement à 80°C durant 9 mois en présence de Mt + Hm, d'après Guillaume <i>et al.</i> (2004).....	17
Figure I-3 : Diagramme Si – (Na + 2Ca + K) figurant la cristallogénèse de la MX80 et l'évolution des produits de réaction argileux obtenus après son traitement à 300°C durant 9 mois en présence de Fe + Hm, d'après Guillaume <i>et al.</i> (2003).....	18
Figure I-4 : Clichés METHR de la smectite SAz-1 avant et après réaction avec FeO, d'après Osacký (2010). .....	23
Figure II-1 : Vue en coupe d'une charge expérimentale dans un autoclave.....	33
Figure II-2 : Autoclave à chemisage téflon et autoclave chemisé or, utilisés lors des expériences à des températures de 90°C, 150°C et 300°C.....	34
Figure II-3 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.....	36
Figure II-4 : Diagramme de la cristallogénèse des minéraux argileux de référence (d'après Kostov, 1968, Caillère <i>et al.</i> , 1982).....	41
Figure III-1 : Situation du forage FOR1118 au sein de l'architecture du laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute Marne. ....	42
Figure III-2 : Situation de l'échantillonnage dans la coupe géologique du Callovo-Oxfordien sur le site du laboratoire de recherche souterrain (minéralogie d'après EST207, Andra, 2005). .....	43
Figure III-3 : Echantillon de marne (EST26457) servant à l'étude ; terriers pyriteux oxydés avec efflorescence de sulfates et d'hydroxydes de fer en surface de carotte.....	45
Figure III-4 : Lames épaisses de l'argilite à son état initial vues en lumière naturelle, macrophotographies perpendiculaire et parallèle à la stratification et microphotographies .....	47
Figure III-5 : Observations MEB de l'argilite à son état initial, en contraste chimique, ou topologique. ....	49
Figure III-6 : Cristallogénèse des particules argileuses de l'échantillon de départ, analyses MET-EDS. ....	51
Figure III-7 : Microphotographies MET de la fraction fine de l'argilite à son état initial. ....	52
Figure III-8 : Diffractogramme de rayons X de l'argilite initiale (roche totale). ....	54
Figure III-9 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés sur dépôts orientés de particules inférieures à 2 µm de l'argilite initiale. ....	55
Figure III-10 : Teneurs en % poids d'oxydes des éléments majeurs et de la perte au feu (PF), de l'échantillon de départ (EST26457) comparé à 7 échantillons voisins prélevés sur un profil vertical (FOR1902) (Belcourt, 2009). ....	57
Figure III-11 : Composition minéralogique de l'échantillon EST26457 replacé dans un diagramme triangulaire Quartz+Feldspaths/Carbonates/Argiles (d'après Scolari & Lille, 1973).....	58
Figure IV-1 : Particules argileuses issues des réactions à 90°C en solution saline, vues au MEB et au MET. ....	61
Figure IV-2 : Variations cristallogénétiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	63

Figure IV-3 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2 $\mu$ m du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	65
Figure IV-4: Distribution des distances interfoliaires mesurées par imagerie METHR (763 feuillets mesurés) des particules argileuses de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	66
Figure IV-5 : Nanostructure d'une particule argileuse (METHR), de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	67
Figure IV-6 : Particules argileuses issues des expériences à 150°C en solution saline, vues au MEB et au MET.....	70
Figure IV-7 : Variations cristallographiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 150°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	72
Figure IV-8 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2 $\mu$ m du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 150°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	74
Figure IV-9 : Particules argileuses issues des expériences à 300°C en solution saline vues au MEB et au MET.....	76
Figure IV-10 : Variations cristallographiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	78
Figure IV-11 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2 $\mu$ m du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	80
Figure IV-12: Distribution des distances interfoliaires mesurées par imagerie METHR (732 feuillets mesurés) des particules argileuses de l'argilite traitée 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	81
Figure IV-13 : Nanostructures d'une particule argileuse (METHR), de l'argilite traitée 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	82
Figure IV-14: Variations cristallographiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=0,1, 1, 10 et 20) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	87
Figure IV-15 : Histogrammes cumulés de la cristallographie des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=0,1, 1, 10 et 20) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	89
Figure IV-16 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2 $\mu$ m du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=0,1, 1, 10 et 20) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	91
Figure IV-17 : Rapport d'intensité du massif centré à 7 Å et de la réflexion principale de l'illite (111), en fonction du rapport L/R. ....	92
Figure IV-18 : Variations cristallographiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 150°C en présence d'une solution saline (L/R=0,1, 1, 10 et 20) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	95
Figure IV-19 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2 $\mu$ m du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 150°C en présence d'une solution saline (L/R=0,1, 1 et 10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	97

