



**HAL**  
open science

## Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C

Damien Guillaume

► **To cite this version:**

Damien Guillaume. Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2002. Français. NNT : 2002NAN10033 . tel-01748183

**HAL Id: tel-01748183**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748183v1>**

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



Faculté des Sciences

UMR 7566

U.F.R. S.T.M.P.

Ecole Doctorale :

RP<sup>2</sup>E (Ressources, Produits, Procédés et Environnement)

## Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

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

en Sciences de l'Univers

par

**Damien GUILLAUME**

**Etude expérimentale du système fer – smectite**

**en présence de solution à 80 °C et 300 °C.**

Soutenue publiquement le 3 avril 2002

Membres du jury :

Président	M. J. Leroy	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1.
Rapporteurs	Mme M. Buatier	Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon.
	M. G. Berger	Chargé de Recherche, LMTG, Toulouse.
Directeurs de thèse	M. J. Dubessy	Directeur de Recherche, G2R-CREGU, Nancy.
	M. M. Cathelineau	Directeur de Recherche, G2R-CREGU, Nancy.
Examineurs	M. A. Baronnet	Professeur, Université Aix-Marseille 3.
	M. B. Fritz	Directeur de Recherche, CGS, Strasbourg.
	M. N. Michau	Ingénieur Andra, Châtenay-Malabry.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

En premier lieu, mes remerciements s'adressent à P. Landais et J. Leroy, directeurs successifs de l'UMR G2R, et à mes deux directeurs de thèse, J. Dubessy et M. Cathelineau. Aux premiers pour m'avoir ouvert les portes du laboratoire et aux seconds pour m'avoir proposé un sujet de recherche intéressant et stimulant et m'avoir fait bénéficier de leurs expériences et compétences. Merci pour la confiance que vous m'avez témoignée.

Je souhaite remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de lire et juger ce travail : Madame M. Buatier et Messieurs J. Leroy, G. Berger, A. Baronnet, B. Fritz et N. Michau.

Je remercie l'Andra qui a initié, suivi et soutenu cette étude.

L'ensemble de ce travail est le fruit de différentes collaborations et je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler :

Au CREGU

R. Mosser-Ruck qui a suivi et soutenu mes balbutiements expérimentaux et analytiques d'argiliste jusqu'en Argentine,

J. Pironon qui après m'avoir poussé vers l'infrarouge a habilement dévié ma trajectoire vers la perte d'énergie des électrons qui n'a plus beaucoup de secrets pour moi,

C. Peiffert pour les analyses de solutions.

Au Service Commun d'Analyses par MET de l'Université Nancy 1

J. Ghanbaja qui as eu la patience de m'enseigner son art dans la bonne humeur. Merci aussi pour sa disponibilité et celle du microscope (désolé pour la dispersion à 0,2).

Au Service Commun d'Analyses par Sondes Electroniques de l'Université Nancy 1

S. Barda, A. Kholer et F. Diot pour leur aide au cours des séances de microsonde et de MEB.

Au LEM

F. Villiéras, E. Sauzéat puis A. Neaman pour les analyses par diffraction des rayons X et les nombreuses discussions (d'avancement et autres).

Au LCPME

M. Abdelmoula pour les analyses Mössbauer et les discussions fructueuses sur les résultats.

Au CRMC2

A. Baronnet et S. Nitsche qui m'ont permis d'obtenir des informations précieuses au MET haute résolution.

Si la réalisation de cette thèse a été possible ici, quelques personnes ailleurs et avant ont su, par leur exemple et leurs conseils, me donner l'envie de tenter cette aventure. Je souhaite remercier particulièrement et par ordre d'apparition à l'écran, le professeur Jean-Yves Cottin (Université J. Monnet, Saint Etienne) et François Gibert (Université B. Pascal, Clermont Ferrand).

Si les collaborations scientifiques ont été nombreuses et ont beaucoup facilité l'avancement de mon travail, le soutien non nécessairement scientifique de l'entourage direct était aussi de toute première importance et fut de grande qualité.

Je tiens donc à remercier les membres de l'UMR G2R de tous les niveaux qui sont collectivement responsables de la bonne humeur qui règne à tous les étages.

Certains ont été plus proches et plus actifs dans les coups de mains de toutes sortes ou les discussions non scientifiques très avancées. Je les en remercie vivement, avec une pensée particulière pour ceux qui ont quitté l'UMR G2R, il y a quelques semaines ou quelques mois, pour d'autres lieux de science ou pour beaucoup plus loin, beaucoup trop loin.

Je souhaite bonne chance à mes compagnons thésards ; Émilie, Donatienne, Lubna et Stéphane pour leur dernière ligne droite, Laure, Audrey, Philippe, Grégoire, Cédric, Alexandre, Rémy et Laurent qui suivront.

Pour finir, et ce ne sont pas les moins chaleureux, j'adresse mes remerciements à ma famille et à mes amis pour leurs soutiens au long des années et des aventures.

*ce travail,  
comme les précédents l'ont été et les prochains le seront,  
est particulièrement dédié à Anne-Magali, si loin si proche...*

Un scénario envisagé pour le stockage des déchets nucléaires de haute activité à vie longue repose sur l'emploi de plusieurs types de barrières de confinement intercalées entre le colis et la biosphère. Les déchets vitrifiés sont placés dans des conteneurs en acier, entourés d'une smectite compactée constituant une barrière ouvragée, l'ensemble placé en milieu géologique (argile ou granite) constituant la barrière géologique. La prédiction des performances d'une barrière argileuse (faible perméabilité et capacités de gonflement et d'adsorption) implique l'étude de la stabilité à long terme de ses minéraux constitutifs pour les conditions de dépôt des déchets radioactifs. Il s'agit de déterminer la nature et la chimie des phases néoformées résultant de l'élévation de température due aux réactions de désintégration des déchets radioactifs, de la présence de fluides percolant depuis le milieu géologique et de la libération de fer en cas de dégradation des conteneurs. Les systèmes naturels (en particulier les systèmes géothermiques et les bassins sédimentaires) apportent des informations sur les évolutions possibles des argiles. Cependant, l'éventuelle disponibilité de fer métal fait du contexte de stockage un cas particulier.

Cette étude expérimentale a pour but de mettre en évidence les transformations chimico-minéralogiques du système fer-argile à 80 °C et 300 °C en solution dans la perspective de prédire les transformations possibles d'une bentonite placée en conditions de stockage profond de déchets radioactifs. Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées pour étudier la réactivité de la bentonite MX80 en solution chlorurée sodi-calcique ( $[Cl^-]=3.10^{-2}$  molal, Na/Ca=5,5 et rapport liquide/roche de 10) en absence de fer ou en présence de fer sous plusieurs formes (un assemblage magnétite + hématite ou fer métal + magnétite), à deux températures (80 et 300 °C) et pour des durées de 1 jour à 9 mois.

Les produits de réactions ont fait l'objet de caractérisations multi-techniques et multi-échelles : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission (imagerie haute résolution, EDS et EELS), microsonde électronique, spectroscopie Mössbauer en transmission et analyse ICP AES et ICP MS des solutions. Le code de calcul EQ3/6 a été utilisé pour simuler les expériences réalisées et comparer les évolutions observées.

Une nouvelle méthode ponctuelle de détermination de la valence du fer dans les argiles au MET par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) a été développée. La valence du fer dans un échantillon est déterminée par mesure du déplacement chimique de la raie  $L_3$  du fer ou par décomposition de cette même raie. L'obtention au MET, sur un même micro-volume (résolution < 100 nm), de la valence du fer (EELS) et de l'analyse élémentaire (EDS) permet alors le calcul d'une formule structurale à l'échelle de la particule et la mise en évidence des variations au sein d'une population de particules argileuses.

La simulation des expériences avec le code de calcul EQ3/6 permet de valider la composition des assemblages minéralogiques observés en fin d'expériences et de mettre en évidence des cinétiques de réactions différentes en fonction des systèmes expérimentaux.

A 80 °C, quel que soit le système expérimental considéré, aucune variation significative de la minéralogie et de la cristalochimie des argiles des échantillons n'est observée.

A 300 °C, la smectite dioctaédrique de la bentonite se transforme en smectite trioctaédrique haute charge. En présence de fer sous forme d'oxydes (hématite + magnétite) la transformation est accélérée et les produits de réaction sont plus riches en fer. En présence de fer métal et magnétite, cette transformation est très rapide et suivie d'une deuxième transformation de la smectite trioctaédrique en chlorite riche en fer (amésite). La réalisation d'expériences pour lesquelles la source de fer utilisée est une plaque de fer ajoutée au cœur du dispositif expérimental permet de mettre en évidence une zonation spatiale dans la distribution des chlorites formées; loin de la plaque de fer une chlorite Fe-Mg est formée, alors qu'au contact de la plaque, la chlorite formée est presque uniquement ferrifère et sa formation est plus rapide.



One of the concepts proposed for the storage of nuclear wastes consists in the use of several confining barriers placed between the waste and the biosphere. Vitrified wastes are placed in steel containers surrounded by compacted smectite (engineered barrier). The whole is placed in the geological deep site (geological barrier, granite or argillite). The prediction of the evolution of the performances of the engineered barrier (low permeability, high swelling and sorption capacities) necessitates the study of the long-term stability of its mineral constituents under the conditions of the repository. The aim is to determine the nature and the chemistry of potential newly-formed phases resulting from the temperature increase due to disintegration reactions of the wastes, the presence of fluids coming from the geological barrier, and from the liberation of iron due to the degradation of the containers. Natural systems (in particular geothermal systems and sedimentary basins) give information concerning the possible evolutions of clay minerals. However, the potential availability of metallic iron makes a particular case of the nuclear waste storage.

The aim of this experimental study is to put to evidence the chemical and mineralogical transformations of the iron-clay system at 80°C and 300°C, in the presence of a solution, so as to predict the possible transformations of a bentonite placed in the deep storage conditions of radioactive wastes. Several sets of experiments were carried out to study the reactivity of the MX80 bentonite in the presence of a solution ( $[Cl^-]=3.10^{-2}$  mola, Na/Ca=5,5 and liquid/rock ratio of 10) in absence or in presence of iron (magnetite + hematite or iron + magnetite) at 80°C or 300°C, and over periods ranging from 1 day to 9 months.

Run products were submitted to multi-technique and multi-scale characterisation: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy (HR imaging, EDS and EELS) transmission Mössbauer spectroscopy, ICP AES and ICP MS analyses of solutions. The EQ3/6 geochemical code was used to simulate the experiments carried out and compare with the evolutions of the system in the given conditions.

A new method for the punctual determination of the valence of iron in clay minerals was developed, using electron energy loss spectroscopy (EELS) on TEM. The valence of iron in a sample is determined by measuring the chemical shift of the  $L_3$  edge of iron or from the decomposition of this edge. The acquisition with TEM of the valence of iron (EELS) and the elemental analysis (EDS) from the same micro-volume (resolution < 100 nm) enables to calculate structural formulae at the particle scale and to point out variations among a population of clay particles.

Simulations carried out with the EQ3/6 chemical code enable the validation of the equilibrium compositions of the mineralogical assemblages observed after 9 months experiments. They also enable to point out different reaction kinetics as a function of the experimental system.

Experiments carried out at 80°C show that whatever the experimental system, no significant evolution of the mineralogy and crystal-chemistry of the clay sample is observed.

At 300°C, the dioctahedral smectite transforms to high charge trioctahedral smectite. This transformation is triggered in the presence of iron oxides (magnetite + hematite) and run samples are enriched in iron. In the presence of metallic iron and magnetite, this evolution is very fast and followed by the formation of Fe-chlorite (close to amesite composition). Experiments carried out with a metallic iron plate as the source of iron and placed in the middle of the experimental sample, enable to point out spatial zoning in the distribution of the newly-formed chlorites. Far from the iron plate an Fe-Mg-chlorite is formed, whereas it is almost pure Fe-chlorite at the contact with the plate and its formation is faster.



<b>Sommaire.</b>
------------------



	<i>Page</i>
Avant-propos. ....	1
Résumé. ....	3
Abstract. ....	5
Sommaire. ....	7
Liste des tableaux. ....	13
Liste des figures. ....	17
<b>Chapitre I. Introduction.</b> .....	<b>23</b>
<b>I.1. Les problèmes posés par le stockage des déchets radioactifs.</b> .....	<b>25</b>
<b>I.2. La transformation des smectites en présence de fer.</b> .....	<b>27</b>
I.2.1. Principales phases minérales susceptibles de se former. ....	27
I.2.2. Zonations naturelles de minéraux phyllosilicatés dans des roches riches en fer	29
<b>I.3. Le stockage profond, un nouveau contexte à étudier.</b> .....	<b>35</b>
<b>I.4. Définition du programme expérimental.</b> .....	<b>36</b>
<b>I.5. Synthèse.</b> .....	<b>38</b>
<b>Chapitre II.</b> .....	
<b>Méthodes expérimentales, techniques analytiques et modélisation.</b> .....	<b>39</b>
<b>II.1. Méthodes expérimentales.</b> .....	<b>41</b>
II.1.1. Préparation des charges expérimentales. ....	41
II.1.2. Types d'autoclaves utilisés. ....	42
II.1.3. Récupération des produits après expérience. ....	42
II.1.4. Stockage et conservation des produits. ....	43
<b>II.2. Caractérisation de la Minéralogie.</b> .....	<b>43</b>
II.2.1. Étude en diffraction des Rayons X. ....	44
II.2.2. Étude au microscope électronique à balayage (MEB). ....	45
II.2.3. Étude au Microscope électronique à transmission en mode Haute Résolution.	46
<b>II.3. Caractérisation de la cristallographie des minéraux argileux.</b> .....	<b>47</b>
II.3.1. Analyse chimique en roche totale. ....	47
II.3.2. Analyse chimique par microsonde électronique. ....	48
II.3.3. Analyse chimique par microscope électronique à transmission (EDS). ....	49
II.3.4. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC). ....	49
II.3.5. Diagrammatique des minéraux argileux. ....	50
<b>II.4. Détermination de la valence du fer dans les minéraux argileux.</b> .....	<b>56</b>
II.4.1. Analyse par spectroscopie Mössbauer en transmission. ....	57
II.4.2. Analyse au MET en mode perte d'énergie des électrons (EELS). ....	58
Article 1 : .....	59
Valence determination of iron in clays by electron energy-loss spectroscopy.	
Calibration and validation using iron oxides, montmorillonite and vermiculite samples.	
<b>Guillaume D., Pironon J., Ghanbaja J.</b>	
(soumis à <i>Physics and Chemistry of Minerals</i> , Novembre 2001)	
<b>II.5. Modélisation EQ3/6.</b> .....	<b>75</b>
II.5.1. EQ3NR. ....	75
II.5.2. EQ6. ....	76

### Chapitre III. Caractérisation minéralogique et cristallographique d'un échantillon de bentonite MX80. 79

<b>III.1. Etude par diffraction des rayons X.</b> .....	81
III.1.1. analyse de l'échantillon quarté global. ....	81
III.1.2. Analyse de la fraction grossière. ....	83
III.1.3. Analyse de l'échantillon <2µm échangé Na. ....	84
III.1.4. Discussion sur les résultats de diffraction des rayons X. ....	85
<b>III.2. Etude microscopique.</b> .....	88
III.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB). ....	88
III.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET). ....	88
<b>III.3. Analyses chimiques.</b> .....	91
III.3.1. Analyses chimiques en roche totale. ....	91
III.3.2. Analyses en microsonde électronique et MET. ....	93
III.3.3. Mesure de la CEC. ....	96
<b>III.4. Discussion sur la minéralogie et la cristallographie de la bentonite MX-80.</b> ...	97
III.4.1. Formule stœchiométrique de la Montmorillonite de la bentoniteMX-80. ...	97
III.4.2. Méthodes de calcul des phases accessoires. ....	98
III.4.3. Conclusion. ....	100
<b>III.5. Conclusion sur la composition de la bentonite MX-80.</b> .....	101
III.5.1 La composition minéralogique de la bentonite MX-80. ....	101
III.5.2. La montmorillonite de la bentonite MX-80. ....	102

### Chapitre IV. Transformation smectite-chlorite à 300 °C en présence de fer métal. 103

<b>IV.1. Introduction.</b> .....	105
<b>IV.2. Synthèse des principaux résultats expérimentaux.</b> .....	105
Article 2 : .....	107
Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300 °C in the presence of metallic iron	
D. Guillaume, A. Neaman, M. Cathelineau, R. Mosser-Ruck, C. Peiffert,	
M. Abdelmoula, J. Dubessy, F. Villiéras, A. Baronnet, N. Michau	
(soumis à <i>Clay Minerals</i> , Janvier 2002)	

### Chapitre V. Transformation des smectites à 80 et 300°C en présence d'oxydes de fer. 141

<b>IV.1. Introduction.</b> .....	143
<b>IV.2. Synthèse des principaux résultats expérimentaux.</b> .....	143
Article 3 : .....	145
Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300 °C	
in the presence of iron oxides.	
(en préparation pour <i>Clay Minerals</i> )	

<b>Chapitre VI. Modélisations numériques.</b>	<b>171</b>
<b>VI.1. Choix des paramètres d'entrée.</b>	<b>173</b>
<b>VI.2. Résultats.</b>	<b>175</b>
VI.2.1. Evolution pH/Eh.	175
VI.2.2. Composition des solutions expérimentales.	177
VI.2.3. Assemblages minéralogiques.	181
<b>VI.3. Conclusions.</b>	<b>186</b>
<b>Chapitre VII. Conclusions et perspectives.</b>	<b>187</b>
<b>VII.1. Conclusions.</b>	<b>189</b>
VII.1.1. Développement méthodologique concernant la mesure de la valence du fer dans les argiles.	189
VII.1.2. Caractérisation minéralogique et cristalochimique de la bentonite MX80.	190
VII.1.3. Résultats expérimentaux.	190
<b>VII.2. Implications.</b>	<b>192</b>
VII.2.1. Implications pour l'évolution minéralogique d'une barrière ouvragée en conditions de stockage.	192
VII.2.2. Implications géologiques.	193
<b>VII.3. Perspectives.</b>	<b>195</b>
VII.3.1. Perspectives expérimentales concernant l'étude des situations de stockage.	195
VII.3.2. Perspectives de développements analytiques.	196
VII.3.2.1. Calibrage analytique de la mesure de la valence du fer.	196
VII.3.2.2. Relation entre le rapport $Fe^{II}/Fe^{III}$ dans les argiles et la fugacité en $H_2$ .	197
VII.3.3. Perspectives géologiques :	
Etude du potentiel redox des environnements naturels.	197
Bibliographie.	199



<b>LISTE DES TABLEAUX.</b>
----------------------------



**Liste des tableaux hors publications.**

Tableau III.1. Valeurs typiques de la littérature pour le paramètre b et la valeur $d_{060}$ de différentes argiles gonflantes. ....	85
Tableau III.2. Composition chimique de trois échantillons de la bentonite MX-80 quartée, dosage des éléments majeurs par émission ICP. ....	91
Tableau III.3. Analyses complémentaires de la composition chimique de trois échantillons de la bentonite MX-80 quartée, dosages par voie chimique. ....	92
Tableau III.4. Composition chimique de trois échantillons de la bentonite MX-80 quartée, dosage des éléments en trace par ICP-MS. ....	92
Tableau III.5. Formules structurales moyennes pour l'argile de la bentonite MX-80 et des échantillons échangés, calculées à partir des mesures de microsonde électronique. ....	94
Tableau III.6. Formules structurales moyennes pour l'argile de la bentonite MX-80 et d'un échantillon échangé, calculées à partir des mesures de microscope électronique à transmission. ....	94
Tableau III.7. Capacité d'Echange Cationique de la bentonite MX80 brute et de la montmorillonite séparée de la MX80 et échangée Na. ....	96
Tableau III.8. Composition minéralogique de la bentonite MX 80. ....	100
Tableau VI.1. Solutions obtenues après équilibre 6 jours à température ambiante pour les trois types de systèmes expérimentaux. ....	174
Tableau VI.2. Formules structurales des minéraux utilisés pour les différentes simulations numériques. ....	174
Tableau VI.3. Evolution de la composition des solutions : comparaison entre les données expérimentales et les compositions à l'équilibre d'après le calcul. ....	179

**Liste des tableaux des publications.**

Article 1 : Valence determination of iron in clays by electron energy-loss spectroscopy.

Calibration and validation using iron oxides, montmorillonite and vermiculite samples.

Table 1. Mean valence of iron in montmorillonite and vermiculite samples. ....	70
Table 2. Energy of the maximum of intensity of the Fe-L <sub>2,3</sub> edge. ....	70

Article 2 : Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic iron.

Table 1. Experimental conditions of the experiments. ....	127
Table 2. Summary of the evolution of the composition of the detrital fraction of the samples as observed by SEM. ....	127
Table 3. Cation Exchange Capacities of the run samples. ....	127
Table 4. Selected compositions in weight % of elements of run-samples. ....	128
Table 5. Chemistry of the initial, starting and run solutions. ....	129

Article 3 : Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the  
presence of iron oxides.

Table 1. Experiments performed with the two experimental systems. ....	158
Table 2. Summary of the results of XRD analyses for the 00 $l$ spacing of the starting- and run- samples. ....	158
Table 3. Summary of the evolution of the composition of the detrital fraction of the samples as observed by SEM. ....	159
Table 4. Summary of CEC measurements of the starting- and run-samples. ....	159
Table 5. Selected compositions in weight % of elements of run-samples. ....	160
Table 6. Chemistry of the initial, starting and run solutions. ....	161

<b>LISTE DES FIGURES.</b>
---------------------------



**Liste des figures hors publications.**

Figure I.1. Schéma de stockage. ....	25
Figure II.1. photographies des autoclaves utilisés pour les expériences. ....	42
Figure II.2. Diagramme Si – Charge Interfoliaire calculé sur 11 ou 14 oxygènes. ....	51
Figure II.3. Diagramme Ca - Na calculé sur 11 ou 14 oxygènes. ....	51
Figure II.4. Diagramme Fe <sub>tot</sub> - Mg calculé sur 11 ou 14 oxygènes. ....	52
Figure II.5. Diagramme Fe/(Fe+Mg) - Si calculé sur 11 ou 14 oxygènes. ....	53
Figure II.6. Diagramme (Si+Al+Fe+Mg)×2 - Al <sub>tot</sub> calculé sur 11 ou 14 oxygènes. ...	53
Figure II.7. Diagramme MR3-2R3-3R2 calculé sur 11 ou 14 oxygènes. ....	54
Figure II.8. Diagramme Fe <sup>3+</sup> +Al <sub>(VI)</sub> – Mg+Fe <sup>2+</sup> calculé sur 11 oxygènes. ....	55
Figure II.9. Diagramme Al <sub>(VI)</sub> – 4-Si calculé sur 11 oxygènes. ....	55
Figure II.10. Représentation schématique des flux de données dans EQ3/6. ....	77
Figure III.1. Diffractogramme de la bentonite MX80 brut quartée, poudre non orienté.	82
Figure III.2. Diffractogramme de la bentonite MX80 brute quartée, dépôt orienté et séché à l'air puis saturé à l'éthylène glycol. ....	83
Figure III.3. Diffractogramme de la fraction grossière de la bentonite MX80. ....	84
Figure III.4. Diffractogrammes de la fraction grossière de la bentonite MX80 dans deux domaines angulaires caractéristiques des feldspaths. ....	84
Figure III.5. Diffractogramme de la bentonite MX-80 dans le domaine angulaire de la réflexion (060) et contenu en fer équivalent. ....	85
Figure III.6. Observation au MEB des minéraux constituant la fraction grossière de la bentonite MX80. ....	90
Figure III.7. Observation au MET de la fraction argileuse de la bentonite MX80 ; produit brut quarté MX80 et produit échangé 6 jours à 25°C. ....	90
Figure III.8 : Diagramme Si – Charge Interfoliaire établi à partir des formules structurales calculées sur 11 Oxygènes pour le produit "MX80 Brut". ....	94
Figure VI.1. Simulation numérique des interactions pour les différents systèmes expérimentaux à 80 et 300 °C, évolution dans le diagramme Eh-pH. ....	176
Figure VI.2. Simulation numérique des interactions pour les différents systèmes expérimentaux à 80 °C, évolution de la composition des solutions et comparaison avec les solutions expérimentales. ....	177

Figure VI.3. Simulation numérique des interactions pour les différents systèmes expérimentaux à 300 °C, évolution de la composition des solutions et comparaison avec les solutions expérimentales. ....	178
Figure VI.4. Simulation numérique des interactions pour les différents systèmes expérimentaux à 300 et 80 °C, minéraux susceptibles de précipiter. ....	182
Figure VI.5. Comparaison des assemblages minéralogiques observés après 9 mois d'expériences avec les assemblages prévus par les simulations EQ3/6 à l'équilibre pour les trois types de systèmes expérimentaux testés à 80 et 300 °C. ....	183

**Liste des figures des publications.**

**Article 1 :** Valence determination of iron in clays by electron energy-loss spectroscopy.

Calibration and validation using iron oxides, montmorillonite and vermiculite samples.

Figure 1 : background and baseline subtraction in the Fe-L <sub>2,3</sub> edges region. ....	71
Figure 2 : Example for the fitting of the Fe-L <sub>3</sub> edge. ....	71
Figure 3 : Simulation of the Fe-L <sub>3</sub> edge shape from pure Fe <sup>II</sup> to pure Fe <sup>III</sup> and simulation curve. ....	72
Figure 4 : Mean valence of iron in oxides. ....	73

**Article 2 :** Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic iron.

Figure 1 : X-ray patterns of powder specimens of the starting- and run-samples. ....	130
Figure 2 : Evolution of the shape of detrital minerals and newly formed minerals as seen by SEM. ....	131
Figure 3 : X-ray patterns of the starting- and run-samples, air-dried and ethylene glycol saturated specimens. ....	132
Figure 4 : X-ray patterns of the starting- and run-samples, after Greene-Kelly test. ...	133
Figure 5 : X-ray patterns of the starting- and run-samples, Li-, K- and Mg-saturated specimens ....	134
Figure 6 : X-ray patterns of the 9 months sample treated in the presence of iron powder, iron plate and magnetite, Li-saturated non-heated, 330 and 550°C heated specimens. ...	135

Figure 7 : Transmission Mössbauer spectra of the 9 months bulk run-sample treated in the presence of iron plate. ....	135
Figure 8 : High resolution transmission electron microscopy images of the starting- and run-samples. ....	136
Figure 9 : Evolution of the valence of iron in the clay phase. ....	137
Figure 10 : Chemistry of the clay phase of the starting- and run-samples, Si – Interlayer Cations from structural formulae calculated on the basis of 14 oxygens. ....	138
Figure 11 : Chemistry of the clay phase of the starting- and run-samples, Fe <sub>tot</sub> – Mg from structural formulae calculated on the basis of 14 oxygens. ....	138
Figure 12 : Chemistry of the clay phase of the starting- and run-samples, Fe/(Fe+Mg) – Si from structural formulae calculated on the basis of 14 oxygens. ....	139
Figure 13 : Chemistry of the run solutions. Evolution of pH and Eh with duration of the experiments. ....	139
Figure 14 : Chemistry of the run solutions. Evolution of the solution composition with duration of the experiments. ....	140

**Article 3 :** Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the presence of iron oxides.

Figure 1 : X-ray patterns of powder specimens of the starting- and run-samples. ....	162
Figure 2 : Evolution of the shape of detrital minerals as seen by SEM. ....	163
Figure 3 : X-ray patterns of the starting- and run-samples, air-dried and ethylene glycol saturated specimens. ....	164
Figure 4 : X-ray patterns of the starting- and run-samples, after Greene-Kelly test. ...	165
Figure 5 : Evolution of the valence of iron in the clay phase of the bulk run-samples measured by TMS. ....	165
Figure 6 : Chemistry of the clay phase of the starting- and run-samples, Si – Interlayer Cations from structural formulae calculated on the basis of 14 oxygens. ....	166
Figure 7 : Chemistry of the clay phase of the starting- and run-samples, Fe <sub>tot</sub> – Mg from structural formulae calculated on the basis of 14 oxygens. ....	167
Figure 8 : Chemistry of the clay phase of the starting- and run-samples, Fe <sup>3+</sup> +Al <sub>(VI)</sub> – Mg+Fe <sup>2+</sup> from structural formulae calculated on the basis of 11 oxygens. ....	168

Figure 9 : Chemistry of the run solutions. Evolution of pH and Eh with duration of the experiments. ....	169
Figure 10 : Chemistry of the run solutions. Evolution of the solution composition with duration of the experiments. ....	170

**Chapitre I.**

**INTRODUCTION.**



### 1.1. Les problèmes posés par le stockage des déchets radioactifs.

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. 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 "auto-scellement" ou "auto-colmatage" (cicatrisation des ruptures engendrées par des contraintes, fermeture des cavités creusées dans l'argile). Le principe de l'un des dispositifs envisagés pour le stockage des déchets nucléaires de forte activité et de longue durée repose sur l'emploi de plusieurs types de barrières de confinement autour des colis radioactifs (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. Ces alvéoles seront comblés avec des matériaux argileux, constituant une barrière supplémentaire autour des conteneurs. Des soutènements en béton ou en acier pourront également être réalisés afin de consolider les alvéoles.

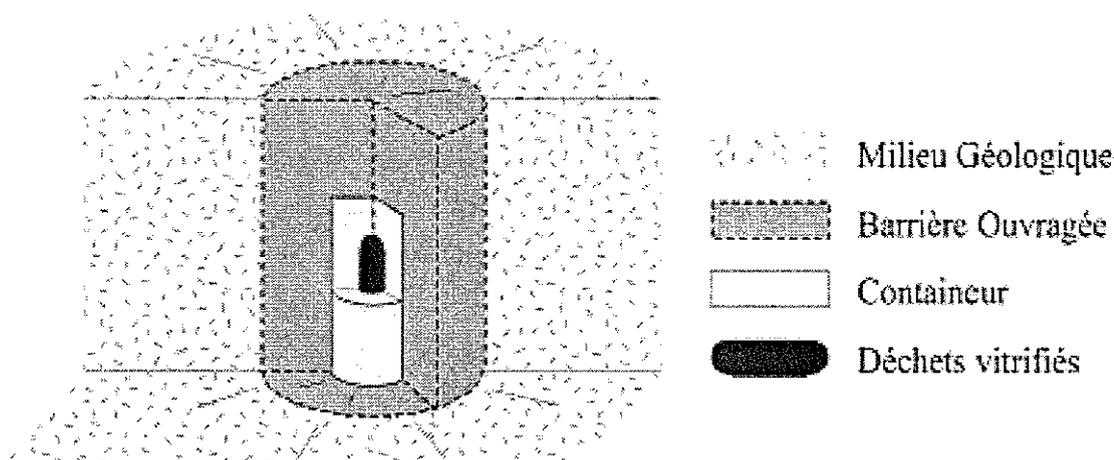


Figure I.1. Schéma de stockage.

Les déchets radioactifs (type C) sont des générateurs de chaleur, qui provoqueront une élévation de la température dans l'environnement géologique. Sachant cela, la prédiction des performances d'une barrière argileuse implique l'étude de la stabilité à long terme de ses minéraux constitutifs pour les conditions de dépôt des déchets radioactifs. Dans certains scénarios, un maximum thermique de 180 à 200 °C est atteint 10 ans après la mise en place

des colis à l'interface colis – barrière ouvragée, puis la température décline lentement (Rapport Andra C RP 0UPC 98-001/A.). La teneur en eau varie également. L'argile de la barrière ouvragée, placée dans l'alvéole, est initialement sous-saturée en eau, et subit une perte en eau supplémentaire au contact de la paroi chaude lors du transitoire thermique. Après le maximum thermique, l'argile se réhydrate progressivement par apport d'eaux interstitielles provenant des formations environnantes. Lors de cette réhydratation, le matériau argileux est susceptible de gonfler s'il est composé par exemple de smectites. Cette propriété potentielle des argiles est intéressante, car elle permet, d'une part d'imperméabiliser le milieu autour du colis, et d'autre part de stabiliser mécaniquement l'alvéole de confinement à long terme. Une des questions est de savoir si les propriétés gonflantes des argiles sont préservées au cours du temps après le maximum thermique. Les variations des paramètres géochimiques (changement de température et de la composition de l'eau) peuvent provoquer des perturbations de la barrière ouvragée et peuvent créer des effets indésirables sur les conditions de confinement des radionucléides. Durant les premiers stades, la corrosion est de nature oxydante, puis les conditions deviennent réductrices avec le confinement et en raison de la présence d'acier. La corrosion, susceptible d'affecter le colis (matrice vitreuse, acier, béton) ainsi que le milieu géologique, permet la libération de certains éléments en solution (Fe, Si, B, Al, K, Na,...). Par ailleurs, les capacités d'adsorption et d'échange cationique des argiles (et donc leur capacité de rétention des radionucléides cationiques) peuvent être altérées à la suite des transformations minéralogiques (illitisation, chloritisation).

L'étude de toutes ces altérations est un problème complexe. La simulation expérimentale et la modélisation géochimique constituent des outils indispensables pour la prédiction des transformations minéralogiques des barrières ouvragées en présence de fer métal en conditions de stockage profond.

## **1.2. La transformation des smectites en présence de fer.**

L'observation des systèmes naturels montre que les smectites ne sont plus stables lorsqu'elles sont soumises à des températures élevées. Deux types de transformations ont été mises en évidence en fonction des conditions chimiques du milieu. Lorsque le milieu est riche en K, on observe la transformation des smectites en feuillets non gonflants, en partie de type illites (Srodon, 1980; Varajao et Meunier, 1996). Ce cas est caractéristique des bassins sédimentaires où le potassium permettant l'illitisation des smectites est fourni par la déstabilisation de feldspaths potassiques. Lorsque le milieu est riche en fer, la chloritisation des smectites est observée (Cathelineau et Izquierdo, 1988; Shau et al., 1990; Inoue et Utada, 1991; Meunier et al., 1991; Schiffman et Fridleifsson, 1991; Humphreys et al., 1994; Schiffmann et Staudigel, 1995; Bettison-Varga et Mackinnon, 1997). Les conditions chimiques des environnements concernés par le stockage (faible quantité de feldspaths dans le milieu géologique et présence d'un conteneur en acier constituant une source potentielle importante de fer) laissent supposer que la transformation des smectites des barrières ouvragées en phyllosilicates ferrifères est probable.

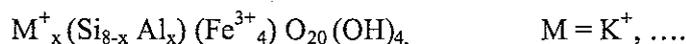
### **1.2.1. Principales phases minérales susceptibles de se former dans un système riche en fer.**

La présence locale de fer en solution favorise la stabilité de phyllosilicates plus riches en fer que les smectites di-octaédriques initiales si celles-ci sont choisies comme matériel de barrière ouvragée (BO). Le fer est généralement en position octaédrique sous forme  $Fe^{II}$  ou  $Fe^{III}$ , et plus rarement en position interfoliaire pour les argiles à site échangeable ou encore adsorbé sur les surfaces si les conditions redox le permettent (Diamant et al., 1982, Helsen et Goodman, 1983, Johnston et Cardile, 1985); le fer en site tétraédrique, a priori négligeable, a été un sujet débattu dans le passé (Cardile, 1988, Luca, 1991). Parmi les phases argileuses plus stables en présence de fer, on peut envisager :

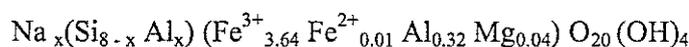
### Structures di-octaédriques

#### • Type smectite

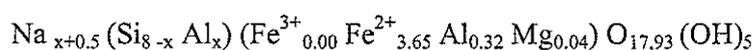
Nontronite (dans des domaines redox intermédiaires, notamment supérieurs au tampon redox hématite – magnétite)



Avec réduction possible du fer (Stucki et al., 1984; Manceau et al., 2000), par exemple :

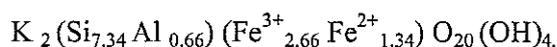


devient :



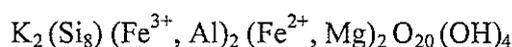
#### • Type mica

Glaucônites



Fe entre 1,4 et 4 avec un rapport  $Fe^{2+}/Fe$  total souvent compris entre 0,15 et 0,25 et rarement  $> 0,3$  (Weaver et Pollard, 1973).

Céladonite

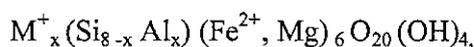


$Fe^{2+} = 0,2$  à  $2$  (ferri-pyrophyllite) (Badaud et al., 1992; Coey et al., 1984), mais avec des valeurs plus fréquentes entre  $0,5$  et  $1,6$  ; rapports  $Fe^{2+}/Fe$  total de  $0,1$  à  $0,2$ , (souvent  $> 0,2$ ).

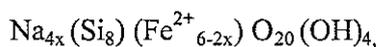
### Structures tri-octaédriques

#### • Type Smectite Tri Fe(II) :

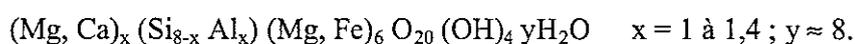
Saponite



Stévensite



#### • Type Vermiculites

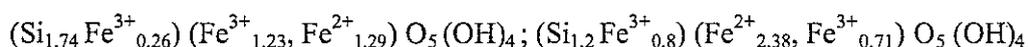


#### • Type Serpentine

Fe-Berthiérine :

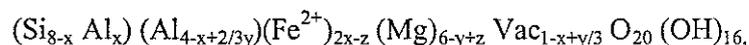


Greenalite-Cronstedtite (minéraux T.O.):

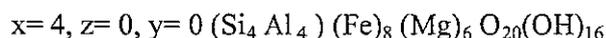


• Type Chlorites

Chlorite



Exemple : Chamosite



La nature des phases susceptibles de se former peut être prédite à la fois par la considération de systèmes naturels, des données expérimentales, et de la simulation numérique. Il est difficile d'établir des règles simples corrélant  $f\text{O}_2$ , teneur en  $\text{Fe}^{2+}$  de l'argile, ou d'attribuer un domaine de stabilité bien défini (gamme de température ou de concentrations en un élément) à l'une ou l'autre phase.

### 1.2.2. Zonations naturelles de minéraux phyllosilicatés dans des roches riches en fer

Dans la plupart des cas naturels d'altération de sédiments ou de roches volcaniques, les produits d'altération sont mixtes et contiennent des associations de smectites di- et tri-octaédriques, avec des contenus en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  variés suivant l'état redox du système, et la présence de phyllosilicates potassiques (céladonite, en particulier) si les concentrations en potassium en solution sont suffisantes. Les chlorites sont généralement rencontrées à plus haute température avec les mêmes minéraux, associés mécaniquement ou dans des interstratifiés.

#### *Smectites de haute charge*

Dans les sols très argileux (argile > 50 %) et à pH alcalin (pH = 8-9) avec des solutions susceptibles de se concentrer par évaporation (vertisol), Righi et al. (1997) montrent la déstabilisation des smectites de basse charge (montmorillonitique) en faveur de smectites de haute charge (beidellite ferrifère). Ces feuillets haute charge peuvent fixer irréversiblement K pour former des minéraux non gonflants assimilés à des pseudo-illites non expansibles.

*Glauconites, Smectites ferrifères, Céladonites* :  $K_2(Si_8)(Fe^{3+}_2Mg_2)O_{20}(OH)_4$

Dans les sédiments pélagiques des Galapagos, l'interaction entre des fluides hydrothermaux à environ 30°C produit des smectites ferrifères (nontronite et Fe-montmorillonite) et de la glauconite. Les smectites-Fe représentent le produit initial de l'interaction entre les fluides et les sédiments tandis que les glauconites se forment par dissolution des Fe-smectites et précipitation dans les parties les plus profondes du système à environ 40°C (Buatier et al., 1989; 1993). Les beidellites ferrifères sont souvent associées à des smectites dans les bentonites (Cicel et al., 1992).

En présence de potassium et de fer, les céladonites peuvent se former dans une large gamme de température (basse température proche de la température ambiante (Gallahan et Duncan, 1994), jusqu'à 180°C (systèmes géothermiques, Cathelineau et Izquierdo, 1988). Céladonite et nontronites précipiteraient simultanément dans les altérations typiques de rides océaniques à partir de la phase fluide alors que les saponites résulteraient de transformation plus lente de ces précurseurs.

*Nontronite* :  $K_x(Si_{8-x}Al_x)(Fe^{3+}_4)O_{20}(OH)_4$

Les smectites montrent de nombreuses substitutions mais la solution solide naturelle entre les smectites di-octaédriques et trioctaédriques semble discontinue. Les limites ont été proposées par différents auteurs, et synthétisées par Grauby et al. (1994). Cependant des particules naturelles montrent des compositions mixtes dans le domaine intermédiaire (Duplay, 1988).

Les nontronites se forment par altération de sédiments ou de roches volcaniques basiques en contexte d'altération superficielle ou hydrothermale sous-marine. Dans ce dernier cas, elles sont associées à des saponites et des céladonites, les trois minéraux co-existent, avec des conditions favorisant la transformation de l'un en l'autre. Suivant les auteurs (voir discussion in Gallahan et Ducan, 1994), la saponite se transforme en céladonite, avec une zonation similaire à celle décrite par Buatier et al. (1989) pour le passage de la ride vers des niveaux plus distaux où les Fe-smectites se transforment en glauconite lorsque l'on passe d'un environnement à  $Fe^{2+}$  avec un faible rapport eau/roche à un environnement plus oxydant avec un rapport eau/roche plus grand. La glauconite contient alors des particules d'oxydes de fer. Une autre explication (Alt et Honnorez, 1984) est une transition d'un assemblage céladonite-nontronite vers les saponites par cristallisations successives à partir du même fluide, reflétant un passage à des conditions de plus en plus réductrice par diminution progressive de la

perméabilité. La céladonite précipite en milieu ouvert alors que lorsque la saponite apparaît, le milieu est de plus en plus fermé.

Les synthèses effectuées à 200°C ont montré que des smectites peuvent être obtenues avec des rapports Al/Mg et  $Fe^{3+}/Mg$  variés sur toute la série (Grauby et al., 1993; 1994), et que des nontronites riches en fer sont facilement synthétisées entre 25 et 150 °C, et ce d'autant plus facilement que la température augmente (Decarreau et al., 1987). Dans les sédiments superficiels des fosses de la Mer Rouge, il a été mis en évidence la néoformation récente à 60 °C de nontronite (Badaut et al., 1985).

La quantité de  $Fe^{2+}$  dans la solution solide di-/tri- mesurée en conditions ambiante est généralement faible, en particulier dans les smectites di-. Il est cependant aisé de néoformer des smectites à rapport  $Fe^{2+}/Fe$  total variable, lorsque des conditions peu réductrices existent, même temporairement. Cependant, il est rappelé qu'il est possible de réduire le fer structural, notamment des nontronites en moins de 24 heures.

#### *Saponites :*

Si les smectites tri-octaédriques sont parmi les plus riches en  $Fe^{2+}$  que l'on puisse trouver naturellement, elles peuvent néanmoins présenter des teneurs très variables en  $Fe^{2+}$ , ces valeurs n'étant pas nécessairement représentatives de leurs conditions de gisement en raison de l'oxydation spontanée du Fe(II) lors de la prise d'échantillon.

Cas naturels : Les smectites trioctaédriques (saponites, stévensites) représentent les pôles les plus riches en  $Fe^{2+}$  (Weaver et Pollard, 1973). Dans les sédiments de la Mer Rouge (Atlantis II), au voisinage de l'émergence des sources hydrothermales, des smectites  $Fe^{2+}$  trioctaédriques se forment vers 150-200°C dans un environnement réducteur avec une occupation complète du site octaédrique par le fer II (Badaut et al., 1985). Stévensites et saponites ferreuses ont été synthétisées à 75°C en 15 jours en mélangeant des solutions de silicate sodique avec du sulfate de fer II (Decarreau, 1981; 1983; Decarreau et Bonnin, 1986) dans un volume balayé par  $H_2$ .

La transformation de celadonite + nontronite en saponite est invoquée pour expliquer la formation de saponite dans les altérations de sédiments au voisinage d'événements sous-marins (Alt et Honnorez, 1984).

### *Transition Smectite - Chlorite*

Dans les roches sédimentaires, les chlorites sont parmi les minéraux argileux les plus communs. Elles apparaissent en tant que minéral détritique hérité ou bien minéral authigène, soit formé sur microsite phylliteux par dissolution d'un précurseur (dans certains cas des berthiérines, ou des smectites, d'où des problèmes de calcul de formule structurale, problème d'héritage et de mélanges, Curtis et al., 1984) et précipitation de feuillets de chlorite, soit par précipitation à partir de la solution hors d'un microsite précurseur. Les chlorites dérivent de minéraux à structures en couches plus ou moins bien organisées (smectites, vermiculite, saponite), par aggradation et sous l'influence de solutions magnésiennes ou ferrifères, ou bien de la dégradation de minéraux ferromagnésiens pré-existants (biotite), ou encore cristallisant directement à partir des fluides avec un transfert du fer au moins local (échelle de l'échantillon, ou du microsite d'altération).

Les ciments de chlorite dans les grès sont souvent considérés comme issus de la transformation diagénétique de précurseurs de type berthiérine à des températures comprises entre 60 et 130°C (voir § suivant). Cependant, dans un certain nombre de cas, les chlorites semblent dériver plutôt d'un précurseur de type smectite, si celui-ci a pu se former, notamment dans des sédiments clastiques d'origine volcanique (Inoue et Utada, 1991; Humphreys et al., 1994).

Dans de très nombreux systèmes géothermiques, domaines de température intermédiaires (100-200 °C), la transition entre smectite et chlorite est observée (Cathelineau et Izquierdo, 1988; Schiffman et Fridleifsson, 1991; Schiffmann et Staudigel, 1995; Inoue et Utada, 1991), et ce sont plutôt des interstratifiés smectite-chlorite, ou vermiculite-chlorite qui sont identifiés comme précurseurs (Bettison-Varga et Mackinnon, 1997; Shau et al., 1990).

Les phases intermédiaires sont considérés comme des interstratifiés irréguliers smectite-chlorite ou corrensite, ou des mélanges chlorite-corrensite. D'après Meunier et al. (1991), sur l'exemple de caldera d'Ohyu, les interstratifiés désordonnés précurseurs formés à partir de smectite recristalliseraient en un interstratifié chlorite-smectite ordonné, où la smectite serait une saponite haute charge. D'après Shau et Peacor (1992), les interstratifiés désordonnés smectite-chlorite sont des phases métastables qui résulteraient de réactions incomplètes favorisées par des rapports eau/roche faibles.

En Islande (champ géothermique de Nesjavellir), la transition est continue, avec en dessous de 180 °C un mélange de Smectite di- et tri-octadédrique, la formation d'interstratifiés

smectite-chlorite entre 200 et 240 °C, et l'apparition de chlorite à partir de 270 °C (Schiffman et Fridleifsson, 1991).

Au Mexique (système géothermique de Los Azufres), smectites et chlorites commencent à coexister vers 160 °C, la smectite étant présente jusqu'à 240 °C (voire plus) mais la chlorite devient prédominante vers 250 °C, pour un système équilibré depuis plus de 0,4 Ma (Cathelineau et Izquierdo, 1988).

Dans le cas de systèmes géothermiques, où les solutions diluées sont sodi-calciques et la présence de fer liée à la dégradation des ferro-magnésiens des roches (altération de dacites et basaltes où la magnétite et l'hématite sont présentes), la succession suivante est observée (cas du système de Los Azufres, Mexique, Cathelineau et al., 1985; Cathelineau et Izquierdo, 1988) :

a) dans les roches très ferrifères (basaltes, dacites), où le fer est initialement présent sous forme de magnétite et où les conditions  $fO_2$ - $fS_2$  conduisent vers un couple proche du point triple hématite-pyrite-magnétite :

80-130 °C : smectites, zéolites (Ca),

130-200 °C : coexistence de smectite et d'interstratifiés smectite-chlorite avec plus de 90 % de chlorite,

200 °C et + : chlorite s.s.

b) dans les roches moins ferrifères, et plus potassiques (rhyo-dacites et rhyolites) : interstratifiés illite/smectite, avec une composition très variable depuis un pôle non ferrifère (type muscovite), à un pôle céladonite (solution solide quasi continue analogue des phengites mais avec une charge interfoliaire inférieure aux micas).

Les séries continues de transformation smectite/chlorite avec interstratifiés sont beaucoup plus spécifiques des environnements à faible rapport eau/roche avec montée en température progressive de type diagenèse d'enfouissement (Tompkins, 1981; Beaufort et Meunier, 1994; Humphreys et al., 1994, métamorphisme épizonal de roches volcaniques). Les systèmes hydrothermaux récents (0,5 à 1 Ma), systèmes stables thermiquement où les minéraux cristallisent directement à partir de la phase fluide dans les fractures et les pores des roches altérées, favorisent la coexistence de différentes phases (smectite + chlorite) et l'absence de transformation d'un minéral en un autre via des interstratifiés.

Il est à noter que dans les systèmes géothermiques, les smectites dioactédriques calciques sont stables jusqu'à plus de 250 °C ce qui est confirmé par les travaux

expérimentaux (Ruck et Cathelineau, 1996; Mosser-Ruck et al., 1999). Dans ce dernier travail, il est montré que la chlorite apparaît en petite quantité (quelques %) à partir d'une smectite potassique à 300 °C après 6 mois d'expérimentation dans le système smectite solution chlorurée sodi-potassique, sans apport de fer initial (dissolution d'une petite partie de la smectite initiale).

#### *Berthiérines - Chamosites*

Des confusions ont probablement été faites entre ces deux minéraux, car pour une composition chimique identique, les deux structures sont très difficiles à distinguer par diffraction des rayons X. en effet, les chamosites ne présentant pas de réflexion (001) à 14 Å mais seulement une réflexion à 7 Å, leur diffractogramme est donc proche de celui de la berthiérine. Par ailleurs, ces deux minéraux peuvent former des interstratifiés 7/14 Å (Aagaard et al., 2000; Hillier et Velde, 1992).

La berthiérine serait un précurseur courant des chlorites dans les sédiments clastiques. Elle se forme en milieu anoxique, à partir de solutions riches en fer, pauvres en sulfates et en potassium ne permettant pas la formation de glauconite (Berner, 1980; Hornibrook et Longstaffe, 1996). Les interstratifiés 7/14 Å dominés par la berthiérine sont transformés expérimentalement en chlorite vers 200-250 °C, avec une reproduction des textures communément observées dans les réservoirs pétroliers (Aagaard et al., 2000). Différents travaux antérieurs indiquaient déjà l'improbabilité de la formation expérimentale de chlorite à moins de 400°C. expérimentalement, à 250 °C, Velde (1973) et Small et al. (1992) réussissent à ne former que des minéraux à 7 Å (berthiérine) et une smectite tri-octaédrique. A cette température, en milieu naturel, les transformations smectite – chlorite sont pourtant invoquées (des problèmes d'identification des chlorites ne sont pas exclus, voir ci-dessous, et des raisons cinétiques sont probables pour expliquer l'écart entre les données expérimentales et l'observation). Les données expérimentales d'Aagaard (2000) confirment par contre les données issues de l'observation de systèmes naturels où les berthiérines représentent des phases diagénétiques précurseurs (Ehrenberg 1993, Iijima et Matsumoto 1982). D'après Iijima et Matsumoto, la température de transition entre berthiérine et chlorite se situe entre 65 et 130 °C, la chamosite étant dominante à  $T > 160$  °C, ce qui correspond également à la température dérivée de l'observation des champs de la mer du Nord (90-120 °C, Aagaard et al., 2000). En milieu déshydraté, au-dessus de 250 °C, la berthiérine est transformée expérimentalement en magnétite (Hirt et Gehring, 1991).

### *Illite et chlorite*

Au-dessus de 200 °C, on observe dans la plupart des systèmes naturels la co-existence d'illite et de chlorite, dont les domaines relatifs de stabilité sont prédits par les calculs thermodynamiques et sont contraints principalement par les rapports  $K^+/H^+$  et  $Mg^{2+}/H^+$  (Jahren et Aagard, 1989). A partir d'une étude de la diagenèse de sédiments riches en fer, Taylor et Curtis (1995) construisent un diagramme Eh-pH incluant les chlorites riches en fer. Le domaine de stabilité des chlorites recouvrirait légèrement celui de la magnétite ( $E^0 \cong 0,28$ ).

Enfin, au-dessus de 300 °C  $\pm$  20 °C coexistent des assemblages de micas dioctaédriques (série muscovite-céladonite : phengites) et chlorites.

### ***1.3. Le stockage profond, un nouveau contexte à étudier.***

L'environnement que constitue un stockage de déchets radioactifs représente un système particulier. Les minéraux considérés sont connus et les transformations très bien décrites dans les différents types d'environnements naturels énumérés ci-dessus, mais la présence de fer métal rendant le système thermodynamiquement instable et constituant une source considérable de  $Fe^{II}$  en solution aqueuse, la présence de gradients de températures très élevés sur des distances réduites, les fluides pouvant circuler dans le système et les perturbations de ces fluides au contact de l'acier et des bétons de structure, etc..., font de ce système un cas unique.

Très peu d'études expérimentales traitant de l'évolution des smectites dans ces conditions particulières ont été publiées. Müller-Vonmoos et al. (1991) et Madsen (1998) 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. Le programme expérimental défini ci-dessous a été élaboré dans le but de contrôler ces évolutions.

#### ***1.4. Définition du programme expérimental.***

Le programme expérimental a été déterminé pour apporter des informations sur les transformations minéralogiques possibles d'une bentonite constitutive d'une barrière ouvragée compactée entre un conteneur constituant un point chaud et une source de fer potentielle, et un milieu géologique de nature argileuse pouvant apporter des circulations de solutions contenant des électrolytes. Le programme expérimental n'a pas été conçu pour prendre en compte la géométrie et la diversité des phénomènes sur une expérience unique, mais pour étudier les effets des différents facteurs mis en évidence et dans des conditions réalistes pour un stockage.

Les différents facteurs pris en compte sont résumés ci-dessous.

##### Température :

Les expériences ont été réalisées à 80 °C et 300 °C, cette deuxième température ayant été choisie pour compenser les cinétiques faibles des transformations par une augmentation raisonnable de température.

##### Etat du fer :

Trois types d'expériences ont été réalisées pour tester l'influence de la nature de la source de fer ; des expériences contenant du fer métal et de la magnétite en poudre, des expériences contenant des oxydes de fer (magnétite et hématite en poudre) et des expériences pour lesquelles aucun porteur de fer n'a été ajouté, la source de fer se résumant alors à la faible quantité de fer structural des minéraux constitutifs de la bentonite et à des traces d'oxydes de fer présentes dans la bentonite (environ 0.5%). Le choix de ces phases permet de représenter l'état de corrosion du conteneur en acier. Les trois porteurs de fer utilisés se présentent sous forme de poudres dont les granulométries moyennes sont de l'ordre de 5 µm.

Les quantités de porteurs de fer ajoutés aux systèmes sont déterminées pour que le rapport massique porteur de fer/bentonite soit égal à 0,1. Cette valeur représente un compromis entre la nécessité de fournir au système une quantité significative de fer pour permettre des transformations significatives, et la nécessité de disposer de suffisamment d'échantillon argileux pour pouvoir effectuer les différentes analyses nécessaires à la caractérisation des produits de réactions.

Composition de la solution :

La composition de la solution a été déterminée pour représenter un fluide géologique de bassin sédimentaire. Il s'agit d'une solution chlorurée sodi-calcique dont la composition est contrainte par la considération de la chlorinité et du rapport entre cations majeurs (Na et Ca) des eaux interstitielles du callovo-oxfordien de la Haute-Marne. Sa composition est la suivante: chlorinité de  $3.10^{-2}$  mol/l, rapport cationique Na/Ca de 5,5.

Durée des expériences :

Des expériences longues ont été réalisées afin de pouvoir obtenir les transformations minéralogiques complètes les plus avancées possible, mais des expériences à des temps plus courts étaient également nécessaires pour pouvoir observer éventuellement des phases minérales transitoires et acquérir des données sur l'évolution du système. Pour cela, les expériences ont été réalisées avec des durées de 1 jour, 1 semaine, 1 mois, 3 mois et 9 mois.

Rapport liquide/roche :

Les expériences ont toutes été réalisées avec un rapport massique liquide/roche de 10. Ce rapport a été choisi pour assurer une bonne disponibilité de la solution afin de faciliter les réactions et pouvoir obtenir les transformations minéralogiques les plus avancées possible dans les conditions des expériences.

### ***1.5. Synthèse.***

En situation de stockage, les argiles de la barrière ouvragée vont subir diverses sollicitations liées au milieu géologique (circulations d'eaux interstitielles, charge mécanique), à la présence des colis (dégagement de chaleur, libération de produits de corrosion, rayonnements) et à la présence éventuelle de structures en béton (modification de la composition des eaux interstitielles).

L'observation de cas naturels permet d'émettre des hypothèses de transformation des argiles en fonction des conditions physico-chimiques. L'expérimentation doit ensuite permettre de vérifier le schéma réactionnel supposé, le choix des paramètres étant calé sur les conditions du stockage. Enfin, la simulation numérique permettra d'extrapoler sur le long terme le comportement déduit de l'ensemble des données expérimentales.

**Chapitre II.**

**METHODES EXPERIMENTALES, TECHNIQUES ANALYTIQUES ET MODELISATION.**



## II.1. Méthodes expérimentales.

La bentonite utilisée se présente sous la forme de poudre industrielle livrée en sacs de 25kg. Une tonne de référence a été acquise et homogénéisée par quartage au LEM (Laboratoire Environnement et Minéralurgie, Vandoeuvre lès Nancy), et des fractions de différentes tailles ont été préparées (jusqu'à 1,7 g). Pour réaliser les expériences, nous avons utilisé les fractions de 1,7 g en considérant qu'elles sont représentatives de l'échantillon global.

L'objectif majeur des expériences étant d'étudier le comportement et l'évolution minéralogique de la bentonite en présence de fer dans un milieu confiné, simulant un contact entre un conteneur en fer et une barrière argileuse en situation de stockage profond, des précautions particulières doivent être prises pour approcher les conditions redox de ce contexte. Les expériences sont donc été réalisées à l'abri de l'air ambiant. Les charges expérimentales sont préparées sous atmosphère d'argon et les échantillons sont également récupérés sous atmosphère d'argon après expériences. Les produits sont enfin stockés sous argon jusqu'à l'analyse.

### II.1.1. Préparation des charges expérimentales.

Les solutions expérimentales sont préparées à partir d'eau distillée et de produits commerciaux NaCl et CaCl<sub>2</sub>. De l'argon est bullé sous boîte à gants dans ces solutions pendant 45 minutes pour éliminer l'oxygène dissout. Après cette étape, la solution ne sera plus en contact avec l'atmosphère.

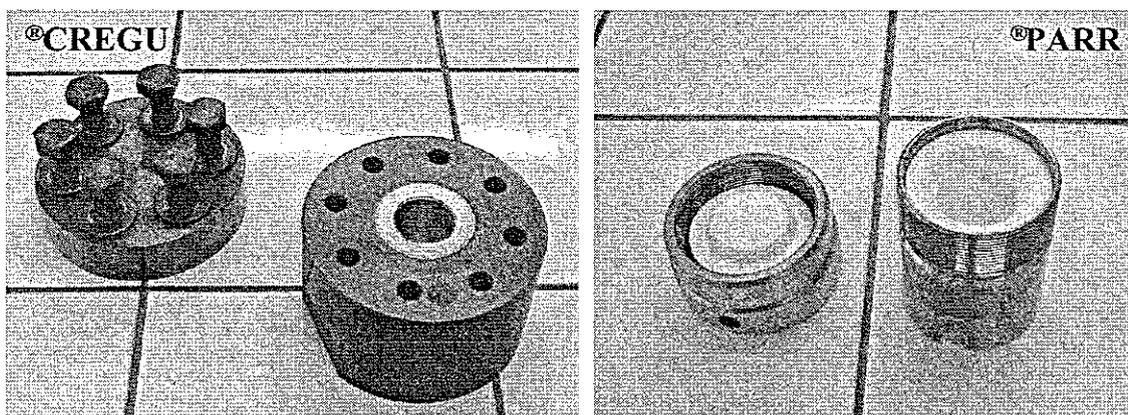
Les charges expérimentales sont préparées sous atmosphère d'argon en boîte à gants à partir de la solution préparée et des fractions de 1,7 g de bentonite, avec un rapport massique solution/bentonite de 10. Pour les expériences réalisées en présence de poudres de fer et magnétite ou poudres de magnétite et d'hématite, des quantités de ces poudres sont ajoutées à la préparation en respectant un rapport massique porteur de fer/bentonite égal à 0,1. Ces suspensions sont conservées à l'abri de l'atmosphère par une double protection constituée d'un flacon étanche et d'un sac thermo-soudé. Elles sont ensuite homogénéisées par agitation pendant 6 jours au moyen d'un agitateur rotatif.

Les suspensions homogènes, qui ont alors l'aspect d'une pâte assez visqueuse, sont alors chargées sous atmosphère d'argon dans les autoclaves. Pour les expériences réalisées en

présence d'une plaque de fer, celle-ci est introduite dans l'autoclave au cœur de l'échantillon à cet instant. Les autoclaves sont fermés sous atmosphère d'argon puis placés dans des étuves réglées à 80 et 300°C. Les expériences sont réalisées le long de la courbe de vapeur saturante.

### II.1.2. Types d'autoclaves utilisés.

Pour les expériences à 80°C nous avons utilisé des autoclaves en téflon de type "Parr" d'un volume utile de 24 cm<sup>3</sup>. Pour les expériences à 300°C nous avons utilisé des autoclaves en acier chemisés en or d'un volume utile de 18 cm<sup>3</sup> (Nguyen-Trung, 1985). Ces deux types d'autoclaves sont présentés sur les photos de la figure II.1 ci-dessous.



**Figure II.1 :** Photographies des autoclaves utilisés pour les expériences à 300°C et 80°C.

### II.1.3. Récupération des produits après expériences.

Pour chaque expérience, l'autoclave est sorti de l'étuve et refroidi rapidement au moyen d'un jet d'air comprimé (5 minutes pour les expériences à 80°C, 20 minutes pour les expériences à 300°C). Il est ensuite ouvert sous atmosphère d'argon en boîte à gants. L'échantillon, qui se présente alors sous la forme d'une pâte plus ou moins épaisse, est récupéré dans un tube de centrifugation hermétique. Une centrifugation (20 minutes à 12000 tr/min) permet d'extraire une grande partie de la solution expérimentale. De retour sous atmosphère d'argon en boîte à gants, la solution est prélevée et une mesure rapide du pH et de l'Eh est effectuée. La solution est ensuite filtrée (diamètre de pores : 45 µm puis 0,2 µm) et stockée à +4°C dans un flacon étanche en polypropylène. La partie solide de l'échantillon est séchée en boîte à gants à température ambiante par un flux d'argon puis broyée légèrement

dans un mortier en agate et conservée dans un flacon étanche en polypropylène dans un sac thermo-soudé sous atmosphère d'argon.

#### II.1.4. Stockage et conservation des produits.

Les échantillons solides sont conservés à +4°C jusqu'à la préparation pour les différentes analyses. Lorsqu'une mise en suspension de l'échantillon est nécessaire, par exemple pour séparer la fraction < 2µm, dans le but d'une analyse à la microsonde électronique et au MET, celle-ci est réalisée dans l'alcool de préférence et sous atmosphère d'argon en boîte à gants.

### II.2. Caractérisation de la Minéralogie.

La bentonite MX80 et les produits issus des expérimentations ont fait l'objet d'une caractérisation minéralogique multi-techniques (DRX, MEB, MET HR) et multi-échelles (du mm au nm) :

- La diffraction des rayons X (DRX) a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans les échantillons et de préciser autant que possible la nature des minéraux argileux (qualitativement et semi-quantitativement).

- Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé d'une part pour observer les morphologies des minéraux non argileux dans le produit MX80 de départ, puis pour suivre l'évolution des morphologies et mettre en évidence l'apparition ou la disparition de certaines phases dans les différents produits issus des expérimentations. D'autre part, l'observation au MEB de la fraction argileuse inférieure à 2 µm a permis de tester son homogénéité.

- Le microscope électronique à transmission en mode haute résolution (MET-HR) a été utilisé pour déterminer la structure fine des argiles (séquences d'empilement des feuillets) de la bentonite de départ et des produits après expériences.

## II.2.1. Étude par diffraction des rayons X.

### II.2.1.1. Appareillage et conditions expérimentales.

Les diffractogrammes ont été réalisés sur un appareil Bruker AX8 Advance situé au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM, Vandoeuvre-lès-Nancy, France), avec une source au cobalt ( $\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$ ), sans monochromateur avant et avec un filtre fer pour supprimer l'émission  $K\beta$ . Le pas de mesure  $2\theta$  varie entre  $0,02^\circ$  et  $0,05^\circ$  avec un temps d'accumulation de 3 à 20 secondes par pas. La tension d'accélération est de 40 kV, l'intensité de 40 mA. La relation de Bragg donnant l'équidistance structurale est alors de  $d_{hkl}=0,7703/\sin(\theta)$ . L'acquisition des données est numérique.

D'après Lanson et Bouchet (1995) l'intensité des pics étudiés doit au moins comporter 1000 coups pour un écart type d'environ 3 %. Cette condition est fonction du temps de comptage, de la quantité de matière analysée, de la puissance du tube et de la présence ou non d'accessoires tel un monochromateur avant. Dans tous les cas, les paramètres ont été choisis pour approcher au mieux ces conditions dans un temps d'acquisition raisonnable.

### II.2.1.2. Préparation des échantillons.

Plusieurs types de préparations ont été effectuées afin d'obtenir différentes informations sur la bentonite MX80 et les produits de réaction. De plus, la caractérisation complète de la bentonite MX-80 a nécessité de détailler de façon très précise la fraction argileuse majoritaire et les minéraux accessoires.

L'échantillon global est analysé sur poudre non orientée pour identifier les minéraux présents à des concentrations supérieures à la limite de détection (environ 1 %).

La fraction grossière a été caractérisée pour déterminer la nature et l'abondance relative des minéraux accessoires. La taille des particules de minéraux accessoires étant largement supérieure à celle des particules de la fraction argileuse, une séparation a été effectuée par mise en suspension d'un échantillon de MX-80, puis par sédimentation et élimination du surnageant.

La fraction argileuse inférieure à  $2 \mu\text{m}$  est caractérisée plus précisément grâce à la réalisation de lames orientées, saturées à l'éthylène glycol, chauffées, échangées Na, Li, K ou Mg.

La fraction argileuse inférieure à  $2 \mu\text{m}$  de l'échantillon (brut ou échangé) mis en suspension dans l'alcool est séparée par décantation et prélèvement du surnageant (le temps de

décantation est déterminé d'après la loi de Stokes). Le surnageant est centrifugé (5000 tours/min, 10 minutes). Le culot obtenu est dispersé aux ultrasons dans une faible quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est déposée sur lame de verre et séchée à l'air à température ambiante. La saturation à l'éthylène glycol est réalisée en maintenant la lame orientée pendant au moins deux heures sous un flux dynamique de vapeur d'éthylène glycol.

Afin de différencier la montmorillonite (défaut de charges positives en site octaédrique) de la beidellite, de la saponite et de la nontronite (défaut de charges positives en site tétraédrique) le test de Greene-Kelly (Greene-Kelly, 1953) a été réalisé. Une lame orientée de la fraction argileuse inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , échangée au Li et déposée sur lame de silice pure, est utilisée. Ces préparations sont chauffées à 400°C pendant 12 heures puis saturées au glycérol. L'utilisation d'une lame de silice pure est une précaution visant à éviter la contamination de l'échantillon par les alcalins (Na principalement) contenus communément dans les lames de verre standard (Byström-Brusewitz, 1975).

Enfin, pour déterminer la part de smectite haute charge dans l'assemblage argileux, une lame orientée de la fraction argileuse inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , échangée au K, a été chauffée à 110°C pendant 12 heures puis saturée à l'éthylène glycol. Pour mettre en évidence la présence éventuelle de vermiculite, une lame de cette fraction argileuse a été échangée au Mg puis saturée au glycérol.

## II.2.2. Étude au microscope électronique à balayage (MEB).

### II.2.2.1. Appareillage et conditions expérimentales.

Les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur un appareil HITACHI S2500 FEVEX situé au service commun de microanalyses de la Faculté des Sciences, Université Nancy 1 (Vandoeuvre-lès-Nancy, France). La résolution maximale est de 2,5 Å correspondant à un grandissement de  $\times 200000$ . Une analyse semi-quantitative des minéraux observés a permis de les caractériser.

### II.2.2.2. Préparation des échantillons.

Des observations sont réalisées sur la fraction grossière détritique pour déterminer les phases minérales présentes et leurs caractéristiques morphologiques, ainsi que sur la fraction argileuse inférieure à 2  $\mu\text{m}$  pour déceler la présence de minéraux non argileux dans cette fraction.

La fraction grossière est préparée de la façon suivante : mise en suspension dans l'alcool, dispersion par traitement aux ultrasons, décantation, élimination du surnageant. Cette série est reproduite jusqu'à obtention d'un surnageant limpide. Quelques gouttes de dispersant (2ml de n-Buthylamine 0,2 % pour 50ml de solution) sont ajoutées lors de la première mise en suspension pour faciliter l'élimination de la fraction argileuse fine agglomérée sur les grains détritiques. Le culot est ensuite séché puis la poudre obtenue est déposée par saupoudrage sur une pastille de carbone autocollante. La pastille est métallisée en surface par dépôt sous vide d'une couche conductrice de carbone (environ 20 nm).

La fraction argileuse inférieure à 2  $\mu\text{m}$  est observée sur les préparations effectuées pour l'analyse à la microsonde.

### II.2.3. Étude au Microscope électronique à transmission en mode haute résolution (MET-HR).

#### II.2.3.1. Appareillage et conditions expérimentales.

L'étude au MET-HR a été réalisée au laboratoire CRMC2 (Marseille, France) avec un microscope JEOL JEM 2000 FX. Des clichés sont réalisés sur des coupes ultra-fines de particules orientées afin d'observer les équidistances des feuillets composant les particules argileuses.

#### II.2.3.2. Préparation des échantillons.

Les fractions argileuses inférieures à 2  $\mu\text{m}$  de la bentonite MX80 et de certains produits de réaction ont été observées.

La fraction argileuse fine est échangée avec un chlorure d'alkylammonium (Lagaly et al., 1976) puis enrobée dans une résine Epon (Amouric et Olives, 1991). Des coupes ultra-fines de 100 nm d'épaisseur (3 ou 4 sections pour chaque échantillon) sont réalisées avec un ultramicrotome et déposées sur des grilles Nickel 300-mesh recouvertes d'un film carbone. La séparation des fractions fines et les échanges au chlorure d'alkylammonium ont été réalisés au G2R, les enrobages et les sections ultra-fines ont été réalisés au service de microscopie électronique de la faculté de médecine de Nancy.

### II.3. Caractérisation de la cristallogénie des minéraux argileux.

La bentonite MX80 et les produits de réaction ont fait l'objet d'une caractérisation cristallogénie multi-techniques (analyse chimique en roche totale, mesure de la CEC, Microsonde électronique, MET EDS) et multi-échelle (de la centaine de mg d'échantillon à la particule isolée (< 2µm)) :

- des analyses chimiques en roche totale de la bentonite de départ et de la fraction argileuse séparée de cette bentonite,
- la microsonde électronique ainsi que l'analyse X au microscope électronique à transmission (MET-EDS) ont été utilisés pour déterminer la cristallogénie de la montmorillonite de départ et des produits argileux issus des différentes expériences,
- la mesure de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) de la bentonite de départ et des produits de réaction permet d'estimer l'évolution des propriétés (échange, gonflement) de la bentonite.

#### II.3.1. Analyse chimique en roche totale.

Les analyses des échantillons par spectrométries ICP-AES et ICP-MS ont été réalisées au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Vandoeuvre-lès-Nancy, France) après broyage et porphyrisation. Elles déterminent les concentrations en éléments majeurs, en traces et en Terres Rares.

Les teneurs en oxydes des éléments majeurs sont obtenues par spectrométrie d'émission de plasma (ICP-AES). Le dosage du Fe<sup>II</sup> nécessite une attaque acide rapide (HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) suivi d'un dosage volumétrique (oxydoréduction) avec du dichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). La perte au feu, déterminée après chauffage à 1000°C, correspond au dosage de l'eau et des volatils. Les éléments en traces et les Terres Rares sont analysés par spectrométrie de masse sur plasma (ICP-MS).

### II.3.2. Analyse chimique par microsonde électronique.

#### II.3.2.1. Appareillage et conditions expérimentales.

Les analyses chimiques par microsonde électronique ont été réalisées grâce à une microsonde Cameca SX50 située au service commun de microanalyses de la Faculté des Sciences, Université Nancy 1 (Vandoeuvre-lès-Nancy, France). Les conditions analytiques sont les suivantes : intensité de courant : 6 nA, tension d'accélération : 10 kV. Les analyses sont effectuées sur des plages de  $5 \times 10 \mu\text{m}$ . L'intensité de courant et la tension d'accélération des électrons sont volontairement plus bas que dans le cas d'une analyse classique de lame mince car l'épaisseur de l'échantillon analysé est très faible (dépôt fin d'argiles de quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, voir ci-après). Le temps de comptage est de 10 secondes pour la plupart des éléments chimiques dosés, sauf pour K et Fe pour lesquels le temps de comptage est doublé afin de compenser l'intensité et la tension basses. Na est analysé en premier afin de minimiser l'erreur sur son dosage liée à sa migration rapide sous le faisceau électronique.

Les analyses sont obtenues en % poids d'oxydes, le fer étant considéré totalement sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$ . Des formules structurales sont ensuite calculées selon la méthode de Harvey (1943) sur la base de 11 ou 14 Oxygènes, et en tenant compte de la valence moyenne du fer obtenue par spectroscopie Mössbauer.

#### II.3.2.2. Préparation des échantillons.

L'échantillon est mis en suspension dans l'alcool et traité aux ultrasons. L'extraction de la fraction inférieure à  $2 \mu\text{m}$  est effectuée par décantation et prélèvement du surnageant. Cette opération est répétée une deuxième fois pour assurer une bonne séparation, puis le surnageant est centrifugé (5000 tours/min, 10 minutes). Le culot obtenu est dispersé aux ultrasons dans une très faible quantité d'eau distillée pour obtenir une suspension concentrée. Une goutte de cette préparation est déposée sur lame de carbone et séchée à l'air à température ambiante. La lame est ensuite métallisée en surface par dépôt sous vide d'une couche conductrice de carbone (environ 20nm).

### II.3.3. Analyse chimique par microscope électronique à transmission (EDS).

#### II.3.3.1. Appareillage et conditions expérimentales.

Les analyses chimiques par microscope électronique à transmission ont été réalisées avec un microscope PHILIPS CM20 au Service Commun de Microscopie Electronique par Transmission de l'Université de Nancy I (Vandoeuvre-lès-Nancy, France).

Les analyses sont réalisées à 10 eV et 200 kV, avec un temps de comptage de 40 secondes pour compenser la migration d'éléments légers. Les spectres EDS enregistrés sont traités pour obtenir l'analyse quantitative en pourcentages atomiques. Les formules structurales sont ensuite calculées selon la méthode de Harvey (1943) sur la base de 11 ou 14 Oxygènes, et en tenant compte de la valence du fer obtenue par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (MET-EELS).

#### II.3.3.2. Préparation des échantillons.

Une goutte d'une suspension dans l'alcool de particule  $< 2\mu\text{m}$  est déposée sur une grille Nickel 300-mesh recouvertes d'un film carbone.

### II.3.4. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC).

La mesure de la CEC est réalisée par déplacement des cations échangeables par le complexe cobalthexamine  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ . L'appareillage utilisé pour la mesure de la concentration de ce complexe est un spectrophotomètre UV-Visible (bande d'absorption du cobalt à 473 nm).

Le réactif utilisé est  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  de masse molaire 267,5 g/mol. La solution "mère" est constituée de 4,458 g de ce réactif dans un litre d'eau ultra pure, ce qui représente 0,05 eq/l. Cette solution est agitée une nuit avant utilisation.

La quantité d'argile introduite est déterminée de telle façon à ce que la charge apportée par l'argile soit comprise entre un dixième et un tiers de la charge apportée par la solution. Si Q est le nombre de milliéquivalents (meq) apportés par la solution, la prise d'essai doit avoir une demande comprise entre  $Q/3$  et  $Q/10$ .

Dans un tube à centrifuger, la prise d'essai est mélangée au volume V de solution de cobalt. La préparation est agitée durant 2 heures pour atteindre l'équilibre puis centrifugée une

heure à 19000 tours/min. Si le produit contient des fines, une centrifugation à 45000 tours/min est effectuée. L'ion cobaltihexamine dans le surnageant est dosé par colorimétrie (dans des cuves en quartz) en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons.

### II.3.5. Diagrammatique des minéraux argileux.

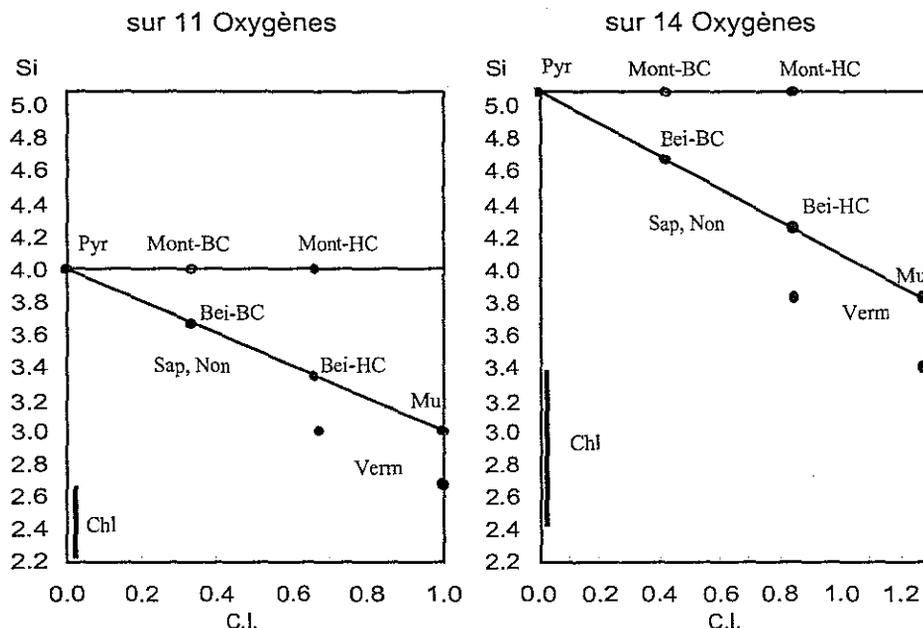
Plusieurs types de diagrammes ont été proposés par différents auteurs pour déterminer la nature des minéraux argileux et suivre leur évolution dans une séquence sédimentaire ou lors d'une altération. 7 diagrammes ont été sélectionnés pour déterminer la cristalochimie de la phase argileuse des échantillons et suivre son évolution dans le temps.

Dans ce paragraphe, nous présentons ces différents diagrammes dans lesquels sont reportés des pôles purs de minéraux argileux, dont ceux présents dans les échantillons ou susceptibles de se former au cours des expériences. L'influence du mode de calcul (sur 11 ou sur 14 oxygènes) a été testée. Il apparaît que, d'une part, il n'y a pas d'incidence autre qu'un décalage général et une déformation des champs caractéristiques des différents minéraux, d'autre part la répartition relative de ces zones est conservée. La présentation ici de ces différents diagrammes permet de visualiser ces modifications.

Dans ces diagrammes seront ensuite reportées les formules structurales de la phase argileuse des différents échantillons, calculées à partir des différentes analyses chimiques effectuées (roche totale, microsonde électronique et MET-EDS).

#### II.3.5.1. Diagramme Silicium – Charge Interfoliaire (Si - C.I.).

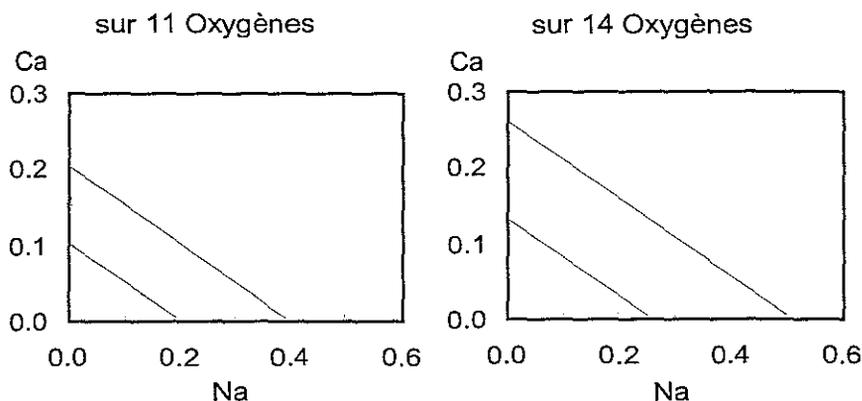
Ce diagramme permet de visualiser l'évolution du déficit de charge tétraédrique et de la charge interfoliaire ( $C.I. = Na^+ + 2Ca^{2+} + K^+$ ). Le minéral argileux du produit de départ est une montmorillonite très proche du pôle "smectite basse charge" dans le diagramme ci-dessous.



**Figure II.2 :** Diagramme Si - Charge Interfoliaire ( $C.I.=Na+2Ca+K$ ) calculé sur 11 ou 14 oxygènes. Pyr: pyrophyllite, Mont-BC: montmorillonite basse charge, Mont-HC: montmorillonite haute charge, Bei-BC: Beidellite basse charge, Bei-HC: beidellite haute charge, Sap: saponite, Non: nontronite, Mu: muscovite, Verm: vermiculite, Chl: chlorite.

### II.2.5.2. Diagramme Ca - Na.

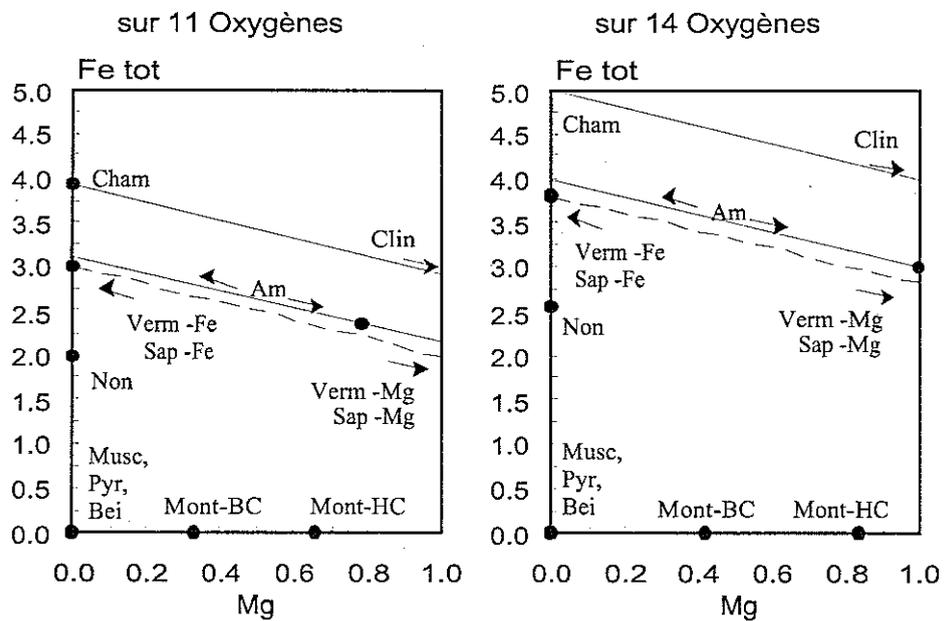
Ce diagramme permet de montrer l'évolution de la garniture interfoliaire et l'échange entre ces deux cations. Le produit de départ utilisé comporte principalement les cations Ca et Na en site interfoliaire et la solution expérimentale est constituée de NaCl et  $CaCl_2$ , donc nous suivrons la nature du remplissage interfoliaire des minéraux argileux dans le diagramme Ca/Na. Les diagonales tracées dans le diagramme symbolisent des échanges à charge constante. Une évolution à charge constante se traduira par une tendance parallèlement à ces droites, une évolution à charge interfoliaire variable par une tendance recoupant ces droites.



**Figure II.3 :** Diagramme Ca - Na calculé sur 11 ou 14 oxygènes. Le domaine des smectites dioctaédriques est situé entre les deux droites obliques.

### II.2.5.3. Diagramme Fe total - Mg.

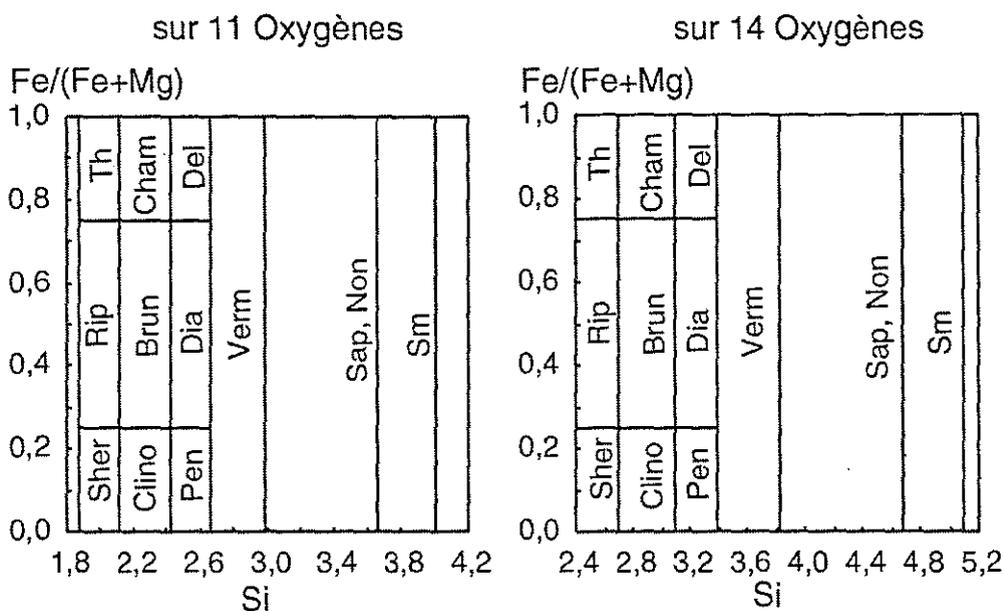
Ce diagramme sera utilisé pour présenter l'évolution du contenu en fer total ( $Fe_{tot}$ ) des produits de réaction. Il nous permettra aussi de discriminer les différents types de chlorites (ferrifères et magnésiennes) et les évolutions entre pôles (substitutions Fe-Mg à Fe+Mg constant).



**Figure II.4 :** Diagramme  $Fe_{tot}$  - Mg calculé sur 11 ou 14 oxygènes. Pyr: pyrophyllite, Mont-BC: montmorillonite basse charge, Mont-HC: montmorillonite haute charge, Bei: beidellite, Sap-Fe et -Mg: saponite Fe et Mg, Non: nontronite, Musc: muscovite, Verm-Fe et -Mg: vermiculite Fe et Mg, Am: amésite, Clino: clinochlore, Cham: chamosite.

### II.2.5.4. Diagramme Fe/(Fe+Mg) - Si.

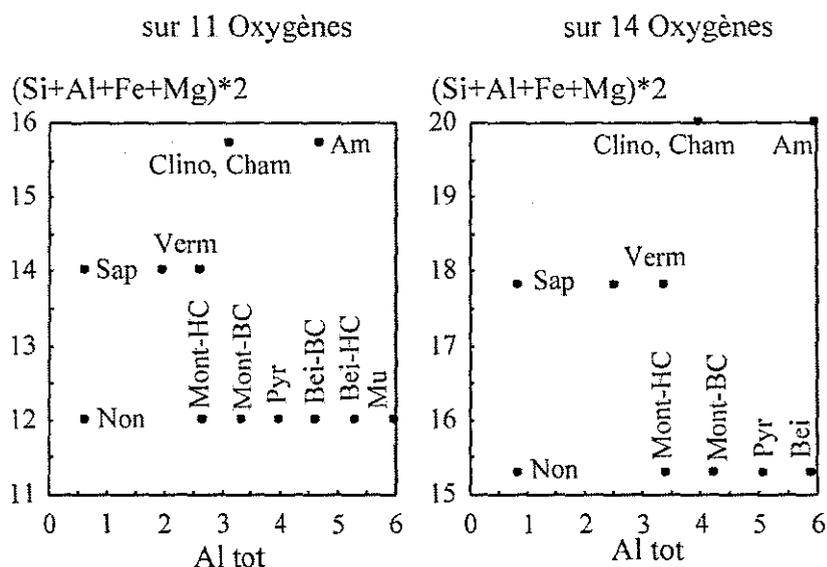
Ce diagramme permet de suivre l'évolution de la proportion de Fe (par rapport à (Fe+Mg)) en fonction de la diminution de la quantité de Si, c'est-à-dire en fonction de la charge tétraédrique.



**Figure II.5 :** Diagramme  $Fe/(Fe+Mg) - Si$  calculé sur 11 ou 14 oxygènes. Sm: smectite, Sap: saponite, Non: nontronite, Verm: vermiculite, Th: thuringite, Cham: chamosite, Del: delessite, Rip: ripidolite, Brun: brunsvigite, Dia: diabantite, Sher: sheridanite, Clino: clinochlore, Pen: penninite. Champs des chlorites d'après Foster (1962).

#### II.2.5.5. Diagramme $(Si+Al+Fe+Mg) \times 2 - Al$ .

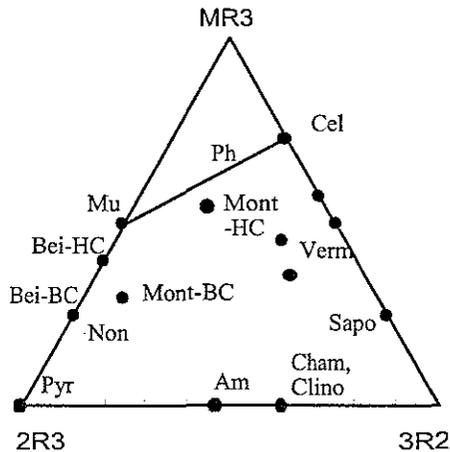
Ce diagramme peut être utilisé pour montrer plus précisément des évolutions vers des pôles qui n'apparaissent pas suffisamment discriminés dans d'autres diagrammes. En particulier distinguer une évolution des montmorillonites vers les chlorites d'évolutions vers les saponites ou les nontronites.



**Figure II.6 :** Diagramme  $(Si+Al+Fe+Mg) \times 2 - Al_{tot}$  calculé sur 11 ou 14 oxygènes. Pyr: pyrophyllite, Mont-BC: montmorillonite basse charge, Mont-HC: montmorillonite haute charge, Bei-BC: Beidellite basse charge, Bei-HC: beidellite haute charge, Bei: Beidellite, Sap: saponite, Non: nontronite, Musc: muscovite, Verm: vermiculite, Am: amésite, Clino: clinochlore, Cham: chamosite.

### II.2.5.6. Diagramme MR3 – 2R3 – 3R2.

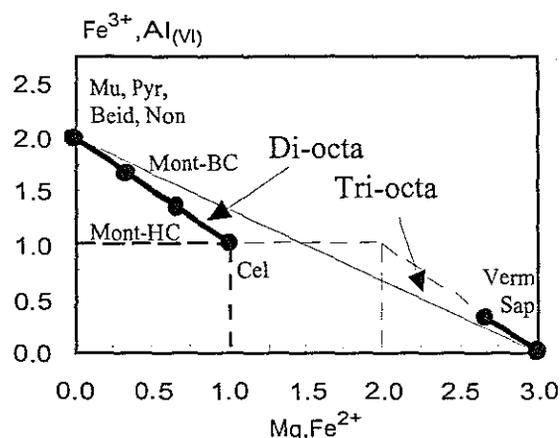
Le diagramme triangulaire MR3 – 2R3 – 3R2 (Velde, 1985) est une représentation de base des minéraux argileux. Il permet de discriminer les différents minéraux et de mettre en évidence des évolutions marquées. La normalisation sur les trois pôles fait que le calcul sur 11 ou 14 oxygènes n'a pas d'effet sur la repartition des différents champs.



**Figure II.7 :** Diagramme MR3 – 2R3 – 3R2 calculé sur 11 ou 14 oxygènes. Pyr: pyrophyllite, Mont-BC: montmorillonite basse charge, Mont-HC: montmorillonite haute charge, Bei-BC: Beidellite basse charge, Bei-HC: beidellite haute charge, Sap: saponite, Non: nontronite, Mu: muscovite, Verm: vermiculite, Am: amésite, Clino: clinochlore, Cham: chamosite, Cel: céladonite, Ph: phengites.  
 $MR3 = Na + K + 2Ca$ ,  $2R3 = (Al^{3+} + Fe^{3+} - MR3) / 2$ ,  $3R2 = (Mg^{2+} + Fe^{2+}) / 3$ .

### II.2.5.7. Diagramme $Fe^{3+} + Al^{3+}_{(VI)} - Mg + Fe^{2+}$ (Smectites Di – Smectites Tri).

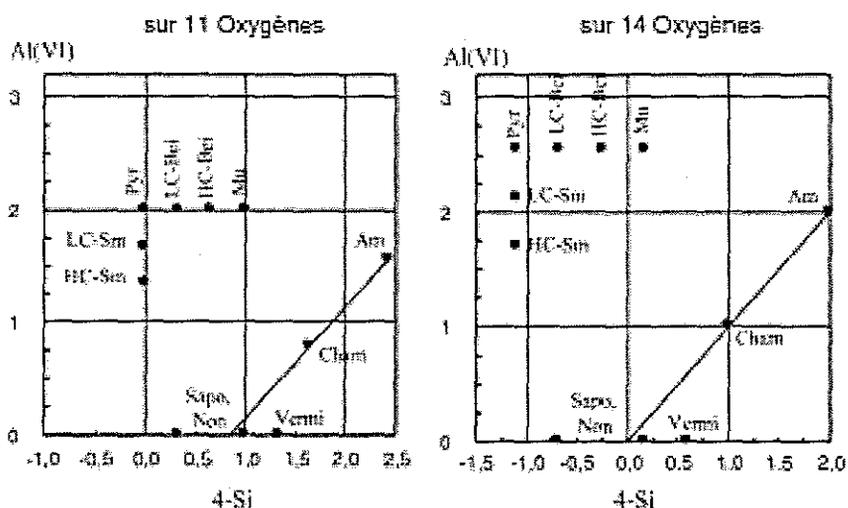
Le diagramme  $Fe^{3+} + Al^{3+}_{(VI)} - Mg + Fe^{2+}$  est utilisé pour discriminer une smectite di-octaédrique (deux atomes trivalents en position octaédrique) d'une smectite tri-octaédrique (trois atomes divalents en position octaédrique). Dans notre cas, il sera utilisé pour mettre en évidence l'évolution du produit de départ di-octaédrique vers une smectite tri-octaédrique. Le calcul sur 14 oxygènes n'a pas lieu d'être puisque ce diagramme est destiné à discriminer des minéraux de type smectite dont la formule structurale est communément calculée sur 11 oxygènes.



**Figure II.8 :** Diagramme  $Fe^{3+} + Al^{(VI)} - Mg^{2+} + Fe^{2+}$  calculé sur 11 oxygènes. Mu: muscovite, Pyr: pyrophyllite, Beid: beidellite, Non: nontronite, Mont-BC: montmorillonite basse charge, Mont-HC: montmorillonite haute charge, Cel: céladonite, Verm: vermiculite, Sap: saponite.

#### II.2.5.8. Diagramme 4-Si - Al(VI).

Ce diagramme est inspiré du diagramme communément utilisé pour la détermination de la nature des chlorites. Il est ici étendu et utilisé pour observer des évolutions des smectites vers les chlorites, c'est à dire de minéraux calculés de façon conventionnelle sur 11 oxygènes, vers des minéraux calculés sur 14 oxygènes.



**Figure II.9 :** Diagramme  $Al^{(VI)} - 4-Si$  calculé sur 11 ou 14 oxygènes. Pyr: pyrophyllite, LC-Sm: smectite basse charge, HC-Sm: smectite basse charge, LC-Be: Beidellite basse charge, HC-Be: beidellite haute charge, Sapo: saponite, Mu: muscovite, Vermi: vermiculite, Am: amésite, Cham: chamosite.

#### **II.4. Détermination de la valence du fer dans les minéraux argileux.**

La détermination de la valence du fer dans les minéraux argileux peut être un outil pour l'interprétation de leur physico-chimie et du calcul précis des formules structurales. Sans cette information, les différents auteurs font le choix de considérer la totalité du fer sous la valence +3, par exemple lorsqu'ils sont en présence d'une smectite, ou sous la valence +2 lorsqu'il s'agit d'une chlorite. Parfois le fer est réparti entre les deux valences pour atteindre l'équilibre des charges. Si, dans de nombreux cas, ce type de calcul est satisfaisant, il peut dans d'autres avoir des conséquences si l'on souhaite donner une interprétation des conditions redox des environnements. Enfin, dans le cas de transformations minéralogiques complexes, présentant des phases intermédiaires caractérisées par ailleurs, l'absence d'information concernant la valence du fer peut mener à de fausses interprétations sur la nature des minéraux formés (passage dioctaédrique → trioctaédrique notamment). Ce sera particulièrement le cas pour une transformation de type smectite → chlorite.

Dans le cas d'échantillons expérimentaux, particulièrement en présence de phases partiellement transformées, il n'est pas possible de faire d'hypothèse sur l'état de valence du fer. Obtenir des informations sur la valence du fer, sa distribution et d'éventuelles hétérogénéités peut donc contribuer à déterminer les phases coexistantes et à mieux comprendre les mécanismes réactionnels. Cette détermination est particulièrement nécessaire pour un système réactionnel composé d'argiles, de fer métal et d'une solution aqueuse qui est en déséquilibre thermodynamique et fortement réducteur (réduction de l'eau).

Dans le cas de nos expériences, la connaissance précise de la valence du fer contenu dans les échantillons a permis de calculer précisément les formules structurales et la répartition exacte du fer entre les valences +2 et +3. Deux approches ont été menées. Tout d'abord, une analyse par spectroscopie Mössbauer conduite sur une fraction de 150 à 200 mg d'échantillon a donné une information globale concernant la valence du fer dans la fraction argileuse. Cette information globale a été prise en compte pour le calcul des formules structurales à partir des analyses "globales" réalisées par microsonde électronique sur la fraction argileuse inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Puis, une méthode a été mise au point pour déterminer la valence du fer à l'échelle de la particule argileuse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons au microscope électronique à transmission (mode EELS). Cette méthode a été validée par l'analyse d'oxydes de fer et d'échantillons d'argiles purifiés et homogènes de référence. Appliquée à des échantillons hétérogènes comme les produits de réaction, et

couplée à l'analyse chimique de la même particule, elle permet de calculer une formule structurale précise pour cette particule tenant compte de la valence exacte du fer. Cette méthode a révélé une dispersion sensible de la valence du fer au sein d'une population de particules argileuses.

#### II.4.1. Analyse par spectroscopie Mössbauer en transmission.

L'étude par spectroscopie Mössbauer en transmission a été réalisée sur le produit de départ et sur les produits de réaction de 3 mois et 9 mois, en présence de fer + magnétite ou magnétite + hématite. Pour ces analyses, et afin d'éviter au maximum toute altération des phases argileuses, il n'est pas effectué de séparation de la fraction argileuse inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, l'échantillon est analysé globalement, et le traitement numérique du signal est nécessaire pour quantifier les contributions du fer présent dans les différentes phases argileuses et dans les oxydes.

##### II.4.1.1. Appareillage et conditions expérimentales.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés en collaboration avec M. Abdelmoula au LCPME (Villiers-lès-Nancy, France) à 12 K ou 150 K. Le traitement des spectres est numérique. Une décomposition est réalisée en utilisant des bandes lorentziennes à positions, largeurs et intensités variables (Benali et al., 2001). Cet ajustement permet de quantifier la proportion de différents "types de fer" caractérisés par leur valence et leur environnement chimique. Il est possible de distinguer un  $\text{Fe}^{2+}$  d'un  $\text{Fe}^{3+}$ , du fer en position octaédrique ou en position tétraédrique, du fer présent dans une argile ou dans un oxyde. Lorsque la quantité d'oxydes dans un échantillon n'est pas trop importante, une quantification précise de la valence du fer présent dans la fraction argileuse est possible.

##### II.4.1.2. Préparation des échantillons.

La préparation d'un échantillon pour l'analyse par spectroscopie Mössbauer est très simple. Dans le cas d'un produit supposé sensible à l'atmosphère, une conservation à l'abri de l'air ambiant est indispensable, jusqu'à l'introduction dans le porte échantillon du spectromètre.

Pour chaque échantillon, 150 à 200 mg ont été prélevés sous atmosphère d'argon (en boîte à gants) et conservés dans un flacon étanche. Puis, la préparation des pastilles

d'échantillons a été réalisée au LCPME sous atmosphère contrôlée. Chaque échantillon est ensuite en contact avec l'atmosphère le temps du transfert vers le spectromètre (quelques secondes) où il est congelé sous vide.

#### II.4.2. Analyse au MET en mode perte d'énergie des électrons (EELS).

Une nouvelle méthode de mesure de la valence du fer dans les minéraux argileux utilisant la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) au microscope électronique à transmission a été mise au point. Celle-ci est basée sur l'ajustement de la raie  $L_3$  du fer. Une validation est apportée en comparant les résultats obtenus sur des échantillons standards homogènes avec les données de spectroscopie Mössbauer et d'analyse chimique par voie humide.

Cette nouvelle méthode d'analyse ponctuelle est non destructive et ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon. L'acquisition conjointe au microscope électronique à transmission de la valence du fer par perte d'énergie des électrons et de l'analyse X pour la même portion de particule argileuse est donc possible et permet une caractérisation fine de la chimie de l'échantillon et le calcul de formules structurales beaucoup moins arbitraires. La haute résolution de cette méthode ( $< 100$  nm) permet de mettre en évidence et de caractériser des hétérogénéités au sein d'une population de particules. Grâce au couplage avec l'analyse X et la microdiffraction au MET, il est possible de caractériser exactement le ou les types de minéraux argileux présents, ce qui était impossible avec les autres méthodes analytiques disponibles.

L'application de cette méthode à un échantillon de montmorillonite montre la présence d'une proportion significative de fer sous la valence +2 alors que les formules structurales des montmorillonites sont généralement calculées en considérant le fer entièrement sous la valence +3.

**Valence determination of iron in clays by electron energy-loss spectroscopy.  
Calibration and validation using iron oxides, montmorillonite and vermiculite samples.**

**Guillaume D<sup>1</sup>, Pironon J<sup>1</sup> and Ghanbaja J<sup>2</sup>**

(soumis à *Physics and Chemistry of Minerals*, Novembre 2001)

1 CREGU - UMR G2R (7566) – Université Henry Poincaré, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

2 Service Commun de Microscopie Electronique par Transmission, Université Henry Poincaré, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

**Abstract** Electron Energy Loss Spectroscopy at Fe-L<sub>3</sub> edge is used to investigate and quantify the valence of iron in clays. Two methods are proposed. 1- the fitting of the Fe-L<sub>3</sub> edge after deconvolution and baseline treatment, 2- the measurement of the chemical shift of the Fe-L<sub>3</sub> edge after spectral calibration in energy. An alcoholic solution of MnBr<sub>2</sub> is deposited onto the preparation to provide Mn<sup>II</sup> as internal reference considering its L<sub>3</sub> maximum of intensity at 641.8 eV. The presence of Mn<sup>II</sup> on the sample does not affect the Fe-L<sub>3</sub> edge. Iron oxides have been used as references. Pure FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used to provide iron with various average valences; 2, 2.67 and 3 respectively. Both methods were applied to homogeneous clay samples and gave consistent results. Comparison of those results with wet chemistry and transmission Mössbauer spectroscopic analyses of the clay samples shows a good accordance. Therefore, EELS that is an individual, no-time consuming, technique can be routinely applied to nanometric particles such as clay minerals with low iron content (down to 2 wt % of Fe). However, it is necessary to take into account the relative stability of iron species inside mineral during sample preparation and analysis. This analytical development should open new perspectives in the use of clay minerals as redox markers for applications in metallogeny, sedimentology, diagenesis and environmental sciences.