Figure IV-20 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 90°C, en présence de fer (F/A=0,1 et 1) et d'une solution saline (L/R=10).....	99
Figure IV-21 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=0,1 et 1) et en plaque.....	100
Figure IV- 22 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2µm du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=0,1 et 1) et en plaque.....	102
Figure IV-23 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 150°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=0,1 et 1) et en plaque.....	104
Figure IV-24 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2µm du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 150°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=0,1 et 1) et en plaque.....	106
Figure IV-25 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=0,1 et 1) et en plaque.....	108
Figure IV- 26: Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2µm du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=0,1 et 1) et en plaque.....	110
Figure IV-27 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 1 semaine, 1 mois et 3 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	113
Figure IV-28: Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2µm du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 1 semaine, 1 , 3 et 9 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque. ....	115
Figure IV-29 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 1 semaine, 1 mois et 3 mois à 150°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	117
Figure IV-30 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2µm du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 1 semaine, 1, 3 et 9 mois à 150°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque. ....	119
Figure IV-31 : Variations cristallochimiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois et 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	121
Figure IV-32 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2µm du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois et 9 mois à 300°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	123
Figure IV-33 : Imagerie MEB en électrons secondaires d'un grain de quartz non corrodé, de plusieurs grains peu à très corrodés après expérimentation. Sphérules de silice moulées au fond du chemisage de l'autoclave ou noyées dans la matrice argileuse des expériences à 300°C en solution saline.....	125
Figure IV-34 : Taux de dissolution du quartz en fonction de la température et suivant les rapports F/A et L/R.....	126
Figure IV-35 : Taux de dissolution du quartz en fonction du pH des solutions mesuré à 25°C après réaction. ....	127

Figure IV-36 : Solubilité du quartz en fonction du pH et de la température en milieu H <sub>2</sub> O, en considérant les espèces dissoutes H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup> et H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (tiré du rapport ANDRA RP 0G2R 09001/1).	128
Figure IV-37 : Taux de dissolution de l'ankérite et de la dolomite en fonction de la température et du rapport F/A pour un rapport L/R fixe de 10. ....	130
Figure IV-38 : Rapports d'intensités des réflexions principales du Fer métal et de la magnétite sur celle de la calcite en fonction du rapport L/R à 90°C et 150°C pour un rapport F/A de 1. ....	131
Figure IV-39 : Observations MEB en électrons rétrodiffusés au contact des plaques de fer métal après réaction : corrosion en golfe (300°C, F/A=1, L/R=10, 9 mois) ; couche mince d'oxyde de fer (magnétite) (150°C, L/R=10, F/A=0,1, 3mois) et détails de la zone oxydée en association avec l'argilite proche ; même échantillon avec magnétite au contact de la matrice argileuse en association avec un sulfure de fer (pyrrhotite) ; pyrrhotite au contact de plaque (300°C, F/A=0,1, L/R=10, 9 mois. ....	133
Figure V-1 : Variations cristallographiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois à 90°C et 150°C en présence d'une solution alcaline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	137
Figure V-2 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2µm du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois à 90°C et 150°C en présence d'une solution alcaline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	139
Figure V-3 : Variations cristallographiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée de 1 semaine à 3 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque. ....	142
Figure V-4 : Variations cristallographiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée de 1 semaine à 3 mois à 90°C en présence d'une solution saline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque. ....	143
Figure V-5 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2µm du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois à 90°C en présence d'une solution alcaline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque. ....	145
Figure V-6 : Diffractogrammes sur la fraction fine décarbonatée inférieure à 2µm du produit de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée 3 mois à 150°C en présence d'une solution alcaline (L/R=10) et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque. ....	147
Figure V-7 : Variations cristallographiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée à 3 mois à 90°C en présence d'une solution (L/R=10) soit saline, soit alcaline et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	149
Figure V-8 : Variations cristallographiques des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) et de l'argilite traitée à 3 mois à 150°C en présence d'une solution (L/R=10) soit saline, soit alcaline et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.....	150
Figure VI-1 : Cristallographie des produits de réaction des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) à 9 mois à 300°C en présence d'une solution (L/R=10) saline et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque.. ....	153
Figure VI-2 : Cristallographie des produits de réaction des particules argileuses de l'argilite de départ (EST 26457) à 9 mois à 90°C en présence d'une solution (L/R=10) saline et de fer métal en poudre (F/A=1) et en plaque .....	155
Figure VI-3 : Rapport de la teneur en Si et en Fe des produits de réaction des expériences avec l'argilite de Bure (ce travail) ou la MX80 (Guillaume, 2003) en présence de fer métal et d'une solution saline, en fonction de la durée, de la température et du rapport F/A.....	158
Figure VI-4 : Rapport de la teneur en Si et en Fe des produits de réaction en fonction du rapport F/A et de la température. ....	159