**Keywords** Valence • Iron • Clays • EELS • Mössbauer

## INTRODUCTION.

Iron naturally occurs in two valence states in minerals: Fe<sup>II</sup> and Fe<sup>III</sup>, sometimes in both valence states within the same mineral. The valence state of iron in minerals, particularly clay minerals, is an important information for the determination of physicochemical conditions of rock forming processes and it is of particular interest for defining the exact crystal chemistry of clay minerals or determining of the oxygen fugacity (Frost 1991). The knowledge of Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> ratio inside clay minerals gives them the property of redox marker in rocks. It has important consequences on chemical formula calculation.

The common ways of measuring the oxidation state of iron in natural clay minerals are wet chemistry and transmission Mössbauer spectroscopy. The first major difficulty of using both those techniques is that a quite big amount of purified sample is needed (50mg to 1g) whereas sometimes a really little amount of heterogeneous clay fraction is available. This is specially the case for experimental studies. The second major difficulty is that both those methods usually do not provide any spatial resolution and give an information about the mean oxidation state of the sample whereas an information about heterogeneity inside the sample is needed.

Electron energy-loss spectroscopy (EELS) is a powerful technique for characterisation at a nanometer spatial resolution (Egerton, 1986) and can be used to point out heterogeneity along particles inside one sample. In EELS, the L<sub>2,3</sub> ionisation edges of transition metals and rare-earth elements usually display sharp peaks at the near-edge region, which are known as white lines. For transition metals with unoccupied 3d states, the transition of an electron from 2p state to 3d levels leads to the formation of white lines. The L<sub>3</sub> and L<sub>2</sub> lines are the transitions from 2p<sup>3/2</sup> to 3d<sup>3/2</sup>, 3d<sup>5/2</sup> and from 2p<sup>1/2</sup> to 3d<sup>3/2</sup>, respectively. Some works based on oxide samples study or theoretical calculation (Sparrow et al., 1984; Pease et al., 1986; Waddington et al., 1986; Thole and van der Laan, 1988; Krivanek and Paterson, 1990) have shown that the L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> area ratio is a function of the 3d occupancy, and consequently a function of the valence. Some authors (Pearson et al., 1988; Kurata and Colliex, 1993; Mansot et al., 1994; van Aken et al., 1998) used this property for the quantification of the valence state of iron or other compounds in oxides or minerals.

A potential problem is that area measurements of edges can be affected by bad signal/noise ratio, and the L<sub>2</sub> edge that is much less intense than the L<sub>3</sub> edge in the case of iron should be

more affected. This could have strong consequences on the area ratio calculation, and even more if the iron content in samples is low, as it is often the case for clay minerals.

Another potential obstacle for establishing a calibration lays in the influence of the spin state configuration on the  $L_3/L_2$  ratio. Thole and van de Laan (1988) give the example of Fe (metallic iron) and  $FeS_2$  (pyrite), two compounds having different spin state configuration;  $FeS_2$  (low spin configuration) has a  $L_3/L_2$  ratio much smaller than Fe. This means that it is not possible to use  $L_3/L_2$  ratio to establish a calibration without taking into account the spin state of minerals.

Koch-Muller et al. (2000) used the Fe- $L_2$  and Fe- $L_3$  edges to discriminate between  $Fe^{III}$  and  $Fe^{II}$  in synthetic chloritoids, assuming that a change in the valence state of cations introduces a significant change in the position of the white lines (called chemical shift). This chemical shift was also demonstrated by Thole and van der Laan (1988), but no quantification was performed.

In this paper, we propose two new methods for the quantitative determination of the valence of iron in clays; one based on the fitting of the Fe- $L_3$  edge, the second one based on its chemical shift as a function of the valence. Two natural and homogenous clay samples that have been analysed by wet chemistry and transmitted Mössbauer spectroscopy for the  $Fe^{II}/Fe$  ratio have been used for validation.

---

## EXPERIMENTAL.

### Starting material.

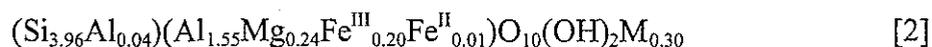
The standard compounds used were supplied by Aldrich®; FeO (purity 99.9%),  $Fe_3O_4$  (purity 98%),  $Fe_2O_3$  (purity 99+%) and  $MnBr_2$  (purity > 99 %).

Clay samples are:

1- a vermiculite from Santa Olalla, Spain (Puga & Fontbote, 1979; De la Calle et al., 1984), with the following composition established from microprobe analyses by Mosser-Ruck et al. (2001):

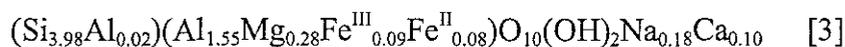


2- a montmorillonite (< 2µm fraction) separated by density from the commercial MX80 bentonite (Na/Ca-bentonite, Wyoming). Madsen (1998) proposed the following formula (equation [2]). This composition has been established from wet chemistry analysis and charge determined by alkyl-ammonium method.



The  $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$  ratio in both clay samples has been determined by transmission Mössbauer spectroscopy at the LCPME laboratory (Villiers-lès-Nancy, France). The  $\text{Fe}^{\text{II}}$  and  $\text{Fe}^{\text{III}}$  content has been determined by wet chemistry at the CRPG laboratory (Nancy - France) for the montmorillonite sample and was determined by de la Calle et al. (1984) for the vermiculite sample. The different data available are summarised in table 1. Transmission Mössbauer spectroscopy and wet chemistry results are in good accordance. Vermiculite is  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -rich whereas montmorillonite has 50% of iron as  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

Guillaume et al. (2001) proposed the following formula for the montmorillonite (equation [3]), based on 22 charges and established from consistent microprobe and TEM analyses, and  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  analysis:



### Experimental methods.

#### Transmission Mössbauer Spectroscopy

Mössbauer spectra were collected at the LCPME laboratory (Villiers-lès-Nancy, France) using a constant-acceleration spectrometer with a 50-mCi source of  $^{57}\text{Co}$  in Rh. The spectrometer was calibrated with a 25µm foil of  $\alpha\text{-Fe}$  at room temperature. Spectra were obtained at 12K or 150K. The cryostat consisted of a closed cycle Mössbauer cryogenic workstation with vibrations isolation stand manufactured by Cryo Industries of America. Helium exchange gas was used to thermally couple the sample to the refrigerator, allowing variable temperature operation from 12 to 300K. The samples were set in the sample holder in a glove box filled with an Argon atmosphere and introduced in the cryostat for Mössbauer measurements. Computer fittings were performed by using Lorentzian-shape lines with variable widths for taking into account spectral asymmetry (Benali et al., 2001).

### Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS)

Oxides and clay samples were prepared for EELS investigation by crushing under methanol, ultrasonic dispersion and deposition of a drop of the suspension on carbon-coated Ni-grids. After drying,  $\text{MnBr}_2$  diluted in methanol is disposed as a drop onto the grid. It forms a thin  $\text{MnBr}_2$  -film onto the particles.

Spectra were obtained at the thinnest parts of the particles ( $< 100$  nm) using a GATAN 666 parallel electron energy-loss spectrometer attached to a Phillips CM20 transmission electron microscope operated at 200 kV with an unsaturated LaB6 cathode. The following measuring conditions have been chosen to acquire the Mn- and Fe- $L_3$  edges: a spectrometer entrance aperture of 2mm, a collection half angle of 10 mrad, an energy dispersion of 0.2 eV per channel. The energy resolution, measured at the full width at half maximum (FWHM) of the zero-loss peak is 1.2 eV.

Spectra were analysed with a Gatan EL/P 2.1 PEELS software. The low energy-loss spectrum was used to remove the multiple-inelastic-scattering effect in the core-loss region using Fourier-ratio deconvolution method (Egerton 1986). Each spectra is calibrated by fixing the energy of the  $\text{Mn}^{\text{II}}-L_3$  edge at 641.8 eV (Mansot et al., 1994). The energy of the maximum of intensity of the Fe- $L_3$  edge is measured. Background intensity extrapolated from the pre-edge region is removed (A) and baseline treatment is applied (B) as shown on figure 1. Fitting of the Fe- $L_3$  edge is performed in the range 710 to 725eV using Opus software @Bruker. Levenberg-Marquardt algorithm is applied, the band position, shape (lorentzian or gaussian) and intensity are free.

---

## RESULTS

The spectra obtained from iron oxides and clay samples, and calibrated using the  $\text{Mn}^{2+}-L_3$  edge were considered according to two main point of view to establish two methods for the quantitative determination of the valence of iron in clays. First we focused on the shape of the Fe- $L_3$  edge to display a correlation between this shape and the valence of iron. Then we modelled the evolution of the energy of the Fe- $L_3$  edge as a function of this shape to quantify the chemical shift of the energy at the maximum of intensity of the Fe- $L_3$  edge, as a function of the valence of iron.

### **Fitting of the Fe-L<sub>3</sub> edge:**

The Fe-L<sub>3</sub> edge is fitted with three band components as shown on figure 2; L<sub>3a</sub>, L<sub>3b</sub> and L<sub>3c</sub> at 710.4, 712 and 714.5 eV respectively. These energies have been determined from Mn<sup>II</sup>-calibrated spectra obtained with the three oxides, and are constant. L<sub>3a</sub> and L<sub>3b</sub> are assigned to Fe<sup>II</sup> and Fe<sup>III</sup> respectively. L<sub>3c</sub> is not assigned although it has always been observed with the three oxides and the clay samples, with the same energy and almost the same relative abundance. The presence of this third band component in this range of energy was also demonstrated by Leapman et al. (1982) but not clearly assigned. Area of the L<sub>3a</sub> and L<sub>3b</sub> bands are measured and the mean valence of iron is directly determined as following:

$$\text{Valence} = 2 + [A_{3b} / (A_{3a} + A_{3b})]. \quad [4]$$

where A<sub>3a</sub> and A<sub>3b</sub> are the area of the L<sub>3a</sub> and L<sub>3b</sub> bands respectively.

The fitting of the Fe-L<sub>3</sub> edge was conducted here on calibrated spectra to be able of determining the energy of each band component with a good precision. As we are performing the fitting with free intensity, shape and band position, it is also possible to perform it on non-calibrated spectra with good results. If we do not use MnBr<sub>2</sub> for the calibration of the spectra, the samples can be prepared for EELS analyses under preserved atmosphere and the oxidation from the atmosphere will be minimised.

The presence of MnBr<sub>2</sub> onto the sample is also an obstacle for the chemical analysis of the sample. EELS analysis without adding MnBr<sub>2</sub> allows performing EELS and AEM (Analytical Electron Microscopy) successively onto the same particle. EELS analysis will provide information about the valence of iron in the studied particle and will be used for precise calculation of chemical formula from AEM analysis.

However this method requires a minimum of iron content (around 3 wt%) to record spectra with a good signal/noise ratio and then to perform fitting with a good accuracy.

### **Chemical shift of the maximum of the Fe-L<sub>3</sub> edge:**

Fitting of the Fe-L<sub>3</sub> edge shows that the best solution for the fitting is obtained with a shape of the three band components of 65% Gaussian- 35% Lorentzian-type, and the three bands are partially superimposed (see figure 2). The first consequence of this shape is that the

migration of the maximum energy of the Fe-L<sub>3</sub> edge is not linear with the relative abundance of the L<sub>3a</sub> and L<sub>3b</sub> bands, and consequently not linear with the mean valence. Taking this observation into account, we simulated the evolution of the Fe-L<sub>3</sub> edge from pure Fe<sup>II</sup> to pure Fe<sup>III</sup>, as shown on figure 3a, and measured the energies of the maximum of intensity of the resulting Fe-L<sub>3</sub> edges. This provides the simulation curve given on figure 3b. This curve will be used to calculate the valence of iron from Fe-L<sub>3</sub> edge energy at the maximum of intensity measured on oxides or clay samples spectra.

Mn<sup>II</sup>-calibration of the spectra is required for the use of this method based on the measurement of the chemical shift of the Fe-L<sub>3</sub> edge. It means that connected chemical analyses of the particle will not be possible. But as we only use the energy at the maximum of intensity of the Fe-L<sub>3</sub> edge for measuring the valence state of iron, this method can be used for very low amount of iron and will be less affected by a bad signal/noise ratio.

#### **Influence of the chemical environment of iron on the energy of the Fe-L<sub>3</sub> edge:**

Thole and van der Laan (1988) show that the energy of the Fe-L<sub>3</sub> edge also depends on the chemical environment of iron. They pointed out a significant shift of the Fe-L<sub>3</sub> edge between two compounds containing iron at the valence 3<sup>+</sup> but having different chemical environment (Ho<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). We performed measurements on minerals containing iron at the valence 2<sup>+</sup>, to test and quantify this influence of the chemical environment of iron on the chemical shift of the Fe-L<sub>3</sub> edge. The table 2 gives results obtained with three different minerals containing iron at the valence 2<sup>+</sup> but in which iron is in three different chemical environment; FeO, FeCO<sub>3</sub> and FeS<sub>2</sub>. We observe a significant difference. It means that the chemical environment of iron in the mineral structure has also an influence on the shape and energy of the Fe-L<sub>3</sub> edge. For this reason and taking into account the fact that iron is in an oxygen environment in clays (octahedral or tetrahedral position) we suggest to validate our chemical shift method with iron oxides.

#### **Influence of the presence of MnBr<sub>2</sub> onto the samples:**

Fitting of the Fe-L<sub>3</sub> edge has been performed on oxides or clay samples with or without adding MnBr<sub>2</sub> for spectra calibration. A minimum of 10 measurements was performed for each sample with or without MnBr<sub>2</sub>, and results are consistent. This means that the presence of MnBr<sub>2</sub> does not significantly modify the valence of iron during the analysis.

After long time exposition in the case of clay sample study, Mn oxidation have been pointed out by the presence of a shoulder characteristic of Mn<sup>III</sup>.

#### **Validation using iron oxides:**

Fitting of the Fe-L<sub>3</sub> edge and chemical shift of the maximum of the Fe-L<sub>3</sub> edge have been applied to the three iron oxides. Results obtained are given in figure 4. Theoretical chemical shifts of the three oxides were determined from recombination of Fe-L<sub>3</sub> band components. Maximum error in the chemical shift estimation is due to spectral resolution. Maximum error in the valence calculation from fitting of the Fe-L<sub>3</sub> edge is deduced from repeatability of the measurements. Data obtained for the three iron oxides are well fitting with the simulation curve. We note that there is a significant difference between theoretical valences and valences obtained for the oxides. Oxidation of FeO, that is clearly demonstrated on the figure 4 by the shift to higher energy and higher valence, was confirmed by the presence of a Fe<sup>III</sup> band component when fitting the Fe-L<sub>3</sub> edge. This oxidation probably occurred during the preparation of the sample by crushing or is acquired during the sample production and conditioning. Presence of Fe<sup>II</sup> in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was also pointed out by the presence of a Fe<sup>II</sup>-L<sub>3</sub> band component. This presence can result from the process of sample production or from a reduction induced by the electron beam. Spectra acquisitions every minute during 25 minutes on the same hematite particle have been made. No further chemical shift of the Fe-L<sub>3</sub> edge occurred during this 25 minutes at constant beam focusing. This means that if reduction occur, it occurs instantaneously, or during the very first seconds of beam exposure.

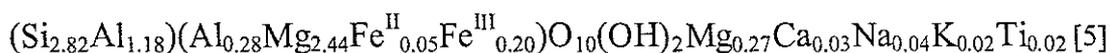
#### **Validation using clay samples:**

Fitting of the Fe-L<sub>3</sub> edge and chemical shift of the maximum of the Fe-L<sub>3</sub> edge have been applied to the two homogeneous clay samples. Results obtained are summarised in table 1. They are consistent and in good agreement with results obtained by Transmission Mössbauer Spectroscopy and Wet Chemistry, within the analytical error characteristic of each method.

The two EELS methods have been successfully applied to homogeneous clay samples. They confirm a 50% of Fe<sup>II</sup> content for montmorillonite and a Fe<sup>III</sup>-rich content of vermiculite. However a lesser amount of Fe<sup>III</sup> is suggested by EELS methods for vermiculite. Such result

can be due to the individual analysis of clay particles, which prevents analysis of associated tiny iron minerals (hematite) that can be taken into account by TMS or WC.

The results obtained for the montmorillonite imply no modification of the calculated structural formula (equation [3]). Those obtained for the vermiculite enable a new calculation of its structural formula as following, slightly different from the equation [1]:



Application to heterogeneous clay samples is possible and will help pointing out compositional heterogeneity connected to valence heterogeneity, but statistical use of the results is difficult. In the case of heterogeneous samples, EELS study combined to wet chemistry or transmitted Mössbauer spectroscopy study will allow statistical interpretation.

---

## CONCLUSIONS

We have demonstrated that the valence of iron in clay minerals can be measured with EELS with a good accuracy. Two methods are proposed; one based on the measurement of the characteristic chemical shift of Fe-L<sub>3</sub> edge as a function of the valence of iron, the second based on the fitting of the Fe-L<sub>3</sub> edge using three band components and band area ratio calculation. They can be used for the determination of the valence of iron in any iron-containing clay mineral. However, in the case of low amount of iron (less than 0.15 atoms of iron per half unit cell), the chemical shift method should be preferred because it will be less affected by bad signal/noise ratio. In any other cases, the chemical shift method is the fastest to obtain results because no spectral treatment is needed except calibration of the spectra using the Mn<sup>II</sup>-L<sub>3</sub> edge. The fitting method would be preferred in the case of sensitive samples that should be preserved from atmosphere, as no calibration is needed, the preparation of the sample is easier and possible contamination will be limited.

If performed without calibration of the spectra using Mn<sup>II</sup>-L<sub>3</sub> edge, the fitting method will allow combination at the particle scale of valence determination and chemical analysis. This will allow the calculation of equilibrated chemical formulae.

EELS is the only technique that can characterise the valence of iron inside individual clay particles from natural complex clay-mixtures. Further works should demonstrate how clay minerals could be used as redox markers. By consequence, they could indicate the redox conditions of depositional environments, diagenetic evolutions and metallogenic processes (Uranium front for example). The behaviour of clays used as barrier for nuclear waste storage will be greatly understood taken into account the  $Fe^{II}/Fe^{III}$  ratio variations with time, temperature and distance from steel containers.

These analytical advances can be considered as a necessary tool for the development of experiments allowing the determination of the redox stability fields of clays.

## REFERENCES

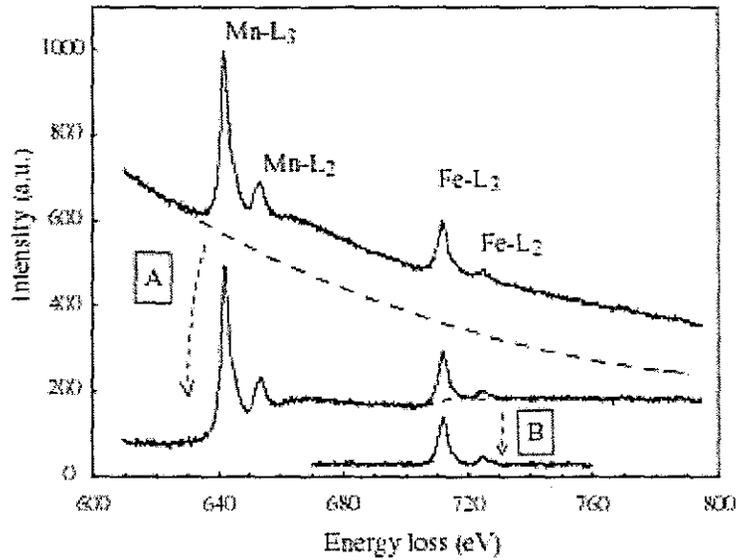
- Benali O, Abdelmoula M, Refait P, Génin J.M. (2001) Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: the transformation of green rust to ferrihydrite. *Geochim Cosmochim Acta* 65: 1715-1726
- De la Calle C, Plançon A, Pons CH, Dubernat J, Suquet H, Pezerat H (1984) Mode d'empilement des feuillets dans la vermiculite sodique hydratée à une couche (phase à 11.85 Å). *Clay Miner* 19: 563-578
- Egerton RF (1986) *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Plenum, New York
- Frost BR (1991) Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In: Lindsley DH (ed) *Oxide minerals: petrologic and magnetic significance (Reviews in Mineralogy vol. 25)*. Mineralogical Society of America, Washington DC, pp 1-9
- Guillaume D, Neaman A, Mosser-Ruck R, Cathelineau M, Dubessy J, Villiéras F (2001) Experimental study of hydrothermal reactivity of Bentonite at 80 and 300°C in the presence of iron and/or iron oxides. Abstract 12<sup>th</sup> ICC, July 22-28, 2001 Bahia Blanca, Argentina, p 213.
- Koch-Muller M, Kahlenberg V, Schmidt C, Wirth R (2000) Location of OH groups and oxidation processes in triclinic chloritoid. *Phys Chem Miner* 27: 703-712
- Krivanek OL, Paterson JH (1990) ELNES of 3d transition-metal oxides. I. Variations across the periodic table. *Ultramicroscopy* 32: 313-318
- Kurata H, Colliex C (1993) Electron-energy loss core-edge structures in manganese oxides. *Phys Rev B* 48: 2102-2108
- Leapman RD, Grunes LA, Fejes PL (1982) Study of the L<sub>23</sub> edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. *Phys Rev B* 26: 614-635
- Madsen FT (1998) Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Miner* 33: 109-129
- Mansot JL, Leone P, Euzen P, Palvadeau P (1994) Valence of manganese, in a new oxybromide compound determined by means of electron energy loss spectroscopy. *Microsc Microanal Microstruct* 5: 79-90
- Mosser - Ruck R, Pironon J, Cathelineau M, Trouiller A (2001) Experimental evidence of chlorite formation from Mg Vermiculite under hydrothermal conditions. Abstract 12<sup>th</sup> ICC, July 22-28, 2001 Bahia Blanca, Argentina, p 112.
- Pearson DH, Fultz B, Ahn CC (1988) Measurement of 3d state occupancy in transition metals using electron energy loss spectrometry. *Appl Phys Lett* 53: 1405-1407
- Pease DM, Bader SD, Brodsky MB, Budnick JI, Morrison TI, Zaluzec NJ (1986) Anomalous L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> white line ratios and spin pairing in 3d transition metals and alloys: Cr metals and Cr<sub>20</sub>Au<sub>80</sub>. *Phys. Lett. A* 114: 491-494
- Puga E, Fontbate JM (1979) Génèse des inclusions silicatées des marbres à brucite en enclave dans le batholite de Santa Olalla (Sierra Morena occidentale, Espagne). *C. R. A. S. Paris*, 288, D, 1071-1073
- Sauzéat E, Guillaume D, Neaman A, Mosser Ruck R, Peiffert C, Dubessy J, Villiéras F, Cathelineau M, Yvon J (2001) MX80: une argile de référence pour l'ANDRA. Bilan Etudes et Travaux 2000, ANDRA. In press
- Sparrow TG, Williams BG, Rao CNR, Thomas JM (1984) L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> white-line intensity ratios in the electron energy-loss spectra of 3d transition-metal oxides. *Chem Phys Lett* 108: 547-550
- Thole BT, van der Laan G (1988) Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy. *Phys Rev B* 38: 3158-3171
- van Aken PA, Liebscher B, Styrsa VJ (1998) Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe L<sub>2,3</sub>-edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Phys Chem Minerals* 25: 323-327
- Waddington WG, Rez P, Grant IP, Humphreys CJ (1986) White lines in the L<sub>2,3</sub> electron energy-loss and x-ray absorption spectra of 3d transition metals. *Phys Rev B* 34: 1467-1473

	<i>TMS</i>	<i>WC</i>	<i>Fe-L<sub>3</sub> Fitting</i>	<i>Fe-L<sub>3</sub> CS</i>
<i>Montmorillonite</i>	2.5	2.4	2.5	2.5
<i>Vermiculite</i>	2.9	2.9 *	2.7	2.8

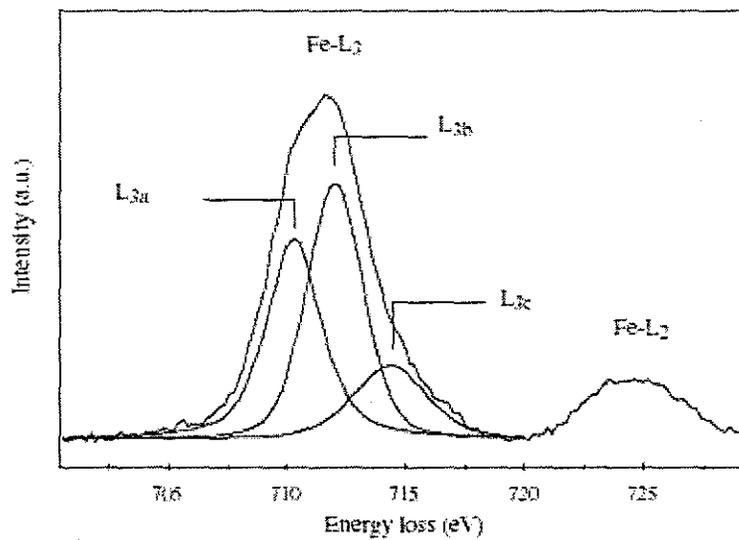
**Table 1:** Mean valence of iron in montmorillonite and vermiculite samples as determined from Transmitted Mössbauer Spectroscopy (TMS) and Wet Chemistry (WC). Comparison with results obtained with the two EELS methods: fitting of the Fe-L<sub>3</sub> edge (*Fe-L<sub>3</sub> Fitting*) and chemical shift of the maximum of the Fe-L<sub>3</sub> edge (*Fe-L<sub>3</sub> CS*). Precision is ± 0.1 for *Fe-L<sub>3</sub> fitting* and *Fe-L<sub>3</sub> CS*; 0.2 for TMS; 0.15 for WC. \*: de la Calle et al. (1984). Results given for *Fe-L<sub>3</sub> Fitting* and *Fe-L<sub>3</sub> CS* corresponds to averages among 15 (montmorillonite) and 20 (vermiculite) analyses.

	<i>Fe-L<sub>3</sub> energy (eV)</i>
<i>FeO</i>	710.6
<i>FeCO<sub>3</sub></i>	710.4
<i>FeS<sub>2</sub></i>	711.6
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	711.9
<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	711.6
<i>Montmorillonite</i>	711.25
<i>Vermiculite</i>	711.85

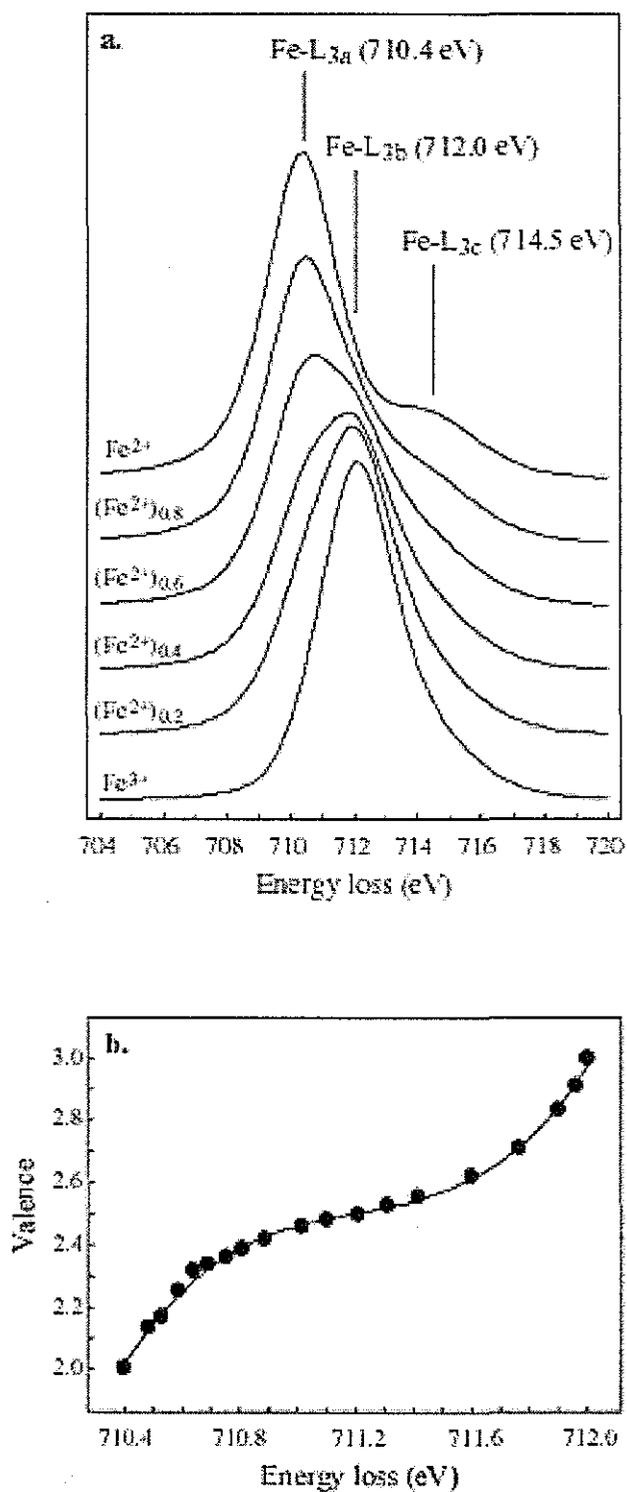
**Table 2:** Energy of the maximum of intensity of the Fe-L<sub>3</sub> edge (eV) measured on calibrated spectra of different minerals containing iron at different valence states. Precision is ± 0.1 eV.



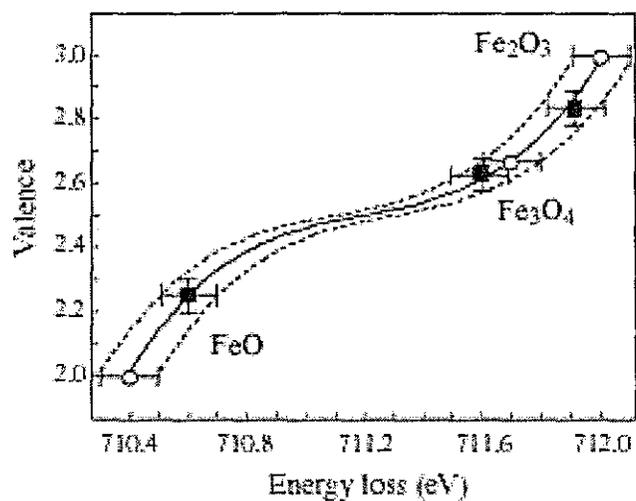
**Figure 1:** Subtraction of the background intensity extrapolated from the pre-edge region (A) and baseline subtraction in the Fe L<sub>2,3</sub> edges region (B) for an EELS spectrum of a clay coated with a MnBr<sub>2</sub> film.



**Figure 2:** Example for the fitting of the Fe L<sub>3</sub> edge using three band components by Opus software. L<sub>3a</sub> at 710.4 eV is assigned to Fe<sup>II</sup>, L<sub>3b</sub> at 712 eV is assigned to Fe<sup>III</sup> and L<sub>3c</sub> at 714.5 eV is not assigned.



**Figure 3:** a) Simulation of the evolution of the shape of the Fe L<sub>3</sub> edge from pure Fe<sup>II</sup> to pure Fe<sup>III</sup> by varying the relative abundance of the L<sub>3a</sub> and L<sub>3b</sub> bands. Note that the Fe-L<sub>3c</sub> edge is constant. b) Simulation curve obtained from simulation of the shape of the Fe-L<sub>3</sub> edge. It allows to obtain the mean valence of iron from the measurement of the maximum of the Fe-L<sub>3</sub> edge on calibrated spectra.



**Figure 4:** Mean valence of iron in the three oxides obtained from the *Fitting* method (y-axis) compared to the *Chemical Shift* (x-axis). Circles correspond to the theoretical position of the three oxides. Squares correspond to the positions of real oxide samples. Simulation curve (figure 3b) is also reported.



## II.5. Modélisation EQ3/6.

Le principe de la modélisation thermodynamique des systèmes géochimiques est de décrire leurs évolutions passées ou futures. Cette modélisation repose essentiellement sur les lois thermodynamiques chimiques fondamentales qui gouvernent l'évolution d'un système eau-roche et permettent d'obtenir une prédiction de l'évolution du système vers son état d'équilibre (Helgeson, 1969; Helgeson et al., 1969; 1970; Fritz, 1975). Cette prédiction concerne l'évolution des phases solides (dissolution et précipitation des minéraux du système considéré) et l'évolution de la phase fluide qui interagit avec ces phases minérales.

Le code EQ3/6 (Wolery, 1992; Wolery & Daveler, 1992) a été utilisé pour simuler les interactions susceptibles de se produire au cours des expériences réalisées, en tenant compte de la composition du produit et de la solution de départ, de la présence de divers minéraux porteurs de fer ainsi que des conditions de température et redox. Une comparaison des résultats de ces modélisations avec la nature des phases minéralogiques, la composition de la solution expérimentale et les pH et Eh mesurés en fin d'expériences est effectuée et permet de tester la représentativité des expériences en terme d'aboutissement des processus minéralogiques.

L'ensemble de programmes EQ3/6 a été conçu par Wolery en 1978 et est toujours en développement actuellement. Le programme effectue deux types de calculs (figure II.10).

### II.5.1. EQ3NR.

Dans un premier temps EQ3NR réalise une étude statique du système. Les paramètres de simulation sont les paramètres physico-chimiques caractérisant le fluide initial : pH, température, Eh ou  $fO_2$ , concentrations des éléments en solution.

EQ3NR réalise ensuite un calcul de spéciation. Ainsi, le code détermine sous quelles formes les éléments chimiques présents dans le fluide se répartissent en fonction des conditions initiales. Il détermine également l'état de saturation de la solution vis-à-vis de ces différents éléments. Ce code de calcul permet donc de savoir quels sont les minéraux susceptibles de précipiter à partir de la solution considérée, et quelles sont les phases susceptibles d'être dissoutes par celle-ci. Pour cela, il calcule les produits d'activité ioniques et les compare aux constantes d'équilibre thermodynamique.

L'activité thermodynamique d'une espèce aqueuse en solution est définie par l'équation :  $a_i = m_i \gamma_i$ , avec  $m$  la concentration molaire et  $\gamma$  le coefficient d'activité molaire. Les calculs ont été réalisés pour des solutions aqueuses diluées. Le formalisme de Debye-Hückel étendu, utilisant l'équation B-dot d'Helgeson (1969) a donc été retenue :

$$\log \gamma_i = -\frac{A_{\gamma,10} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a B_{\gamma} \sqrt{I}} + \dot{B} I$$

avec  $a$  le diamètre du noyau de l'espèce aqueuse,  $A_{\gamma}$  le paramètre A de Debye-Hückel,  $B_{\gamma}$  le paramètre B de Debye-Hückel,  $\dot{B}$  le coefficient qui dépend de la charge électrique de l'espèce en question.  $I$  est la force ionique définie par l'équation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

avec  $z$  la charge électrique des espèces aqueuses.

#### II.5.2. EQ6.

EQ6 est un modèle d'étude dynamique qui procède par itérations successives jusqu'à l'équilibre. Il prédit l'évolution d'un système minéraux-solution ou solution-solution (dissolution, précipitation, modification de la chimie du fluide).

Les paramètres d'entrée du fluide sont les mêmes que pour EQ3. La nature des phases minérales et le nombre de moles équivalentes doivent également être spécifiés.

EQ6 simule l'évolution thermodynamique du système en milieu fermé ou ouvert en fonction de l'avancement de la réaction. La composition chimique du fluide, l'état redox, le nombre de moles de chaque minéral formé et la quantité de moles dissoutes des réactifs initiaux sont calculés.

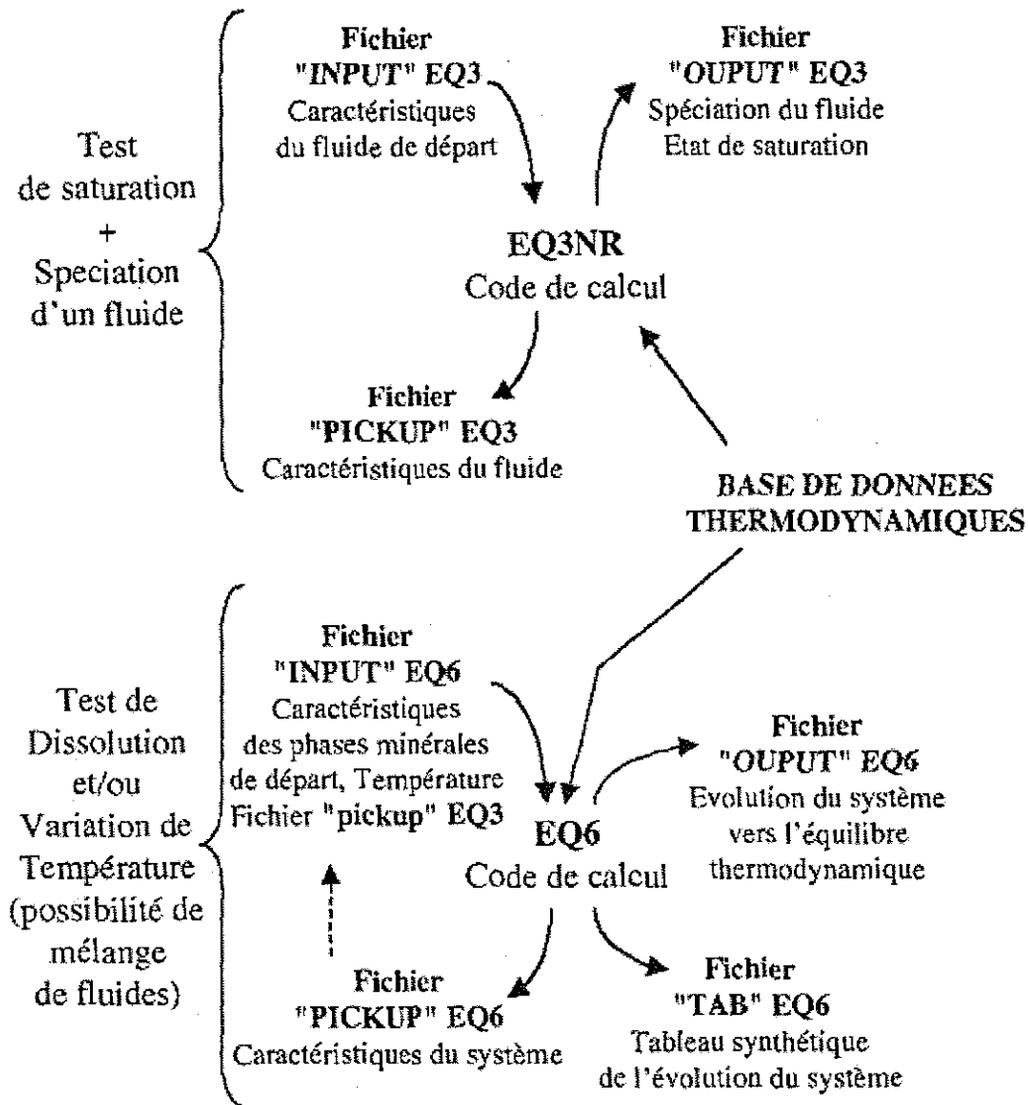


Figure II 10 : Représentation schématique des flux de données dans EQ3/6, d'après Charpentier (2001).



**Chapitre III.**

**CARACTERISATION MINERALOGIQUE ET CRISTALLOCHIMIQUE  
D'UN ECHANTILLON DE BENTONITE MX80.**



Un échantillon de quelques grammes de MX-80 a été prélevé à l'issue du quartage et analysé au LEM et au CREGU à l'aide de différentes techniques. Les résultats permettant de caractériser la minéralogie de cet échantillon, la cristallographie de ses composants argileux (caractère interstratifié et cations échangeable), ainsi que la nature et l'abondance des minéraux accessoires, en particulier les porteurs de fer, seront présentés ici.

### **III.1. Etude par diffraction des rayons X.**

L'étude par diffraction des rayons X a été réalisée successivement sur l'échantillon quarté dans sa globalité, sur la fraction grossière et sur la fraction argileuse ( $< 2\mu\text{m}$ ) échangée Na. Elle a trois buts principaux. Le premier est la détermination des phases minérales cristallisées présentes dans la bentonite MX-80. Le deuxième est de déterminer la présence ou l'absence de minéraux argileux interstratifiés réguliers ou irréguliers. Enfin, le troisième est l'obtention de renseignements supplémentaires sur le contenu en fer (en substitution octaédrique) de la montmorillonite.

#### III.1.1. analyse de l'échantillon quarté global.

Le diffractogramme X de la Figure III.1 permet l'identification de plusieurs phases minérales cristallisées :

- mica (10,1 Å),
- quartz (3,35 Å et 4,26 Å) et cristobalite (4,04 Å),
- feldspath (réflexion à 6,46 Å et doublet vers 3,2 Å)
- calcite en très faible quantité (réflexion faible à 3,03 Å)
- argile gonflante de type sodi-calcique (12,5 Å; 6,25 Å; 3,12 Å)

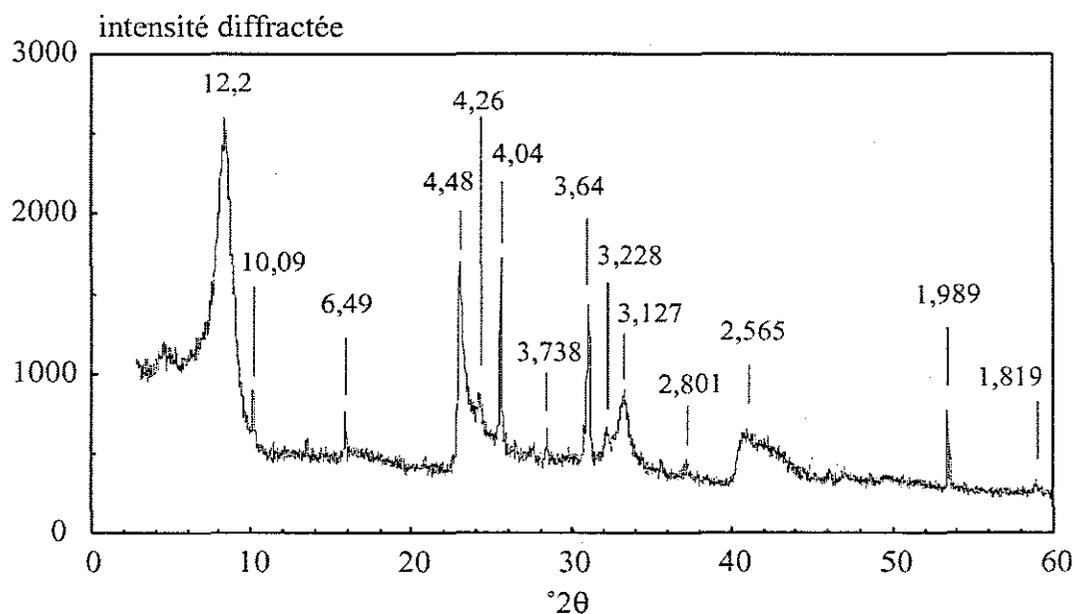
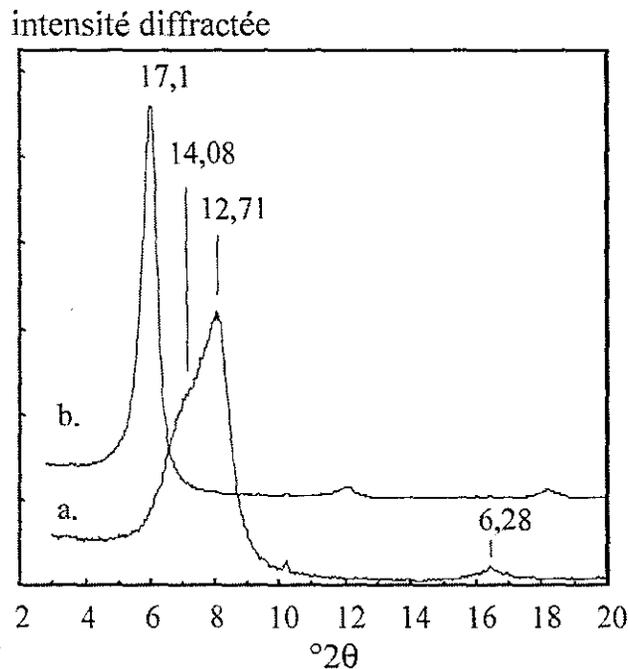


Figure III. 1. Diffractogramme de la bentonite MX80 brut quartée. Equidistances en Å.

Les réflexions dissymétriques à 4,48 Å et 2,56 Å sont communes à la majorité des silicates et ne permettent pas de distinguer plus précisément les silicates présents. Aucune réflexion caractéristique de la présence d'un oxy-hydroxyde de fer ou de titane n'est observée.

Malgré le quartage, les intensités relatives des réflexions sont variables, en particulier pour le quartz, la cristobalite et dans une moindre mesure pour l'illite. Les estimations quantitatives sont donc difficiles. On peut cependant affirmer que ces teneurs sont au moins de l'ordre de 1 %.

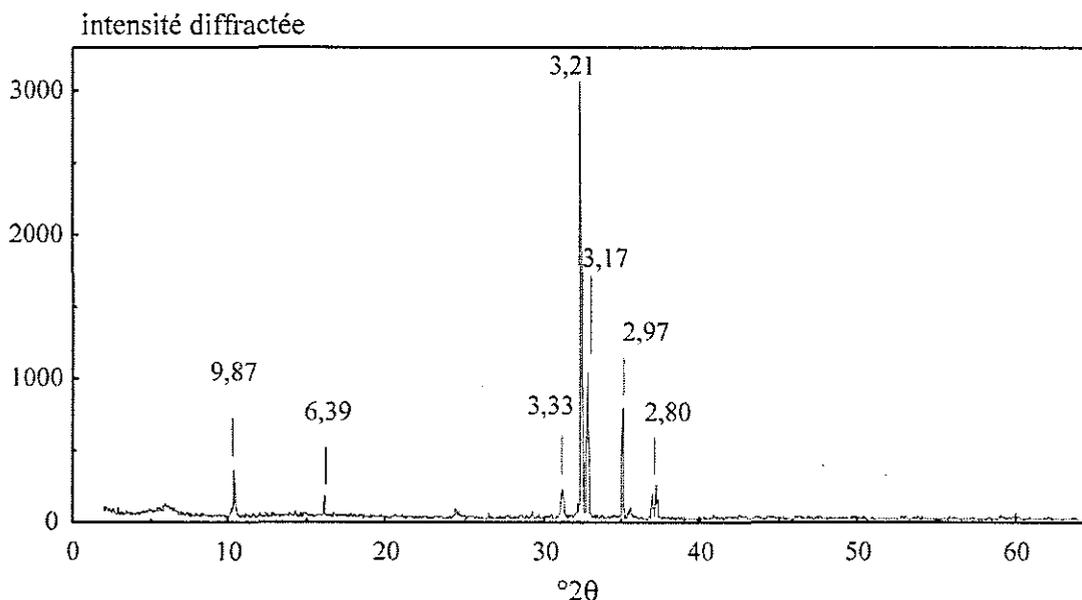
L'examen des réflexions aux petits angles pour les diffractogrammes enregistrés sur l'échantillon brut et saturé à l'éthylène-glycol est présenté dans la Figure III.2.



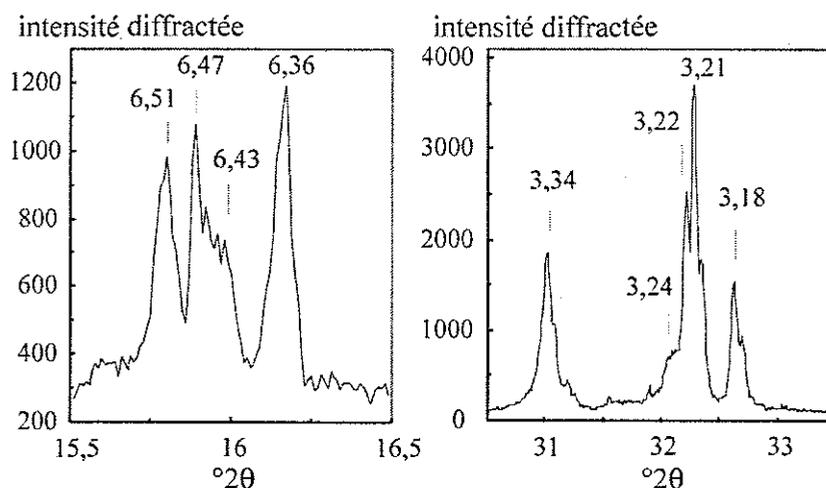
**Figure III. 2.** Diffractogramme de la bentonite MX80 brute quartée. Dépôt orienté et séché à l'air (a), saturé à l'éthylène glycol (b). Equidistances en Å.

### III.1.2. Analyse de la fraction grossière.

La fraction grossière séparée de la bentonite est fortement enrichie en minéraux silicatés non argileux. Le diffractogramme X (Figure III.3) met en évidence un seul minéral argileux de type mica. Les autres minéraux clairement mis en évidence sont des feldspaths (réflexions centrées sur 6,4 Å et autour de 3,2 Å ; représentées Figures III.4) de deux types. D'après les positions des réflexions entre 6,3 Å et 6,6 Å, il s'agit essentiellement de plagioclases et plutôt du pôle albite, ainsi que de microcline ou de sanidine. La présence de quartz (3,34 Å et 4,26 Å) et peut être de cristobalite (4,04 Å) est aussi mise en évidence (superposition des réflexions de la cristobalite avec certaines des feldspaths). De la calcite (3,03 Å) est aussi observée.



**Figure III.3.** Diffractogramme de la fraction grossière de la bentonite MX80. Equidistances en Å.



**Figure III.4.** Diffractogrammes de la fraction grossière de la bentonite MX80 dans deux domaines angulaires caractéristiques des feldspaths. Equidistances en Å.

### III.1.3. Analyse de l'échantillon <math><2\mu\text{m}</math> échangé Na.

Des diffractogrammes ont été réalisés sur l'échantillon échangé Na puis saturé à éthylène glycol. Ils montrent une unique distance à 12,5 Å pour l'échantillon séché à l'air et 17,4 Å après saturation à l'éthylène glycol (Sauzéat et al., 2000). Ceci démontre la présence d'un seul minéral argileux de type smectite.

### III.1.4. Discussion sur les résultats de diffraction des rayons X.

#### III.1.4.1. Le minéral argileux gonflant de la bentonite MX80.

##### Caractère Montmorillonitique

Le minéral prépondérant de la bentonite MX-80 est un phyllosilicate mis en évidence par les réflexions caractéristiques des plans *hkl* plus une réflexion (001). Il s'agit plus précisément d'un minéral argileux gonflant de type smectite comme le démontrent la présence de la réflexion à 12,7 Å et l'épaulement vers 14 Å sur le diffractogramme du produit brut séché à l'air et le gonflement à 17,4 Å après échange à l'éthylène glycol (figure III.2.). La présence des raies à 12,5 Å et 17.4 Å sur les diffractogrammes du produit <2µm échangé Na et saturé à l'éthylène glycol confirme cette observation.

L'étude spécifique de la réflexion  $d_{060}$  montre qu'il s'agit plutôt d'une argile dioctaédrique de type montmorillonite (la valeur de  $d_{060}$  des argiles trioctaédriques étant beaucoup plus élevée d'après les données de la littérature rappelées dans le Tableau III.1). Cependant, la valeur de  $d_{060}$  est aussi sensible au contenu en fer dans la couche octaédrique, ce qui empêche d'exclure un caractère beidellitique partiel (substitutions en couche tétraédrique).

	paramètre <i>b</i> (Å)	$d_{060}$ (Å)
<i>Montmorillonite</i>	8,94 à 9,00	1,490 à 1,500
	8,95 à 9,02	1,492 à 1,504
<i>Beidellite</i>	9,00	1,500
	8,99	1,498
<i>Nontronite</i>	9,10 à 9,12	1,517 à 1,520
<i>Hectorite</i>	9,16	1,520
	9,18	1,530
	9,20	1,533
<i>Saponite</i>	9,18	1,52
	9,23	1,538
<i>Stevensite</i>	9,12	1,520

**Tableau III.1** : Valeurs typiques de la littérature pour le paramètre *b* et la valeur  $d_{060}$  de différentes argiles gonflantes.

##### Caractère non-interstratifié

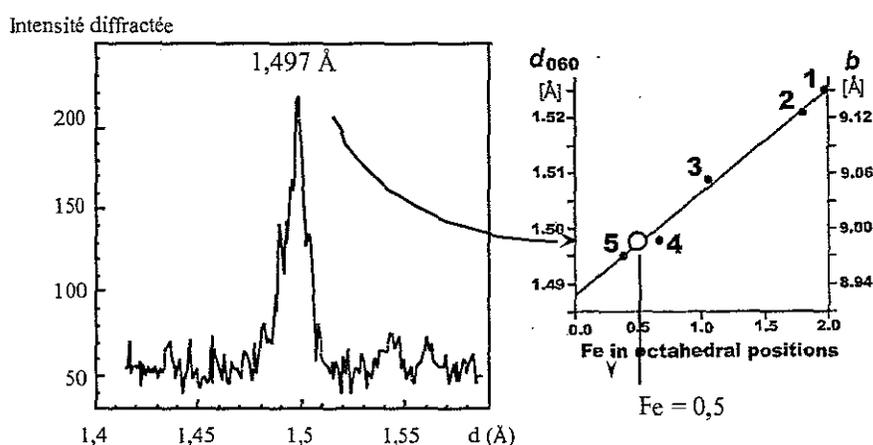
Les minéraux argileux interstratifiés sont constitués par un empilement, régulier ou non, de feuillets élémentaires de phyllosilicates de natures différentes. Un minéral interstratifié est

considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive ne se dessine. Ils ne présentent souvent qu'une réflexion de base utilisable, dont la forme et la position, variée, sont directement reliées au taux d'interstratification des deux composants. Les interstratifiés irréguliers sont déterminés à partir de la position de leur réflexion basale sur les trois essais (naturel, éthylène-glycol et chauffé), intermédiaire par rapport à celles des feuillets élémentaires qui les composent, ainsi que par la forme des réflexions, liée à l'abondance relative des feuillets élémentaires qui composent les particules. Un minéral interstratifié est considéré comme régulier si l'empilement des différents types de feuillets qui le composent se fait selon des séquences répétitives. Dans ce cas, l'ordre cristallin est semblable à celui rencontré dans les minéraux simples et le spectre de diffraction présente plusieurs réflexions (001). La méthode de détermination des interstratifiés réguliers consiste à identifier les pics dont la position, sur au moins un des trois essais est intermédiaire entre celles caractéristiques des minéraux argileux simples. La position de la réflexion principale après traitements permet d'identifier la nature des feuillets qui composent le minéral.

Dans le cas de la bentonite MX-80, les essais à l'éthylène glycol et chauffé n'identifient qu'un seul type de réflexion correspondant à un seul type de minéral. Dans le cas de l'essai naturel, l'aspect dissymétrique de la réflexion est dû à la présence de deux cations interfoliaires différents (Na et Ca) ainsi qu'aux variations qu'ils engendrent sur la distance interfolaire et d'autre part à l'hétérogénéité de l'hydratation au sein même des feuillets sodiques (Bérend, 1991). Il n'y a donc pas d'interstratifiés dans l'argile MX-80 ou bien il s'agit d'interstratifiés désordonnés contenant moins de 15 à 20 % de feuillets non gonflants.

#### Le contenu en fer

Comme dans le cas des chlorites pour lesquelles le paramètre  $b$  a souvent été modélisé à partir de la composition chimique et en particulier à partir du contenu en fer, Eggleton (1977), Brigatti (1983) et Köster et al. (1999) ont observé une corrélation linéaire entre le paramètre  $b$  de la maille et le contenu en fer des nontronites et des montmorillonites riches en fer (Figure III.5). À partir de la mesure de  $d_{060}$  (paramètre  $b$  équivalent de  $1,497 \cdot 6 = 8,982 \text{ \AA}$ ) et d'après les lois données par ce dernier auteur, le contenu en fer est proche de 0,47-0,5. Cependant, la valeur du paramètre  $b$  peut aussi être influencée par les substitutions tétraédriques et par toutes les autres substitutions octaédriques, ce qui rend les abaques sujets à caution (Köster et al., 1999).



**Figure III.5 :** Diffractogramme de la bentonite MX-80 dans le domaine angulaire de la réflexion (060) et contenu en fer équivalent d'après Köster *et al.*, 1999.

Dans le cas de la bentonite MX-80, la teneur en fer obtenue par cette méthode apparaît relativement forte par comparaison avec les résultats de la littérature (Madsen, 1998). Les analyses chimiques sur roche totale ou les analyses à la microsonde électronique, présentées plus loin, donnent une valeur plus proche de 0,2.

#### III.1.4.2. Détermination des phases accessoires.

Les phases accessoires déterminées sont le quartz et la cristobalite ainsi que de la calcite en faible quantité. Des feldspaths de type plagioclases (pôles Na et Ca) et potassiques (microcline ou sanidine) sont mis en évidence. Un minéral argileux de type mica est détecté dans des proportions supérieures à quelques pour cents.

#### III.1.4.3. Conclusion.

La bentonite MX-80 brute est constituée de plusieurs minéraux accessoires dont des feldspaths, du quartz, de la cristobalite, un mica de type biotite et de la calcite. La fraction dominante est une argile gonflante dioctaédrique de type montmorillonite sodi-calcique avec une forte composante sodique.

### III.2. Etude microscopique.

Les études microscopiques utilisées sont au nombre de deux : la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission. Elles permettent l'identification des phases accessoires, en particulier la détection de la présence éventuelle d'oxy-hydroxydes de fer, et une analyse fine de l'argile gonflante à l'échelle de la particule.

#### III.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).

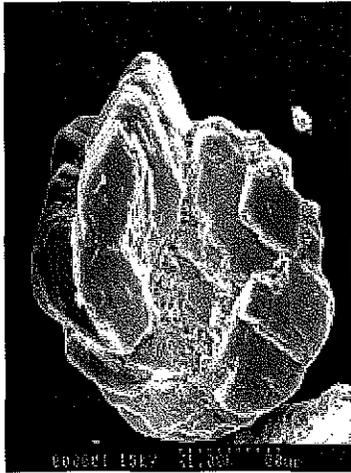
La fraction grossière du produit brut quarté de la MX80 a été observée au MEB. L'analyse semi quantitative a permis de déterminer les phases annexes présentes dans le produit de départ :

- carbonates (Ankérîte, Figure III.6a et calcite),
- phosphates Ca-Na (Figure III.6b),
- pyrite (Figure III.6c) et pyrite framboïdale (Figure III.6d),
- oxydes de fer (Figure III.6e) et fer - titane,
- feldspaths plagioclases Na-Ca (Figure III.6f),
- biotites (Figure III.6g) et biotites ferrifères (Annite),
- blende (Figure III.6h),
- feldspaths potassiques (Figure III.6i) et orthose (Figure III.6j),
- quartz (Figure III.6k),
- sulfates de Ca (anhydrite Figure III.6l) et Ba-Sr (Barytine - Célestine, Figure III.6m),
- zircons (Figure III.6n).

#### III.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET).

Les analyses au MET ont été réalisées sur un échantillon brut quarté de bentonite MX80 (Figure III.7a) et sur un échantillon quarté et mis à l'équilibre à 25°C pendant 6 jours avec une solution Na/Ca (Figure III.7b). La fraction fine obtenue par prélèvement dans la suspension a été déposée sur des grilles en Nickel. L'analyse des argiles au MET permet l'analyse de particules isolées.

Les résultats de l'étude montrent que la fraction argileuse de la bentonite MX-80 est très homogène en taille et en morphologie. On note aussi la présence de grains fins d'oxyhydroxydes de fer intimement liés à la fraction argileuse.



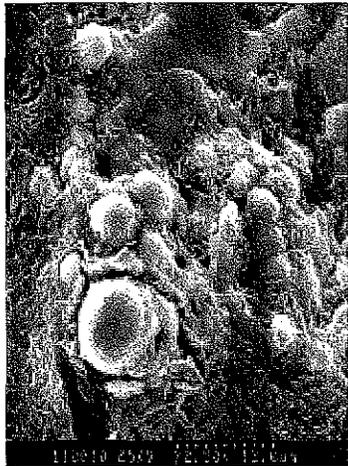
a



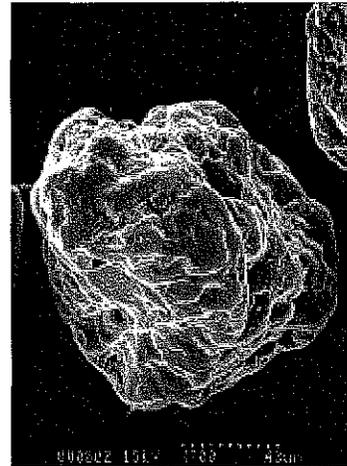
b



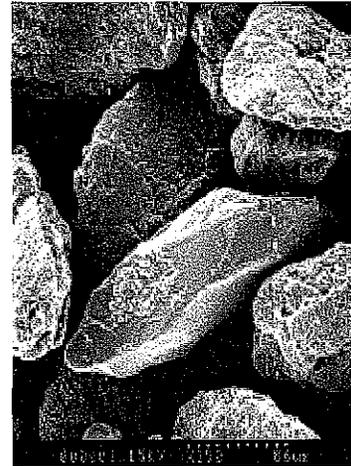
c



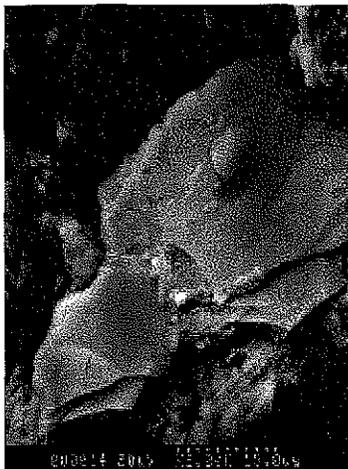
d



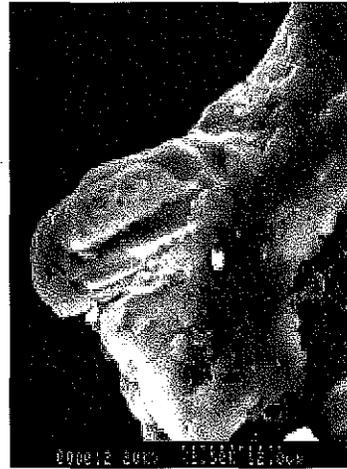
e



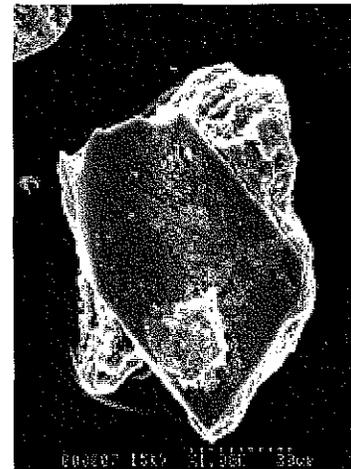
f



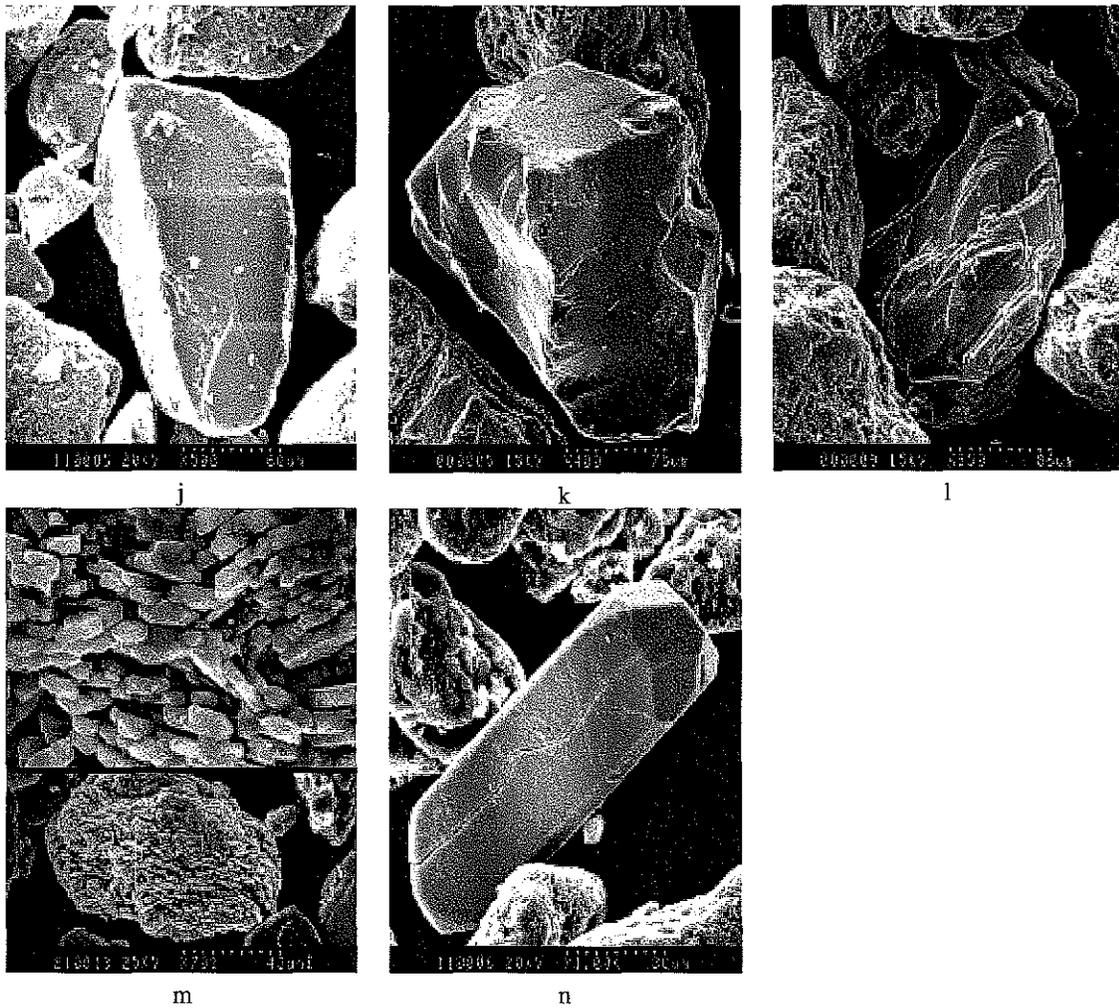
g



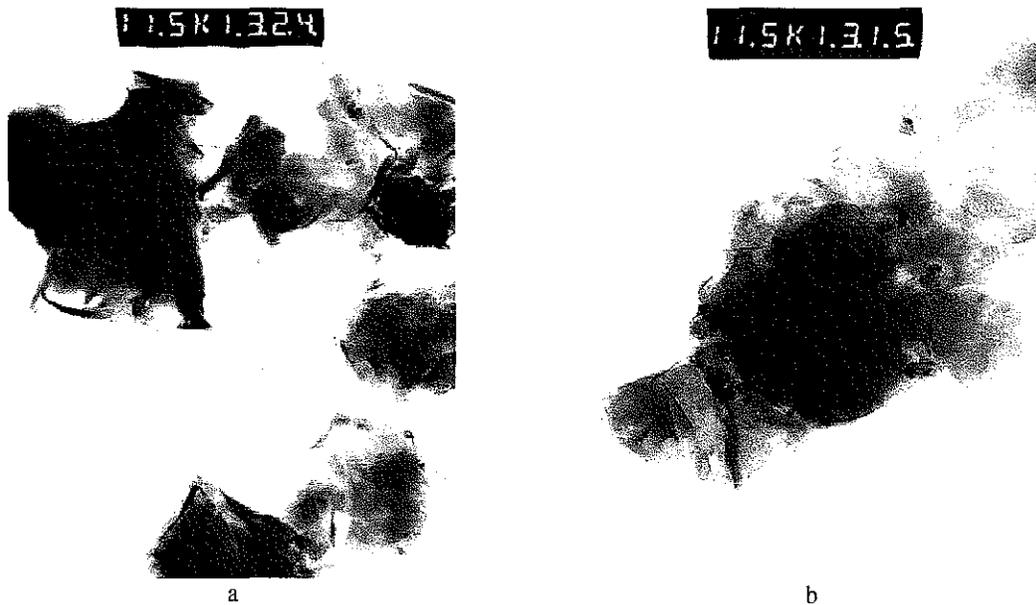
h



i



**Figure III.6 :** Observation au MEB des minéraux constituant la fraction grossière de la bentonite MX80.



**Figure III.7 :** Observation au MET de la fraction argileuse de la bentonite MX80 (x 20000), a : Produit brut quarté MX80, b : Produit échangé 6 jours à 25°C.

### III.3. Analyses chimiques.

Les analyses chimiques présentées sont au nombre de trois : l'analyse chimique réalisée sur la roche totale (ICP), l'analyse chimique de la fraction argileuse (<2 $\mu$ m) par microsonde électronique et par MET, et l'analyse chimique des cations échangeables et la mesure de la capacité d'échange.

#### III.3.1. Analyses chimiques en roche totale.

Des analyses chimiques de la roche totale ont été réalisées sur trois échantillons bruts quartés de MX 80. Les résultats sont donnés dans les Tableaux III.2, III.3 et III.4. on observe une faible variation entre les trois échantillons qui représente la variabilité de composition de l'échantillon global.

	MX80(LEM)	MX80-1(CREGU)	MX80-2(CREGU)
SiO <sub>2</sub>	55,78	57,39	57,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,03	18,65	18,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,05	4,14	4,16
MnO	0,02	<l.d.	<l.d.
MgO	2,06	2,17	2,17
CaO	1,38	1,41	1,42
Na <sub>2</sub> O	2,14	2,18	2,18
K <sub>2</sub> O	0,61	0,63	0,64
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,14	0,14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25	0,25	0,25
PF	15,38	12,85	12,69
Total	99,84	99,82	99,81

**Tableau III.2** : Composition chimique de trois échantillons de MX-80 quarté. Dosage des éléments majeurs en pourcentage poids d'oxydes par émission ICP. <l.d.: valeur inférieure à la limite de détection.

La variation importante de perte au feu (PF, Tableau III.2) est certainement due à des variations de l'hydratation de l'échantillon, les fractions n'ayant pas été préparées en même temps et au même endroit. Les trois analyses n'ont également pas été réalisées en même temps.

	MX80(LEM)	MX80-1(CREGU)	MX80-2(CREGU)
CO, total (%)	1,30	1,36	1,39
CO <sub>2</sub> organique (%)	0,19	n.m.	n.m.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (%)	4,15	n.m.	n.m.
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> (%)	10,83	n.m.	n.m.
B (ppm)	57	n.m.	n.m.
Cl (ppm)	84	104	109
S tot (%)	0,28	0,28	0,27
F (%)	0,087	0,10	0,099
FeO (%)	1,72	1,79	1,65

**Tableau III.3** : Analyses complémentaires de la composition chimique de trois échantillons de bentonite MX-80 quartée. Dosages par voie chimique. n.m.: non mesuré.

	MX 80(LEM)	MX 80-1(CREGU)	MX 80-2(CREGU)
As 75	14,2	15,1	15,0
Ba 137	324,1	332	323
Be 9	1,4	2,1	1,6
Bi 209	1,1	1,0	1,1
Cd 111	0,3	2,3	1,4
Ce 140	99,6	110	104
Co 59	1,3	1,2	1,1
Cr 53	22,9	29,1	43,0
Cs 133	0,6	0,6	0,5
Cu 63	5	<1.d.	5,0
Dv 161	7,7	8,1	8,3
Er 166	4,1	4,1	4,2
Eu 151	0,7	0,7	0,7
Ga 71	28,1	27,7	27,9
Gd 157	8,1	8,6	8,1
Ge 74	0,5	0,7	0,7
Hf 180	7,5	7,9	7,8
Ho 165	1,6	1,5	1,6
In 115	0,1	<1.d.	0,1
La 139	47,1	51,9	51,0
Lu 175	0,5	0,6	0,6
Mo 98	6,1	4,8	5
Nb 93	26,1	27,3	26,4
Nd 145	44,5	45,2	46,1
Ni 60	3,2	<1.d.	5,0
Pb Total	53,6	47,2	52,8
Pr 141	12,1	12,5	12,0
Rb 85	16,2	16,1	15,8
Sb 121	1,7	1,5	1,6
Sm 147	9,8	10,2	10,0
Sn 118	9,4	10,7	9,7
Sr 86	294,1	302	288
Ta 181	3,4	3,7	3,6
Tb 159	1,3	1,4	1,4
Th 232	45,4	41,3	41,1
Tm 169	0,7	0,7	0,6
U 238	16	14,8	14,7
V 51	6,4	5,7	5,6
W 184	0,5	0,32	0,36
Y 89	39,2	42,0	40,5
Yb 174	4	4,36	4,20
Zn 66	77,.	103	95,9
Zr 90	198,8	207	183

**Tableau III.4** : Composition chimique des trois échantillons de bentonite MX-80 quartée. Dosage des éléments en trace par ICP-MS en ppb. <1.d.: valeur inférieure à la limite de détection.

### III.3.2. Analyses en microsonde électronique et MET.

Les analyses ont été réalisées sur les fractions argileuses ( $<2\mu\text{m}$ ) d'un échantillon brut quarté de MX 80 et de trois échantillons quartés mis à l'équilibre à  $25^\circ\text{C}$  pendant 6 jours avec trois solutions de compositions différentes (solution Na/Ca, solution Na/Ca + Fer/Magnétite, solution Na/Ca + Magnétite/Hématite dont la composition a été définie dans le chapitre 2). Les produits obtenus après ces mises à l'équilibre correspondent aux produits de départ des expériences à  $80$  et  $300^\circ\text{C}$ .

#### III.3.2.1. Analyses par microsonde électronique.

L'analyse des argiles à la microsonde électronique présente des difficultés liées à la formation de gels et à la faible stabilité des éléments légers sous le faisceau. Il a été établi, en utilisant des standards, que les meilleures analyses sont obtenues sur des plages de  $15\mu\text{m}^2$  avec des conditions d'analyses fixées à  $10\text{ kV}$  (tension d'accélération des électrons) et  $6\text{ nA}$  (intensité du courant).

La grande homogénéité des résultats (sur une vingtaine d'analyses) permet de penser qu'il n'y a pas de contamination par des phases annexes, ou bien une contamination homogène par une phase minéralogique répartie de façon égale. Pour les caractérisations des échantillons issus des expérimentations, un contrôle des préparations utilisées pour les analyses en microsonde électronique a été effectué au MEB afin de vérifier l'homogénéité de la phase argileuse et la non contamination par des phases annexes.

Les formules structurales moyennes de la smectite, calculées sur une demi maille, obtenues pour les échantillons brut et échangés sont présentées dans le Tableau III.5.

Pour l'échantillon échangé dans une solution Na/Ca, la formule structurale obtenue est peu différente de celle calculée pour l'échantillon brut. La teneur en sodium est un peu supérieure pour l'échantillon échangé.

La présence de fer dans le système pendant l'échange se traduit par une faible diminution de la teneur en Ca et une faible augmentation de celle en Na. Dans le cas où un couple fer-magnétite est ajouté, l'échange entraîne une faible diminution de la teneur en Si, et une incorporation significative de Fe en site octaédrique.

Si	Al <sup>(IV)</sup>	Al <sub>tot</sub>	Al <sup>(VI)</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti	C.I.	
MX80 Brut	3,95	0,05	1,57	1,52	0,17	0,26	0,00	0,11	0,18	0,02	0,00	0,42
DG00-25-17	3,94	0,06	1,59	1,52	0,17	0,26	0,01	0,10	0,22	0,01	0,00	0,44
DG00-25-18	3,92	0,08	1,55	1,47	0,24	0,25	0,00	0,08	0,24	0,01	0,01	0,42
DG00-25-19	3,94	0,06	1,58	1,52	0,18	0,25	0,01	0,08	0,26	0,01	0,01	0,44

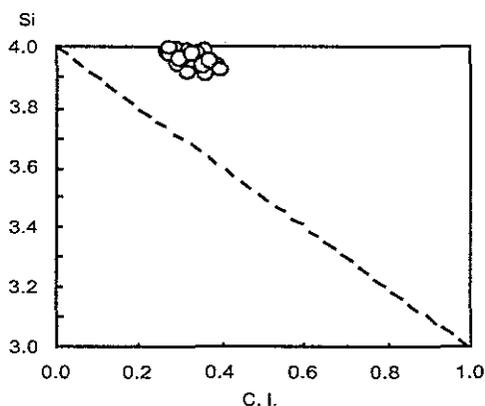
**Tableau III.5** : Formules structurales moyennes pour l'argile de la bentonite (MX-80 brut quarté) et des échantillons échangés, calculées sur 11 oxygènes à partir des mesures de microsonde électronique. DG00-25-17, échange dans une solution Na/Ca. DG00-25-18, échange dans une solution Na/Ca + Fer/Magnétite. DG00-25-19, échange dans une solution Na/Ca + Magnétite/Hématite. Na/Ca : solution saline composée de NaCl et CaCl<sub>2</sub> (Na/Ca=5,5 - [Cl<sup>-</sup>]=3.10<sup>-2</sup> molal). C.I.: charge interfoliaire (CI=Na+2Ca+K).

### III.3.2.2. Analyses ponctuelles au MET

L'étude des argiles au MET permet l'analyse de particules isolées. Les formules structurales moyennes, calculées sur une demi-maille pour les échantillons brut et échangé sont présentées dans le Tableau III.6. Ces moyennes sont calculées à partir de plus de 20 analyses de particules isolées pour chaque échantillon. La figure III.7 montre l'homogénéité de l'échantillon. Toutefois il est à noter que des problèmes de surdosage de Mg (environ 30%) et de sous dosage de Na sont constatés conformément à des observations réalisées lors d'autres études.

	Si	Al <sup>(IV)</sup>	Al <sub>tot</sub>	Al <sup>(VI)</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg	Ca	Na	K	C.I.
MX80 Brut	3,96	0,04	1,51	1,47	0,19	0,36	0,12	0,10	0,00	0,35
DG00-25-17	3,97	0,03	1,52	1,49	0,17	0,34	0,09	0,20	0,00	0,37

**Tableau III.6** : Formules structurales moyennes pour l'argile de la bentonite (MX-80 brut quarté) et d'un échantillon échangé, calculées sur 11 oxygènes à partir des mesures de microscope électronique à transmission. DG00-25-17, produit échangé dans une solution saline composée de NaCl et CaCl<sub>2</sub> (Na/Ca=5,5 - [Cl<sup>-</sup>]=3.10<sup>-2</sup> molal). C.I.: charge interfoliaire (CI=Na+2Ca+K).



**Figure III.8** : Diagramme Si - Charge Interfoliaire établi à partir des formules structurales calculées sur 11 Oxygènes pour le produit "MX80 Brut" et montrant l'homogénéité de composition de la fraction argileuse du produit MX80. La dispersion est équivalente pour le produit "DG00-25-17". C.I.: charge interfoliaire (CI=Na+2Ca+K).

### III.3.2.3. Discussion des résultats

#### Le produit brut MX80

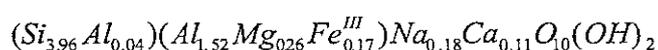
Composition du site tétraédrique: Si 3,95 à 3,96

Composition du site octaédrique: Fe<sup>3+</sup>: 0,17 à 0,19 Mg: 0,26

Charge octaédrique à 0,28 ce qui représente environ 80% du défaut de charge du feuillet TOT.

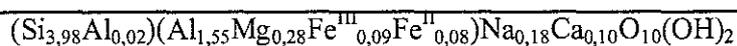
Composition du site interfoliaire: CI: 0,40, distribuée entre Na (0,18 soit 0,18 en charge) et Ca (0,11 soit 0,22 en charge).

Ce qui donne une formule structurale du type :



et correspond à une smectite de type montmorillonite basse charge, à garniture interfoliaire mixte Na - Ca. Compte tenu de l'homogénéité des analyses obtenues à la microsonde électronique (ce qui exclu la présence de phases annexes carbonatées) et du dosage systématique de Ca au MET sur des particules isolées, une grande confiance peut être accordée aux formules structurales de l'argile présentées dans les tableaux III.5 et III.6.

Une correction de cette formule structurale peut être effectuée en tenant compte de différents éléments. Tout d'abord la somme des cations octaédriques est inférieure à 2 (1,95) ce qui est structurellement peu probable. D'autre part, en absence de donnée précise, la totalité du fer a été affectée au Fe<sup>3+</sup>. Une étude de la valence du fer dans la montmorillonite de la bentonite MX-80 par spectroscopie Mössbauer et spectroscopie de perte d'énergie des électrons (Guillaume et al., 2001) a montré que le rapport Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>total</sub> est de 0,55. Cette valeur est en accord avec les résultats Fe<sub>total</sub> et Fe<sup>2+</sup> donnés par l'analyse chimique en roche totale. L'intégration de cette donnée et l'utilisation d'un calcul par moindres carrés donne la formule structurale suivante :



### Le produit échangé

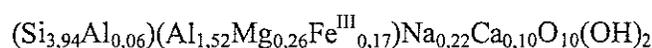
Composition du site tétraédrique: Si 3,94

Composition du site octaédrique: Fe<sup>3+</sup>: 0,17 Mg: 0,26

Charge octaédrique à 0,28, soit 80% du défaut de charge du feuillet est octaédrique.

Composition du site interfoliaire: Cl: 0,44, réparti entre Na (0,22 soit 0,22 en charge) et Ca (0,10 soit 0,20 en charge).

Ce qui donne une formule structurale du type:



Cette formule est peu différente de celle obtenue pour l'argile du produit brut MX80. La mise en contact du produit brut avec une solution saline composée de NaCl et CaCl<sub>2</sub> (Na/Ca=5,5 - [Cl<sup>-</sup>]=3.10<sup>-2</sup> molal) simulant un fluide géologique, n'entraîne pas de modification majeure de la composition de la smectite. Cette dernière présente donc déjà une composition à l'équilibre avec le fluide interstitiel naturel des sédiments argileux du callovo-oxfordien du site de l'Est.

### III.3.3. Mesure de la CEC.

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau III.7 Ils sont très proches de ceux donnés par Madsen (1998) qui trouve une CEC de 73 meq/100g pour l'argile brute.

	CEC mesurée	CEC moyenne
<i>MX-80 brute</i>	69,8 ± 2 69,3 ± 2	69,6 ± 2
<i>MX-80 purifiée Na</i>	87,9 ± 2 87,1 ± 2	87,5 ± 2

**tableau III.7** Capacité d'Echange Cationique en meq/100g de la bentonite MX80 brute et de la montmorillonite séparée de la MX80 et échangée Na.

Si l'on admet que la CEC de l'argile brute provient exclusivement de la montmorillonite, le pourcentage d'argile peut être estimé à 69,6/87,5= 79,5%.

### III.4. Discussion sur la minéralogie et la cristallographie de la bentonite MX-80.

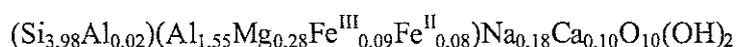
Du point de vue qualitatif, les différentes techniques expérimentales utilisées démontrent la présence d'un minéral argileux gonflant de type montmorillonite, de mica, de plagioclase et de feldspaths potassiques, de quartz, de cristobalite, de pyrite, d'apatite et d'anatase au sein de la bentonite MX-80.

Pour certains de ces minéraux, l'estimation quantitative apparaît relativement simple, mais est beaucoup plus complexe pour d'autres en raison de quelques incertitudes.

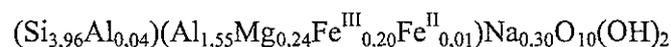
La démarche de détermination quantitative statistique employée consiste donc à réaliser dans un premier temps une estimation quantitative de type déterministe et de déterminer les minéraux présents.

#### III.4.1. Formule stœchiométrique de la Montmorillonite de la bentonite MX-80.

Il a été établi à partir des résultats obtenus par microsonde électronique que l'argile de la MX80 est une montmorillonite basse charge à garniture interfoliaire mixte Na-Ca. La formule stœchiométrique proposée pour cette Montmorillonite est la suivante:



Cette formule diffère légèrement de celle proposée par Madsen (1998) rappelée ci-dessous, pour un pôle activé Na :



Ceci est dû au fait que Madsen propose une formule calculée à partir des mesures de CEC et de l'analyse chimique sur roche totale. Dans notre cas, l'étude par microsonde électronique est réalisée sur une fraction fine correspondant à une argile pure et rend donc réellement compte des cations présents en site interfoliaire. De même, le rapport  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  déterminé ici est très différent de celui donné par Madsen qui ne précise pas la base de son calcul.

A partir des mesures de la CEC sur l'échantillon purifié et sur l'échantillon brut, on estime que la proportion de montmorillonite dans l'échantillon de bentonite MX-80 brut à 105 °C est égale 82 % (à  $\pm 3$  % près) soit 73 % à température ambiante (en tenant compte de l'eau d'hydratation).

#### III.4.2. Méthodes de calcul de l'abondance des phases accessoires.

Les différents types de minéraux accessoires sont traités un à un par ordre croissant de difficulté d'estimation quantitative. Pour chaque type de minéral, une estimation quantitative est proposée à partir de l'analyse chimique sur roche totale à laquelle a été retranchée la composition issue de la montmorillonite.

##### **Les oxydes de titane.**

L'ensemble du titane mesuré par l'analyse chimique sur roche totale est attribuée à de l'anatase ( $\text{TiO}_2$ ). Ce dernier peut donc être considéré comme parfaitement déterminé et sa teneur massique est ainsi évaluée à 0,1 %.

##### **Les phosphates.**

La microscopie électronique a mis en évidence des particules phosphatée contenant à la fois du sodium et du calcium.  $\text{P}_2\text{O}_5$  est attribué à  $\text{CaNaPO}_4$  (Buchwaldite). La quantité de phosphate est donc parfaitement déterminée et sa teneur massique est ainsi estimée à 0,3 %. La présence de phosphates de terres rares (monazite et xénotime) est également mis en évidence par la teneur relativement élevée en terres rares légères (Ce, La, Nd et Th).

##### **Les porteurs du soufre.**

L'ensemble du soufre mesuré par l'analyse chimique en roche totale est attribué de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). La quantité de pyrite est donc parfaitement déterminée et sa teneur massique est estimée à 0,5 %. La présence de barytine est également mise en évidence au MEB et par une teneur relativement élevée en Ba et Sr.

### Les carbonates.

La bentonite MX-80 contient des carbonates (cf. DRX de la fraction grossière) en quantité faible (inférieure à 3 %) puisque cette phase n'est pas détectée par diffraction des rayons X sur le produit global. Ces carbonates sont des grains grossiers de calcite. La présence de sidérite n'a pas été mise en évidence mais des carbonates mixtes Fe,Ca ont été détectés au MEB.

La teneur en carbonates est estimée à partir des teneurs résiduelles en Ca, soit 0,2 % de  $\text{CaCO}_3$ , et de  $\text{Fe}^{2+}$ , soit 0,5 % de  $\text{FeCO}_3$ . Ce calcul conduit donc à une teneur totale en carbonate de 0,7 %, plutôt ferrifère. Si l'on considère que le carbonate ferrifère est de l'ankérite ( $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ), sa teneur est de l'ordre de  $1 \pm 0,3$  %.

### Les feldspaths sodi-calciques (Plagioclases).

Les feldspaths sont essentiellement des plagioclases (essentiellement sodique, pôle albite:  $(\text{Si}_3\text{AlO}_8)\text{Na}$ ) et un peu de feldspath potassiques. La teneur en feldspath sodique est estimée à partir de la quantité de sodium non incorporé dans la montmorillonite. La quantité d'albite est ainsi évaluée à 8,2 %. L'erreur peut être considérée comme étant du même ordre de grandeur que celle affectée à la smectite, soit 2,7 %.

### Les porteurs de potassium.

Deux porteurs de potassium ont été identifiés par diffraction des rayons X: un mica et un feldspath potassique ( $(\text{Si}_3\text{AlO}_8)\text{K}$ ). L'étude de la fraction dense de la bentonite MX80 permet de préciser la nature du mica. En effet, les analyses réalisées au MEB sur les minéraux de la fraction dense du produit MX80 (cf III.2.1.) montrent la présence de mica ferrifère abondant (annite) et de mica plus magnésien. D'autre part, des analyses réalisées au MEB sur les cristaux séparés (Kluska 2001) montrent qu'il s'agit d'une biotite ferrifère avec un rapport  $\text{Fe}/\text{Fe}+\text{Mg}$  de 0,70. On considérera donc pour le mica une biotite ferrifère de composition  $\text{KSi}_3\text{AlFe}_{2,1}\text{Mg}_{0,9}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . La différence majeure entre ce mica et le feldspath potassique réside dans la présence ou l'absence de magnésium. Tout le magnésium étant consommé par la smectite, la teneur en mica devrait donc être nulle, ce qui contredit son observation (DRX et MEB). L'estimation de ces deux minéraux se fera donc à partir d'une estimation de la répartition du potassium. L'affectation de la totalité du potassium au mica correspond à une teneur en mica de 5,4 % tandis que l'affectation de la totalité du potassium au feldspath correspond à une teneur en feldspath de 3,6 %. Le rapport Si/Al étant identique pour les deux

minéraux, la silice consommée par les deux phases sera constante et l'affectation du potassium peut être proposée à partir des deux critères suivants:

- la teneur en silice (quartz et cristobalite) est déterminée afin de consommer  $\text{SiO}_2$  résiduel après prise en compte de toutes les autres phases silicatées, soit 2,5 %.
- la somme des teneurs en mica et en feldspaths est telle que la distribution massique boucle à 100 %.

Ainsi, le potassium est partagé à 50 % dans les deux phases, ce qui conduit à estimer les teneurs en mica à  $2,7 \pm 2,7$  % et en feldspath à  $1,8 \pm 1,8$  %. L'erreur sur la silice résiduelle est aussi importante et de l'ordre de grandeur de sa teneur, soit 2,5 %.

#### Les autres phases.

Les autres phases présentes sont :

- Du carbone organique, estimé à 0,1 % de C à partir du  $\text{CO}_2$  organique,
- Un oxyde de fer, correspondant à  $\text{Fe}^{3+}$  non consommé par la smectite, soit 0,4 %, de type hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

#### III.4.3. Conclusion.

Toutes les phases majeures constitutives du lot de bentonite utilisé ont été identifiées. Les estimations quantitatives sont récapitulées dans le Tableau III.8. Les incertitudes indiquées tiennent compte des incertitudes caractéristiques des différentes techniques analytiques utilisées.

	% massique à T et P ambiantes	% massique sans eau moléculaire à 105°C
Montmorillonite	$70,6 \pm 2,7$	$79,2 \pm 3,0$
Biotite ferrifère	$2,7 \pm 2,7$	$3,0 \pm 3,0$
Pyrite	0,5	0,6
Calcite	$0,7 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,6$
Ankérite	$1,0 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,4$
Anatase	0,1	0,1
Plagioclases	$8,2 \pm 2,7$	$9,2 \pm 3,0$
Feldspath K	$1,8 \pm 1,8$	$2,0 \pm 2,0$
Phosphate	0,6	0,6
Quartz + cristobalite	$2,5 \pm 2,5$	$2,8 \pm 2,8$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$0,4 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,4$
$\text{H}_2\text{O}$ moléculaire	10,8	-
C organique	0,1	0,1

**Tableau III.8:** Composition minéralogique de la bentonite MX 80 (brut quarté) dans les conditions ambiantes et à 105°C.

### **III.5. Conclusion sur la composition de la bentonite MX-80.**

#### III.5.1 La composition minéralogique de la bentonite MX-80.

Les feldspaths sont présents sous la forme de gros grains (100 à 200  $\mu\text{m}$ ). Il y a plusieurs types de feldspath, essentiellement des plagioclases mais aussi un peu de microcline ou de sanidine qui sont alors des porteurs du potassium. Considérant que leur mise en évidence n'est pas aisée par diffraction des rayons X, leur quantité est estimée à quelques pourcents.

L'argile non gonflante est de type biotite ferrifère. Elle est présente sous la forme de grosses particules.

La cristobalite et le quartz sont essentiellement associés à la fraction grossière. Leur quantité globale est estimée à 2,5 %.

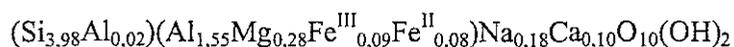
La présence de carbonate est attestée par l'analyse chimique sur roche totale et la diffraction des rayons X. L'estimation quantitative la plus sûre est issue de l'analyse chimique sur roche totale, la teneur est alors de 1,5 à 2,5 %. Les espèces carbonatées sont porteuses de calcium et de fer.

La présence de porteurs du soufre (pyrite) est mise en évidence par l'analyse chimique sur roche totale et l'observation au MEB. Leur teneur totale faible (0,5 % si l'on prend comme hypothèse la pyrite) rend difficile leur observation par DRX.

La présence de minéraux porteurs de fer de type oxy-hydroxydes est mise en évidence au MET et au MEB et leur teneur, estimée à 0,4 %, est déterminée à partir du fer non consommé par les autres minéraux.

### III.5.2. La montmorillonite de la bentonite MX-80.

A partir des résultats obtenus par microsonde électronique et MET, l'argile de la bentonite MX80 est déterminée comme une montmorillonite basse charge à garniture interfoliaire mixte Na-Ca. La formule stœchiométrique proposée pour cette montmorillonite est la suivante :



Elle est dioctaédrique, de faible charge et présente des substitutions Fe et Mg en couche octaédrique.

Le contenu en calcium et en sodium interfoliaires permet de qualifier cette argile de sodi-calcique.

La présence d'interstratifiés est exclue.

Le pourcentage de montmorillonite dans le produit brut MX-80 est légèrement supérieur à 80 % si l'on ne tient pas compte de l'eau moléculaire.

S.C.D. - U.H.F. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique - BP 11  
54001 VILLERS-LES-NANCY Cedex

**Chapitre IV.**

**TRANSFORMATION SMECTITE – CHLORITE**

**A 300°C EN PRESENCE DE FER METAL.**



### **IV.1. Introduction.**

Les chlorites sont des minéraux communément observés au cours de la diagenèse et du métamorphisme de basse température, cristallisant à partir de minéraux précurseurs et suivant divers mécanismes. Plusieurs précurseurs ont été mis en évidence, parmi lesquels les smectites, la transformation pouvant se faire par l'intermédiaire d'interstratifiés réguliers (corrensites) ou non réguliers (chlorite/smectite). Les modifications structurales, les changements de compositions qui les accompagnent, ainsi que les conditions physico-chimiques favorables à de telles transformations ne sont pas clairement déterminés pour la plupart des environnements où elles sont observées. D'autre part, la transformation smectite – chlorite n'a pas été reproduite expérimentalement.

La stabilité hydrothermale des smectites a été beaucoup étudiée expérimentalement mais très peu en présence de fer sous de faibles  $fO_2$  (cf. introduction). La série d'expériences réalisées à 300 °C en présence de fer et magnétite et ajout dans certains cas d'une plaque de fer au milieu de la charge expérimentale est susceptible de combler cette lacune. L'analyse multi-échelles et multi-techniques des produits de réactions des différentes expériences de durées variables permettant de connaître de façon très précise les transformations et d'identifier les phases minéralogiques présentes.

### **IV.2. Synthèse des principaux résultats expérimentaux.**

#### Transformation smectite – chlorite.

Les expériences réalisées à 300 °C en présence d'une source de fer (fer+magnétite,  $fO_2=30,7$ ) disséminée au sein de la charge expérimentale se traduisent par des transformations minéralogiques significatives. La montmorillonite dioctaédrique de départ se transforme progressivement en smectite haute charge riche en fer avec un rapport  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  proche de 0,9, et une chlorite trioctaédrique très riche en fer apparaît.

Cette transformation se fait par l'intermédiaire d'interstratifiés désordonnés smectite – chlorite et s'accompagne de la formation de quartz, feldspaths et zéolites. L'enrichissement en fer est très rapide et la chlorite formée a une composition d'amésite ferrifère.

L'assemblage minéralogique observé dans les produits expérimentaux obtenus est similaire à ceux observés dans certains environnements tels que les environnements

volcanoclastiques, les systèmes géothermiques ou les sédiments océaniques (Inoue et Utada, 1991; Schiffman et Fridleifsson, 1991; Buatier et al, 1995).

Zonation de l'assemblage minéralogique en relation avec la proximité de la source en fer.

Certaines expériences ont été réalisées en utilisant une plaque de fer métal comme source placée au cœur de la charge expérimentale. L'échantillonnage des produits a été effectué de façon concentrique autour de la plaque afin de tester l'influence de la proximité de la source de fer. Les produits ont été caractérisés au microscope électronique à transmission par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et analyse X.

Cette caractérisation a permis de mettre en évidence une zonation et un gradient chimique Fe-Mg au sein de l'échantillon. Les produits échantillonnés près de la plaque de fer sont plus enrichis en fer et plus rapidement que les produits situés plus loin, et on observe donc la formation de chlorites plus riches en fer près de la plaque de fer, et plus magnésiennes loin de la plaque de fer.

EXPERIMENTAL SYNTHESIS OF CHLORITE FROM SMECTITE AT 300°C  
IN THE PRESENCE OF METALLIC IRON

D. Guillaume<sup>1</sup>, A. Neaman<sup>2</sup>, M. Cathelineau<sup>1</sup>, R. Mosser-Ruck<sup>1</sup>, C. Peiffert<sup>1</sup>,  
M. Abdelmoula<sup>3</sup>, J. Dubessy<sup>1</sup>, F. Villiéras<sup>2</sup>, A. Baronnet<sup>4</sup>, N. Michau<sup>5</sup>

(soumis à *Clay Minerals*, Janvier 2002)

(1) CREGU - UMR G2R 7566 - UHP, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

(2) LEM - UMR INPL-CNRS 7569, BP 40, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France

(3) LCPME, UMR 7564, Université Henri Poincaré, 405 rue de Vandœuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France

(4) CRMC2-CNRS, Campus Luminy, case 913, 13288 Marseille, France.

(5) ANDRA - Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, Direction Scientifique / Service Matériaux, Parc de la Croix Blanche, 1/7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry, France

**Abstract:** The alteration and transformation behaviour of montmorillonite (bentonite from Wyoming (MX-80)) in low salinity solutions (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) in presence of metallic iron (powder and 8x4x1 mm plate) and magnetite powder was studied in batch experiments at 300°C. The evolution of pH and solution concentrations were measured over a period of 9 months. The mineralogical and chemical evolution of the clays was studied by XRD, SEM, Transmission Mössbauer Spectroscopy and TEM (EDS, HR imaging and EELS). Dissolution of the di-octahedral smectite of the starting bentonite is observed, in favour of newly formed clays (chlorite and saponite), quartz, feldspars and zeolite. The formation of Fe-chlorite is triggered by contact with the metallic iron plate and Fe-Mg-chlorite at distance of the iron plate (> 2 mm).

**KEYWORDS:** bentonite, smectite, iron, magnetite, chlorite, saponite, experimental synthesis, EELS-TEM, EDS-TEM, HRTEM imaging, Mössbauer spectroscopy.

## **INTRODUCTION**

During diagenesis and low-temperature metamorphism of intermediate to mafic volcanic rocks and volcanogenic sediments, chlorite may crystallise from mineral precursors through complex processes including the crystallisation of mixed layer minerals (Bettison and Schiffman, 1988). Previous works suggest that precursors may be a smectite or other minerals such as berthierine (Aagaard et al., 2000) which transform into chlorite in response to an increase of temperature (Hoffmann and Hower, 1979; Horton, 1985; Bettison and Schiffman, 1988; Schiffman and Fridleifsson, 1991; Humpreys et al., 1994). The transition may occur in a stepped progression of smectite to chlorite via corrensite or as a gradual change involving randomly or regularly interlayered structures (chlorite/smectite: C/S), as dictated by the environment of formation (Bettison-Varga and Mackinnon, 1997). The role of fluid composition, porosity and water/rock ratio (W/R) in determining the stability of those minerals has been recognised. Especially the role of low W/R ratio on the stabilisation of C/S is emphasised (Alt et al. 1986; Schiffman and Staudigel, 1995; Bettison-Varga and Mackinnon, 1997). The complex structural and compositional changes that accompany the transformation are not however entirely understood (Meunier et al., 1991; Inoue and Utada, 1991), and the physical-chemical conditions favourable to the chlorite formation not entirely determined in most natural cases. Elementary thermodynamical considerations indicate that Fe-chlorite can only form when the  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}^+$  ratio is high enough (Bowers et al., 1984).

The smectite-to-chlorite transformation has not been reproduced experimentally: for instance, Small et al. (1992) indicate that no chlorite could be obtained experimentally under laboratory conditions below 400°C, this confirming previous statements from Gillery (1959) and Velde (1973). The hydrothermal stability of smectite was however studied extensively, especially the collapse of expandable smectite to non-expandable layer silicates, in particular, illite (e.g. Eberl et al., 1993; Cuadros and Linares, 1996; Mosser-Ruck et al., 2001) generally in mineral-solution systems devoid of added iron. In a number of studies, the formation of minor amounts of framework silicates after clay minerals was reported, but was not studied in detail. The stability of smectite in the presence of iron under low  $f\text{O}_2$  is still poorly studied. Müller-Vonmoos et al. (1991) and Madsen (1998) studied the hydrothermal stability of bentonite in the presence of iron and magnetite powders at 80°C during 27 to 29 weeks, but in a system free of liquid water. No mineralogical change was detected at this temperature. Thermodynamic modelling (Cathelineau et al., 2001) predicts however a strong mineralogical

evolution of the bentonite, especially the formation of a chlorite-saponite-zeolite assemblage, when the smectite-iron system interacts with a solution at a temperature higher than 150°C.

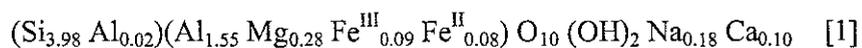
Experiments have been thus performed to investigate the hydrothermal stability of a bentonite at 300°C in the presence of metallic iron and magnetite, and particularly the transformation of montmorillonite into iron rich clay phases, such as saponite and/or chlorite. Analytical investigations concern both solid and liquid phases. Clay minerals are characterized by their structural (X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and High Resolution Transmission Electron Microscopy imaging) and chemical properties (Cation Exchange Capacity, transmission Mössbauer spectroscopy, electron microprobe, Electron Energy-Loss Spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy -TEM). The experimental solutions coexisting with the solid products were characterised by ICPA-ES and ICP-MS.

---

## MATERIALS AND METHODS

### *Starting material*

The MX80 bentonite (Na/Ca-bentonite, Wyoming) was used for the experiments. Its composition is as follows (Guillaume et al., 2001a): montmorillonite (79%), quartz (3%), K-feldspars (2%), plagioclases (9%), carbonates (2%), mica (3%) and other minerals (mostly pyrite, phosphates and hematite, 2%). The structural formula of the starting montmorillonite (separated < 2µm fraction of the bentonite) determined from microprobe analyses, consistent with EDS-TEM and ICP-MS analyses, and taking into account the  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  ratio determined by transmission Mössbauer spectroscopy and EELS-TEM, is:



### *Preparation of the starting solid - solution system*

The solutions were prepared from analytical grade chemicals. A Milli-Q Reagent Water System from Millipore Corp. provided deionized water (DI) with a resistivity > 18MΩ.cm<sup>-1</sup>. Na and Ca chlorides were added to de-ionized water to simulate the Na/Ca ratio of natural water in sediments which is in general in between 10 and 100. Starting solution contains 0.0207 mol/kg NaCl and 0.0038 mol/kg CaCl<sub>2</sub> and total chloride concentration is 0.0282 mol/kg.

bentonite (1.5 g) was added to the solution with a liquid / clay mass ratio of 10. This sample was equilibrated at room temperature during 6 days with the starting solution, in the presence of iron and magnetite powders. Prior to the equilibration, argon was bubbled through the clay suspensions during 45 min to obtain an oxygen-free system. The solution pH was measured using a Mettler combination pH electrode at 25°C after 6 days of equilibrium with the bentonite at room temperature, and the Na/Ca ratio of the reacting solution has a Na/Ca ratio around 80 ( $\pm 2$ ), as a result of exchange processes. Two types of solid assemblages were used: a - bentonite with addition of 10% of iron powder + magnetite, b - the same as above with addition of an iron plate with dimensions of 8x4x1 mm.