Figure VI-5 : Rapport de la teneur en Si et en Fe des produits de réaction en fonction de la température et de la durée de réaction.....	159
Figure VI-6 : Chimie des solutions expérimentales. Evolution avec la température de la composition des solutions (en ppm) pour différents cations : Si, Na, Ca et K.....	163
Figure VI-7 : Diagrammes Eh-pH calculés à 25°C pour le système Fe-O-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O. ....	166
Figure VI-8 : Données de De Combarieu <i>et al.</i> (2006) argumentant la formation de sidérite dans un système fer-argilite-eau pure (sans pCO <sub>2</sub> imposée).....	167
Figure VI-9 : Modèle conceptuel de la distribution des produits de réaction dans l'expérience verre/fer/argilite menée par De Combarieu <i>et al.</i> (2011).....	168
Figure VI-10 : Zonation idéalisée des distributions de minéraux obtenus par corrosion électrochimique du fer dans l'argilite de Bure à 90°C (Martin <i>et al.</i> , 2008). ....	168
Figure VI-11 : Conditions de formation de la sidérite à 25°C d'après Ohmoto <i>et al.</i> (2004). ....	171
Figure VI-12 : Diagrammes de stabilité relatifs de la sidérite par rapport aux phyllosilicates dans le cadre de l'estimation des conditions précoces d'altération à la surface de Mars (d'après Chevrier, 2006).....	172
Figure VI-13 : Evolution des minéraux annexes de la bentonite au champ proche du fer métal corrodé d'après Savage <i>et al.</i> , 2010.....	173
Figure VI-14 : Diagramme représentant le logarithme de la fugacité de H <sub>2</sub> en fonction de la fugacité de CO <sub>2</sub> montrant les domaines de stabilité du fer métal, de la magnétite, de l'hématite et de la sidérite à 300°C et 250 bars (d'après Franiatte, 2011).....	174
Figure VI-15 : Diagramme log pO <sub>2</sub> – log pCO <sub>2</sub> montrant les champs respectifs de la greenalite, de la magnétite de la sidérite et de l'hématite, avec report de la simulation réalisée au Lhyges (A. Clément & M. Delalande) des expériences réalisées dans le cadre de la thèse dans le système fer-argilite. ....	176
Figure VI-16 : Distribution modélisée des produits de corrosion dans les deux cas de contacts ; fer-bentonite- argilite ou fer –argilite à 50°C, modélisation CRUNCH, d'après Bildstein <i>et al.</i> , 2006) ..	179
Figure VI-17 : Evolution modélisée du pH dans deux cas de contacts fer- argilite avec une réduction importante de perméabilité en début ou en fin de cycle, d'après Bildstein <i>et al.</i> , 2006.....	180
Figure VI-18: Evolution du pH, de la composition du CO <sub>x</sub> et des produits néoformés simulés à 90°C, durant 1 an avec un rapport L/R valant 10, d'après Delalande (2010).....	182
Figure VI-19 : Modèle proposé d'échanges chimiques entre les différents composants de l'argilite du CO <sub>x</sub> (minéraux argileux, carbonates et quartz), le fer métal et la solution saline à 90°C expliquant la formation des produits de réaction observés (argiles Fe, oxydes et sulfures). ....	187
Figure VI-20 : Diagramme d'activité du Fe <sup>2+</sup> en solution sur le pH en fonction de la silice dissoute en log, montrant les domaines de stabilité de la chamosite, de la berthiérine, de la gibbsite, de la kaolinite et de la Montmorillonite-Fe à 100°C, réalisé au Lhyges (A. Clément & M. Delalande).....	190
Figure VI-21 : Diagramme d'activité du Fe <sup>2+</sup> en solution sur le pH en fonction de la silice dissoute en log, montrant les domaines de stabilité de la chamosite, de la berthiérine, de la gibbsite, de la kaolinite et de la Montmorillonite-Fe à 300°C, réalisé au Lhyges (A. Clément & M. Delalande).....	191
Figure VI-22 : Diagramme d'activité du Fe <sup>2+</sup> en solution sur le pH en fonction de la silice dissoute en log, montrant les domaines de stabilité de la saponite-Fe, de la chamosite, de la gibbsite et de la kaolinite à 300°C, réalisé au Lhyges (A. Clément & M. Delalande). ....	192
Figure VI-23 : Modèle proposé pour la formation des nouvelles phases argileuses à 90°C, par cannibalisation et/ou néoformation. ....	197
Figure VI-24 : Photographie METHR issue de la publication de Mata <i>et al.</i> (2001) montrant des paquets de feuillets de berthiérine se formant dans l'illite et rappelant les textures obtenues dans notre travail expérimental. ....	203

## Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Evolution de la structure des phases argileuses déterminée par DRX. ....	17
Tableau I-2 : Travaux expérimentaux portant sur la réactivité des Smectites en présence de Fer métal et d'une solution. ....	24
Tableau I-3 : Travaux expérimentaux portant sur la réactivité de l'Argilite de Bure (COx) en présence de Fer métal et d'une solution, et travaux de modélisation portant sur la réactivité d'une bentonite ou de l'argilite du COx en présence de Fer métal et d'une solution. ....	27
Tableau I-4 : Variables contrôlées dans le programme expérimental. ....	30
Tableau I-5 : Détail du programme expérimental. ....	31
Tableau III-1 : Formule structurale moyenne de la matrice de l'interstratifié I/S de départ calculée sur la base d'une demi maille de 11 oxygène en considérant le fer trivalent. ....	50
Tableau III-2 : Composition en % poids d'oxydes des éléments majeurs (SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CaO, Na <sub>2</sub> O et K <sub>2</sub> O), de la perte au feu (PF), de la concentration en soufre total (Stot), de la quantité d'eau de constitution (H <sub>2</sub> O+) et de la teneur en carbonates de l'argilite EST26457 comparés à celles d'argilites prélevées à proximité ....	57
Tableau IV-1 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 90°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10). ....	62
Tableau IV-2: Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 150°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10). ....	71
Tableau IV-3 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 300°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10). ....	77
Tableau IV-4 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 90°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=0,1, 1, 10 et 20). ....	86
Tableau IV-5 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 150°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=0,1, 1, 10 et 20). ....	94
Tableau IV-6 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 9 mois à 300°C, en présence de fer (F/A=0,1 et 1) et d'une solution saline (L/R=10). ....	107
Tableau IV-7 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 1 semaine, 1 et 3 mois à 90°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10). ....	112
Tableau IV-8 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 1 semaine, 1 et 3 mois à 90°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10). ....	116
Tableau IV-9 : Composition élémentaire moyenne et écart-type des argiles des produits de réaction issus des expériences de 3 et 9 mois à 300°C, en présence de fer (F/A=1) et d'une solution saline (L/R=10). ....	120
Tableau IV-10 : Valeur du pH et taux de dissolution du quartz pour certaines conditions expérimentales en solution saline. ....	127