### *Experimental Procedure*

The experimental conditions are listed in table 1. The starting solids and solution mixture were mounted under argon atmosphere into gold-lined warm-sealed great capacity autoclaves (around 18 ml). The autoclaves are then heated up to 300 °C in a furnace. The internal pressure, 86 bars, is the liquid-vapour equilibrium pressure at 300°C. Durations of the experiments were 1 week, 1, 3 and 9 months. The temperature control was stable to  $\pm 2^\circ\text{C}$ . The vessels were removed at specific time intervals, quenched at 25°C and opened under argon atmosphere. The first 1 mm of each run-sample at the contact of iron plate was collected and analysed separately. Samples were centrifuged to extract the solution. Solution aliquots were taken, measured for pH and Eh and filtered through 0.45 then 0.02  $\mu\text{m}$  filters into cleaned polypropylene bottles and analysed.

The solid was dried under argon flux at room temperature and gently ground in a mortar. The products were then stored in hermetically closed boxes under argon atmosphere until they were analysed. Solids were suspended again in pure water for the preparation of oriented deposit for XRD, or in methanol for the preparation of TEM grids.

### *X-Ray Diffraction (XRD)*

XRD data were collected with a D8 Bruker diffractometer with Co K $\alpha$ 1 radiation ( $\lambda=1.7902 \text{ \AA}$ ) at the LEM laboratory (Vandoeuvre-lès-Nancy, France). Diffractograms of unoriented (powder) specimens were carried out to identify non-clay minerals. Since relative intensities of non-clay minerals may vary in diffractograms of powder specimens with the crystal orientation, these diffractograms were performed in duplicate. Diffractograms were

also carried out from air-dried and ethylene glycol vapour solvated oriented specimens of the <2 $\mu$ m separated fractions of the starting and run samples.

The Greene-Kelly (Hofmann-Klemen) test was performed (Greene-Kelly, 1953; Hofmann and Klemen, 1950). <2 $\mu$ m fraction of each run-sample was Li-saturated, 400°C overnight heated and glycerol vapour solvated. Pure silica slides were used to prepare oriented specimens of Li-saturated samples to avoid Na migration from the glass (Byström-Brusewitz, 1975).

Additional treatments included (1) K-saturation, 110°C overnight heating and ethylene glycol vapour solvation, and (2) Mg-saturation and glycerol vapour solvation.

#### *Cation Exchange Capacity (CEC)*

Cation exchange capacities of the non-heated and run samples were determined as follows. Samples were Ba-saturated by treating three times with 1 N BaCl<sub>2</sub> solution, washed with distilled water and centrifuged until the electrical conductivity of the equilibrium solution was <10  $\mu$ ohm/cm. Ba was then exchanged by treating the samples three times with 1 N NaNO<sub>3</sub> solution. Ba concentrations in the solutions were determined by atomic absorption spectrometry.

#### *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

SEM micrographs were obtained using a Hitachi S-2500 Fevex scanning electron microscope at the University Henri Poincaré (Vandoeuvre-lès-Nancy, France). The denser fraction of each sample was separated by successive ultrasonication and sedimentation in alcohol, then disposed on carbon adhesives sticks. Semi-quantitative chemical analyses were also performed.

The separated < 2 $\mu$ m fraction of each samples was also observed to check for newly formed non-clay minerals intimately associated to the clay.

#### *Transmission Mössbauer Spectroscopy (TMS)*

<sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy is the most proficient method to characterise the iron species in solid phases. Mössbauer work on the “environmental” materials has been mainly concerned with iron in two mineral groups: clay-sized phyllosilicates (often looked upon as clay minerals *sensu stricto*) and oxides. Ideally a distinction of iron in these two groups by Mössbauer spectroscopy is relatively straightforward: the phyllosilicates are paramagnetic at

room temperature and may contains both divalent and trivalent iron, whereas the most common iron oxides should be magnetically ordered and contain only trivalent iron, except for magnetite which is the only pure oxide of mixed valence (Murad, 1998).

Transmission Mössbauer spectra were collected at the LCPME laboratory (Villers-lès-Nancy, France) by use of a constant-acceleration spectrometer with a 50-mCi source of  $^{57}\text{Co}$  in Rh. The spectrometer was calibrated with a 25 $\mu\text{m}$  foil of  $\alpha\text{-Fe}$  at room temperature. Spectra were obtained at 12K or 150K. The cryostat consisted of a closed cycle helium Mössbauer cryogenic workstation with vibrations isolation stand manufactured by Cryo Industries of America. Helium exchange gas was used to thermally couple the sample to the refrigerator, allowing variable temperature operation from 12 to 300K. The samples were set in the sample holder in a glove box filled with an Argon atmosphere and quickly transferred in the cryostat for Mössbauer measurements. Computer fittings are performed by using Lorentzian-shape lines. The parameters that results from any computer fitting must be both mathematically (chi 2 minimisation) and physically significant; in particular the width of all lines must be small enough (Benali et al., 2001).

#### *Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS-TEM)*

Valence determination of iron on isolated clay particles from the separated < 2 $\mu\text{m}$  fraction of the samples was performed using a GATAN 666 parallel electron energy loss spectrometer attached to a CM20-Philips instrument operated at 200kV with an unsaturated LaB6 cathode at the University Henri Poincaré (Vandoeuvre-lès-Nancy, France). The following measuring conditions were chosen: a spectrometer entrance aperture of 2 mm, a collection half angle of 10 mrad, an energy dispersion of 0.2 eV per channel. The energy resolution, measured at the full width at half maximum (FWHM) of the zero-loss peak is 1.2 eV. Spectra were acquired at the thinnest part of the particles (< 100 nm) and analysed with a Gatan EL/P 2.1 PEELS software. The low energy-loss spectrum was used to remove the multiple-ineslastic-scattering effect in the core-loss region using Fourier-ratio deconvolution method (Egerton 1986). Fitting of the Fe-L<sub>3</sub> edge was performed in the range 710 to 725eV using Opus software ©Bruker and valence of iron is determined using the method described by Guillaume et al. (2001b).

*High Resolution Transmission Electron Microscopy imaging (HR-TEM)*

Selected samples were prepared for HRTEM using a JEOL JEM 2000 FX instrument operating at 200kV at CRMC2-CNRS laboratory (National Facility for TEM/AEM, Marseilles, France). Preparation of the separated < 2µm fraction of the samples for HR-observations consisted in an exchange with heptylamonium chloride (Lagaly et al., 1976), followed by an embedding in an Epon resin (Amouric et Olives, 1991). Ultrathin sections of the embedding blocks (100 nm) were prepared with an ultra-microtome equipped with a diamond knife. Three or four sections of each sample were transferred onto 300-mesh carbon-coated Ni grids.

*Energy Dispersive Spectroscopy (EDS-TEM)*

Microchemical analyses of isolated clay particles of the separated < 2 µm fraction were obtained with an EDAX energy dispersive X-ray analyser attached to a CM20-Philips instrument operating at 200kV equipped with Si-Li detector and Li super ultra thin windows SUTW at the University Henri Poincaré (Vandoeuvre-lès-Nancy, France). Spectra were collected during 40 s from an area ~ 10 nm in diameter. Elemental composition was calculated assuming the thin film criteria (SMTF program: semi-quantitative metallurgical thin film program) and by calibration with independently analysed macroscopic micas. 30 to 50 analyses were performed on isolated particles for each sample. The structural formulae were calculated for each analysis taking into account the valence of iron determined using EELS.

*Analyses of run solutions*

Chemical analyses of the experimental solutions were obtained by ICP-AES (Na, K, Ca, Mg, Fe and Si concentrations) and ICP-MS (Al concentration) at CRPG-CNRS laboratory (Vandoeuvre-lès-Nancy, France). Solutions were acidified to avoid precipitation of aluminium or iron hydroxides and diluted to bring concentrated analytes into quantification ranges of the ICP-AES and ICP-MS techniques. Because hydrochloric acid and sulphuric acid form poly-atomic species, nitric acid was chosen as acidifying solution for both ICP-AES and ICP-MS analyses at respectively 1.5%w/v and 3%w/v. The uncertainty in measured solution concentrations was ± 10 %.

## RESULTS

### *Mineralogy of the iron phases*

The iron powder, which was added to the samples, was no more detectable by XRD after 1 month of treatment and is not clearly observed with the SEM. Most probably, the iron powder is rapidly transformed to the soluble form ( $\text{Fe}^{2+}$ ) during the experiment and/or is incorporated into other minerals. In contrast to the iron powder, no significant difference in the relative intensity of magnetite reflection lines was detected by XRD between the starting and run samples (figure 1), indicating that the amount of magnetite in the sample did not change significantly. However, the size of magnetite crystals observed with SEM is strongly modified. The starting magnetite powder was made of 5  $\mu\text{m}$  grains. After 9 months experiments, 40 to 200  $\mu\text{m}$  large euhedral magnetite crystals are observed in the run samples. These results show that this mineral is stable under the experimental conditions and large crystals form after dissolution of the starting powder.

### *Mineralogy of the non-clay phases*

Scanning electron microscopy observations are summarised in the table 2. Newly formed grains of quartz, K-feldspars, plagioclases and zeolites were observed in all run samples. Figures 2a and 2b show overgrowths of quartz and growth of K-feldspar (microcline) on a plagioclase (albite) particle, respectively. Newly formed particles of quartz, plagioclase (albite), and K-feldspar (microcline), with regular shape were also observed (figure 2c, 2d and 2e respectively). However, overgrowths are observed on the anhedral detrital grains.

XRD patterns of powder specimen of the 3 months and 9 months run samples (Figure 1) show a strong increase of the 1.54 Å and 3.34 Å reflection lines (characteristic lines of quartz). This confirms that quartz crystals are growing.

No significant change was noticed in the morphology of the clay mass, as shown by Figure 2f (clay fraction of the starting sample) and Figure 2g (clay fraction of the 3 months sample). Meanwhile, SEM examinations showed also fibrous particles of zeolites (heulandite, mesolite, stilbite) intimately associated to clay particles of the separated < 2 $\mu\text{m}$  fractions of run samples (Figure 2h). Based on the XRD and SEM observations, zeolites were not present in the starting material.

### *Mineralogy of the clay phase*

#### *XRD results*

##### *- Transformation of the montmorillonite in the absence of iron plate.*

Oriented slides were prepared for the starting sample and the 3 months and 9 months samples of experiments performed with iron and magnetite powders and without iron plate. The diffractograms obtained from these slides before and after saturation with Ethylene Glycol are presented in Figure 3. From air-dried specimens, we observe a strong decrease of the 12 Å peak (characteristic of the presence of a monovalent cation) and the increase of the 14.9 Å peak (characteristic of the presence of a divalent cation) with the duration of the experiment. This indicates that the clay phase in the 9 months run product is mostly calcic. The 3 months sample presents an intermediate state. The starting sample and the 3 months sample both expand to around 17 Å after saturation with Ethylene Glycol, indicating that the clay phase is of smectite type. The 9 months sample expand to 16.8 Å, indicating that the clay phase is mostly of smectite type, and a low amount of mixed layer clay could be present.

The Greene-Kelly test (Greene-Kelly, 1953) was also performed on the same three samples (starting sample and the 3 months and 9 months samples without iron plate). Diffractograms obtained are presented in Figure 4. The reflection line around 9.5 Å for the starting sample indicates the presence of a montmorillonite. The strong reflection line at 16.8 Å in the 9 months run-sample indicates the presence of a tetrahedral charge deficiency. The 3 months run-sample presents an intermediate state. This means that the montmorillonite transforms to another mineral of the smectite group.

K-saturated, 110°C overnight heated and ethylene glycol vapor solvated starting sample expands to 16.9 Å (Figure 5b) because of its low-charge (0.38). After the same treatment, the 9 months run-sample expands slightly up to around 14 Å, indicating a high-charge smectite (Figure 5c).

Mg-saturated and glycerol vapour solvated 9 months run-sample expands however to 17 Å (Figure 5d). This indicates that the clay phase of this sample is not of vermiculite type.

##### *- Evidence for a newly formed clay in the presence of an iron plate.*

Additional peaks at 13.9 Å (weak), 7.03 Å (strong) and 3.52 Å (medium) are present in the diffractogram of the oriented Li-saturated 9 months run-sample (Figure 6a). The 13.9 Å reflection line can be seen more clearly after the heating of the specimen at 330°C, since

smectite formed a "collapsed" structure (Figure 6b). The above-mentioned additional peaks clearly indicate the presence of a mineral of the chlorite group. Heat treatment of the preparation at 550°C modified intensities of chlorite lines in a characteristic way, diminishing the reflections of the second, third and fourth orders (Figure 6c). Formation of an amorphous phase following the decomposition of chlorite at 550°C can be observed in the range 30-33 °2 $\theta$ .

The chlorite did not expand by solvation with both ethylene glycol and glycerol vapour after exchange with Li and Mg respectively. On air-dried sample pattern, a shoulder at around 14 Å, present at the high-angle side of the smectite peak, indicates the presence of chlorite layers. On glycolated sample diffractogram, well developed shoulders above 17 Å was observed in the scan of the 9 months sample in the presence of an iron plate (Figure 5e and 5f), that are not present in the scan of the starting sample (Figure 5a). This result indicates that a randomly chlorite-smectite interstratified structure is probably present in the 9 months sample.

Figure 1, showing the XRD patterns of powder specimen of the 3 months and 9 months run samples in the range 70-75 °2 $\theta$ , presents two additional peaks at 1.515 Å and 1.552 Å which can be attributed to trioctahedral chlorite. Relative intensity of the 060 peak of dioctahedral smectite ( $d = 1.496$  Å) decreased significantly and that of the 211 peak of quartz and/or the 060 peak of trioctahedral smectite ( $d = 1.541$  Å) increased significantly.

Thanks to XRD study, two main results are observed: i) Iron is rapidly consumed and no reflection line of iron is observed after one month; ii) Strong evolution of the expandable clay phase is observed. In the presence of iron powder and magnetite: the run samples are composed of a clay phase characterised by a higher interlayer charge, with both tetrahedral and octahedral charge deficiencies. This newly formed clay phase belongs to the beidellite-saponite-nontronite series. When an iron plate is added to the experimental system, the presence of a different newly formed clay phase is demonstrated: a 14 Å phase (most probably chlorite) is clearly identified and a 7 Å phase is possibly present. The presence of non-regular interstratified clay is also suggested.

Similar features characterise the run products obtained after 3 months, with less intense peaks corresponding to the above mentioned newly formed minerals.

### CEC

Results of the CEC measurements are summarised in the Table 3. Data show that the CEC decreases with the duration of the treatment, and the decrease is very important when an iron plate is present. This evolution can be attributed to strong mineralogical changes, such as the formation of non-expandable clay phases suggested by the XRD study.

### Transmission Mössbauer spectroscopy

The Mössbauer study shows a consumption of initial iron oxides and an incorporation of the iron ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) resulting from corrosion in clay. The spectrum obtained for the 9 months run-sample (Figure 7) shows a very strong paramagnetic component (doublet D1) corresponding to  $\text{Fe}^{\text{II}}$  characteristic of chlorite (approximately 90 % of the total surface of the spectrum). Another paramagnetic doublet (D2) in low abundance corresponding to  $\text{Fe}^{\text{III}}$  is also observed. On the sides of the spectrum, one notices a magnetic component S (approximately 7 % of the total surface of the spectrum) ascribable to the maghemite ( $\gamma\text{-Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ , the oxidised form of magnetite).

### HRTEM

High resolution TEM observations of heptylammonium-saturated clay fractions ( $<2\mu\text{m}$ ) of the starting and run (3 and 9 months in the presence of an iron plate) bulk samples were performed to distinguish between different clay phases that could be present in the successive run samples (low charge smectite, saponite, vermiculite, chlorite, berthierine). According to Lagaly et al. (1976) and Vali and Hesse (1990), thanks to heptylammonium saturation, the difference between low charge smectite (13 Å layer spacing) vermiculite and saponite (17-18 Å) chlorite (14 Å) and berthierine (7 Å) should be clearly observed. Figure 8a shows the layer structure of the starting montmorillonite after treatment with heptylammonium ions, with layer spacing of 12,8 to 13,2 Å. In the 3 months bulk sample, 13 Å layers are still dominant, and some particles appear to be partly transformed to chlorite. Figure 8b shows the case of a particle presenting typical smectite layers (13 Å layer spacing) surrounded by three well identified chlorite layers (14-14,5 Å layer spacing). In the 9 months bulk sample, 14 Å layer spacing is dominant (Figure 8c), but some particles are still not totally transformed and present some remaining layers with 13 Å spacing (Figure 8d).

Neither 17-18 Å nor 7 Å layer spacing was observed, indicating that saponite, vermiculite or berthierine were not formed during the experiments. No regular interstratified smectite-chlorite particles were observed, confirming the results of the XRD study.

#### *Crystal-chemistry of the clay phase*

Structural formulae of clay phases are calculated from EDS analyses, taking into account results obtained by EELS and TMS for the valence of iron (see paragraph below). It must be noticed that clay particles were selected at random for EDS analysis. Consequently, analytical points presented on the graphs do not necessarily represent, in a statistical manner, the various populations (unreacted smectite, interstratified or newly formed particles). All structural formulae have been calculated on the basis of 11 and 14 oxygens as well as reference minerals (both di or tri-octahedral clays: montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, and trioctahedral chlorites: chamosite, amesite, ... ). The reason is that the run products are mixtures (mixed layered minerals, or mechanical association of small size particles) of di-octahedral smectite, the starting product, and tri-octahedral chlorite (one of the run minerals). Following procedures already discussed in Schiffman and Fridleifson (1991) for natural smectite-chlorite series, all figures show the totality of analytical data on run products in diagrams calculated arbitrarily on a single basis (14 oxygens), since no quantitative parameters provide the relative amount of di/ trioctahedral phases in the studied run products. All diagrams using structural formulae on 11 oxygens show, as expected, similar distribution and relationships among analytical points and theoretical location of reference minerals. Selected compositions (in weight % of elements) of the 1 week, 1 month, 3 months and 9 months samples (bulk sample and sample collected at the contact of the iron plate for experiments performed with a metallic iron plate, and samples from experiments performed without plate) are reported in Table 4.

#### *Determination of the valence of iron by TMS and EELS*

The mean valence of iron in the bulk clay phase was measured by TMS for the starting bentonite and the 3 and 9 months samples. Results are reported as a function of time in Figure 9a. In the starting clay phase, the mean valence of iron was of 2.55. We observe a strong evolution to a mean valence of 2.05 after 9 months.

The valence of iron was also measured with EELS following the method published elsewhere (Guillaume et al. 2001b) in isolated clay particles of the starting sample (Guillaume et al., 2001a) and separated clay fraction (<2µm) of the 1 month, 3 months and 9 months samples. Results are reported as a function of time in Figure 9b. These results are consistent with TMS, but show a larger dispersion, indicating that the samples are heterogeneous. We also observe that after one month, the valence of iron is shifted to higher values (up to 2.75).

For the 1 month bulk sample, the 9 months bulk sample and the 9 months sample collected at the contact of the iron plate, EELS and EDX analyses have been performed on the same particle in order to study the relationship between the valence of iron and the bulk iron content of the clay phase. Results are reported in Figure 9c. It appears that the iron enrichment of the clay phase is well correlated first with an evolution to the valence 3<sup>+</sup> (after one month of heating) then to the valence 2<sup>+</sup>. This means that the clay phase is first enriched in Fe<sup>3+</sup> and then the phase that is formed is mostly an Fe<sup>2+</sup>-rich phase.

#### *Crystal-chemical changes of the run products*

The graphs presented in Figure 10 and 11 show a significant evolution in some cation site occupancies of the run products. The scatter of the analytical points of each run product indicates a chemical heterogeneity, which can be partly due to a mechanical mixing of particles even at the smallest scale. Three cases may be distinguished: i) the run products formed at the contact with iron plate (noted A in figures and below) (less than 1 mm from the contact); ii) those formed within the bulk mass of smectite at more than 1 mm from the iron plate in the same experiments (noted B in figures and below) and iii) bulk sample of experiments performed without iron plate (noted C in figures and below). The main changes in clay particle composition are the followings:

- tetrahedral site : in both A and B cases, Si content decreases drastically down to values of 2.9 for the longest duration (Figure 10). There is a continuous decrease in Si content for run products A, at sub-constant interlayer charge first, and after 3 months, at decreasing interlayer charge down to values of 0.2. The decrease in Si content is less in products B than in run product A for duration of 1 week to 3 months. The Si and interlayer charge in both run products A and B are however similar after 9 months experiments. In the case of C, the transformation is different and the decrease in Si content only reaches the value of 4.1.

- octahedral site : in run products A, a spectacular increase in the total Fe content is determined (Figure 11). After one month, the run product A contains 2.5 Fe, and 3 to 3.5 after

9 months, with Fe contents up to 4.6 in some cases. In all run products A, the Mg content remains sub-constant. For run products B, a similar increase of iron content is noticed with time, however, the highest Fe content reaches a maximal value of 2.5 after 9 months, for a Mg content of 1, e.g. a value compatible with a substitution Fe-Mg at constant  $R^{2+}$  ( $\pm 3.5$ ). For run products C, the same evolution than B is observed but Fe content only reaches the value of 2 and Mg content the value of 0.6.

The overall evolution of the run products in case A, B and C is well discriminated in the diagram Fe/(Fe+Mg) vs Si (Figure 12). The discrimination of the two series of run products A and B is clear, as a function of the Fe/Mg ratio, and duration of the experiment, as the decrease of Si content is quicker for run products formed at the contact of the iron plate. In the absence of an iron plate (run products C) the evolution is comparable to that of run products B.

The overall evolution shown by the diagrams Si vs IC (Figure 10) can be explained by two main changes in agreement with the preliminary interpretation of the XRD results: i) a change in the nature of the expandable layers (first trend) from montmorillonite to high charge smectite with increasing tetrahedral charge, ii) the formation of chlorite (second trend). Mixing (or interstratification) between the starting smectite and the high charge smectite explains the first trend, and the mixing (or interstratification) between the high charge smectite and the chlorite explains the second trend. In the presence of a relatively high amount of iron (presence of an iron plate) these transformations are enhanced.

### *Solution chemistry*

The solutions co-existing with the run products were analysed when possible (too little quantities of solutions in some experiments explains that no data are available) and results are summarised in Table 5. The pH measured after cooling (at room temperature) and filtration of the experimental solution is presented as a function of the experiment duration in Figure 13a. There is an initial decrease of run solution pH from pH 7.2 to 5.5, then followed by an increase up to 6.3 for a duration of 9 months. Eh measured after cooling (at room temperature) and filtration of the experimental solution is around -260 mV after 3 months and -213 mV after 9 months, e.g. significantly higher than in the starting solution (-550 mV) in

presence of metallic iron (Figure 13b). This can be due to a significant dissolution of metallic iron in the bulk run product and its passivation by magnetite or maghemite around the iron plate.

The evolution with time of the composition of the run solutions is reported in Figure 14a to 14d. After 1 week reaction with the bentonite at 300°C, the Na/Ca ratio of the reacting solution is around 60 ( $\pm 2$ ), but then increases up to values ranging from 100 to 150 depending on the experiments (see table). These changes in Na/Ca are probably the result both of exchange processes, and uptake by framework silicates like feldspars and zeolites. Cl content can be considered as sub-constant, and is not fractionated, as expected, by mineralogical changes.

The concentrations of Si, Al, Fe, Mg in the experimental solutions (plotted in Figure 14a and 14b), display similar evolutions with time: a rapid increase during the first week and then a strong decrease for longer duration experiments. The presence of Mg, Al, and Fe in the solution during the first week suggests a partial dissolution of smectite, and Fe bearers.

Silicium is the most abundant element, except for Na and Cl initially present in the experimental solution, Si concentration is high after 1 week (about 500 mg/l, figure 14a). This result also suggests a rapid dissolution of several smectite layers. Then, Si concentration decreases at about 250 mg/l (3 months duration) probably tends to values controlled by the equilibrium with quartz. Indeed, at 300°C, in moderately saline solution, the Si saturation concentration (equilibrium with quartz) may be estimated around 300-350 mg/l (Wolery, 1992 ; Wolery & Daveler, 1992). The value available for the longest experiment is much lower. The Si contents in the experimental solutions for the shortest duration explains why quartz crystallised then in significant amounts. The analyses of the experimental solutions for the longest durations revealed very little contents in iron and aluminium. They are most probably incorporated in the newly formed clays.

## DISCUSSION AND CONCLUSION

Experiments at 300°C in the presence of iron powder and magnetite resulted in significant mineralogical changes, such as formation of trioctahedral chlorite ( $\pm$ randomly-interstratified chlorite-smectite), saponite, quartz, feldspars and zeolites. Presence of the iron plate triggers reactions. Besides, iron metal is converted into magnetite, and Si, Al, Fe and Mg in the solution show concomitantly a strong decrease in their concentration, probably due to their incorporation to new silicate phases.

### *Newly formed non-clay minerals: quartz, feldspars and zeolites*

Silica is not fully incorporated within the newly formed clays which are much poorer in silica. SiO<sub>2</sub> crystallizes as subeuhedral quartz or cristobalite crystals. Semi quantitative estimation of the volume of quartz produced by the reaction, using TEM images, is in a good agreement with the calculated volume of quartz, which can be formed after release of silica during the dissolution-crystallisation process. Equations written at constant Al and using the structural formulae of the starting and run products indicate that one mole Na/Ca-Smectite may transform approximately into 0.91 mole Fe-chlorite and 1.78 mole quartz (if the formation of feldspars and zeolites is not taken into account). The distribution of silica excess released during the alteration of Si rich minerals (smectite) into clays having a lower Si/Al ratio, is difficult as at least two main types of silicates may crystallize, besides quartz: feldspars and zeolites. However, the observation of such minerals as reaction products is consistent both with thermodynamical modelling predictions and what as already been described as reaction products in some other kind of experimentation with bentonites: i) feldspar was commonly observed amongst the reaction products in hydrothermal tests on Na and K-montmorillonite between 260 and 400°C (Eberl & Hower 1977 ; Eberl 1978). ii) Inoue (1983) reports the formation of Ca-zeolites, wairakite and heulandite, as well as illite and smectite from the reaction of Ca-montmorillonite with 0.2 mol.l<sup>-1</sup> KOH at 300°C. In addition, zeolites and feldspars associated to smectite and chlorite are commonly observed in alteration products of basic magmatic glasses of volcanic rocks submitted to hydrothermal alteration (active geothermal systems in Iceland (Schiffman and Fridleifsson, 1991) and Mexico (Cathelineau et al. 1985, 1988)).

### *Newly-formed clay phase*

Results of the HR-TEM, EDS-TEM and XRD analyses indicate that hydrothermal treatment of bentonite at 300°C in the presence of the iron resulted after 9 months experiments in successive transformation of montmorillonite to a distinct expandable phase with distinct features than the starting smectite and a trioctahedral chlorite ( $\pm$  randomly-interstratified chlorite-smectite ).

### *Nature of the expandable phase*

XRD HR- and EDS-TEM studies gives arguments that the initial montmorillonite transformed to high charge saponite.

### *Chlorite*

There are several arguments in favour of the formation of Fe-chlorite at the contact with the iron plate: i) the diffraction pattern is compatible with iron-rich chlorite; berthierine cannot be ruled out only from the X-ray diffraction pattern at 25°C, but the persistence of a reflection around 14 Å after heating at 550 °C is a strong argument in favour of chlorite like layers; ii) the crystal-chemistry, which shows a solid solution in between a Fe-rich end-member at the contact with the iron plate, and a Fe-Mg rich chlorite away from the iron plate; iii) the absence of layers showing a 7 Å spacing by HRTEM, but the systematic presence of 14 Å spacing phases. It seems that the smectite transformation to chlorite occurred both via a dissolution-precipitation process and via a progressive, solide-state control, transformation of the particles. Partly transformed particles are detected by their intermediate compositions between the two end-members.

Based on results of crystal chemistry of clay particles, chlorite is rich in Fe<sup>2+</sup> and the Fe content is around 3.5. The recommended name for a ferrous-rich chlorite with such a Fe/Al content close to 2/1 is chamosite (Newman, 1987). The Fe-Mg chlorite belongs to the "amesite" series, amesite, a 7 Å layer silicate, being used as a composition end-member only.

### *Comparison with natural systems*

The final iron mineral assemblage dominated by magnetite and the expected  $fO_2$  is compatible with natural reducing environment such as deep geothermal systems, or deep

oceanic sediments. Therefore, the similarity between the newly formed mineral assemblages in natural systems and the experimental run products obtained in this study (chlorite, zeolites, quartz, saponite) might be emphasised.

Main difference in the run product from the present study with many natural mineral assemblages is the scarcity of mixed layered phases. Thus, the gradual or continuous transformation of smectite to chlorite, as accommodated through randomly interlayered S/C (with various percentages of expandable layers) and regularly interlayered C/S (corrensite), is generally reported (Helmold and van der Kamp 1984; Chang et al. 1986; Bettison and Schiffman, 1988; Bevins et al. 1991). However, as already stated by Bettison-Varga and Mackinnon (1997) the decrease in smectite proportion is discontinuous as shown by the transition from smectite (with less than 20 % chlorite) to corrensite and chlorite (with less than 10 % smectite) (Inoue et al., 1984; Inoue, 1987; Inoue and Utada, 1991; Schiffman and Staudigel, 1995; Beaufort et al., 1997). The main reason for such differences could be the experimental temperature (300°C) sufficiently high to prevent the formation of berthierine or mixed-layered chlorite-smectite minerals which are considered to be stable only at lower temperatures; stability field for berthierine from 65 to 130°C (Iijima and Matsumoto, 1982), from surface temperature to 100°C (Velde et al., 1975) Chl/sm minerals formed between 200 and 240°C (Schiffman and Fridleifsson, 1991).

In other cases, more complex mineral assemblages have been described, such as saponite-chlorite association as ultimate products of alteration of previous beidellite (Schiffman and Fridleifsson, 1991). Such association is much closer to our experimental run products.

## REFERENCES

- Aagaard P., Jahren J.S., Harstad A.O., Nilsen O. & Ramm M. (2000) Formation Of Grain-Coating Chlorite In Sandstones. Laboratory Synthesized vS. Natural Occurrences. *Clay Minerals*, **35**, 261-269.
- Alt J.C., Honnorez J., Laverne C. & Emmermann R. (1986) Hydrothermal alteration of 1 km section through the upper oceanic crust, DSDP Hole 504B: Mineralogy, chemistry and evolution of seawater-basalt interaction. *Journal of Geophysical Research*, **91**, 10309-10335.
- Amouric M. & Olives J. (1991) Illitization of smectite as seen by high-resolution transmission electron microscopy. *European Journal of Mineralogy*, **3**, 831-835.
- Beaufort D., Baronnet A., Lanson B. & Meunier A. (1997) Corrensite: a single phase or a mixed layered phyllosilicate of the saponite-chlorite conversion series? The case study of the Sancerre-Couy deep drill-hole (France). *American Mineralogist*, **82**, 109-124.
- Benali O., Abdelmoula M., Refait P. & Génin J.M. (2001) Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: the transformation of green rust to ferrihydrite. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, **65**, 1715-1726.
- Bettison L. & Schiffman P. (1988) Compositional and structural variations of phyllosilicates from the Point Sal ophiolite, California. *American Mineralogist*, **73**, 62-76.
- Bettison-Varga L. & Mackinnon I.D.R. (1997) The role of randomly mixed-layered chlorite/smectite in the transformation of smectite to chlorite. *Clays & Clay Minerals*, **45**, 506-516.
- Bevins R.E., Robinson D. & Rowbotham G. (1991) Compositional variations in mafic phyllosilicates from regional lowgrade metabasites and application of the chlorite geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, **9**, 711-721.
- Bowers T.S., Jackson K.J. & Helgeson H.C. (1984) Equilibrium Activity Diagrams for coexisting minerals and aqueous solutions at pressures and temperatures to 5 kb and 600 °C. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo.
- Byström-Brusewitz A.M. (1975) Studies of the Li test to distinguish beidellite and montmorillonite. Proc. Int. Clay Conf. 1972, Mexico City, pp. 419-428. Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, USA.
- Cathelineau M., Oliver R., Nieva D. & Garfias A. (1985) Mineralogy and distribution of hydrothermal mineral zones in Los Azufres (Mexico) geothermal field. *Geothermics*, **14**, 49-57.
- Cathelineau M. & Izquierdo G. (1988) Temperature - composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system. *Contribution to Mineralogy & Petrology*, **100**, 418-428.
- Cathelineau M., Mosser-Ruck R. & 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 a long terme du comportement de la barrière argileuse. Actes des Journées Scientifiques Andra, Nancy, pp 305-341.
- Chang H.K., Mackenzie F.T. & Schoonmaker J. (1986) Comparison between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite, Brazilian offshore basins. *Clays & Clay Minerals*, **34**, 407-423.
- Cuadros J. & Linares J. (1996) Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, **60**, 439-453.
- Eberl D. & Hower J. (1977) The hydrothermal transformation of Sodium and Potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays & Clay Minerals*, **25**, 215-227.
- Eberl D. (1978) Series for dioctahedral smectites. *Clays & Clay Minerals*, **26**, 327-340.
- Eberl D., Velde B & McCormick T. (1993) Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals*, **28**, 49-60.
- Egerton R.F. (1986) Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. Plenum, New York.
- Gillery F.H. (1959) The X-ray study of synthetic Mg-Al serpentines and chlorites. *American Mineralogist*, **44**, 143-152.
- Greene-Kelly R. (1953) The identification of montmorillonoids in clays. *Journal of Soil Science*, **4**, 233-237.
- Guillaume D., Neaman A., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Dubessy J., Villieras F. (2001a) Experimental study of hydrothermal reactivity of bentonite at 80 and 300°C in the presence of iron and/or iron oxides. 12th International Clay Conference, 22-28 Juillet 2001. Bahia Blanca, Argentine, pp 213.
- Guillaume D., Pironon J. & Ghanbaja J. (2001b) Valence determination of iron in clays by electron energy loss spectroscopy. 12th International Clay Conference, 22-28 Juillet 2001. Bahia Blanca, Argentine, pp 174.
- Helmold R.P. & van der Kamp P.C. (1984) Diagenetic mineralogy and controls on albitization and laumontite formation in Paleogene arkoses, Santa Yuez Mountains, California. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Memoir*, **37**, 239-276.
- Hoffmann U. & Klemen E. (1950) Loss of exchangeability of lithium ions in bentonites on heating. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **262**, 95-99.

- Hoffman J. & Hower J. (1979) Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: Application to the thrust-faulted disturbed belt of Montana, USA. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication*, **26**, 55-79.
- Horton D.G. (1985) Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system, Creed district, Colorado, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **91**, 171-179.
- Humphreys B., Kemp S.J., Lott G.K., Bermanto, Dharmayanti D.A. & Samsori I. (1994) Origin of grain-coating chlorite by smectite transformation: an example from Miocene sandstones, North Sumatra Back-Arc Basin, Indonesia. *Clay Minerals*, **29**, 681-692.
- Iijima A. & Matsumoto R. (1982) Berthierine and chamosite in coal measures of Japan. *Clays & Clay Minerals*, **30**, 264-274.
- Inoue A. (1983) Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment. *Clays & Clay Minerals*, **31**, 81-91.
- Inoue A., Utada M., Nagata H. & Watanabe T. (1984) Conversion of trioctahedral smectite to interstratified chlorite/smectite in Pliocene acidic pyroclastic sediments of the Ohyu district, Akita Prefecture, Japan. *Clay Science*, **6**, 103-106.
- Inoue A. (1987) Conversion of smectite to chlorite by hydrothermal diagenetic alterations, Hokuroku Kuroko mineralization area, Northeast Japan. Proc Int Clay Conf, Denver, 158-164.
- Inoue A. & Utada M. (1991) Smectite-to-chlorite transformation in thermally metamorphosed volcanoclastic rocks in the Kamikita area, North Honshu, Japan. *American Mineralogist*, **76**, 628-640.
- Lagaly G. Fernandez Gonzalez M. & Weiss A. (1976) Problems in layer-charge determination of montmorillonites. *Clay Minerals*, **11**, 173-187.
- Madsen F.T. (1998) Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals*, **33**, 109-129.
- Meunier A., Inoue A. & Beaufort D. (1991) Chemiographic analysis of trioctahedral Smectite-to-chlorite conversion series from the Ohyu Caldera, Japan. *Clays & Clay Minerals*, **39**, 409-415.
- Mosser-Ruck R., Pironon J., Cathelineau M. & Trouiller A. (2001) Experimental illitization of smectite in a K-rich solution. *European Journal of Mineralogy*, **13**, 829-840.
- Müller-Vonmoos M., Kahr G., Bucher F., Madsen F.T. & 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.
- Murad E. (1998) Clays and clay minerals: What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them? *Hyperfine Interactions*, **117**, 39-70.
- Newman A.C.D. (1987) Chemistry of Clays and Clay Minerals. Mineralogical Society, London.
- Schiffman P. & Fridleifsson G.O. (1991) The smectite-chlorite transition in drillhole Nj-15, Nesjavellir geothermal field, Iceland: XRD, BSE, and Electron Microprobe Investigations. *Journal of Metamorphic Geology*, **9**, 679-696.
- Schiffman P. & Staudigel H. (1995) The smectite to chlorite transition in a fossil seamount hydrothermal system: the basement complex of La Palma, Canary Islands. *Journal of Metamorphic Geology*, **13**, 487-498.
- Small J.S., Hamilton D.L. & Habesch S. (1992) Experimental simulation of clay precipitation within reservoir sandstones I: Techniques and examples. *Journal of Sedimentary Petrology*, **62**, 508-519.
- Vali H. & Hesse R. (1990) Alkylammonium ion treatment of clay minerals in ultrathin section: A new method for HRTEM examination of expandable layers. *American Mineralogist*, **75**, 1443-1446.
- 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.* **39**, 297-312.
- Velde B., Raoult J.-F. & Leikine M. (1975) Metamorphosed berthierine pellets in mid-Cretaceous rocks from northeastern Algeria. *Journal of Sedimentary Petrology*, **39**, 1275-1280.
- Wolery T.J. (1992) EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation solubility calculations: theoretical manual, user's guide and related documentation (Version 7.0). UCRL-MA-110662-PT-III, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 244p.
- Wolery T.J. & Daveler S.A. (1992) EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: theoretical manual, user's guide and related documentation (Version 7.0). UCRL-MA-110662-PT-IV, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 244p.



1 week, "A"								1 week, "B"							
Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca		Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	
60.6	23.1	8.0	3.9	0.4	2.7	1.1		62.8	25.4	2.9	5.1	0.4	2.4	1.0	
59.7	22.7	8.4	4.2	0.4	3.2	1.1		61.0	24.2	4.3	4.9	0.4	4.0	1.3	
57.3	20.4	13.6	4.0	0.5	2.0	2.0		60.7	23.9	5.2	4.8	0.4	3.5	1.4	
56.9	20.7	13.3	4.3	0.5	2.8	1.3		60.2	23.7	6.3	5.1	0.5	3.5	0.8	
56.6	21.5	13.6	4.0	0.4	2.3	1.4		59.6	24.4	6.2	5.3	0.4	3.0	1.1	
54.6	19.6	17.0	4.0	0.4	2.5	1.6		58.0	22.9	8.5	4.9	0.6	4.0	1.2	
53.7	20.6	16.0	4.3	0.4	3.1	1.5		57.5	22.2	10.9	5.0	0.7	2.7	1.0	
48.8	17.9	25.3	3.3	0.7	2.5	1.2		55.9	22.3	11.7	4.7	0.6	3.5	1.3	
46.0	17.4	26.8	3.3	0.4	2.4	3.4		54.3	21.9	11.8	5.7	0.8	4.6	1.0	
40.7	14.8	35.6	3.5	0.7	3.0	1.5		52.8	22.5	13.4	5.3	0.5	4.3	1.2	

1 month, "A"								1 month, "B"							
Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca		Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	
55.2	18.4	19.5	3.9	0.4	1.3	0.9		63.3	24.1	4.2	4.8	0.2	2.7	0.8	
43.2	17.5	31.6	3.7	0.2	1.4	2.1		63.1	23.5	6.4	4.4	0.4	1.1	1.1	
34.3	7.7	51.4	2.7	0.4	1.7	1.5		61.8	23.3	6.1	4.8	0.6	2.5	0.8	
35.1	14.9	43.2	3.5	0.7	1.8	0.6		61.1	23.4	6.2	5.4	0.4	2.4	1.1	
31.9	11.7	49.8	3.0	0.6	1.9	0.9		60.7	24.6	6.7	4.8	0.5	1.8	0.9	
31.3	11.3	50.9	2.9	0.6	1.8	0.9		57.1	21.0	13.0	5.2	0.7	1.9	1.1	
29.7	9.6	55.5	2.4	0.4	1.3	0.9		58.1	24.0	11.4	4.0	0.7	0.6	1.3	
30.0	12.2	53.4	2.5	0.2	0.8	0.7		56.8	24.4	11.4	4.2	0.5	1.5	1.3	
28.9	10.7	54.7	2.3	0.9	1.2	1.0		52.5	20.7	16.6	5.4	0.7	2.9	1.2	
24.9	6.4	65.4	1.4	0.3	0.5	0.9		52.0	23.1	18.2	3.8	0.5	0.7	1.6	

3 months, "A"								3 months, "B"								3 months, "C"							
Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca		Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca		Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	
45.4	17.6	26.2	3.5	0.3	5.6	1.3		62.9	24.5	4.5	3.2	1.7	1.7	1.5		62.2	22.6	6.2	3.9	0.6	3.2	1.2	
45.4	17.5	29.9	3.5	0.4	2.3	1.1		58.2	23.5	10.4	3.4	0.9	1.7	1.8		61.3	24.4	7.1	3.2	0.9	2.0	1.2	
44.9	19.1	28.4	3.2	0.5	2.6	1.3		56.7	22.3	12.4	4.2	0.6	2.4	1.4		58.3	22.7	10	3.9	0.7	3.4	1.0	
44.3	19.2	28.5	3.7	1.4	1.5	1.4		55.2	21.7	12.9	3.3	4.1	0.2	2.5		57.8	22.3	11.5	3.5	0.5	3.1	1.3	
44.1	18.9	28.7	4.0	0.4	2.5	1.3		51.7	20.2	19.8	4.1	0.6	1.7	2.0		57.2	22.4	12.4	3.2	0.5	2.4	1.8	
43.2	19.9	28.8	4.3	0.4	2.3	1.2		52.0	21.5	16.4	4.8	0.8	2.6	1.8		55.4	21.8	15.4	3.3	0.5	2.3	1.3	
42.0	19.2	30.7	4.1	0.3	2.7	1.0		51.7	22.6	17.2	3.5	0.8	1.9	2.3		51.2	18.1	24	2.7	0.6	1.9	1.5	
41.9	21.6	28.2	4.4	0.5	2.1	1.3		50.5	21.6	19.1	4.2	0.6	2.6	1.3		51.3	20.1	21.4	3.3	0.5	2.1	1.3	
38.3	20.3	35.9	2.8	0.5	1.3	1.0		47.6	19.1	23.9	4.8	0.8	2.1	1.7		50.3	19	20.7	3.8	0.7	3.3	2.1	
34.0	12.8	48.7	3.0	0.3	0.8	0.4		45.6	18.4	26.3	4.8	1.0	2.3	1.6		49.1	19.4	22	4.3	0.3	3.4	1.6	

9 months, "A"								9 months, "B"								9 months, "C"								
Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca		Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca		Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca		
29.8	13.7	53.3	1.3	0.0	0.6	1.2		40.3	26.8	22.1	8.1	0.4	1.5	0.9		54.1	25	12.6	4	0.6	2.4	1.3		
29.0	15.0	50.7	1.8	0.0	0.7	1.4		36.4	25.4	26.2	9.4	0.0	1.5	1.1		48.9	23.9	20	3.4	0.4	1.8	1.6		
28.2	15.4	51.9	2.2	0.0	1.3	1.0		32.8	20.3	38.9	5.8	0.3	0.7	1.2		45.8	22.6	24	3.7	0.6	1.7	1.6		
26.3	18.0	51.2	1.9	0.3	1.1	0.8		31.9	20.6	41.2	4.6	0.4	0.4	0.8		45	20.7	25	5	0.3	2.5	1.6		
27.3	18.5	50.5	1.8	0.0	0.8	1.1		34.8	25.5	27.9	9.6	0.2	1.2	0.7		40.7	19	31.2	5.2	0.4	2.5	1.1		
27.7	19.3	48.9	2.0	0.0	0.9	1.1		33.8	25.0	33.6	4.8	0.9	0.9	1.0		39.4	17.3	35.1	4.9	0.3	1.5	1.5		
25.1	15.9	54.4	2.0	0.4	1.0	0.9		33.5	26.5	27.6	10.7	0.2	0.9	0.5		40.3	20.5	28.5	5.3	0.2	2.1	3.0		
27.4	19.2	49.8	1.6	0.0	1.3	0.7		27.8	19.8	45.5	3.6	0.3	1.8	0.9		39.7	19.3	30.6	5.9	0.5	1.6	2.5		
26.6	18.6	51.9	1.8	0.0	0.3	0.8		27.0	20.8	45.3	4.9	0.4	1.0	0.7		37.1	17.9	37.5	4.7	0.0	0.8	2.1		
20.9	14.3	61.8	1.6	0.3	0.3	0.9		25.3	20.8	46.6	5.4	0.4	0.8	0.7										

Table 4. Selected compositions in weight % of elements of run-samples as measured by EDS. A: sample collected at the contact with the iron plate, B: bulk sample of experiments performed in the presence of an iron plate, C: experiments performed without iron plate.

Sample	pH	Eh (mV)	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Cl	Na/Ca	
Initial solution	6.4	121	0	0	0	0	200	632	0	1032	5.5	
<b>Bentonite + Na/Ca sol. + iron + Mt</b>												
25°C	Starting	7.2	-550	7	0	1	4	27	1272	18	1035	83
300°C	3 months	5.5	-293	227	1	0	0	11	802	34	n.a.	131
	9 months	6.3	-157	76	1	0	1	15	876	55	1362	101
<b>Bentonite + Na/Ca sol. + iron + Mt + iron plate</b>												
300°C	1 day	n.a.	n.a.	486	36	17	9	25	908	82	1284	62
	1 week	n.a.	n.a.	410	10	5	6	22	762	96	1232	62
	1 month	6.5	-233	442	2	4	2	23	913	72	n.a.	69
	3 months	5.8	-260	265	1	2	1	9	762	35	n.a.	150

**Table 5.** Chemistry of the initial, starting (after 6 days equilibrium) and run solutions. All concentrations in mg/l. Na/Ca sol.: experimental solution containing NaCl and CaCl<sub>2</sub> (see the text for exact composition), Mt: magnetite, n.a.: not analysed.

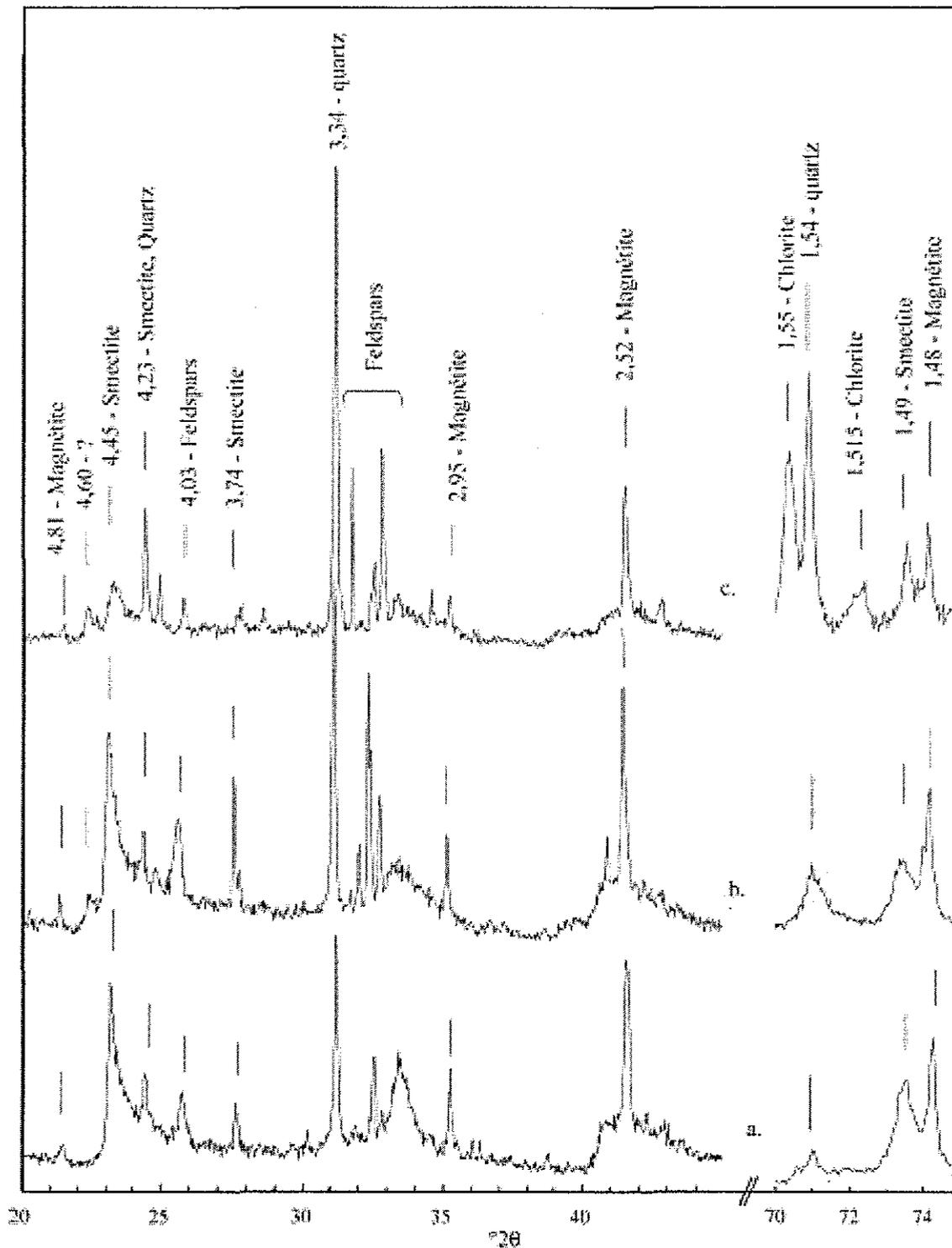
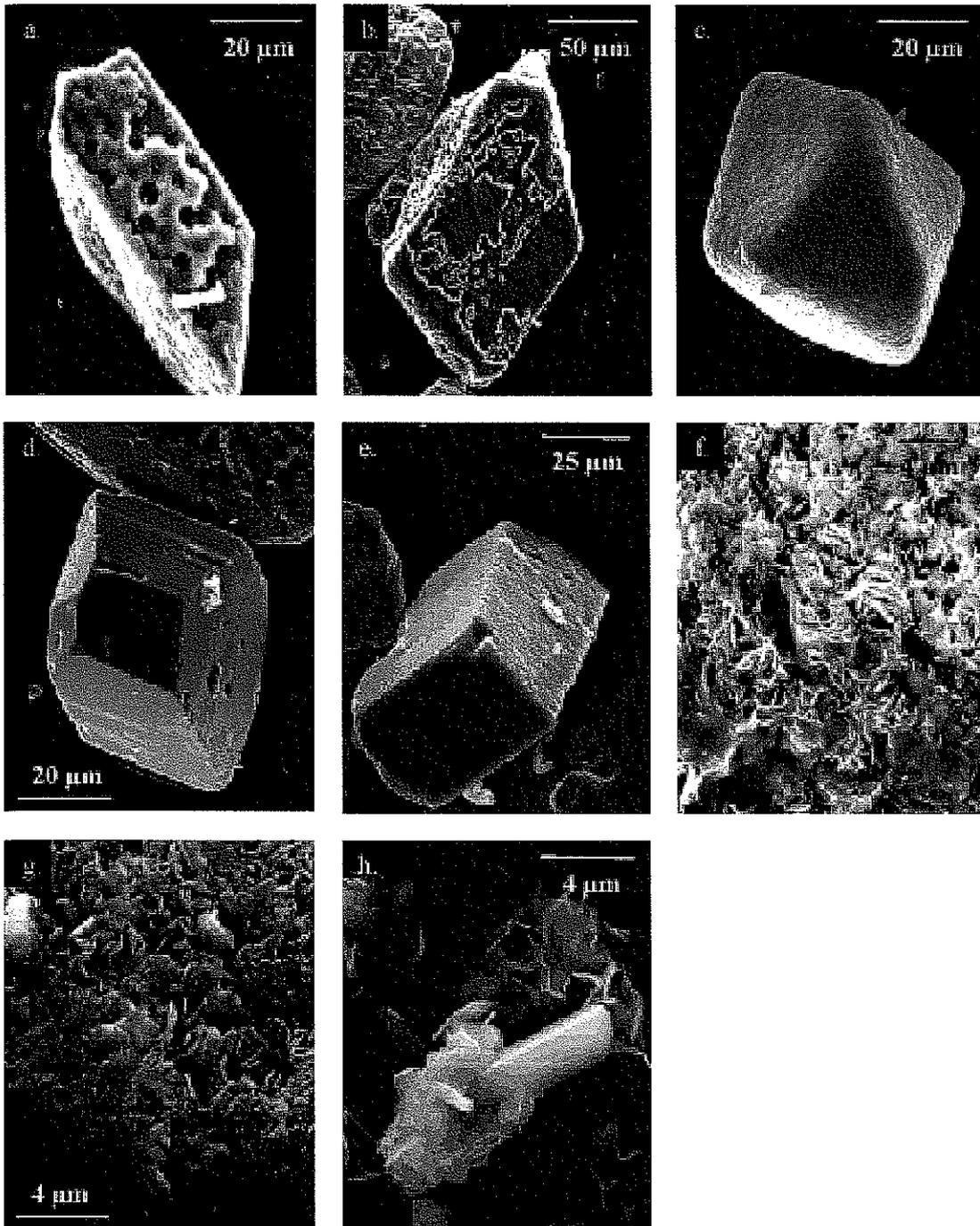


Fig. 1. X-ray patterns of powder specimens of the starting sample (a), 3 months (b) and 9 months (c) run samples treated in the presence of iron powder and magnetite, no iron plate added. The reflection lines values are given in Å.