Tableau VI-1: Synthèse des résultats de ce travail sur la réactivité de l'argilite du COx en présence de fer métal. Solution saline : NaCl (0,0207 mol/Kg d'eau (Guillaume <i>et al.</i> , 2004)) ; solution alcaline : CaCl <sub>2</sub> (0,0038 mol/Kg d'eau).....	161
Tableau VI-2: Caractéristiques des solutions expérimentales : pH, Eh, composition en cations.....	162
Tableau VI-3 : Analogues naturels en milieu continental .....	199
Tableau VI-4 : Analogues naturels en milieu océanique.....	201
Tableau VI-5 : Comparaison entre les données expérimentales de notre étude et les analogues naturels. ....	204





---

**Interactions eau-fer-argilite :**  
**Rôle des paramètres Liquide/Roche, Fer/Argilite, Température**  
**sur la nature des phases minérales**

---

Résumé : Les interactions entre le fer métal et l'argilite du Callovo-Oxfordien choisie comme roche hôte pour le stockage des déchets radioactifs, a été étudiée expérimentalement. Le rôle des paramètres clés des transformations (rapports fer/argile, et liquide/roche) ont été étudiés à 90°C, et afin d'accélérer la cinétique des réactions à 150°C et 300°C. Les interstratifiés illite-smectite et les illites sont dissous et remplacés par de nouvelles phases argileuses. Les analyses au MET ont permis de déterminer des Fe-serpentes (phases à 7 Å, groupe de la berthierine) à 90°C, des phases gonflantes de type smectite tri-octaédrique à 150°C, et des chlorites et des interstratifiés chlorite/smectite à 300°C. Quelle que soit la température, la transformation des feuillets illitiques (I et I/S) n'est pas complète et il reste toujours des feuillets à garniture interfoliaire sodi-calcique, interprétés comme des smectites résiduelles ou néoformées. En comparaison avec le système fer-smectite (bentonite), les différences portent sur la cinétique de réaction, beaucoup plus rapide dans le cas de l'argilite, et l'instabilité du quartz qui comme l'illite contribue à libérer le silicium nécessaire à la formation des silicates de fer. Les transformations observées trouvent des analogies avec les altérations hydrothermales et métasomatoses Fe-Mg des systèmes naturels.

*Mots clés :* argiles, Fer métal, stockage de déchets radioactifs, Fe-serpentes, chlorite, interstratification, analyses MET, hydrothermalisme.

---

**Iron-water-argillite interactions:**  
**role of the parameters liquid/rock, iron/argillite, and temperature**  
**on the nature of mineral phases**

---

Abstract: The interactions between the iron metal and the argillite from the Callovo-Oxfordian formation chosen as host for the disposal of the radioactive wastes, was experimentally studied. The role of the key parameters of the transformations (iron / clay, and liquid / rock ratios) was studied at 90°C, and, to accelerate reaction kinetics, at 150°C and 300°C. Mixed layered illite-smectite and illites are dissolved and replaced by new clay phases. TEM analyses show that Fe-serpentes (7 Å phases, group of the berthierine) predominates in run products at 90°C, tri-octahedral Fe-rich smectites at 150°C, and chlorites and probably smectite chlorite mixed layered at 300°C. Whatever the temperature, the illite and I/S replacement is not complete and run products are always accompanied by sodi-calcic residual and/ or newly formed smectites. In comparison with the iron-smectite (bentonite) system, the differences concern the reaction kinetics which are much faster in the case of the argillite, and the instability of the quartz which, as the illite, contributes to release the silicium necessary for the formation of iron silicates. The observed process find analogies with the hydrothermal changes described in natural hydrothermal alterations and Fe-Mg metasomatism.

*Keywords:* clays, metallic iron, radioactive wastes, Fe-serpentes, chlorite, interstratification, TEM, hydrothermalism.