**Fig.2.** Evolution of the shape of the detrital minerals and newly formed minerals as seen by SEM. a: growth of quartz on a quartz particle, b: growth of K-Feldspar on a plagioclase particle, c: newly formed quartz, d: newly formed plagioclase, e: newly formed K-Feldspar, f: clay fraction in the starting sample, g: clay fraction in the 3 months run sample, h: zeolite particle associated with the clay fraction. Micrographs a, g: 3 months run sample in the presence of iron powder and magnetite, no iron plate added; b, d, e, h: 9 months run sample in the presence of iron powder, magnetite and iron plate; c: 1 month run sample in the presence of iron powder, magnetite and iron plate; f: starting sample.

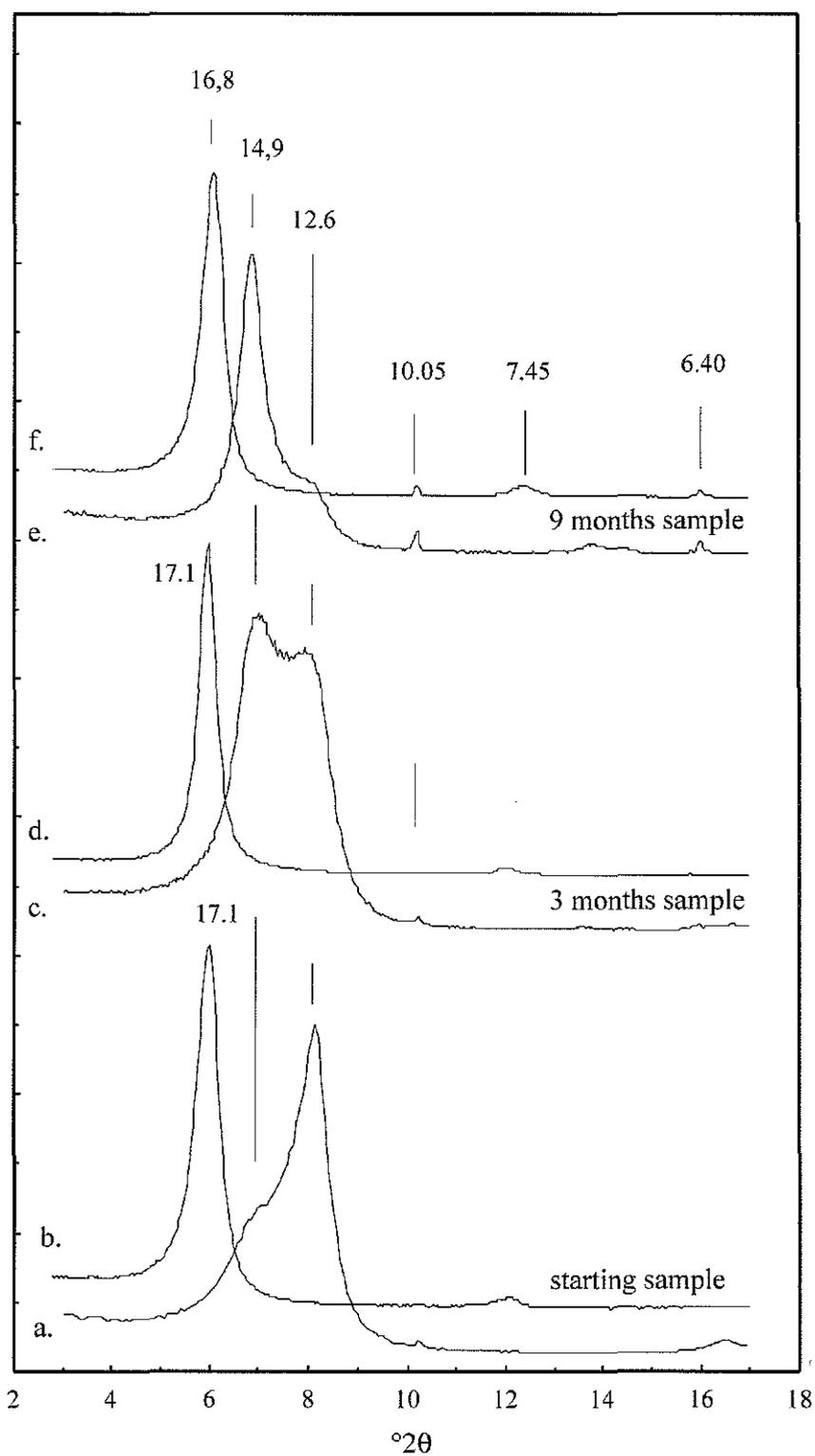


Fig.3. X-ray patterns of the starting sample, 3 months and 9 months run samples treated in the presence of iron powder and magnetite without iron plate. a, c, e: oriented air-dried samples; b, d, f: ethylene glycol saturated. The reflection lines values are given in Å.

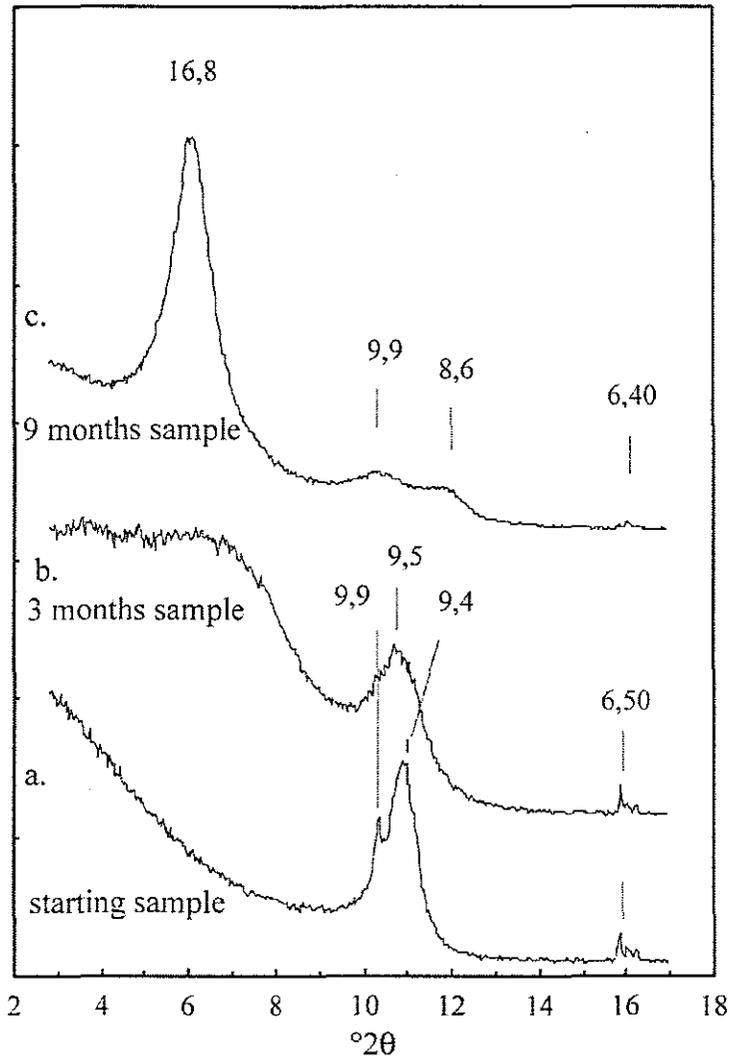


Fig. 4. X-ray patterns of the starting sample (a), 3 months (b) and 9 months (c) run samples treated in the presence of iron powder and magnetite, without iron plate, after Greene-Kelly test. The reflection lines values are given in Å.

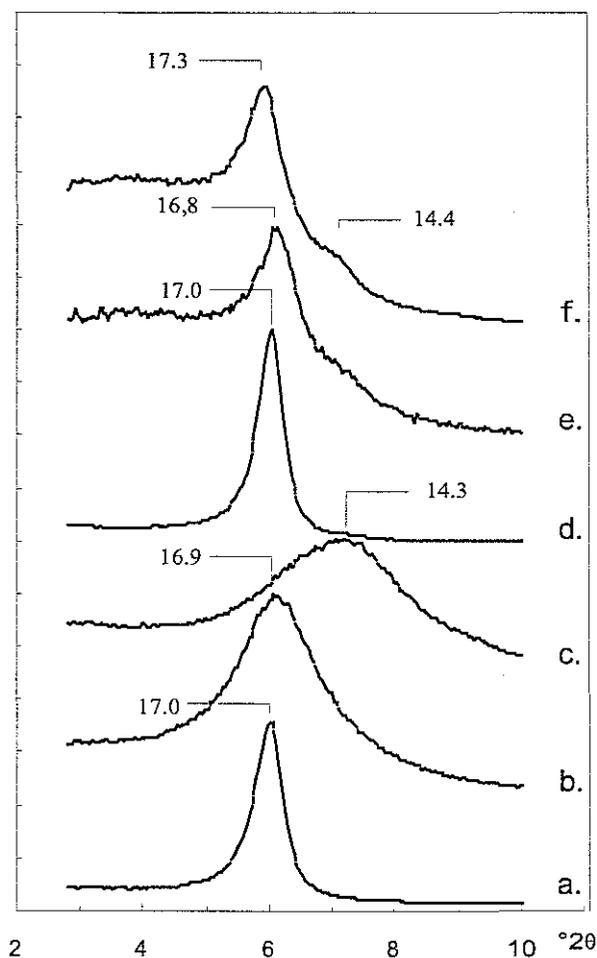


Fig. 5. X-ray patterns of Li- K- and Mg-saturated samples. a: starting sample Li-saturated and Ethylene Glycol solvated; b: starting sample K-saturated, 110°C heated and Ethylene Glycol solvated; c: 9 months sample treated in the presence of iron powder and magnetite, K-saturated, 110°C heated and Ethylene Glycol solvated; d: 9 months sample treated in the presence of iron powder and magnetite, Mg-saturated and Glycerol solvated; e: 9 months sample treated in the presence of iron powder, magnetite and iron plate, Li-saturated and Ethylene Glycol solvated; f: 9 months sample treated in the presence of iron powder, magnetite and iron plate, Mg-saturated and Glycerol solvated. The reflection lines values are given in Å.

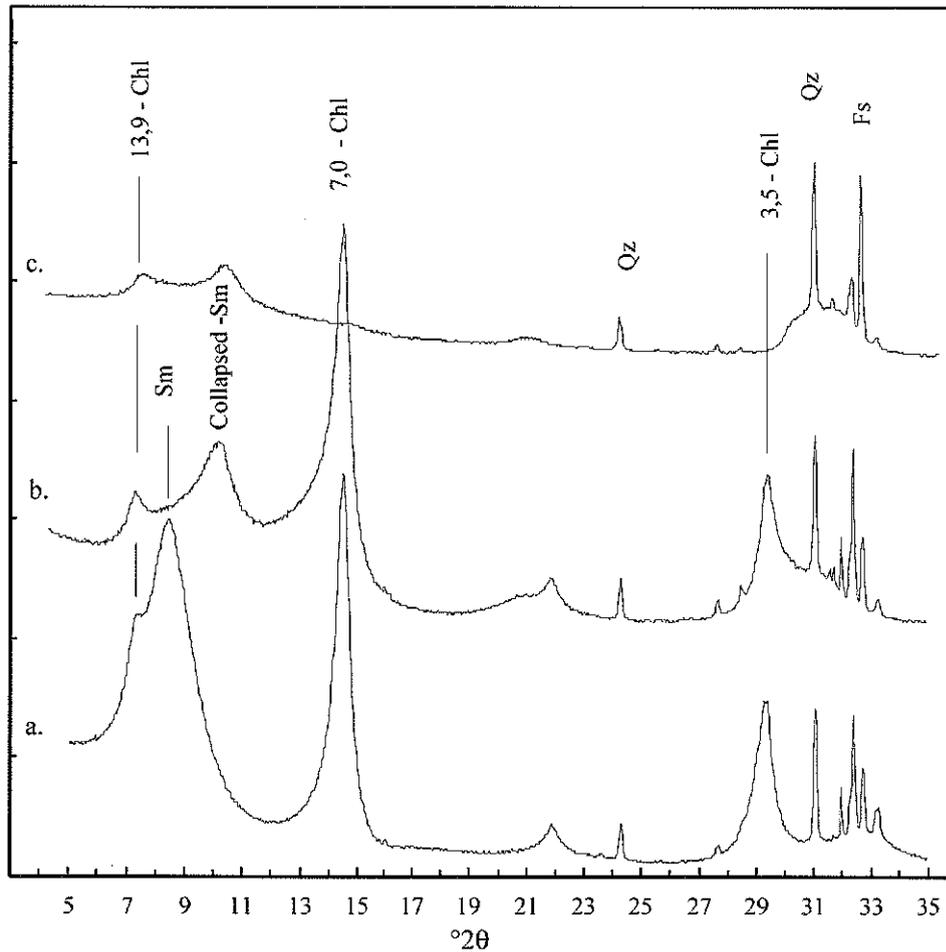


Fig. 6. X-ray patterns of 9 months sample treated in the presence of iron powder, magnetite and iron plate, Li-saturated, non-heated (a) 330°C (b) and 550°C (c) heated specimens. Sm: smectite, Chl: chlorite, Qz: quartz, Fs: Feldspars.

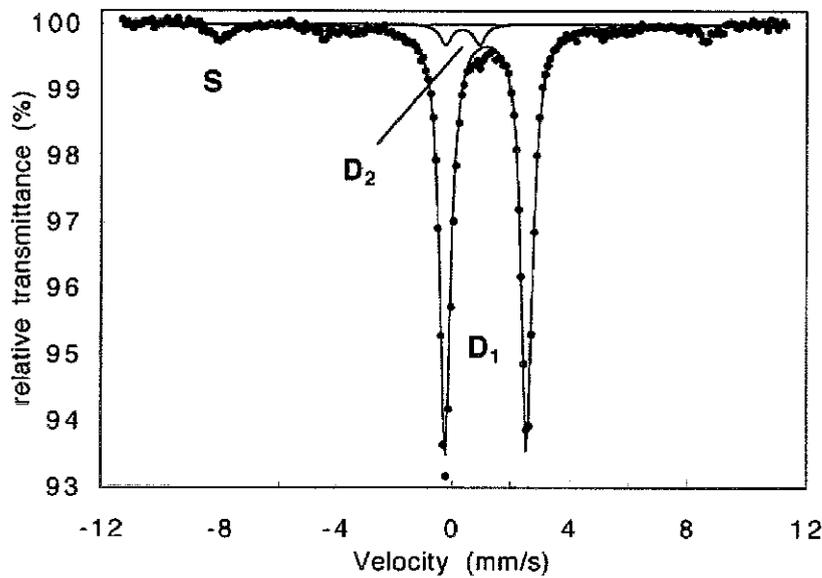
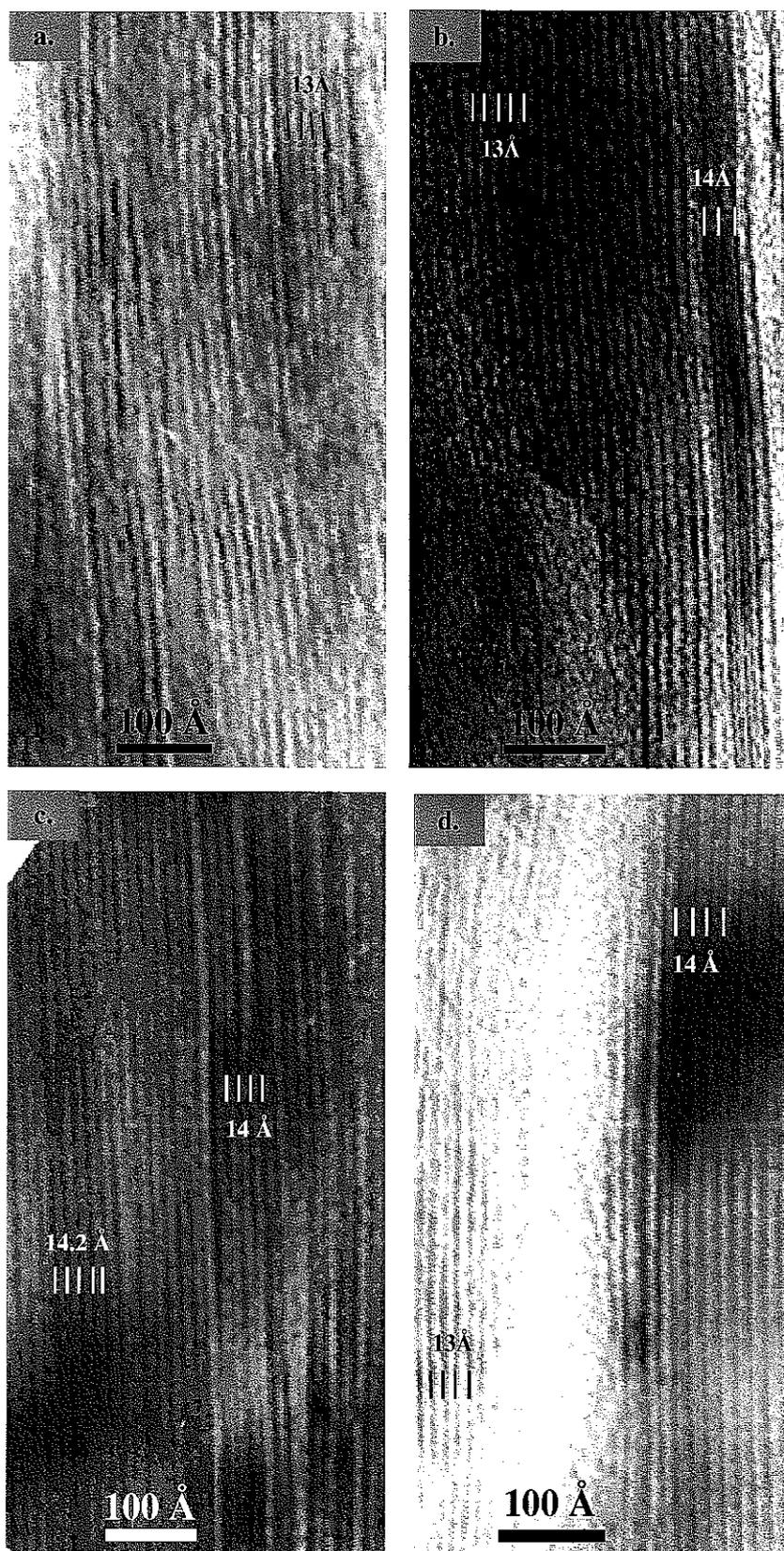


Fig. 7. Transmission Mössbauer Spectroscopy (TMS) spectra of the 9 months bulk run-sample treated in the presence of iron plate, measured at 11K (see text for explanations of peak labels).



**Fig. 8.** High resolution transmission electron microscopy images of starting sample (a), 6 months (b) and 9 months (c, d) run samples. Heptylamonium chloride saturated specimens.

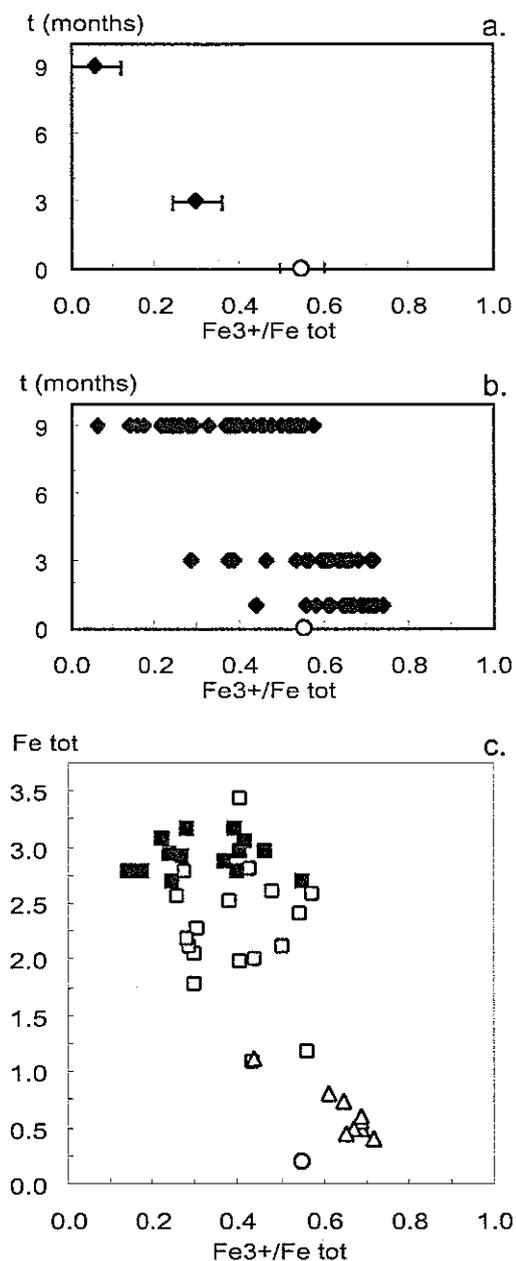


Fig. 9. Evolution of the valence of iron in the clay phase. a: evolution of the valence of iron in the clay phase of the bulk run sample measured by TMS vs experimental duration. b: evolution of the valence of iron in isolated clay particles measured by EELS vs experimental duration. c: valence of iron in isolated clay particles measured by EELS vs iron content measured on the same particle by EDS; open squares: 9 months bulk sample treated in the presence of an iron plate, filled squares: 9 months sample collected at the contact of the iron plate, triangles: 1 month sample treated in the presence of an iron plate. Comparison with the valence of iron in the starting montmorillonite (open circles, Guillaume et al., 2001b).

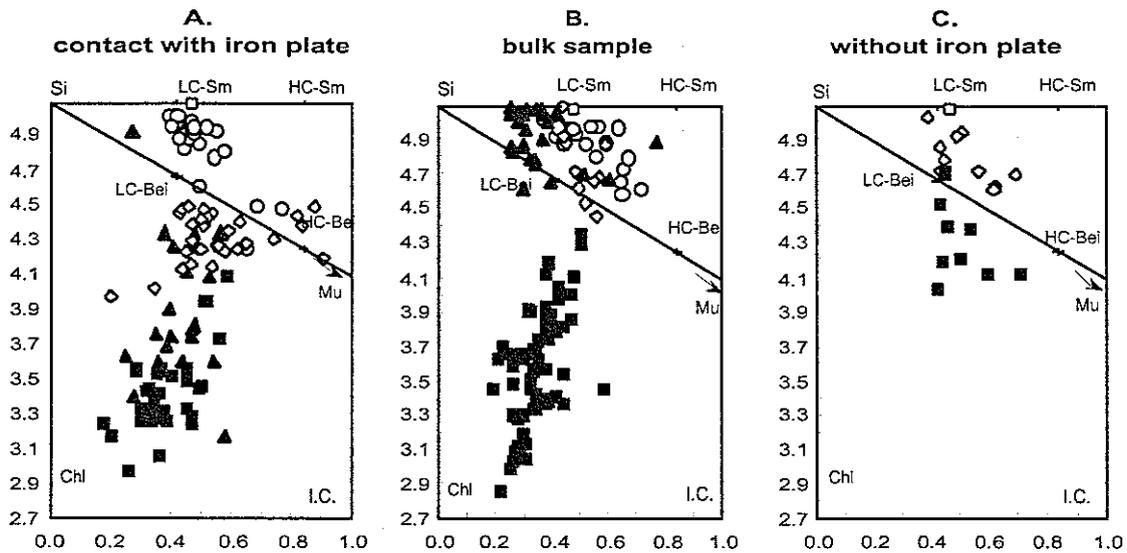


Fig. 10. Chemistry of the clay phase of the starting sample (open square), 1 week (open circles), 1 month (filled triangles), 3 months (open diamonds) and 9 months (filled squares) run samples. Si vs Interlayer Cations (I.C. =  $\text{Na}+2\text{Ca}+\text{K}$ ), from structural formulae calculated on the basis of 14 Oxygens. A: sample collected at the contact of the iron plate, B: bulk sample, C: sample treated without iron plate. Reference minerals are reported: low-charge and high-charge smectite (LC-Sm, HC-Sm), low-charge and high-charge beidellite (LC-Bei, HC-Bei), Muscovite (Mu).

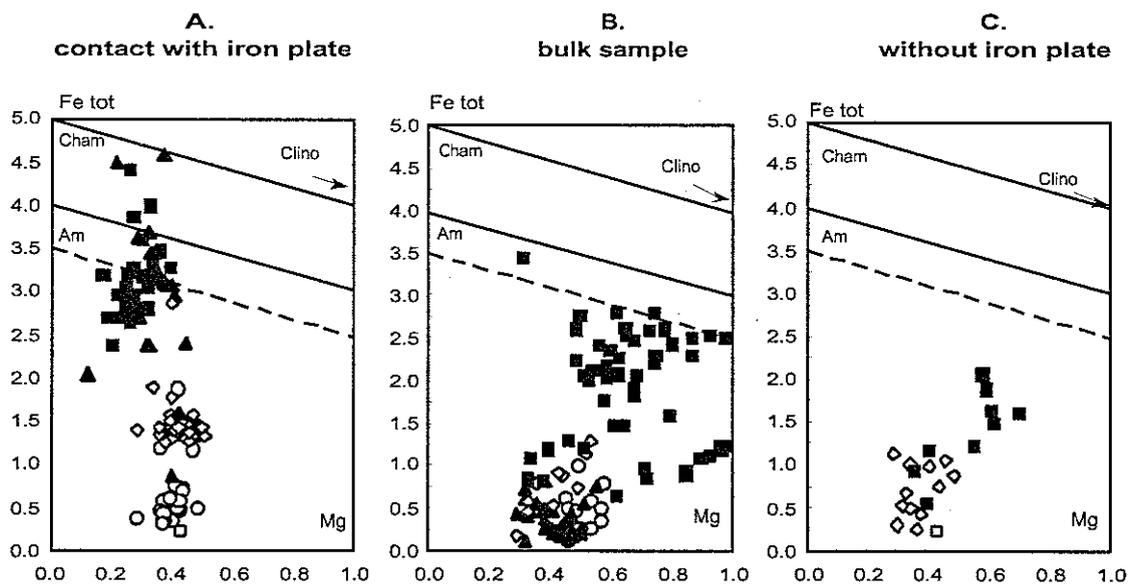


Fig. 11. Chemistry of the clay phase of the starting sample (open square), 1 week (open circles), 1 month (filled triangles), 3 months (open diamonds) and 9 months (filled squares) run samples. Fe total vs Mg, from structural formulae calculated on the basis of 14 Oxygens. Reference minerals are reported: Chamosite (Cham), Clinocllore (Clino) and Amesite (Am).

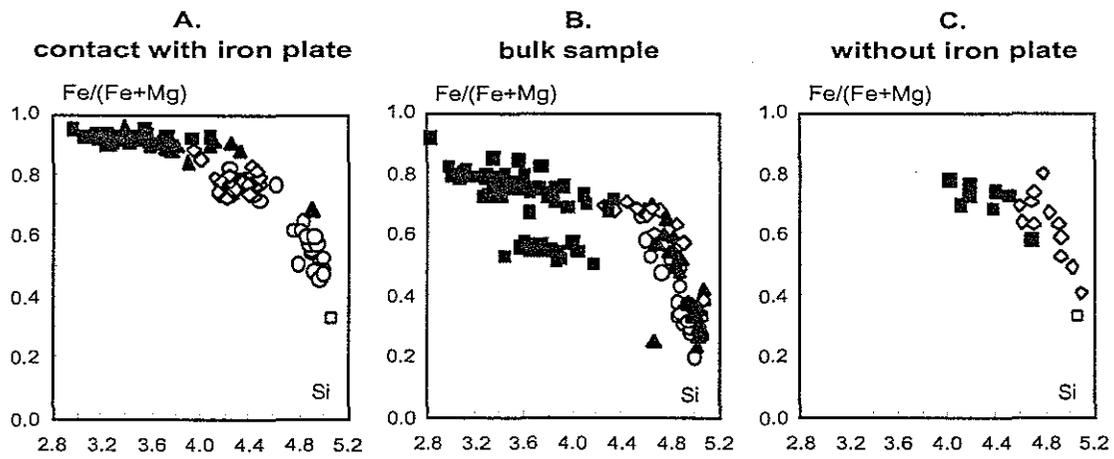


Fig. 12. Chemistry of the clay phase of the starting sample (open square), 1 week (open circles), 1 month (filled triangles), 3 months (open diamonds) and 9 months (filled squares) run samples. Fe/(Fe+Mg) vs Si, from structural formulae calculated on the basis of 14 Oxygens.

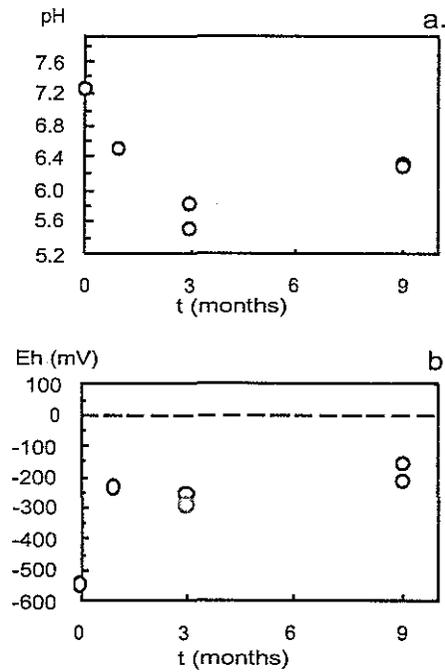


Fig. 13. Chemistry of the run solutions. Evolution of pH (a) and Eh (b) vs duration of experiments.

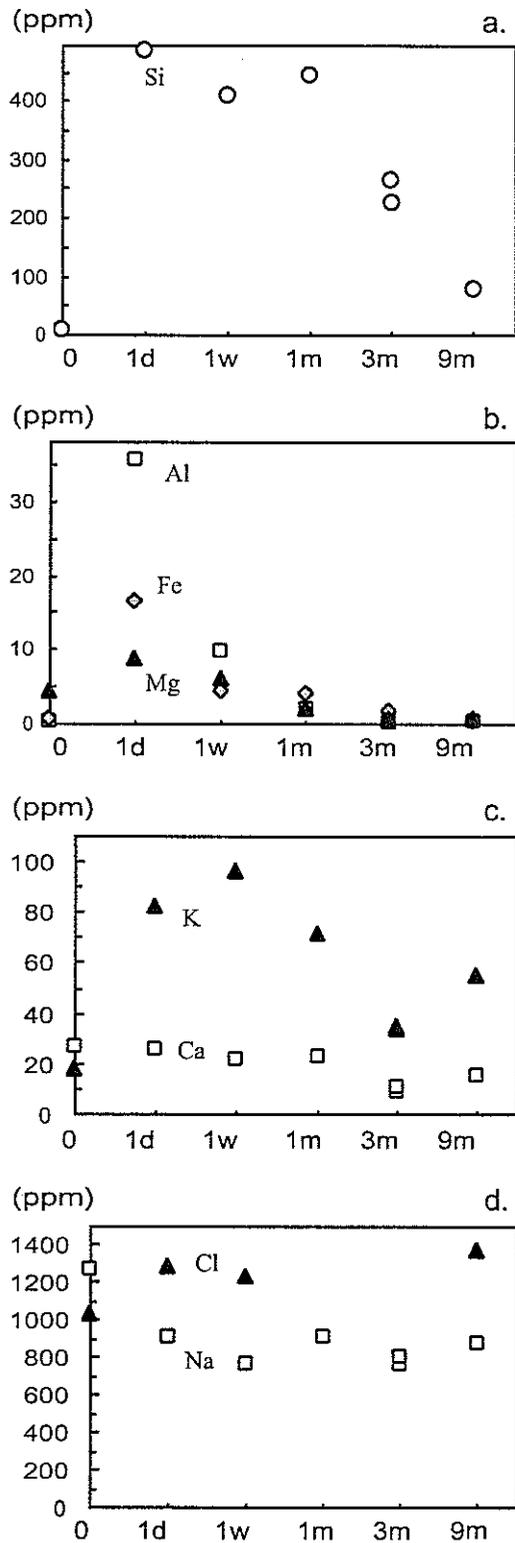


Fig. 14. Chemistry of the run solutions. Evolution with time of the solution composition (ppm scale) for different cations; Si (a), Al, Fe and Mg (b), K and Ca (c), Na and Cl (d).

**Chapitre V.**

**TRANSFORMATION DES SMECTITES  
A 80 ET 300°C EN PRESENCE D'OXYDES DE FER.**



### **V.1. Introduction.**

En complément des expériences réalisées en présence de fer métal, des expériences ont été réalisées à 80 °C et 300 °C en présence de magnétite et hématite ou sans ajouter de porteur de fer au système. Dans ce deuxième cas, la source de fer se limite au fer constitutif des différents minéraux de la bentonite, dont des carbonates de fer, de la pyrite, des micas et des traces d'hématite. L'objectif est de mettre en évidence l'influence de l'état du fer et de sa disponibilité.

### **V.2. Synthèse des principaux résultats expérimentaux.**

Le premier résultat de cette étude expérimentale est qu'aucune transformation minéralogique n'est observée lorsque la bentonite est traitée à 80 °C en présence ou en absence d'oxydes de fer ajoutés au système sur la durée des expériences réalisées. Une très faible augmentation du contenu en fer de la montmorillonite est observée.

Lorsque les expériences sont réalisées à 300 °C en présence d'oxydes de fer ajoutés, la montmorillonite se transforme partiellement en saponite. En absence d'ajout d'oxydes de fer, une faible transformation de la montmorillonite en smectite haute charge est observée après 9 mois.



## EXPERIMENTAL STUDY OF THE TRANSFORMATION OF SMECTITE AT 80 AND 300°C IN THE PRESENCE OF IRON OXIDES

### **Abstract:**

The alteration and transformation behaviour of montmorillonite (bentonite from Wyoming (MX-80)) was studied in batch experiments at 80 and 300°C, in low salinity solutions (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) and in the absence or in the presence of magnetite and hematite. The evolution of pH and solution concentrations were measured over a period of 9 months. The mineralogical and chemical evolution of the clays was studied by XRD, SEM, transmission Mössbauer spectroscopy and EDS-TEM. The main results are that the montmorillonite did not transform when treated at 80°C in the presence of iron oxides or not. When treated at 300°C in the presence of iron oxides, it transforms partly to saponite. When treated at 300°C with no addition of iron oxides, the same transformation is observed but is less effective.

**KEYWORDS:** bentonite, smectite, magnetite, hematite, saponite, experimental synthesis, EDS-TEM, transmission Mössbauer spectroscopy.

---

### **INTRODUCTION**

Numerous literature data are available on hydrothermal stability of smectites (e.g., Eberl, 1978; Eberl et al., 1978; Yamada et al., 1998). Only few data are available, however, on hydrothermal stability of smectites in the presence of iron oxides (hematite, magnetite) under low  $fO_2$ . Madsen (1998) reviewed clay mineralogical investigation related to nuclear waste disposal. In particular, the author mentioned a study of Müller-Vonmoos et al. (1991) on hydrothermal reactivity of bentonite in the presence of iron and magnetite powders at 80°C up to 29 weeks. No change in the mineralogy, interlayer charge and cation exchanged capacity of the samples was detected. The experiments in the presence of the iron powder resulted in minor increase of iron content in the exchangeable position. No change in composition of exchangeable cations, however, was observed in case of experiments in the

presence of magnetite powder. These results could be partly due to the fact that no free water was added to the system, the water being mostly under vapor form, this inhibiting significantly the dissolution of minerals and mineral-water reactions.

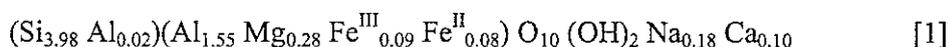
Experiments have been performed to investigate the hydrothermal stability of a bentonite at 80 and 300°C in the presence of magnetite and hematite, and particularly the transformation of montmorillonite. Analytical investigations concern both solid and liquid phases. Clay minerals were characterised by their structural (XRD and SEM) and chemical properties (Cation Exchange Capacity, transmission Mössbauer spectroscopy and EDS-TEM). The experimental solutions coexisting with the solid products were characterised by ICPA-ES and ICP-MS

---

## MATERIALS AND METHODS

### *Starting material*

The MX80 bentonite (Na/Ca-bentonite, Wyoming) was used for the experiments. Its composition is as follows (Guillaume et al., 2001a): montmorillonite (79%), quartz (3%), K-feldspars (2%), plagioclases (9%), carbonates (2%), mica (3%) and other minerals (mostly pyrite, phosphates and hematite, 2%). The structural formula of the starting montmorillonite (separated < 2µm fraction of the bentonite) determined from microprobe analyses, consistent with EDS-TEM and ICP-MS analyses, and taking into account the  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  ratio determined by transmission Mössbauer spectroscopy and EELS-TEM, is:



### *Preparation of the starting solid - solution system*

The solutions were prepared from analytical grade chemicals. A Milli-Q Reagent Water System from Millipore Corp. provided deionized water (DI) with a resistivity > 18MΩ.cm<sup>-1</sup>. Na and Ca chlorides were added to de-ionized water to simulate the Na / Ca ratio of natural water in sediments which is in general in between 10 and 100. Starting solution contains 0.0207 mol/kg NaCl and 0.0038 mol/kg CaCl<sub>2</sub> and total chloride concentration is 0.0282 mol/kg.

bentonite (1.5 g) was added to the solution with a liquid / clay mass ratio of 10. This sample was equilibrated at room temperature during 6 days with the starting solution, in the

presence of magnetite and hematite powders. Prior to the equilibration, argon was bubbled through the clay suspensions during 45 min to obtain an oxygen-free system. The solution pH was measured using a Mettler combination pH electrode at 25°C after 6 days of equilibrium with the bentonite at room temperature, and the Na/Ca ratio of the reacting solution has a Na/Ca ratio around 80 ( $\pm 2$ ), as a result of exchange processes. Two types of solid assemblages were used: a - bentonite with no iron oxide added, b - bentonite with addition of 10% in weight of magnetite + hematite powders.

### ***Experimental Procedure***

The experimental conditions are listed in table 1. The starting solids and solution mixture were mounted under argon atmosphere inside autoclaves. Teflon-lined autoclaves (capacity around 24 ml) were used for the 80°C experiments and gold-lined warm seal autoclaves (capacity around 18 ml) for the 300°C experiments. The gold liner is mechanically sealed by a gold disc when the autoclave is closed by bolting. The autoclaves are then heated up to 80 and 300 °C in two furnaces. The internal pressure is the liquid-vapour equilibrium pressure at 80 or 300°C. Duration of the experiments were 1 week, 1, 3 and 9 months. The temperature control was stable to  $\pm 2^\circ\text{C}$ . The vessels were removed at specific time intervals, quenched at 25°C and opened under argon atmosphere. Samples were centrifuged to extract the solution. Solution aliquots were taken, measured for pH and Eh and filtered through 0.45 then 0.02  $\mu\text{m}$  filters into cleaned polypropylene bottles and analysed.

The solid was dried under argon flux at room temperature and gently ground in a mortar. The products were then stored in hermetically closed boxes under argon atmosphere until they were analysed. Solids were suspended again in pure water for the preparation of oriented deposit for XRD, or in methanol for the preparation of TEM grids.

### ***X Ray Diffraction (XRD)***

X-ray diffraction (XRD) data were collected with a D8 Bruker diffractometer with Co  $K\alpha_1$  radiation ( $\lambda=1.7902 \text{ \AA}$ ) at the LEM laboratory (Vandoeuvre-lès-Nancy, France). Diffractograms of unoriented (powder) specimens were carried out to identify non-clay minerals. Since relative intensities of non-clay minerals may vary in diffractograms of powder specimens with the crystal orientation, these diffractograms were performed in duplicate. Diffractograms were also carried out from air-dried and ethylene glycol vapour solvated oriented specimens of the  $<2\mu\text{m}$  separated fractions of the starting and run samples.

The Greene-Kelly (Hofmann-Klemen) test was performed (Greene-Kelly, 1953; Hofmann and Klemen, 1950). <2 $\mu$ m fraction of each run-sample was Li-saturated, 400°C overnight heated and glycerol vapour solvated. Pure silica slides were used to prepare oriented specimens of Li-saturated samples to avoid Na migration from the glass (Byström-Brusewitz, 1975).

Additional treatments included (1) K-saturation, 110°C overnight heating and ethylene glycol vapour solvation, and (2) Mg-saturation and glycerol vapour solvation.

#### *Cation Exchange Capacity (CEC)*

Cation exchange capacities of the non-heated and run samples were determined as follows. Samples were Ba-saturated by treating three times with 1 N BaCl<sub>2</sub> solution, washed with distilled water and centrifuged until the electrical conductivity of the equilibrium solution was <10  $\mu$ ohm/cm. Ba was then exchanged by treating the samples three times with 1 N NaNO<sub>3</sub> solution. Ba concentrations in the solutions were determined by atomic absorption spectrometry.

#### *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

SEM photographs were obtained using a Hitachi S-2500 Fevex scanning electron microscope at the University Henri Poincaré (Vandoeuvre-lès-Nancy, France). The denser fraction of each sample was separated by successive ultrasonication and sedimentation in alcohol, then disposed on carbon adhesives sticks. Semi-quantitative chemical analyses were also performed.

The separated < 2 $\mu$ m fraction of each samples was also observed to check for newly formed non-clay minerals intimately associated to the clay.

#### *Transmitted Mössbauer Spectroscopy (TMS)*

<sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy is the most proficient method to characterise the iron species in solid phases. Mössbauer work on the “environmental” materials has been mainly concerned with iron in two mineral groups: clay-sized phyllosilicates (often looked upon as clay minerals *sensu stricto*) and oxides. Ideally, a distinction of iron in these two groups by Mössbauer spectroscopy is relatively straightforward: the phyllosilicates are paramagnetic at room temperature and may contain both divalent and trivalent iron, whereas the most

common iron oxides should be magnetically ordered and contain only trivalent iron, except for magnetite which is the only pure oxide of mixed valence (Murad, 1998).

Transmission Mössbauer spectra were collected at the LCPME laboratory (Villers-lès-Nancy, France) by use of a constant-acceleration spectrometer with a 50-mCi source of  $^{57}\text{Co}$  in Rh. The spectrometer was calibrated with a 25 $\mu\text{m}$  foil of  $\alpha\text{-Fe}$  at room temperature. Spectra were obtained at 12K or 150K. The cryostat consisted of a closed cycle helium Mössbauer cryogenic workstation with vibrations isolation stand manufactured by Cryo Industries of America. Helium exchange gas was used to thermally couple the sample to the refrigerator, allowing variable temperature operation from 12 to 300K. The samples were set in the sample holder in a glove box filled with an Argon atmosphere and quickly transferred in the cryostat for Mössbauer measurements. Computer fittings are performed by using Lorentzian-shape lines. The parameters that results from any computer fitting must be both mathematically ( $\chi^2$  minimisation) and physically significant; in particular the width of all lines must be small enough (Benali et al., 2001).

#### *Energy Dispersive Spectroscopy (EDS-TEM)*

Microchemical analyses of isolated clay particles of the separated < 2  $\mu\text{m}$  fraction were obtained with an EDAX energy dispersive X-ray analyser attached to a CM20-Philips instrument operating at 200kV equipped with Si-Li detector and Li super ultra thin windows SUTW at the University Henri Poincaré (Vandoeuvre-lès-Nancy, France). Spectra were collected during 40 s from an area  $\sim$  10 nm in diameter. Elemental composition was calculated assuming the thin film criteria (SMTF program: semi-quantitative metallurgical thin film program) and by calibration with independently analysed macroscopic micas. 30 to 50 analyses were performed on isolated particles for each sample. The structural formulae were calculated for each analysis taking into account the valence of iron determined using TMS.

#### *Analyses of run solutions*

Chemical analyses of the experimental solutions were obtained by ICP-AES (Na, K, Ca, Mg, Fe and Si concentrations) and ICP-MS (Al concentration) at CRPG-CNRS laboratory (Vandoeuvre-lès-Nancy, France). Solutions were acidified to avoid precipitation of aluminium or iron hydroxides and diluted to bring concentrated analytes into quantification ranges of the ICP-AES and ICP-MS techniques. Because hydrochloric acid and sulphuric acid

form poly-atomic species, nitric acid was chosen as acidifying solution for both ICP-AES and ICP-MS analyses at respectively 1.5%w/v and 3%w/v. The uncertainty in measured solution concentrations was  $\pm 10\%$ .

---

## RESULTS

### *Mineralogy of the iron phases*

The magnetite and hematite powders added to the starting-samples are detected both by XRD and SEM in all the run-samples. No significant difference in the relative intensity of magnetite and hematite reflection lines was detected by XRD between the starting and run samples (Table 2 and Figure 1), indicating that the relative abundance of magnetite and hematite in the sample did not change significantly. However, the size of magnetite and hematite crystals observed with SEM is modified. The starting powders were made of 5  $\mu\text{m}$  grains (Figure 2a). After 9 months experiments, 40 to 200  $\mu\text{m}$  large euhedral magnetite and hematite crystals are observed in the run samples (Figure 2b). These results show that these minerals are stable under the experimental conditions and large crystals form after dissolution of the starting powders. In the case of experiments performed with no addition of magnetite and hematite, iron oxides were present in the starting sample but were no more observed in the run-samples.

### *Mineralogy of the other non-clay phases*

Significant increase in the XRD relative intensities of quartz reflection lines was detected in the run-samples of both A- and B-type experiments treated at 300°C (Figure 1). For the other run-samples of 80°C experiments, change in the XRD relative intensities of quartz reflection lines was not significant.

Alkali feldspars and plagioclases have number of strong reflection lines in the range of 2.9-3.4 Å. As mentioned above, scans of powder specimens have been performed in duplicate. Relative intensities of all minerals, except of feldspars and plagioclases, were similar among the duplicates. The XRD patterns feldspars and plagioclases, on the other hand, varied significantly among the duplicates. Thus, even semi-quantitative estimation of the amount of feldspars and plagioclases was not possible in the samples by XRD study.

Scanning electron microscopy observations are summarised in Table 3. Evidences for growths of quartz, K-feldspars and plagioclases have been observed in the detrital fraction of all run-samples. Figures 2c and 2d show overgrowths of quartz and plagioclase (albite) respectively. Carbonate, phosphate and mica that were present in the starting sample are no more observed in the 300°C run-samples. Pyrite that was present in the starting sample (Figure 2e) is also no more observed in the 300°C run-sample of the experiment performed in the presence of magnetite and hematite. Evidence of pyrite dissolution is observed in the 9 months run-sample of the experiment performed without addition of iron oxides (Figure 2f).

The SEM observation of the <2µm fraction of the 9 months 300°C run-samples demonstrated the presence of fibrous particles of zeolite associated to clay particles. Based on the SEM observations, zeolite was not present in the starting material.

### *Mineralogy of the clay phase*

#### *XRD results*

The results of the XRD analyses for 001 spacing of the starting- and run-samples are summarised in Table 2.

#### *- Transformation of the montmorillonite in the presence of magnetite and hematite at 300°C.*

Oriented slides were prepared for the starting sample, the 1, 3 and 9 months samples of experiments performed at 300°C in the presence of magnetite and hematite powders. The diffractograms obtained from these slides before and after saturation with Ethylene Glycol are presented in Figure 3. From air-dried specimens, we observe that the 12 Å peak (characteristic of the presence of a monovalent cation) remains and a 14.9 Å peak (characteristic of the presence of a divalent cation) appears and increases with the duration of the experiment. This indicates that the clay phase that was mostly sodic in the starting sample is both sodic and calcic after 9 months experiment. The 1 month run-sample is close to the starting sample, and the 3 months sample presents an intermediate state.

The starting sample and all the run-samples expand to around 17 Å after saturation with Ethylene Glycol, indicating that the clay phase is of smectite type.

The Greene-Kelly test (Greene-Kelly, 1953) was performed on the starting sample and the 3 months and 9 months samples treated at 300°C in the presence of magnetite and

hematite. Diffractograms obtained are presented in Figure 4. The reflection line at 9.3 Å for the starting sample indicates the presence of a montmorillonite. The strong reflection line at 17 Å in the 9 months run-sample indicates the presence of a tetrahedral charge deficiency. The 3 months run-sample presents an intermediate state with the presence of both 8.9 Å and 16.7 Å reflection lines. This means that the montmorillonite transforms to another mineral of the smectite group.

K-saturated, 110°C overnight heated and ethylene glycol vapor solvated starting sample expands to 16.7 Å because of its low-charge (0.38). After the same treatment, the 9 months run-sample expands to 13.9 Å, indicating a high-charge smectite.

Mg-saturated and glycerol vapour solvated 9 months run-sample expands however to 17 Å. This indicates that the clay phase of this sample is not of vermiculite type.

*- Transformation of the montmorillonite in the other cases.*

The 9 months run-sample treated at 300°C in the absence of any added iron oxide shows the same type of transformation. When prepared for the Greene-Kelly test, a 16.7 Å peak is observed and a small peak at 8.8 Å remains, showing that a montmorillonite is still present in this run-sample and another mineral of the smectite group appeared.

When treated at 80°C in the presence of magnetite and hematite or without addition of these oxides, no evolution of the clay phase of the run-sample can be demonstrated from XRD study (Table 2).

### *CEC*

Results of the CEC measurements are summarised in the Table 4. It appears that there is no significant evolution of the CEC during the thermal treatment, regardless of the experimental system.

### *Crystal-chemistry of the clay phase*

Structural formulae of clay phases were calculated from EDS analyses, taking into account results obtained by TMS for the valence of iron (see paragraph below). It must be noticed that clay particles were selected at random for EDS analysis. Consequently, analytical points presented on the graphs do not necessarily represent, in a statistical manner, the various

populations (unreacted smectite, interstratified or newly formed particles). All structural formulae have been calculated on the basis of 11 oxygens as well as reference minerals (both di or tri-octahedral clays: montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite). All figures show the totality of analytical data on run products in diagrams calculated on the basis of 14 oxygens, since no quantitative parameters provide the relative amount of di/ trioctahedral phases in the studied run products. Selected compositions (in weight % of elements) of the 1 week, 1 month, 3 months and 9 months samples are reported in Table 5.

#### *Determination of the valence of iron by TMS*

The mean valence of iron in the bulk clay phase was measured by TMS for the starting bentonite and the 3 and 9 months run-samples treated in the presence of magnetite and hematite at 80 and 300°C. Results are reported as a function of time in Figure 5. In the starting clay phase, the mean valence of iron was of 2.55 (Guillaume et al., 2001b). Two different evolutions are observed as a function of the experimental temperature. At 300°C, the mean valence of iron reaches the value 2.4 after 3 months and 2.3 after 9 months. At 80°C, no quantification of the valence of iron was possible in the 3 months run-sample because of a too high amount of iron oxides compared to the amount of iron in the clay phase. In the 9 months run-sample, the valence of iron reaches the value 2.9.

#### *Crystal-chemical changes of the run products*

The graphs presented in Figure 6 and Figure 7 show the evolution in some cation site occupancies of the run products. The scatter of the analytical points of each run product indicates a chemical heterogeneity, which can be partly due to a mechanical mixing of particles even at the smallest scale. Two cases may be distinguished for each temperature: i) run-samples treated with no addition of iron oxides (noted 80A and 300A in figures and bellow), and ii) those treated in the presence of magnetite and hematite (noted 80B and 300B in figures and bellow). The main changes in clay particle composition are the followings:

- tetrahedral site: in both 80A and 80B cases, no significant evolution of the Si content is observed (Figure 6). In the 300A case, Si content decreases to values of 3.7 for the longest duration. However the data show an heterogeneity. In the 300B case, the same evolution is observed and the Si content decreases to values of 3.2 for the longest duration.

- octahedral site: in both 80A and 80B cases, no significant evolution of the Fe and Mg content are observed (Figure 7). In the 300A case, an increase of both Fe and Mg content is

observed in some particles. In the 300B case, Fe and Mg content increase significantly and both reach the value of 1 for some particles of the longest duration.

The overall evolution of the run products is well discriminated in the diagram  $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{\text{VI}})$  vs  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$  (Figure 8). For 80°C experiments, in case A and B, there is no significant evolution. For 300°C experiments, we observe an evolution from the dioctahedral- to the trioctahedral-smectite domain. This evolution is more important in the case B than in the case A. This evolution is in good agreement with interpretation of the XRD results.

The overall evolution in the 300A and 300B cases shown by the diagrams Si vs IC (Figure 6) can be explained by a main change in agreement with the preliminary interpretation of the XRD results : a change in the nature of the expandable layers from montmorillonite to high charge smectite with increasing tetrahedral charge. Mixing (or interstratification) between the starting smectite and the high charge smectite explains the heterogeneity. In the 80A and 80B, the absence of evolution in both Si vs IC and Fe vs Mg diagrams (Figure 6 and Figure 7) are in agreement with the interpretation of the XRD results.

### ***Solution chemistry***

The solutions co-existing with the run products were analysed when possible (too little quantities of solutions in some experiments explains that no data are available) and results are summarised in Table 6. The pH and Eh measured after cooling (at room temperature) and filtration of the experimental solution are presented for the different experimental conditions as a function of the duration in Figure 9. The presence or absence of added iron oxides seems to have no influence on the pH and Eh evolution. At 80°C, there is an initial decrease of run-solution pH from 8.4 to 7.6 during the first 3 months, then the pH remains the same. In the same time, Eh decreases from +117 to +31 mV, then remains stable around +80 mV. At 300°C, the initial decrease of run-solution pH is more important and faster, from 8.4 to 6.3 during the first month, then the pH remains the same. In the same time, Eh decreases significantly from +117 to -250 mV, then increases to 0 mV.

The evolution with time of the composition of the run solutions is reported in Figure 10. After 1 week reaction with the bentonite at 25°C, the Na/Ca ratio in the solution is around 75

( $\pm 2$ ), regardless of the presence of added iron oxides. In the case of A-type experiments, this ratio remains in the range 60 to 80. In the case of B-type experiments, at 80°C it remains in the range 50 to 60, at 300°C variation are more important in the range 60 to 110. These changes in Na/Ca ratio are probably the result both of exchange processes, and uptake by framework silicates like feldspars. Cl content can be considered as sub-constant in the B case at 300°C and therefore not fractionated by mineralogical changes. In the other cases, a significant decrease from 1200 to 500-600 ppm is observed, although no significant Cl incorporation in minerals has been shown.

Evolution of Si concentration is different at 80 and 300°C, regardless of the A or B-type experiment. At 80°C, it increases up to 60 ppm after 3 months, close to the value controlled by the equilibrium with quartz and then decreases down to around 45 ppm. At 300°C it increases more rapidly up to 500 ppm after 1 month, close to the value controlled by the equilibrium with quartz and then decreases down to around 80 ppm. The significant Silicon release suggests the dissolution of smectite layers, then, the Si concentration decreases at about 45 (80°C experiments) and 80 ppm (300°C experiments) are not completely understood.

The concentrations of Al, Fe, Mg in the experimental solutions, display similar evolutions with time: an increase during the first week followed by a decrease for longer duration experiments in both A and B type experiment, and higher for 80°C than 300°C experiments. The presence of Mg, Al, and Fe in the solution during the first week suggests a partial dissolution of smectite.

The analyses of the experimental solutions for the longest durations revealed very little contents in iron and aluminium. They are most probably incorporated in the newly formed clays.

---

## DISCUSSION AND CONCLUSION

Experiments at 300°C resulted in significant mineralogical changes, such as formation of trioctahedral smectite, quartz, feldspars and zeolites. The presence of magnetite and hematite powders in the experimental system triggers reactions although it has been demonstrated that these minerals are stable in the conditions of the experiments. Experiments at 80°C show that the montmorillonite is stable at the time scale of our experiments.

*Newly formed non-clay minerals: quartz, feldspars and zeolites*

Silica is not fully incorporated within the newly formed clays that are poorer in silica. SiO<sub>2</sub> crystallises as sub-euhedral quartz or cristobalite crystals. Semi quantitative estimation of the volume of quartz produced by the reaction is in a good agreement with the calculated volume of quartz, which can be formed after release of silica during the dissolution-crystallisation process. Equations written at constant Al and using the structural formulae of the starting and run products indicate that one mole Na/Ca-Smectite may transform approximately into 1.1 mole saponite and 0.35 mole quartz (if the formation of feldspars and zeolites is not taken into account). The distribution of silica excess released during the alteration of Si rich minerals (smectite) into clays having a lower Si/Al ratio, is difficult as at least two main types of silicates may crystallise, besides quartz: feldspars and zeolites. However, the observation of such minerals as reaction products is consistent both with thermodynamical modelling predictions and what as already been described as reaction products in some other kind of experimentation with bentonites: i) feldspar was commonly observed amongst the reaction products in hydrothermal tests on Na and K-montmorillonite between 260 and 400°C (Eberl & Hower 1977 ; Eberl 1978). ii) Inoue (1983) reports the formation of Ca-zeolites, wairakite and heulandite, as well as illite and smectite from the reaction of Ca-montmorillonite with 0.2 mol.l<sup>-1</sup> KOH at 300°C. In addition, zeolites and feldspars associated to smectite are commonly observed in alteration products of basic magmatic glasses of volcanic rocks submitted to hydrothermal alteration (active geothermal systems in Iceland (Schiffman and Fridleifsson, 1991) and Mexico (Cathelineau et al. 1985, 1988)).

*Newly-formed clay phase*

Results of the XRD and EDS-TEM analyses indicate that hydrothermal treatment of bentonite at 300°C in the presence of the iron oxides resulted after 9 months experiments in the transformation of montmorillonite to a distinct expandable phase with distinct features than the starting smectite. Partly transformed particles are detected by their intermediate compositions between the two end-members.

## REFERENCES

- Benali O., Abdelmoula M., Refait P. & Génin J.M. (2001) Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: the transformation of green rust to ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1715-1726.
- Byström-Brusewitz A.M. (1975) Studies of the Li test to distinguish beidellite and montmorillonite. Proc. Int. Clay Conf. 1972, Mexico City, pp. 419-428. Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, USA.
- Cathelineau M., Oliver R., Nieva D. & Garfias A. (1985) Mineralogy and distribution of hydrothermal mineral zones in Los Azufres (Mexico) geothermal field. *Geothermics*, **14**, 49-57.
- Cathelineau M. & Izquierdo G. (1988) Temperature - composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system. *Contrib. Miner. Petrol.* **100**, 418-428.
- Eberl D. (1978) Series for dioctahedral smectites. *Clays Clay Miner.* **26**, 327-340.
- Eberl D. & Hower J. (1977) The hydrothermal transformation of Sodium and Potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays Clay Miner.* **25**, 215-227.
- Greene-Kelly R. (1953) The identification of montmorillonoids in clays. *J. Soil Sci.* **4**, 233-237.
- Guillaume D., Neaman A., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Dubessy J., Villiéras F. (2001a) Experimental study of hydrothermal reactivity of bentonite at 80 and 300°C in the presence of iron and/or iron oxides. 12th International Clay Conference, 22-28 Juillet 2001. Bahia Blanca, Argentine, pp 213.
- Guillaume D., Pironon J. & Ghanbaja J. (2001b) Valence determination of iron in clays by electron energy loss spectroscopy. 12th International Clay Conference, 22-28 Juillet 2001. Bahía Blanca, Argentine, pp 174.
- Hoffmann U. & Klemen E. (1950) Loss of exchangeability of lithium ions in bentonites on heating. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **262**, 95-99.
- Inoue A. (1983) Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment. *Clays Clay Miner.* **31**, 81-91.
- Murad E. (1998) Clays and clay minerals: What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them? *Hyperfine Interactions*, **117**, 39-70.
- Schiffman P. & Fridleifsson G.O. (1991) The smectite-chlorite transition in drillhole Nj-15, Nesjavellir geothermal field, Iceland: XRD, BSE, and Electron Microprobe Investigations. *J. Metamorphic Geol.* **9**, 679-696.

<i>T</i> (°C)	<i>Sample</i>
<b>Bentonite + Na/Ca sol.</b>	
25	Starting
	1 week
80	1 month
	3 months
	9 months
	1 month
300	9 months
	<b>Bentonite + Na/Ca sol. + Mt + Hm</b>
25	Starting
	1 week
80	1 month
	3 months
	9 months
	1 week
300	1 month
	3 months
	9 months

**Table 1.** Experiments performed with the two experimental systems. Mt: magnetite, Hm: hematite, Na/Ca sol.: experimental solution containing NaCl and CaCl<sub>2</sub> (see the text for exact composition).

<i>Sample</i>	<i>Or.</i>	<i>Type of treatment for XRD analysis</i>					<i>Mg-sat</i>
		<i>EG</i>	<i>Li-Sat</i>	<i>G-K Test</i>	<i>K-sat</i>		
<b>Bentonite + Na/Ca sol.</b>							
25°C	Starting	12.6(s); 15.3(sh)	17.1	12.4	9.4		n.a.
80°C	3 months	12.5(s)	17.1	12.5	9.2	n.a.	n.a.
	9 months	12.6(s); 15.2(sh)	17.1	12.4	9.1	n.a.	n.a.
300°C	9 months	12.7(s); 14.9(s)	17.1	12.4	8.8; 16.7	13.9(sh); 16.0(s)	17.0
<b>Bentonite + Na/Ca sol. + Magnetite + Hematite</b>							
25°C	Starting	12.7(s); 14.5(sh)	17.1	12.5	9.3	16.7	n.a.
80°C	3 months	12.5(s)	17.3	12.4	9.3	n.a.	n.a.
	9 months	12.5(s)	17.3	12.4	9.1	n.a.	n.a.
300°C	1 month	12.5(s); 14.9(sh)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	3 months	12.6(s); 14.9(s)	17.1	12.4	8.9; 16.7	n.a.	n.a.
	9 months	12.7(s); 14.8(s)	17.0	12.4	17.0	13.9	17.0

**Table 2.** Summary of the results of XRD analyses for the 00 $l$  spacing of the starting- and run-samples. Treatment abbreviations: Or: oriented; EG: ethylene glycol saturated; Li-sat: Li-saturated; G-K Test: Greene-Kelly Test; K-sat: K-saturated, 110°C overnight heated and ethylene glycol solvated; Mg-sat: Mg saturated and glycerol solvated. s: strong reflection line, sh: shoulder, n.a.: not analysed. Mt: magnetite, Hm: hematite, Na/Ca sol.: experimental solution containing NaCl and CaCl<sub>2</sub> (see in the text for exact composition).

Sample	Oz	Fk	Plagio	Carb	Phos	Pyr	Mica	Mt	Hm
<b>Bentonite + Na/Ca sol.</b>									
25°C	Starting								
80°C	3 months	Gr	Gr	Gr					
	9 months	Gr	Gr	Gr	n.o.	n.o.		n.o.	n.o.
300°C	1 month	Gr	Gr	Gr	n.o.	n.o.		n.o.	n.o.
	9 months	Gr	Gr	Gr	n.o.	n.o.	Diss	n.o.	n.o.
<b>Bentonite + Na/Ca sol. + Magnetite + Hematite</b>									
25°C	Starting								
80°C	3 months	Gr	Gr	Gr					
	9 months	Gr	Gr	Gr			n.o.		
300°C	1 month	Gr	Gr	Gr	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	
	3 months	Gr	Gr	Gr	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	
	9 months	Gr	Gr	Gr	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	

**Table 3.** Summary of the evolution of the composition of the detrital fraction of the samples as observed by SEM. Gr: evidence for growing; Diss: evidence for dissolution; n.o.: not observed. Grey box: presence of the mineral, white box: absence of the mineral. Mt: magnetite, Hm: hematite, Na/Ca sol.: experimental solution containing NaCl and CaCl<sub>2</sub> (see in the text for exact composition).

Sample	CEC	
<b>Bentonite + Na/Ca sol.</b>		
25°C	Starting	79
80°C	3 months	73
	9 months	78
300°C	9 months	73
<b>Bentonite + Na/Ca sol. + Mt + Hm</b>		
25°C	Starting	70
80°C	3 months	64
	9 months	72
300°C	3 months	71
	9 months	62

**Table 4.** Summary of CEC measurements of the starting- and run-samples. Mt: magnetite, Hm: hematite, Na/Ca sol.: experimental solution containing NaCl and CaCl<sub>2</sub> (see in the text for exact composition).

80°C, Bentonite

Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca
62.9	24.2	5.0	3.7	0.2	3.1	0.9
62.7	22.8	5.7	4.8	0.4	2.6	1.1
62.4	23.3	6.0	4.3	0.4	2.4	1.2
62.2	24.2	4.5	4.4	0.2	3.5	0.8
62.0	24.6	4.8	4.4	0.3	3.1	0.9
61.8	23.9	5.1	4.6	0.4	3.2	0.9
61.7	25.0	4.9	3.8	0.4	3.3	1.0
61.5	24.1	5.0	4.3	0.3	3.6	1.1
61.4	24.8	5.6	4.3	0.0	2.9	1.0
61.0	25.4	3.8	4.8	0.6	3.5	0.9

300°C, Bentonite

Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca
64.2	26.1	3.2	2.3	0.7	2.0	1.4
61.9	27.6	4.0	3.0	0.3	2.1	1.1
61.3	27.4	3.7	3.1	0.5	2.4	1.5
61.2	27.2	4.2	3.1	0.5	2.5	1.3
61.1	25.9	4.5	3.4	0.5	2.7	1.9
60.8	27.9	3.6	2.8	0.3	2.9	1.7
59.7	26.0	4.2	3.5	0.3	4.6	1.6
59.6	27.7	4.3	3.5	0.4	3.1	1.4
59.5	27.0	4.6	4.3	0.5	2.8	1.3
58.7	24.7	5.8	5.0	0.4	4.0	1.3

80°C, Bentonite + Mt-Hm

Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca
63.1	23.2	5.3	4.1	0.3	2.8	1.2
62.6	25.2	2.8	5.0	0.1	3.5	0.8
62.5	24.9	2.5	5.4	0.2	4.0	0.5
62.2	25.4	2.7	5.1	0.0	3.6	0.9
62.1	23.5	6.1	4.3	0.3	2.4	1.2
62.0	22.9	5.5	4.8	0.4	3.0	1.4
61.9	23.1	5.3	4.9	0.4	3.0	1.2
61.4	24.2	5.3	4.5	0.4	3.0	1.0
60.9	23.5	6.1	5.0	0.5	3.2	0.9
60.8	24.1	6.3	4.3	0.4	3.1	1.0

300°C, Bentonite + Mt-Hm

Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca
58.6	30.1	3.1	3.2	0.5	3.1	1.5
57.2	28.4	5.9	3.7	0.0	2.7	2.1
56.8	28.7	5.6	4.3	0.0	3.1	1.5
53.8	26.6	8.5	6.2	0.5	2.7	1.7
52.5	26.6	8.6	6.0	0.0	4.4	2.0
47.8	23.1	14.8	8.8	0.0	3.8	1.6
40.4	17.1	25.7	12.7	0.4	1.9	1.6

**Table 5.** Selected compositions in weight % of elements of 9months run-samples as measured by EDS. Mt: magnetite, Hm: hematite.

<i>sample</i>	<i>pH</i>	<i>Eh (mV)</i>	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Cl</i>	<i>Na/Ca</i>	
initial solution	6.4	121	0	0	0	0	200	632	0	1032	5.5	
<b>Bentonite + Na/Ca sol.</b>												
25	<i>starting</i>	8.4	117	16	0	1	7	26	1104	22	1053	74
	<i>1 day</i>	n.a.	n.a.	21	6	0	14	19	785	88	1261	71
	<i>1 week</i>	n.a.	n.a.	42	14	1	17	26	807	107	1113	55
	<i>1 month</i>	8.2	31.5	58	0	0	10	42	1326	36	n.a.	56
80	<i>3 months</i>	7.5	78	63	0	0	7	32	1173	23	n.a.	65
		7.5	76	59	0	0	7	31	1287	43	n.a.	72
	<i>9 months</i>	7.5	79.6	44	0	0	8	45	1246	33	408	48
		7.6	84.6	44	0	0	6	48	1264	36	414	46
300	<i>1 month</i>	6.2	-224	516	1	2	1	27	1160	55	n.a.	75
300	<i>9 months</i>	6.5	96.6	111	0	0	1	12	560	28	566	85
<b>Bentonite + Na/Ca sol. + Mt + Hm</b>												
25	<i>starting</i>	8.5	79.5	16	0	0	7	26	1077	22	1077	73
	<i>1 day</i>	n.a.	n.a.	48	16	13	11	25	836	65	1340	59
	<i>1 week</i>	n.a.	n.a.	34	11	7	22	28	933	113	1091	58
	<i>1 month</i>	8.2	2	57	0	0	10	46	1280	33	n.a.	48
80	<i>3 months</i>	7.3	104	58	0	0	7	33	1180	199	n.a.	63
		7.4	98	58	0	0	7	34	1324	47	n.a.	68
	<i>9 months</i>	7.5	83.6	43	0	0	6	47	1301	35	410	48
		7.4	89.6	45	0	0	9	45	1237	49	501	48
	<i>1 week</i>	n.a.	n.a.	372	2	n.a.	n.a.	13	708	72	1049	98
	<i>1 month</i>	6.4	-188	503	1	1	1	29	1198	60	n.a.	73
300	<i>3 months</i>	6.5	-256	312	1	1	1	14	855	83	n.a.	106
	<i>9 months</i>	6.4	-3.4	69	0	0	1	22	1024	41	825	79
		6.4	8.6	63	0	0	1	28	823	48	1085	52

Table 6. Chemistry of the initial, starting (after 6 days equilibrium) and run solutions. All concentrations in mg/l. Mt: magnetite, Hm: hematite, n.a.: not analysed.

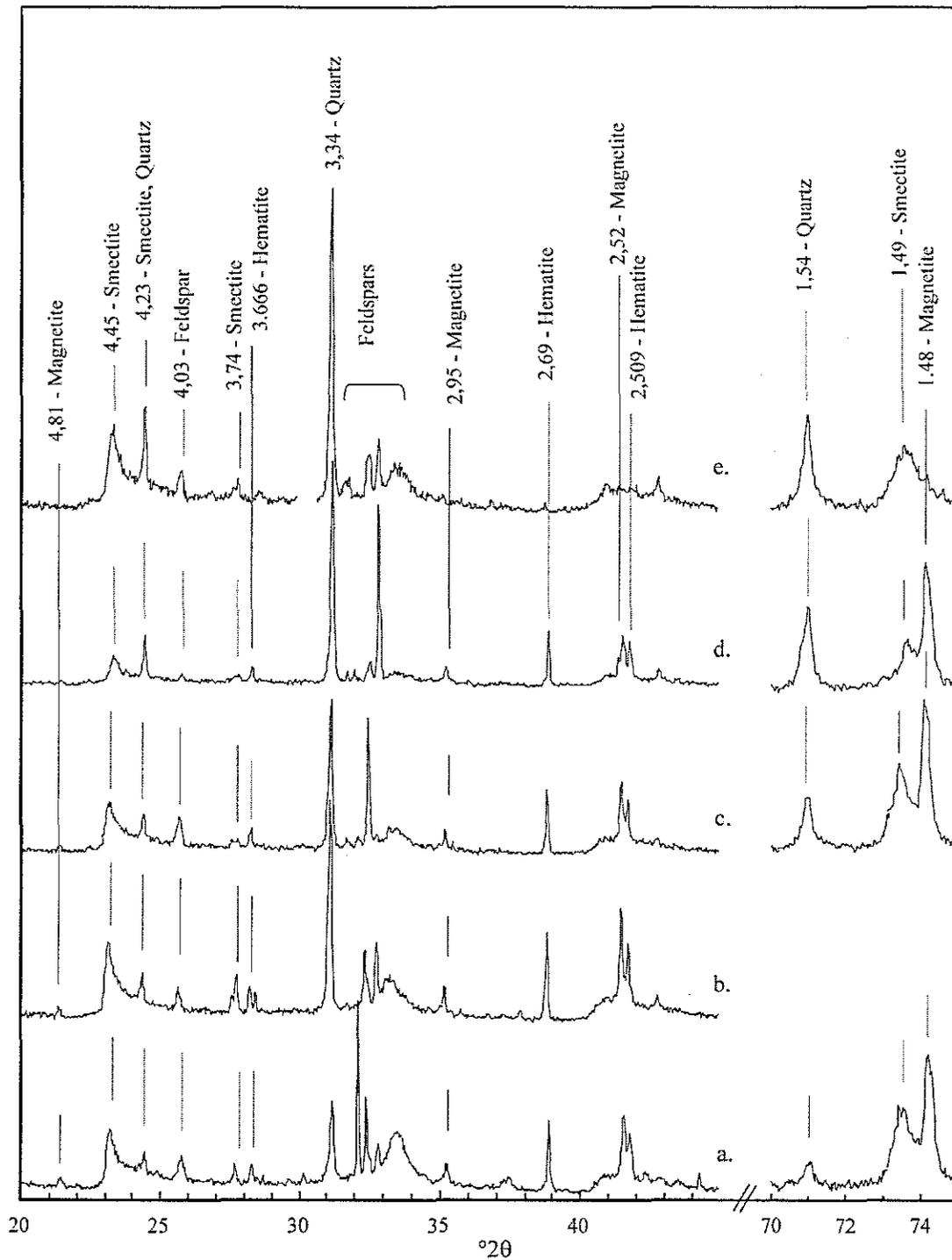
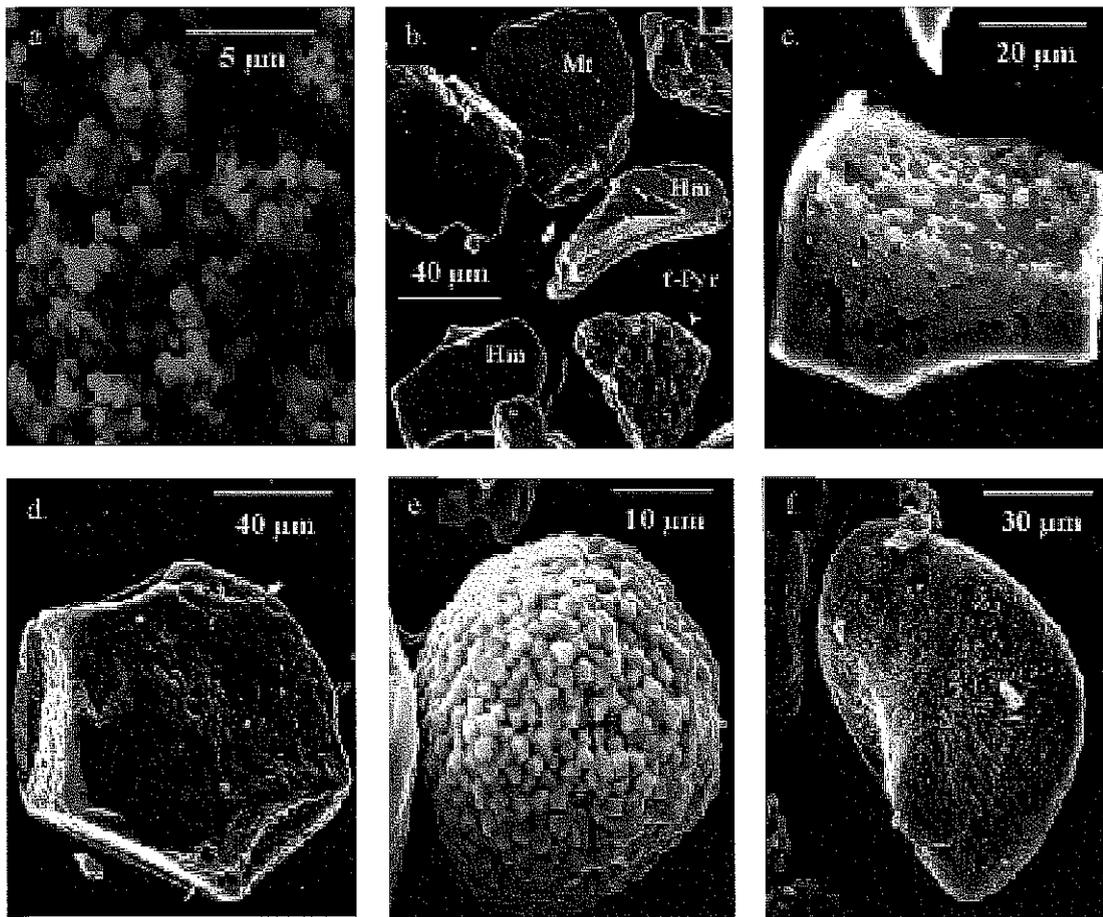
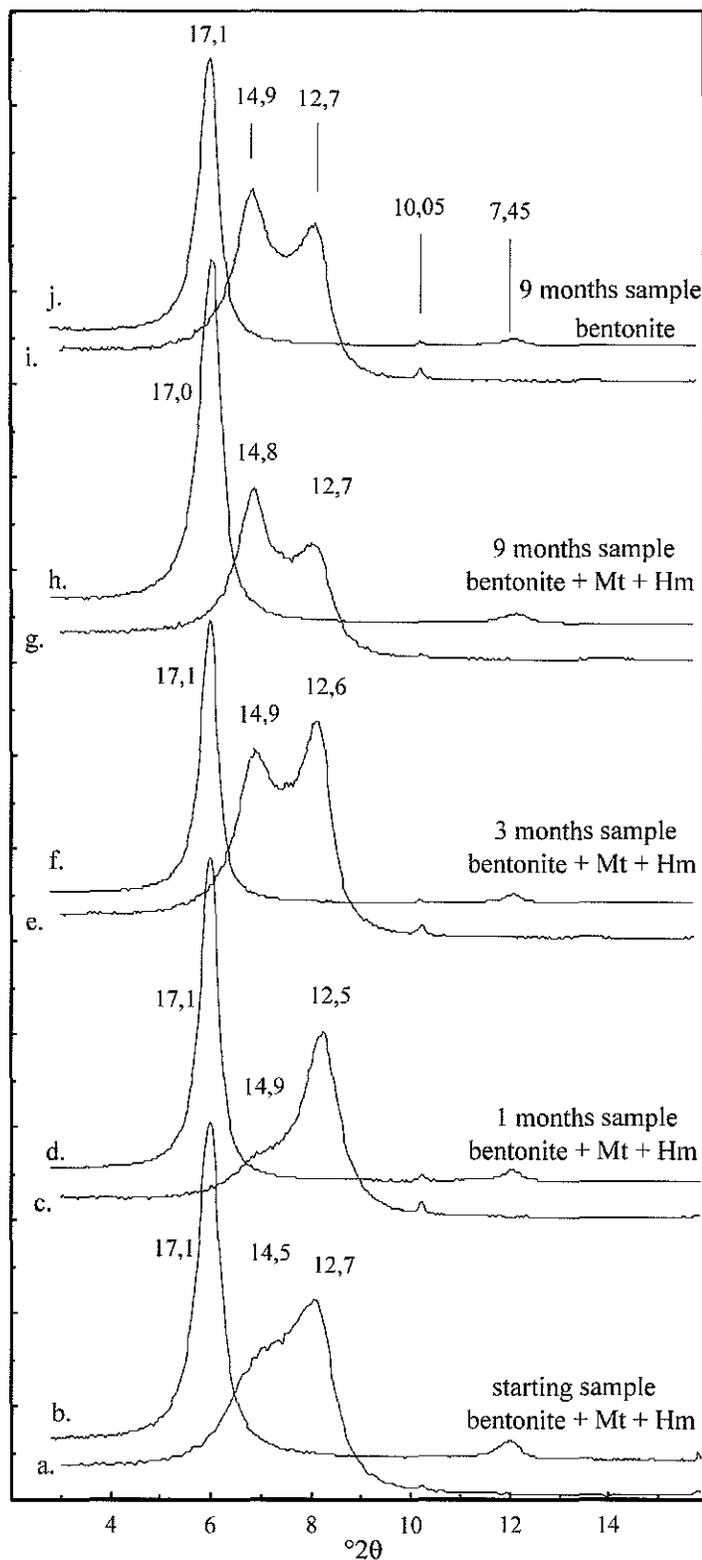


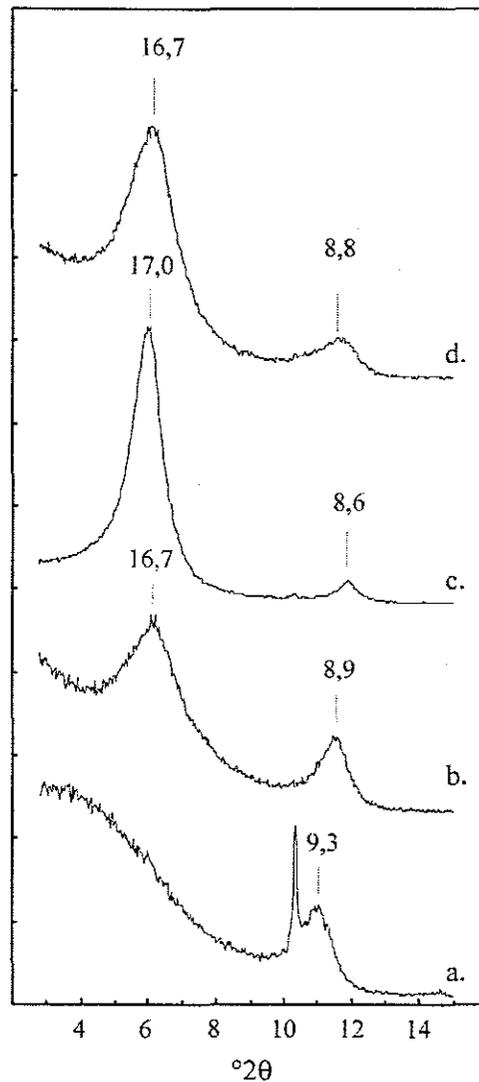
Fig. 1. X-ray patterns of powder specimens of the starting sample (a), 1 month (b), 3 months (c) and 9 months (d) run samples treated in the presence of magnetite and hematite powders, and 9 months run-sample treated without addition of iron oxides (e). The reflection lines values are given in Å.



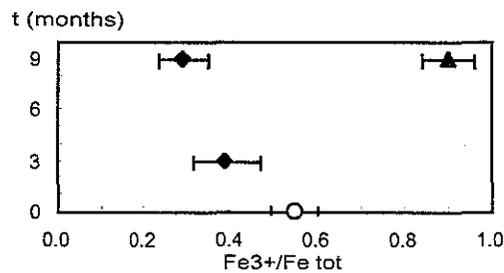
**Fig.2.** Evolution of the shape of the detrital minerals as seen by SEM. a: hematite powder as used in the starting sample, b: hematite and magnetite crystals observed in the 9 months sample treated at 80°C in the presence of magnetite and hematite, c: overgrowth of quartz in the 3 months sample treated at 80°C in the presence of magnetite and hematite, d: overgrowth of albite in the 9 months sample treated at 300°C without addition of iron oxides, e: framboidal pyrite in the starting sample, f: partly dissolved pyrite in the 9 months sample treated at 300°C without addition of iron oxides.



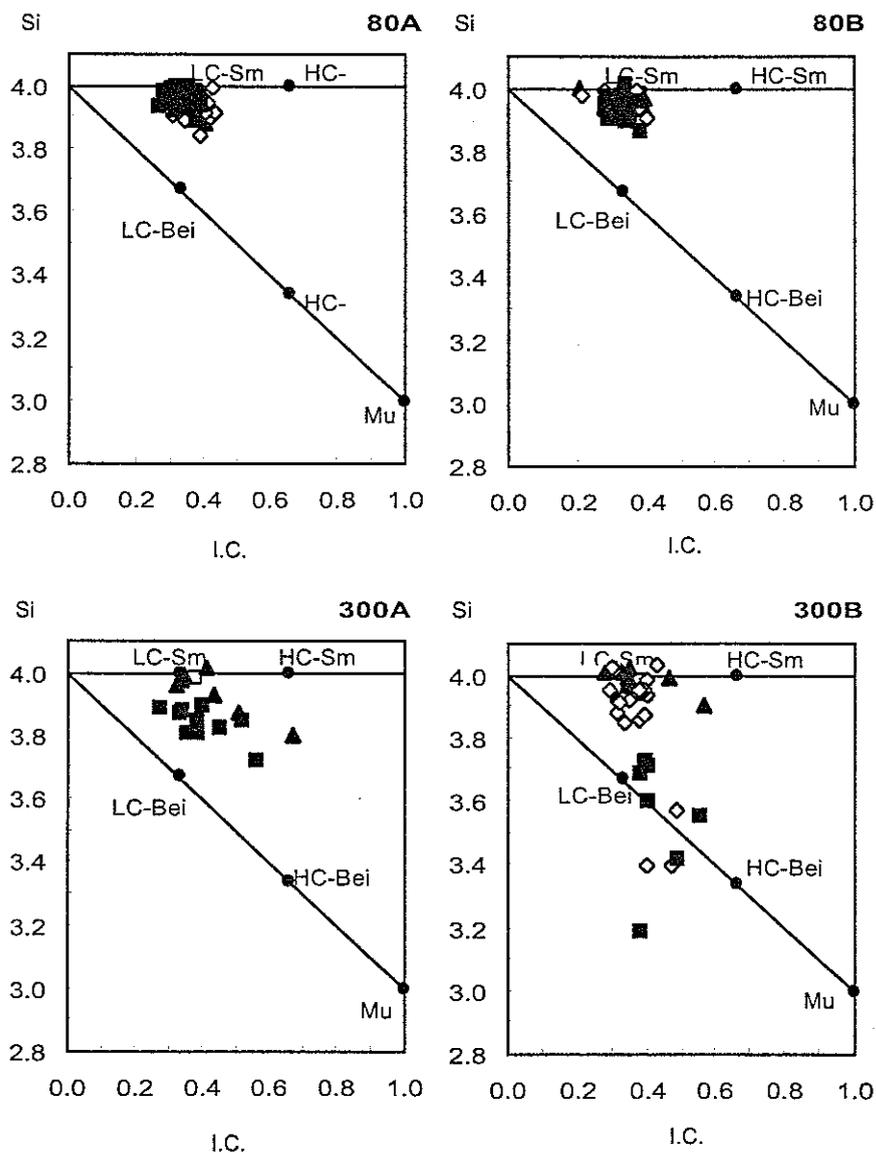
**Fig.3.** X-ray patterns of the starting sample, 1 months, 3 months and 9 months run samples treated in the presence of magnetite and hematite powders, and 9 months run-sample treated without addition of iron oxides. a, c, e, g, i: oriented air-dried samples; b, d, f, h, j: ethylene glycol saturated. The reflection lines values are given in Å.



**Fig. 4.** X-ray patterns of the starting sample (a), 3 months (b) and 9 months (c) run samples treated in the presence of magnetite and hematite powders, and 9 months run-sample treated without addition of iron oxides (d), after Greene-Kelly test. The reflection lines values are given in  $\text{\AA}$ .



**Fig. 5.** Evolution of the valence of iron in the clay phase of the bulk run-samples measured by TMS vs experimental duration. Dark diamonds: 300°C experiments performed in the presence of magnetite and hematite; dark triangle: 80°C experiment performed in the presence of magnetite and hematite; open circle: comparison with the valence of iron in the starting montmorillonite (Guillaume et al., 2001b).



**Fig. 6.** Chemistry of the clay phase of the starting sample (open square), 1 month (filled triangles), 3 months (open diamonds) and 9 months (filled squares) run samples. Si vs Interlayer Cations (I.C. =  $\text{Na}+2\text{Ca}+\text{K}$ ), from structural formulae calculated on the basis of 11 Oxygens. 80A and 300A: experiments performed with no addition of iron oxides at 80 and 300°C respectively, 80B and 300B: experiments performed with magnetite and hematite powders. Reference minerals are reported: low-charge and high-charge smectite (LC-Sm, HC-Sm), low-charge and high-charge beidellite (LC-Bei, HC-Bei), Muscovite (Mu).

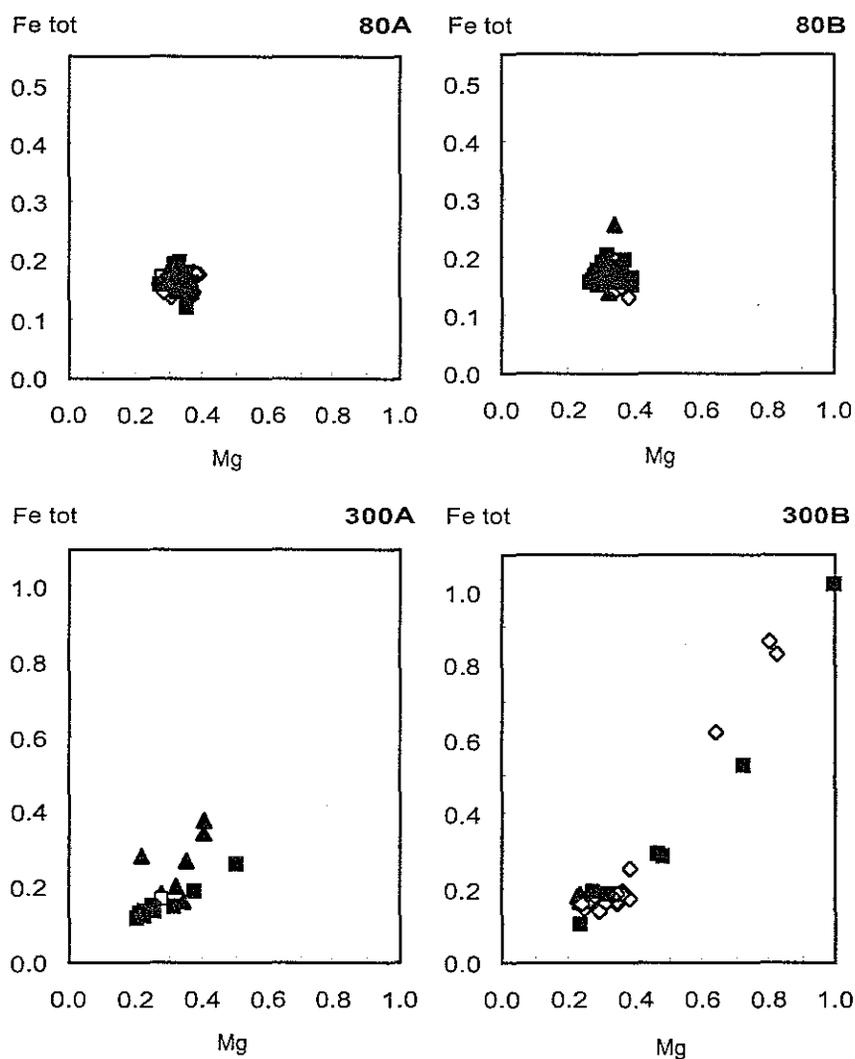
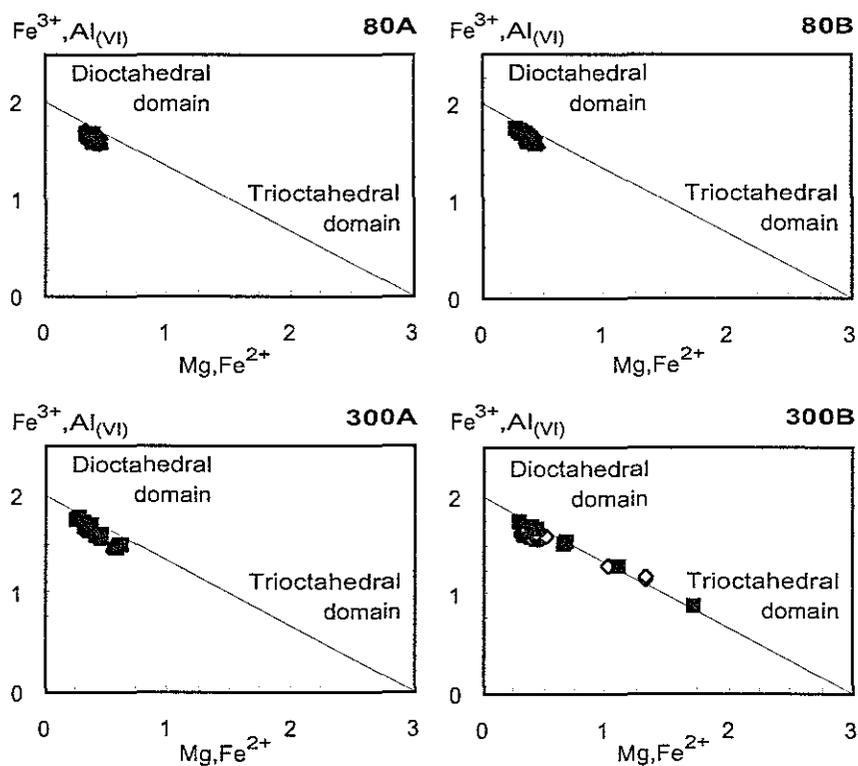


Fig. 7. Chemistry of the clay phase of the starting sample (open square), 1 month (filled triangles), 3 months (open diamonds) and 9 months (filled squares) run samples. Fe total vs Mg, from structural formulae calculated on the basis of 11 Oxygens. 80A, 300A, 80B and 300B: same as figure 6.



**Fig. 8.** Chemistry of the clay phase of the starting sample (open square), 1 month (filled triangles), 3 months (open diamonds) and 9 months (filled squares) run samples.  $Fe^{3+}, Al^{VI}$  vs  $Fe^{2+}, Mg$ , from structural formulae calculated on the basis of 11 Oxygens. 80A, 300A, 80B and 300B: same as figure 6.

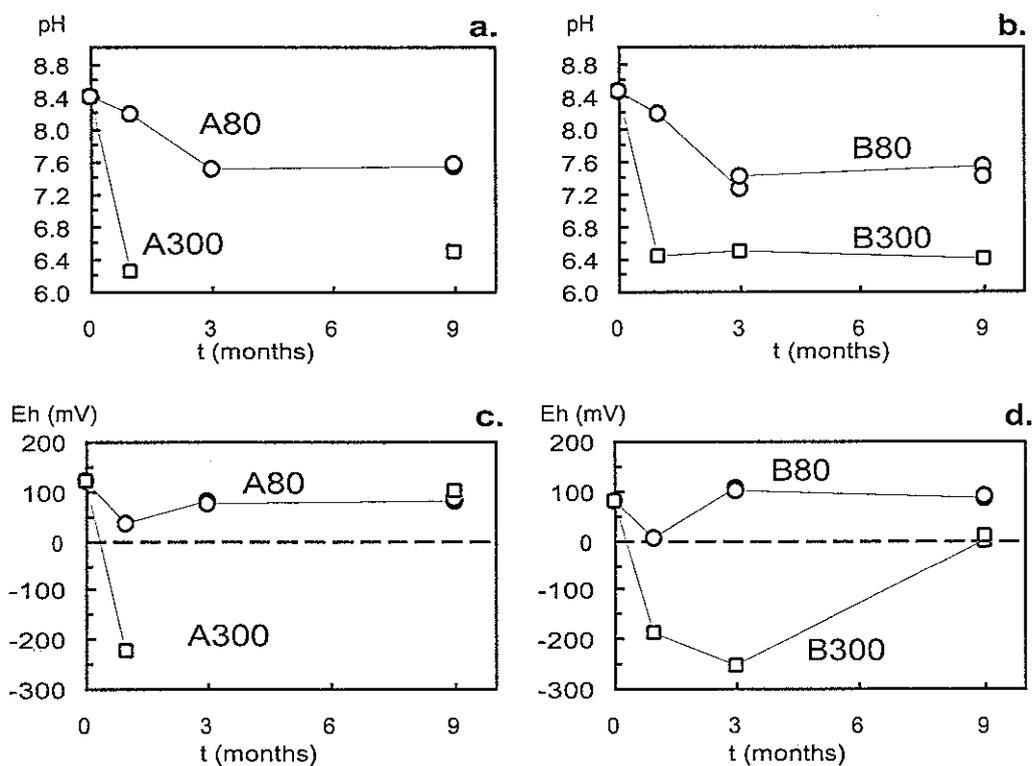
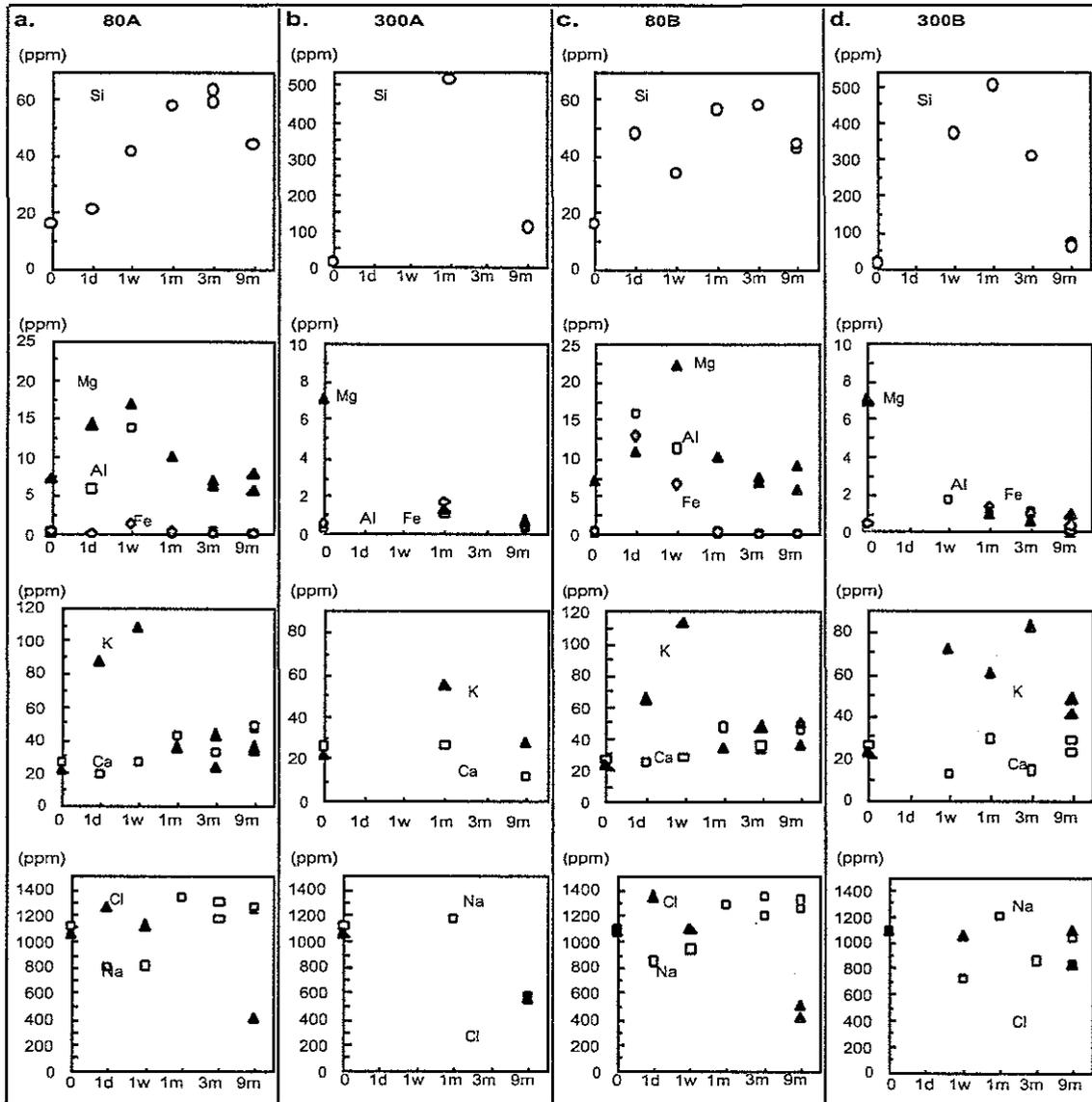


Fig. 9. Chemistry of the run solutions. a-b: evolution of pH vs time for A- and B-type experiments respectively, c-d: evolution of Eh vs time for A- and B-type experiments respectively.



**Fig. 10.** Chemistry of the run solutions. Evolution with time of the solution composition (ppm scale) for different cations (Si, Al, Fe, Mg, K, Ca, Na and Cl) a: 80A experiments, b: 300A experiments, c: 80B experiments and d: 300B experiments.

**Chapitre VI.**

**MODELISATIONS NUMERIQUES.**



L'analyse des solides et des solutions obtenus en fin d'expérimentations et pour des durées variables (de 1 jour à 9 mois) permet d'avoir une bonne connaissance de l'état du système au fur et à mesure des transformations. Dans cette partie, le code de calcul EQ3/6 a été utilisé pour simuler numériquement les interactions entre la solution et les différents assemblages minéralogiques aux différentes températures. L'objectif est de contrôler la validité des chemins minéralogiques mis en évidence par l'expérience et de savoir si les assemblages minéralogiques obtenus après 9 mois d'expérience correspondent à des états d'équilibre pour les différents systèmes étudiés.

L'analyse des produits des expériences réalisées à 80°C en présence de fer et magnétite n'a pas été réalisée en totalité et les résultats portant sur cette série n'ont pas été discutés. En conséquence, la modélisation de cette série d'expérience ne sera pas discutée.

### **VI.1. Choix des paramètres d'entrée.**

La première étape des expériences a consisté en une mise à l'équilibre pendant 6 jours à température ambiante de la bentonite avec la solution expérimentale initiale chlorurée sodi-calcique, en présence, le cas échéant, de phases porteuses de fer.

Les modélisations ont été réalisées en utilisant comme paramètres d'entrée :

- Une solution : les solutions issues de la première étape des expériences ont été analysées (composition chimique, pH et Eh, voir Tableau VI.1). Ces compositions ont été considérées comme les solutions de départ pour les simulations des trois types d'expériences.
- La bentonite : l'assemblage minéralogique de la bentonite MX80 a été défini au chapitre III. Nous avons utilisé cet assemblage pour réaliser les simulations.
- Des phases porteuses de fer quand elles ont été utilisées dans les expériences : fer + magnétite ou magnétite + hématite ou pas d'ajout de porteurs de fer.

Les formules structurales des minéraux utilisés pour ces modélisations sont résumées dans le tableau VI.2.

Un élément particulier est à noter. Le code de calcul EQ3/6 est configuré pour gérer des pôles minéralogiques purs en "entrée" de simulation, et pas des solutions solides. La montmorillonite de la bentonite MX80 étant à garniture interfoliaire mixte sodi-calcique, nous avons utilisé les deux pôles purs montmorillonite-Na et montmorillonite-Ca. Cela nous

permet d'approcher au mieux la composition chimique globale du système, mais l'assemblage de deux montmorillonites homoioniques ainsi considéré n'est pas représentatif d'un produit mixte réel du point de vue de certains mécanismes (échanges, gonflements, dissolution, etc...).

Les calculs simulant les interactions ont été effectués en système clos à 80 et 300 °C.

	<i>Solution initiale + bentonite.</i>	<i>Solution initiale + bentonite + fer + Mt.</i>	<i>Solution initiale + bentonite + Hm + Mt.</i>
<i>PH</i>	8,38	7,46	8,46
<i>Eh (mV)</i>	117	-578	72
<i>Si</i>	16	7,4	16
<i>Al</i>	0,3	0,3	0,2
<i>Fe</i>	0,5	0,5	0,4
<i>Mn</i>	0	0	0
<i>Mg</i>	7	4,5	7
<i>Ca</i>	26	27	26
<i>Na</i>	1104	1272	1077
<i>K</i>	22,3	18,3	22,4
<i>Ti</i>	0	0	0
<i>P</i>	13,3	0,8	13
<i>Cl</i>	1053	1035	1076
<i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	0,1	0,1	0,4
<i>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></i>	12,3	0,4	14
<i>HCO<sub>3</sub></i>	0	0	0
<i>F</i>	0	0	0
<i>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></i>	230	210	319

**Tableau VI.1.** Solutions obtenues après équilibre 6 jours à température ambiante pour les trois types de système expérimentaux. Compositions en ppm (mol/kg).

<i>Minéraux</i>	<i>Formules structurales</i>	<i>Nombre de moles</i>
<i>Montmorillonite Ca</i>	$\text{Ca}_{0,165}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,1140
<i>Montmorillonite Na</i>	$\text{Na}_{0,33}\text{Mg}_{0,33}\text{Al}_{1,67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,1137
<i>Annite</i>	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,0064
<i>Pyrite</i>	$\text{FeS}_2$	0,0050
<i>Magnésite</i>	$\text{MgCO}_3$	0,0036
<i>Sidérite</i>	$\text{FeCO}_3$	0,0060
<i>Albite</i>	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0,0133
<i>K-Feldspath</i>	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	0,0043
<i>Quartz</i>	$\text{SiO}_2$	0,1148
<i>Fer</i>	$\text{Fe}$	0,0895
<i>Magnétite</i>	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,0216
<i>Hématite</i>	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,0313

**Tableau VI.2.** Formules structurales des minéraux utilisés pour les différentes simulations. Nombre de moles considérés pour 100 g de Bentonite MX80.

## VI.2. Résultats.

### VI.2.1. Evolution pH/Eh.

Les résultats des simulations pour l'évolution de pH et Eh au cours du temps sont présentés sur les diagrammes de la Figure VI.1 et comparés aux données mesurées de pH et Eh en fin d'expériences correspondantes (tableau VI.3).

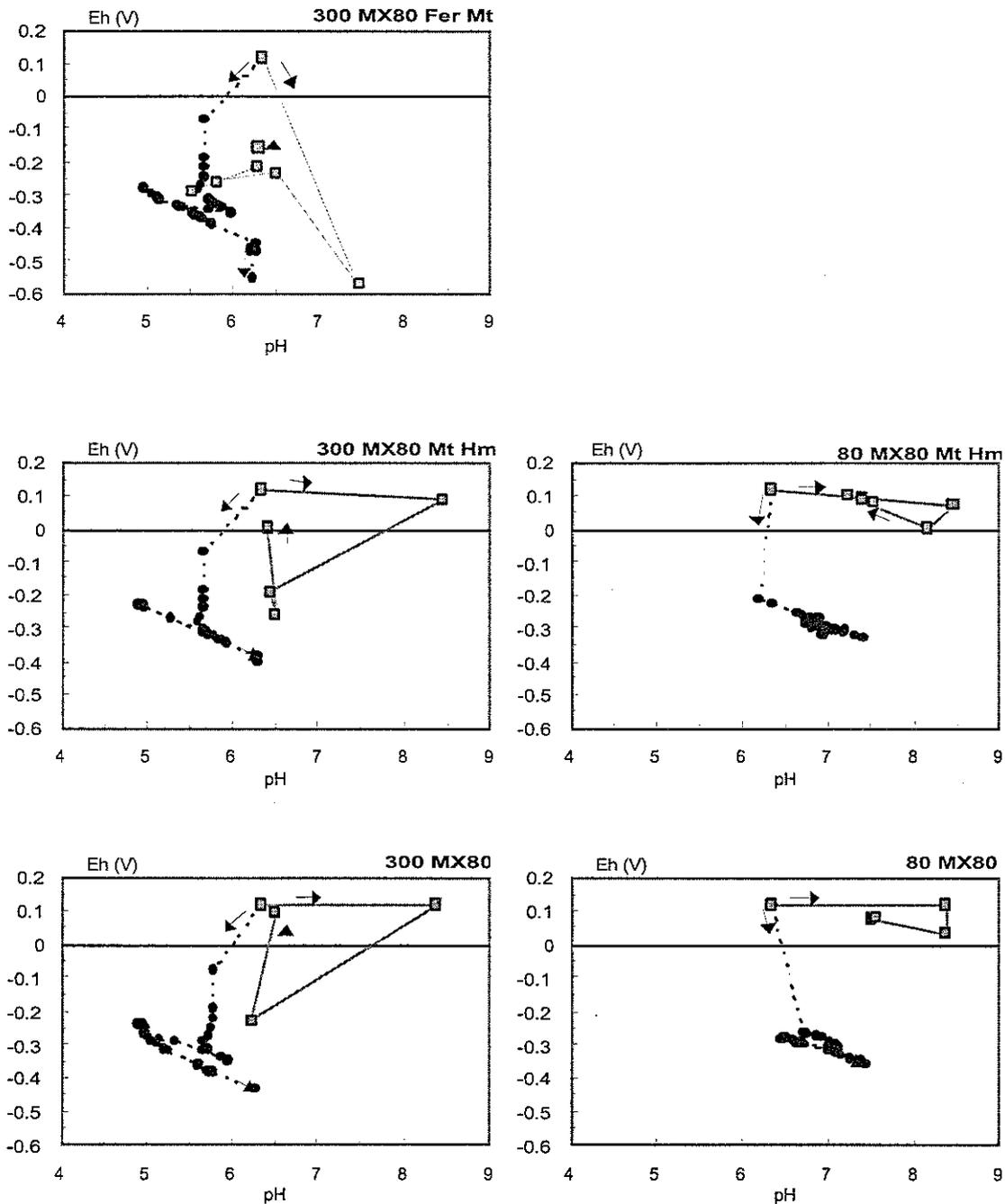
Pour l'évolution du pH, les mesures sont en bon accord avec les prédictions du code de calcul, et les pH mesurés en fin d'expériences sont très proches des valeurs de pH d'équilibre prévues par le calcul.

Les mesures de pH en fin d'expériences réalisées sans ajout de porteur de fer ou avec ajout de magnétite et hématite montrent une rapide augmentation du pH entre 8 et 8,5 qui n'est pas prédite par le calcul. Cette phase correspond sans doute à la dissolution très rapide des carbonates présents dans la bentonite pendant les premiers jours des expériences, alors que les autres espèces susceptibles de tamponner le pH ne sont pas encore dissoutes. Le code de calcul ne montre pas cette première évolution car il considère des cinétiques de dissolutions identiques pour tous les minéraux alors qu'en réalité, la dissolution des carbonates est plus rapide. Le pH diminue ensuite et se stabilise vers 6,5 à 300 °C, 7,5 à 80 °C, en accord avec les valeurs de pH d'équilibres prévues par le calcul.

Pour les expériences réalisées en présence de fer métal et magnétite, l'évolution du pH est plus proche de ce qui est prédit par le calcul. En particulier, l'augmentation de pH en début d'expérience est moins marquée que dans les autres cas. Ceci est certainement dû à la présence de fer métal qui rend le système réactionnel en déséquilibre thermodynamique (eau non stable) et fortement réducteur, et contrebalance l'effet de la dissolution des carbonates. Le pH se stabilise ensuite vers une valeur proche de l'équilibre prédit par le calcul (6,5).

Pour ce qui concerne Eh, dans le cas de la série d'expériences réalisées à 300 °C en présence de fer et de magnétite, les données d'Eh sont assez proches des prédictions du calcul. Pour les autres séries d'expériences, le décalage est important. Cela peut s'expliquer par un problème de calcul principalement dû au fait que le code considère une cinétique de dissolution identique pour toutes les phases minéralogiques présentes. Il peut aussi s'agir d'un défaut de précaution lors de l'analyse de l'Eh dans les solutions expérimentales. En effet, pour des raisons techniques, les mesures sont effectuées à température ambiante après centrifugation de l'échantillon et filtration de la solution. La chute de température conjuguée à

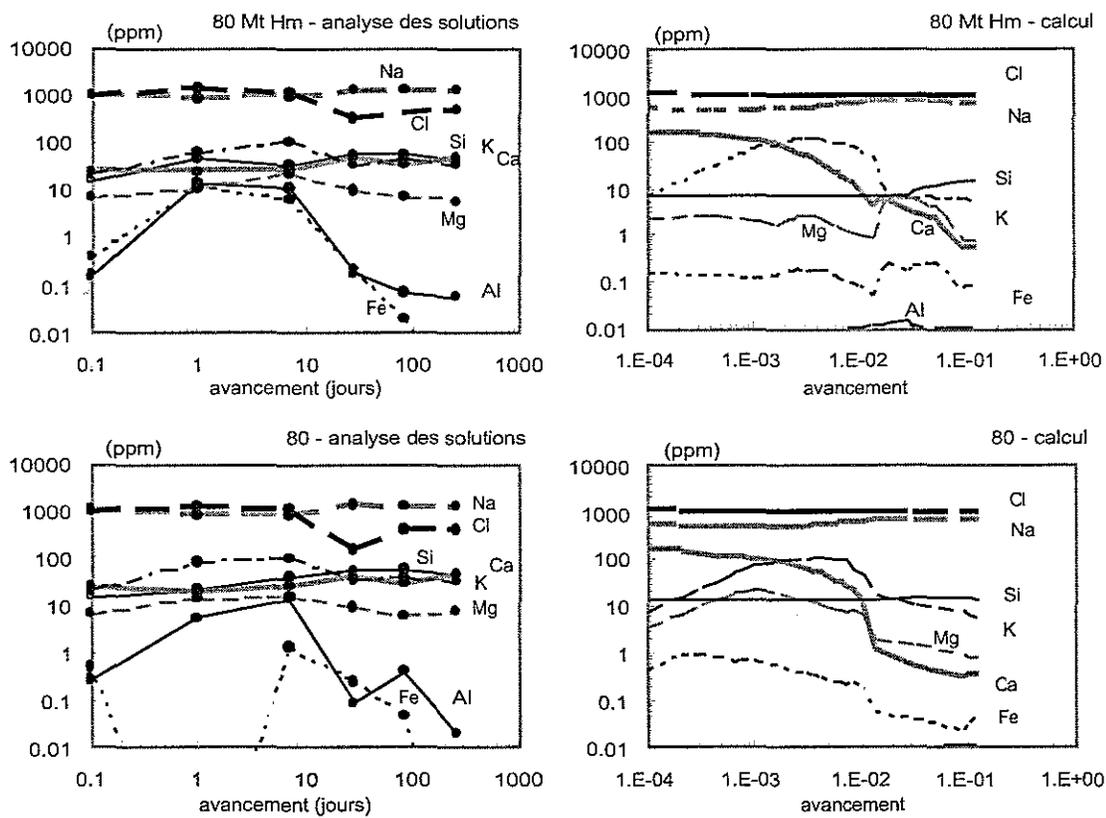
un délai réduit au minimum mais sans doute considérable au regard des processus d'équilibre chimique (environ une heure entre la sortie de l'autoclave du four et la mesure de l'Eh) peuvent conduire à une dérive importante de l'Eh des solutions.



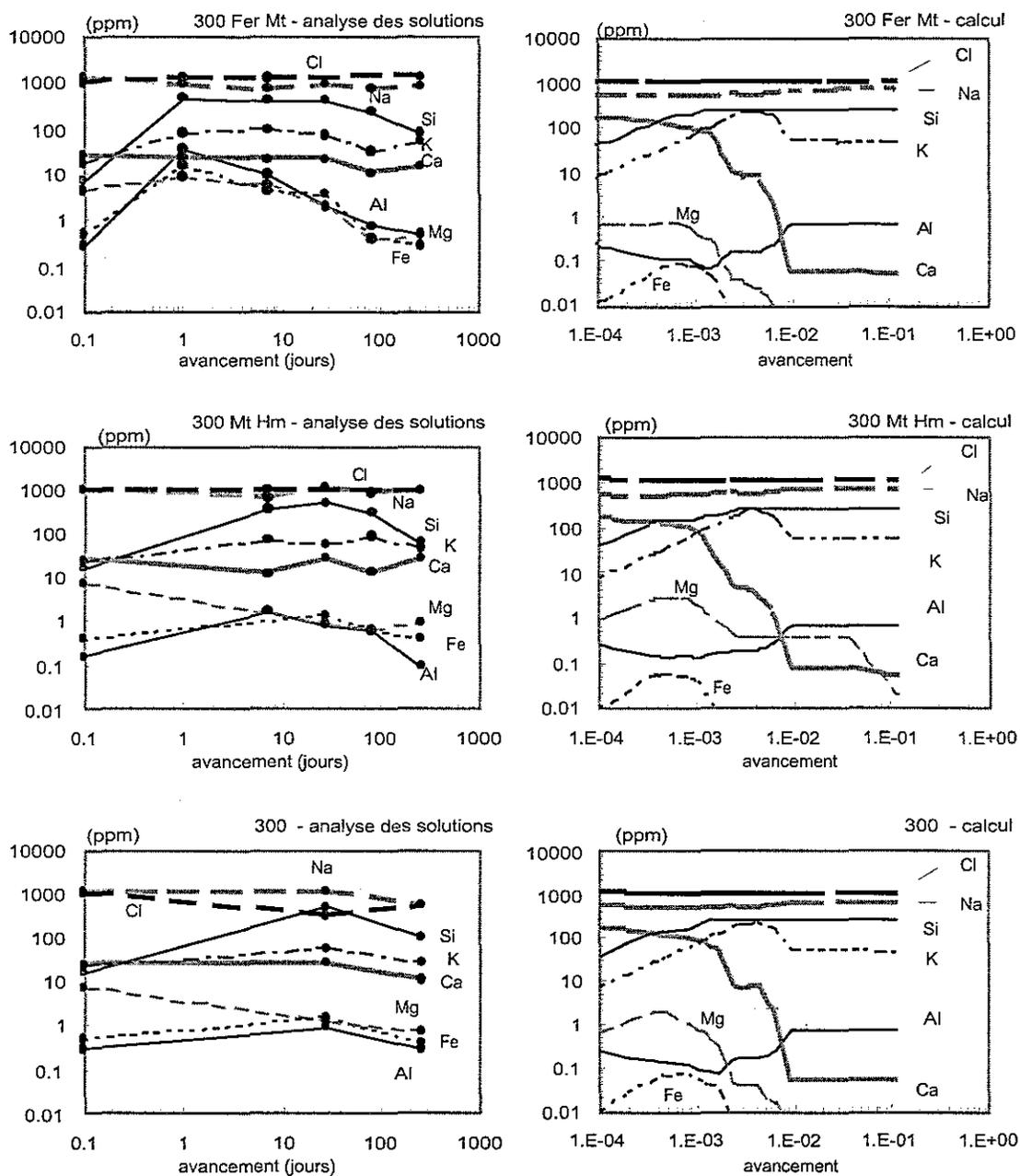
**Figure VI. 1.** Simulation numérique des interactions pour les différents systèmes expérimentaux à 80 et 300 °C, évolution dans le diagramme Eh-pH (points noirs), comparaison avec les données expérimentales (carrés gris). Mt : magnétite, Hm : hématite.

VI.2.2. Composition des solutions expérimentales.

Les résultats des simulations en ce qui concerne la composition des solutions et son évolution au cours du temps sont présentés sur les diagrammes des Figures VI.2 et VI.3 et comparés aux données obtenues par l'analyse des solutions prélevées en fin d'expériences (tableau VI.3).



**Figure VI. 2.** Simulation numérique des interactions pour les différents systèmes expérimentaux à 80 °C, évolution de la composition des solutions (colonne de droite) et comparaison avec les solutions expérimentales (colonne de gauche). Mt : magnétite, Hm : hématite. Pour les analyses des solutions, la première valeur (donnée à 0,1 jour) correspond à la composition de la solution après échange 6 jours à 25 °C.



**Figure VI. 3.** Simulation numérique des interactions pour les différents systèmes expérimentaux à 300 °C, évolution de la composition des solutions (colonne de droite) et comparaison avec les solutions expérimentales (colonne de gauche). Mt : magnétite, Hm : hématite. Pour les analyses des solutions, la première valeur (donnée à 0,1 jour) correspond à la composition de la solution après échange 6 jours à 25 °C.

<i>Echantillon</i>	<i>pH</i>	<i>Eh (mV)</i>	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Cl</i>	<i>Na/Ca</i>	
Solution initiale	6,4	121	0	0	0	0	200	632	0	1032	5.5	
<b>Bentonite + Na/Ca sol.</b>												
25°C	6 jours	8,4	117	16	0	1	7	26	1104	22	1053	74
	1 jour	n.a.	n.a.	21	6	0	14	19	785	88	1261	71
	1 semaine	n.a.	n.a.	42	14	1	17	26	807	107	1113	55
	1 mois	8,2	31,5	58	0	0	10	42	1326	36	n.a.	56
80°C	3 mois	7,5	78	63	0	0	7	32	1173	23	n.a.	65
		7,5	76	59	0	0	7	31	1287	43	n.a.	72
	9 mois	7,5	79,6	44	0	0	8	45	1246	33	408	48
		7,6	84,6	44	0	0	6	48	1264	36	414	46
	Calcul	7	-315	16	0	0	1	1	752	6	1060	
300°C	1 mois	6,2	-224	516	1	2	1	27	1160	55	325	75
	9 mois	6,5	96,6	111	0	0	1	12	560	28	566	85
	Calcul	6,3	-434	271	1	0	0	0	672	46	1060	
<b>Bentonite + Na/Ca sol. + Mt + Hm</b>												
25°C	6 jours	8,5	79,5	16	0	0	7	26	1077	22	1077	73
	1 jour	n.a.	n.a.	48	16	13	11	25	836	65	1340	59
	1 semaine	n.a.	n.a.	34	11	7	22	28	933	113	1091	58
	1 mois	8,2	2	57	0	0	10	46	1280	33	n.a.	48
80°C	3 mois	7,3	104	58	0	0	7	33	1180	199	n.a.	63
		7,4	98	58	0	0	7	34	1324	47	n.a.	68
	9 mois	7,5	83,6	43	0	0	6	47	1301	35	410	48
		7,4	89,6	45	0	0	9	45	1237	49	501	48
	Calcul	6,9	-316	16	0	0	1	1	715	6	1070	
	1 semaine	n.a.	n.a.	372	2	n.a.	n.a.	13	708	72	1049	98
	1 mois	6,4	-188	503	1	1	1	29	1198	60	n.a.	73
300°C	3 mois	6,5	-256	312	1	1	1	14	855	83	n.a.	106
	9 mois	6,4	-3,4	69	0	0	1	22	1024	41	825	79
		6,4	8,6	63	0	0	1	28	823	48	1085	52
	Calcul	6,3	-404	271	1	0	0	0	663	58	1060	
<b>Bentonite + Na/Ca sol. + fer + Mt</b>												
25°C	6 jours	7,2	-550	7	0	1	4	27	1272	18	1035	83
	3 mois	5,5	-293	227	1	0	0	11	802	34	n.a.	131
300°C	9 mois	6,3	-157	76	1	0	1	15	876	55	1362	101
	Calcul	6,2	-551	271	1	0	0	0	677	47	1070	
<b>Bentonite + Na/Ca sol. + fer + Mt + plaque de fer</b>												
	1 jour	n.a.	n.a.	486	36	17	9	25	908	82	1284	62
300°C	1 semaine	n.a.	n.a.	410	10	5	6	22	762	96	1232	62
	1 mois	6,5	-233	442	2	4	2	23	913	72	n.a.	69
	3 mois	5,8	-260	265	1	2	1	9	762	35	n.a.	150

**Tableau VI.3.** Evolution de la composition des solutions : pH, Eh et composition des solutions initiale, après équilibre 6 jours à 25 °C et après expérience, comparaison avec les compositions des solutions à l'équilibre d'après le calcul. Concentrations en mg/l. Mt: magnetite, Hm: hematite, n.a.: non analysé.

On constate un bon accord entre les compositions des solutions expérimentales et les solutions d'équilibres prévues par le calcul en ce qui concerne Al, Fe, Na, Ca et K. Pour Mg, il y a accord à 300°C, mais à 80 °C, la concentration dans les solutions expérimentales est toujours significativement supérieure à ce qui est prévu par le calcul. Ceci est un indice de non atteinte de l'équilibre dans les produits expérimentaux à 80 °C, le Mg n'étant pas incorporé complètement dans les phases minéralogiques. On observe le même phénomène pour Si à 80 °C, ce qui conforte l'idée d'un équilibre non atteint dans les expériences. Pour Si, à 300 °C, on constate que la concentration dans les solutions expérimentales est plus élevée que ce que prévoit le calcul. Cet écart est probablement dû à la différence significative de solubilité de Si entre 300 et 25 °C, ce qui se traduit par des phénomènes de précipitation pendant la période plus ou moins longue entre le prélèvement de la solution et l'analyse.

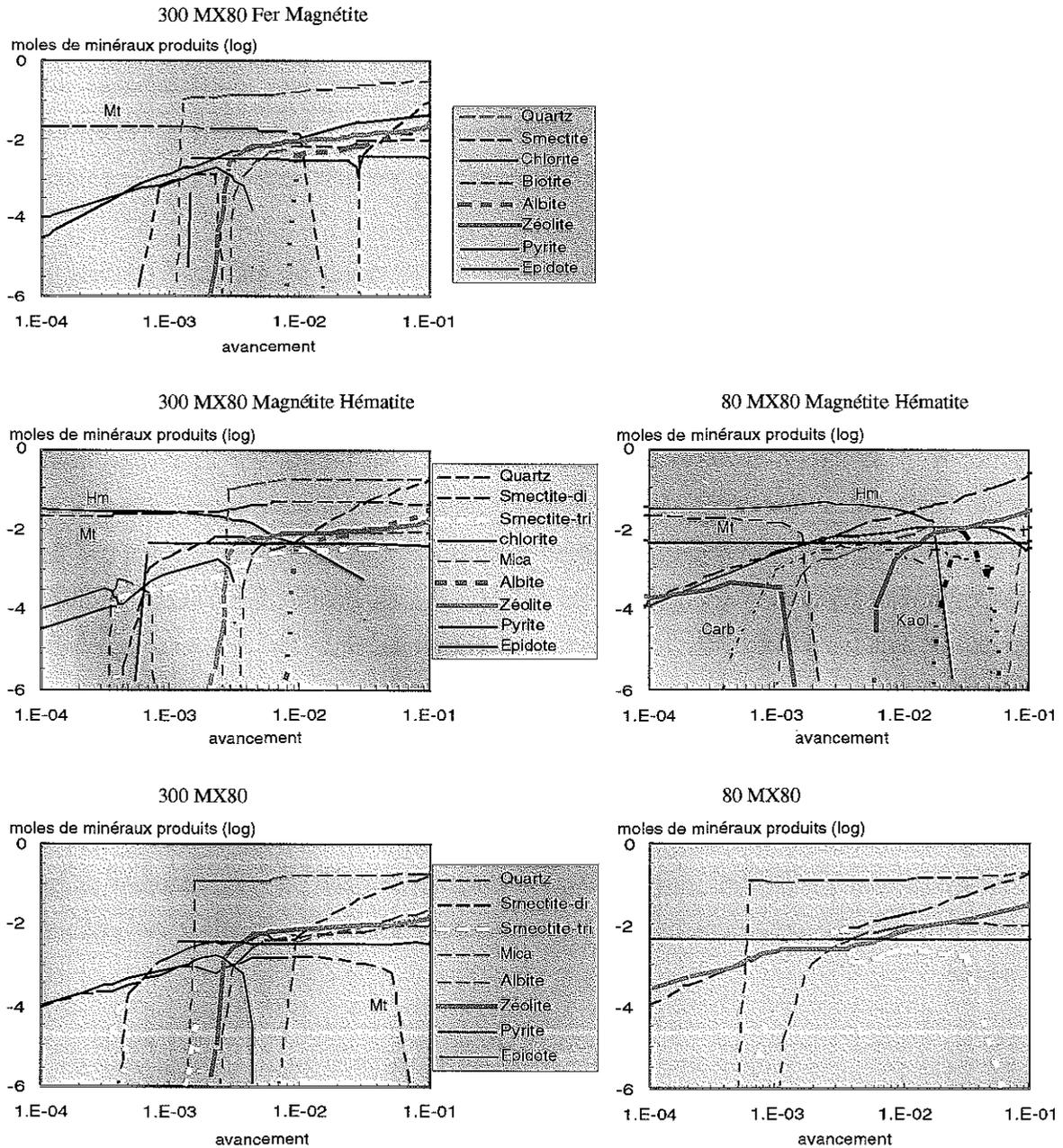
La comparaison entre les compositions des solutions expérimentales et les prédictions par le calcul des compositions des solutions à l'équilibre montre donc qu'à 300 °C l'équilibre est atteint ou proche de l'être, alors qu'à 80 °C des écarts significatifs laissent penser que l'équilibre n'a pas été atteint.

### VI.2.3. Assemblages minéralogiques.

Les résultats des simulations pour l'évolution des assemblages minéralogiques sont présentés à l'aide des diagrammes de précipitations des phases minérales (Fig. VI.4). Les assemblages minéralogiques obtenus en fin d'expériences et de simulations sont résumés dans la Figure VI.5.

La comparaison entre les quantités prédites par le calcul de minéraux détruits ou précipités et les observations tirées des échantillons n'est pas possible principalement pour deux raisons. Tout d'abord si l'utilisation croisée de plusieurs techniques de caractérisation opérant à différentes échelles a permis de mettre en évidence les minéraux présents dans les échantillons, l'élaboration de bilan massique n'a pas été possible du fait d'une trop faible quantité d'échantillon disponible. On ne dispose donc principalement que d'informations qualitatives sur les espèces présentes ou dans certains cas d'appréciations peu précises des tendances quant à l'évolution des quantités de certaines phases. D'autre part, le code de calcul a été utilisé sans considérer des lois cinétiques différentes pour les différents minéraux présents. La dissolution de toutes les phases minérales présentes dans l'assemblage de départ est supposée identique et constante. Le calcul effectué ici ne tient donc pas compte des cinétiques propres de dissolutions des différents minéraux ce qui peut conduire à des écarts importants.

La discussion sera donc menée essentiellement d'un point de vue qualitatif et par comparaisons entre les prévisions du calcul et les résultats obtenus par l'analyse des produits de réaction.



**Figure VI. 4.** Simulation numérique des interactions pour les différents systèmes expérimentaux à 300 (colonne de gauche) et 80 °C (colonne de droite), minéraux susceptibles de précipiter. Mt : magnétite, Hm : hématite.

	300 bentonite + Fer-Mt		300 bentonite + Mt-Hm		300 bentonite seule	
	calcul	exp.	calcul	exp.	calcul	exp.
<i>Sm-di BC</i>		⋮		⋮		
<i>Sm-di HC</i>				⋮		⋮?
<i>Sm-tri</i>						
<i>Qz</i>						
<i>Feld.</i>						
<i>Zéol.</i>						⋮
<i>Chl-Fe</i>						
<i>Pyr.</i>						⋮
<i>Mica</i>						

	80 bentonite + Mt-Hm		80 bentonite seule	
	calcul	exp.	calcul	exp.
<i>Sm-di BC</i>				
<i>Sm-di HC</i>				
<i>Sm-tri</i>				
<i>Qz</i>				
<i>Feld.</i>				
<i>Zéol.</i>		⋮		⋮
<i>Chl-Fe</i>				
<i>Pyr.</i>				
<i>Mica</i>				

**Figure VI.5.** Comparaison des assemblages minéralogiques observés après 9 mois d'expériences (exp.) avec les assemblages prévus par les simulations EQ3/6 à l'équilibre (calcul) pour les trois types de systèmes expérimentaux testés à 80 et 300 °C. Trait épais : phase mise en évidence dans les produits de réaction ou prévue par le calcul; trait pointillé : phase dont la présence est suspectée dans les produits de réactions ou mise en évidence en faible proportion; trait fin : phase minoritaire prévue par le calcul.

Expériences à 300 °C en présence de fer et magnétite.

L'assemblage minéralogique à l'équilibre prévu par le calcul est constitué de smectite dioctaédrique basse charge (montmorillonite) et haute charge (beidellite), chlorite ferrifère, quartz, zéolite et feldspaths, et est en accord avec les observations des échantillons. Ceci montre que pour cette série d'expériences, l'équilibre minéralogique est atteint après 9 mois d'expériences ou est proche de l'être.

Expériences à 300 °C en présence de magnétite et hématite.

L'assemblage minéralogique à l'équilibre prévu par le calcul est constitué de smectite dioctaédrique basse charge (montmorillonite) et haute charge (beidellite), smectite trioctaédrique (saponite), quartz, zéolite et feldspaths. L'analyse des produits de réactions après 9 mois a montré la transformation partielle de la smectite de départ en smectite trioctaédrique de type saponite accompagnée de la précipitation de quartz, zéolite et feldspaths. Il semble donc que pour cette série d'expériences, l'équilibre minéralogique a été atteint après 9 mois d'expériences.

Expériences à 300 °C en absence de porteur de fer ajouté.

L'assemblage minéralogique d'équilibre prévu par le calcul est constitué de smectite dioctaédrique basse charge majoritaire (montmorillonite) et haute charge (beidellite), quartz, zéolite et feldspaths. L'analyse des produits de réactions après 9 mois a montré une faible évolution de la smectite de départ vers une smectite dioctaédrique haute charge, ainsi que la précipitation de quartz, zéolite et feldspaths. Il apparaît donc que pour cette série d'expériences, l'équilibre minéralogique n'a pas été atteint après 9 mois d'expériences, mais les évolutions observées dans les échantillons montrent une évolution vers l'assemblage prédit par le calcul.

Expériences à 80 °C en présence de magnétite et hématite ou en absence de porteur de fer ajouté.

Le calcul prévoit à l'équilibre un assemblage minéralogique constitué de smectites dioctaédriques (basse charge et haute charge), zéolite et quartz, ainsi que chlorite ferrifère pour la série réalisée en présence de magnétite et hématite, et smectite trioctaédrique (saponite) pour la série réalisée sans ajout de porteur de fer. Dans les deux cas, l'observation

des produits issus des expériences ne montre pas d'évolution caractérisée de l'assemblage minéralogique et ne permet donc pas la comparaison avec l'assemblage prévu par le calcul.

Des expériences à 80 °C réalisées sur des temps plus longs pour permettre la réalisation des équilibres ou des analyses plus poussées des produits de réactions pourraient apporter des éléments pour discuter les résultats des calculs. En particulier l'analyse au MET en haute résolution des produits argileux des expériences réalisées en présence de fer et magnétite pourrait permettre de révéler la transformation partielle des particules de smectite en chlorite ou berthiérine par le biais d'interstratifiés, comme cela a été démontré pour les expériences à 300 °C.

Pyrite et mica ferrifère sont systématiquement prévus par le calcul dans les assemblages à l'équilibre. Ils sont cependant absents des échantillons à 300°C et s'ils sont présents dans les échantillons à 80 °C, les observations au MEB ont montré des figures de dissolution, mettant en évidence une cinétique lente. Cet élément montre l'importance des cinétiques de dissolution et de cristallisation et met en évidence les limites de l'utilisation qui a été faite du code de calcul EQ3/6 ne tenant pas compte des cinétiques de dissolution-précipitation propres aux différents minéraux aux différentes températures.

### VI.3. Conclusions.

Les simulations réalisées avec le code de calcul EQ3/6 montrent quels types d'assemblages minéralogiques peuvent être obtenus à l'équilibre dans les différentes conditions expérimentales. Cela nous permet de contrôler la validité des assemblages minéralogiques de fins d'expérimentations mis en évidence par l'utilisation combinée de différentes techniques analytiques. Il apparaît que dans le cas des expériences réalisées à 300 °C en présence de fer métal et magnétite, les assemblages minéralogiques observés correspondent à l'équilibre prédit par le code de calcul. Dans les autres cas, comme l'observation des assemblages minéralogiques le laisse supposer, il semble que l'équilibre n'est pas atteint. Cependant, des différences importantes peuvent être simplement dues à l'utilisation du code de calcul en considérant une cinétique de dissolution identique et constante pour tous les minéraux alors que ce n'est pas le cas en réalité, ce qui induit d'importantes différences de disponibilités des éléments. C'est en particulier le cas pour le fer qui semble contrôler les cinétiques de transformation. Le fer métal est par définition instable dans l'eau, ce qui permet la mise en solution rapide d'une grande quantité de Fe<sup>II</sup>. La disponibilité en fer est donc beaucoup plus importante que dans le cas où le fer est introduit sous forme d'oxydes de fer.

Enfin il est à noter que le code de calcul EQ3/6 considère une disponibilité totale de tous les éléments, alors que l'analyse minutieuse des expériences réalisées en présence d'une plaque de fer a permis de mettre en évidence une zonation importante des minéralogies après 9 mois d'expérience, cette zonation étant directement liée à une disponibilité variable en fer. La prise en compte conjointe des cinétiques de dissolution-précipitation particulières des différents minéraux constitutifs de la bentonite MX80 et des migrations des éléments ou des fluides contrôlant également leur disponibilité dans l'espace permettra de corriger ces défauts.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique - BP 11  
54000 VILLERS-LES-NANCY (France)

**Chapitre VII.**

**CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.**



## VII.1. Conclusions

Cette étude expérimentale avait pour but de mettre en évidence les transformations chimico-minéralogiques du système fer-argile à 300 °C et 80 °C sous pression de vapeur saturante dans la perspective de prédire les transformations possibles d'une bentonite placée en conditions de stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde. Ce travail a permis plusieurs avancées significatives, tant méthodologiques que dans la compréhension des mécanismes réactionnels de transformation des smectites.

### VII.1.1. Développement méthodologique concernant la mesure de la valence du fer dans les argiles.

Ce travail a permis la mise au point d'une nouvelle méthode ponctuelle de détermination de la valence du fer dans les minéraux argileux en utilisant la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) au microscope électronique à transmission. Cette méthode a été calibrée et validée au moyen d'oxydes de fer et de deux échantillons homogènes d'argiles contenant du fer à des valences différentes. Deux approches ont été développées et permettent de déterminer la valence du fer dans un échantillon soit par mesure du déplacement chimique, soit par décomposition de la raie  $L_3$  du fer.

Cette nouvelle technique d'analyse ponctuelle est non destructive et ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon. La double acquisition au microscope électronique à transmission de la valence du fer par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et de l'analyse X pour une même portion de particule argileuse est donc possible et permet une caractérisation fine de la chimie de l'échantillon ainsi que le calcul de formules structurales plus précises. La haute résolution de cette méthode ( $< 100$  nm) permet de mettre en évidence et de caractériser des hétérogénéités au sein d'une population de particules. Grâce au couplage avec l'analyse X et la microdiffraction au MET, il est donc possible de caractériser exactement la chimie et la minéralogie des particules argileuses isolées (d'une taille d'environ 100 nm), ce qui était impossible avec les autres méthodes analytiques disponibles.

L'application de cette méthode à une montmorillonite montre la présence d'une proportion significative de fer sous la valence +2 dans sa composition, alors que les formules structurales de ces minéraux sont généralement calculées en considérant le fer entièrement

sous la valence +3. Ce résultat tend à remettre en question le caractère fragile du  $\text{Fe}^{2+}$  dans les smectites di- ou trioctaédriques et pourrait expliquer les écarts souvent observés dans les balances électriques lorsque la totalité du fer est arbitrairement considérée sous la valence +3.

### VII.1.2. Caractérisation minéralogique et cristalochimique de la bentonite MX80.

L'étude multi-techniques et multi-échelles d'un échantillon de bentonite MX80 a permis de caractériser de façon précise la nature et les proportions des différents minéraux qui le composent. Le minéral argileux majoritaire (80 % en poids) est une montmorillonite à garniture interfoliaire mixte Na/Ca. Le cortège détritique qui l'accompagne est constitué de quartz, feldspaths, micas, pyrite, carbonates, apatite et oxydes de fer.

Cette connaissance de la composition minéralogique de la bentonite MX80 est une étape préliminaire indispensable avant l'analyse des produits des expériences réalisées. Elle permet de mettre en évidence les évolutions minéralogiques globales et de déterminer les processus de transformation des minéraux argileux. Cette connaissance est également nécessaire pour réaliser les tests de modélisations thermodynamiques des interactions smectite-fer.

### VII.1.3. Résultats expérimentaux.

Grâce à la réalisation de séries d'expériences de durées variables (1 jour à 9 mois), et à une caractérisation multi-techniques des produits de réaction, différents chemins réactionnels ont pu être mis en évidence.

#### Expériences à 80 °C en présence de magnétite et d'hématite ou sans ajout de porteur de fer :

Pour ces deux types d'expériences, aucune évolution minéralogique significative de la montmorillonite de départ n'a été observée. Un enrichissement très faible en  $\text{Fe}^{3+}$  est constaté dans le cas des expériences réalisées en présence d'oxydes de fer. Le cortège de minéraux annexes évolue très peu ; pour les expériences réalisées en présence d'oxydes de fer ajoutés, des précipitations de quartz et de feldspaths ont été remarquées, et pour les expériences réalisées sans ajout d'oxydes de fer, une évolution ténue est observée avec la dissolution des phosphates, carbonates et oxydes de fer présents dans la bentonite de départ.

Expériences à 300 °C en présence de magnétite et d'hématite ou sans ajout de porteur de fer :

Dans ces deux types d'expériences, la montmorillonite de départ est transformée en une smectite haute charge trioctaédrique de type saponite enrichie en  $\text{Fe}^{2+}$  par rapport au produit de départ. Cette transformation est plus importante, pour des durées identiques, lorsque des oxydes de fer (hématite et magnétite) sont ajoutés. Elle s'accompagne de la dissolution progressive des minéraux annexes de la bentonite (carbonates, phosphates, pyrite) et de la cristallisation de quartz, feldspaths et zéolites. La présence d'hématite et de magnétite ne modifie donc pas le chemin réactionnel mais semble accélérer les réactions. Ceci suggère que ces minéraux, malgré leur faible solubilité, constituent un stock de fer disponible qui facilite les réactions.

Expériences à 300 °C en présence de fer métal et magnétite :

La montmorillonite du produit de départ est transformée en smectite haute charge puis en chlorite riche en  $\text{Fe}^{2+}$  via des minéraux interstratifiés irréguliers de type smectite – chlorite. Elle s'accompagne de la dissolution rapide de divers minéraux annexes de la bentonite (carbonates, phosphates, pyrite, sulfates) et la cristallisation de quantités significatives de quartz, feldspaths et zéolites. L'étude de cette série d'échantillons montre également un gradient de transformation en fonction de la distance à la source de fer et une zonation minéralogique ; loin de la source en fer, la montmorillonite se transforme en chlorite Mg-Fe ayant une composition d'amésite. Près de la source en fer, le taux de transformation est plus important et la montmorillonite se transforme en une chlorite plus ferrifère.

## **VII.2. Implications.**

### VII.2.1. Implications pour l'évolution minéralogique d'une barrière ouvragée en condition de stockage.

Les différentes expériences réalisées permettent d'envisager l'évolution d'une bentonite en situation de stockage profond. Il est probable que le fort gradient thermique combiné à un front de libération de fer à partir du conteneur en acier, en présence d'une solution, se traduise par une évolution très contrastée de la bentonite, avec une zonation de ses capacités de confinement. Dans un premier périmètre au contact du conteneur, la température élevée et la libération de fer conduiraient à la formation d'un assemblage chlorite, saponite, zéolite, feldspaths et quartz. Dans un deuxième périmètre, la température encore élevée entraînerait l'évolution de la smectite dioctaédrique vers une smectite trioctaédrique haute charge accompagnée de la précipitation de feldspaths, zéolites et quartz. Enfin dans un dernier périmètre plus éloigné du conteneur, la température moins élevée assurerait la stabilité de la smectite de départ. Les données acquises ne permettent cependant pas de prédire l'extension des différentes zones. Ces prévisions et l'extension des transformations devront être affinées par la prise en compte de différents facteurs tels que la vitesse de libération du fer en fonction des cinétiques de corrosion des conteneurs, l'extension des gradients de température, la composition des solutions issues du milieu géologique et interagissant avec des structures en béton, les quantités de fluides disponibles et les vitesses de migrations, en fonction de l'évolution des perméabilités et de l'aptitude des éléments à diffuser à travers la barrière ouvragée.

L'expérimentation en système clos de petite dimension permet cependant de développer un modèle conceptuel de l'évolution minéralogique d'une bentonite utilisée comme barrière ouvragée.

### VII.2.2. Implications géologiques.

Cette étude a été l'occasion de simuler de façon expérimentale les transformations minéralogiques observées le long de séquences sédimentaires ou dans des systèmes géothermiques. Elle permet de préciser les processus physicochimiques et les conditions de ces transformations.

L'observation des systèmes géothermiques montre qu'en réponse à une élévation de température, les smectites sont déstabilisées et différents minéraux se forment en fonction des caractéristiques chimiques du milieu. Si différentes études expérimentales ont permis de reproduire l'illitisation des smectites en milieu riche en potassium (Roberson et Lahann, 1981; Whitney, 1990; 1992; Whitney et Velde, 1993; Mosser-Ruck et al., 2001), la chloritisation des smectites n'avait encore jamais été reproduite expérimentalement dans un milieu riche en fer. Cette étude permet de montrer cette transition et de préciser les chemins réactionnels et les conditions de cette transformation.

A 300 °C, la présence de fer métal dans le système expérimental se traduisant par la libération de  $Fe^{2+}$  en solution permet la transformation de la smectite en Fe-chlorite suivant un chemin réactionnel en 2 étapes, avec l'évolution de la smectite dioctaédrique de départ en smectite trioctaédrique (Fe-saponite), puis la formation d'interstratifiés smectite-chlorite de plus en plus riches en chlorite. Les conditions de ces expériences sont différentes des conditions générales des champs géothermiques, puisque la réaction a lieu ici en système clos à une température homogène et constante, alors que les systèmes géothermiques sont caractérisés par des circulations de fluides renouvelées et des gradients de température. Cependant, le mode de transition observé ici est proche de ce qui est décrit par différents auteurs pour des systèmes géothermiques (Bettison et Schiffman, 1988; Cathelineau et Izquierdo, 1988; Bettison-Varga et al., 1991; Schiffman et Fridleifsson, 1991; Shau et Peacor, 1992; Robinson et al., 1993; Bettison-Varga et MacKinnon, 1997) avec des conversions par des séries continues d'interstratifiés smectite-chlorite non réguliers accompagnées de la précipitation de feldspaths, zéolites et quartz. La nature des smectites n'est pas toujours clairement indiquée par ces différents auteurs. Schiffman et Fridleifsson (1991) décrivent un assemblage smectite dioctaédrique – smectite trioctaédrique dans les zones de plus faible température avant une transition smectite trioctaédrique – chlorite. Ceci paraît en accord avec la première étape constatée dans les expériences, avec une transformation préalable des smectites dioctaédriques de départ en smectites trioctaédriques.

A 300 °C en présence d'hématite et de magnétite dans le système expérimental, aucun indice de chloritisation n'a été mis en évidence. Seule la transformation de la smectite dioctaédrique de départ en smectite trioctaédrique est observée. Cette transition paraît continue et confirme les observations de Grauby et al. (1994) qui, en synthétisant à partir de gels différentes smectites de compositions intermédiaires entre des nontronites (dioctaédrique) et des saponites (trioctaédrique), démontrent l'existence d'une série continue entre ces deux pôles. Cette fois ci la série continue est démontrée par un passage d'un pôle à l'autre.

A 80 °C, quel que soit le système expérimental considéré aucune évolution de la smectite dioctaédrique de départ n'a été observée sur la durée des expériences. L'analyse des produits des réactions en présence de fer et magnétite n'est cependant pas achevée et la transformation des smectites en berthiérine n'est donc pas exclue.

### VII.3. Perspectives.

#### VII.3.1. Perspectives expérimentales concernant l'étude des situations de stockage.

Pour comprendre plus précisément l'évolution des smectites en condition de stockage profond, il sera nécessaire de réaliser des expériences complémentaires.

Il faudra tout d'abord réaliser des expériences similaires en variant la nature des phases minérales. Cette étude montre que la transformation de la smectite dioctaédrique de départ en smectite trioctaédrique est fort probable. Cette transformation s'accompagne de la précipitation de phases annexes, diminuant les propriétés de gonflement de l'argile (feldspaths, zéolites et quartz). L'utilisation d'une smectite trioctaédrique permettrait de limiter cette altération des propriétés de gonflement, mais la stabilité d'une smectite trioctaédrique (saponite) soumise à un fort gradient thermique et à une source abondante de fer est à tester.

Les expériences de cette étude ont été réalisées en utilisant une solution de composition simplifiée et simulant un fluide de bassin chloruré sodi-calcique. L'influence d'autres éléments en solution est à tester, de même que l'effet d'une solution ayant été en contact avec d'éventuels éléments de structure en béton ou en acier.

Enfin, la réalisation d'expériences intégrant les résultats d'autres études menées par l'Andra sur d'autres composantes des sites de stockages est nécessaire, de même que la réalisation d'expériences permettant d'appréhender les effets de gradients de température et de composition et de suivre les conditions redox accompagnant ou permettant les transformations minéralogiques. La réalisation d'expériences en système ouvert est également envisageable pour simuler la percolation de fluides issus du milieu géologique et après interaction avec des structures en béton, et la diffusion d'un fluide chargé en  $\text{Fe}^{2+}$ . Pour cela, des développements expérimentaux et analytiques seront nécessaires.

### VII.3.2. Perspectives de développements analytiques.

#### VII.3.2.1. Calibrage analytique de la mesure de la valence du fer.

Plusieurs types d'améliorations de la méthode de mesure de la valence du fer dans les minéraux argileux sont en cours ou à réaliser.

##### *Améliorations analytiques.*

L'utilisation d'un appareillage analytique plus perfectionné au MET et doté d'une meilleure résolution spectrale permettrait d'améliorer la précision de la mesure. Un dispositif de cartographie permettra d'observer des dispersions de la valence du fer à l'échelle de la particule. Ceci apportera une information capitale pour la compréhension des processus de transformation à l'échelle de la particule d'argile.

##### *Extension du calibrage.*

Le calibrage de cette méthode analytique sera complété et amélioré en utilisant des minéraux ou des verres de synthèse pour lesquels le rapport  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  est parfaitement connu (chimie en voie humide, spectroscopies Mössbauer et EXAFS).

##### *Interprétation des données, modélisation des spectres.*

La résolution utilisée actuellement nous permet de discriminer les deux valences du fer et de les quantifier, mais ne permet pas de préciser les environnements chimiques des atomes de fer et donc les types de sites occupés, comme cela est possible par spectroscopie Mössbauer ou EXAFS (Manceau et al., 1990 et 2000). Une meilleure résolution spectrale et une meilleure précision de mesure couplées à la modélisation des spectres sont susceptibles d'apporter cette information.

##### *Extension du champ d'application.*

Cette méthode a été initialement appliquée à des minéraux argileux. Une extension est en cours pour l'application à d'autres types de minéraux contenant du fer (biotite, grenat, spinelle, hydroxydes de fer, etc...) et à des verres naturels.

VII.3.2.2. Relation entre le rapport  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  dans les argiles et la fugacité en hydrogène.

*Principe et dispositif expérimental.*

La seule grandeur mesurable expérimentalement caractérisant l'état redox est la fugacité en hydrogène qui à l'aide de l'équation de Nernst peut être reliée au potentiel électronique (pe) et à la fugacité d'oxygène par la réaction de décomposition de l'eau ( $H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2 O_2$ ). Le principe des expériences proposées est de fixer une fugacité en hydrogène dans le milieu réactionnel en utilisant des membranes semi-perméables (perméable à l'hydrogène seul).

*Cinétique et homogénéité.*

Cette étude expérimentale a permis de mettre en évidence des transformations importantes de phases minérales accompagnées d'un enrichissement en fer et d'une évolution progressive du rapport  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Les données expérimentales ont montré que le rapport  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  des échantillons traités en présence de fer métal présentait une dispersion très importante. Ce point, qui n'a pu être élucidé, sera particulièrement étudié. Ainsi, on s'attachera à déterminer si cette dispersion existe entre particules ou entre cœur et bordure d'une même particule argileuse afin de comprendre et quantifier la cinétique de la réaction redox et la sensibilité aux conditions de manipulation (possibilité d'oxydation lors de la remise sous  $fO_2$  atmosphérique ou sous atmosphère d'argon) et de décrire les processus de transformation des argiles à l'échelle nanométrique.

VII.3.3. Perspectives géologiques : Etude du potentiel redox des environnements naturels.

La méthode d'analyse ponctuelle de la valence du fer dans les minéraux par spectroscopie de perte d'énergie des électrons au microscope électronique à transmission, les développements et les extensions prévus ou en cours, ainsi que les calibrages envisagés en contrôlant les conditions redox au moyen de la maîtrise de la fugacité d'hydrogène, permettent d'envisager l'utilisation des argiles comme marqueurs des conditions redox des milieux naturels où elles se sont formées.



**BIBLIOGRAPHIE.**



- Aagaard P., Jahren J.S., Harstad A.O., Nilsen O. & Ramm M. (2000) Formation Of Grain-Coating Chlorite In Sandstones. Laboratory Synthesized vS. Natural Occurrences. *Clay Minerals*, 35, 261-269.
- Alt J.C., Honnorez J., Laverne C. & Emmermann R. (1986) Hydrothermal alteration of 1 km section through the upper oceanic crust, DSDP Hole 504B: Mineralogy, chemistry and evolution of seawater-basalt interaction. *Journal of Geophysical Research*, 91, 10309-10335.
- Amouric M. & Olives J. (1991) Illitization of smectite as seen by high-resolution transmission electron microscopy. *European Journal of Mineralogy*, 3, 831-835.
- Badaut D., Besson, G. decarreau A. & Rautureau R. (1985) Occurrence of a ferrous trioctahedral smectite in recent sediments of Atlantis II Deep, Red Sea, *Clay Minerals*, 20, 389-404.
- Beaufort D. & Meunier A. (1994) Saponite, corrensite, and chlorite-saponite mixed-layers in the Sancerre-Couy deep drill-hole (France). *Clay Minerals*, 29, 47-61.
- Beaufort D., Baronnet A., Lanson B. & Meunier A. (1997) Corrensite: a single phase or a mixed layered phyllosilicate of the saponite-chlorite conversion series? The case study of the Sancerre-Couy deep drill-hole (France). *American Mineralogist*, 82, 109-124.
- Benali O., Abdelmoula M., Refait P. & Génin J.M. (2001) Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: the transformation of green rust to ferrihydrite. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 65, 1715-1726.
- Bérend I. (1991) Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0,95. Thèse Doct. INPL, Nancy, 332p.
- Berner R.A. (1980) *Early Diagenesis: A theoretical approach* : Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 241 p.
- Bettison L. & Schiffman P. (1988) Compositional and structural variations of phyllosilicates from the Point Sal ophiolite, California. *American Mineralogist*, 73, 62-76.
- Bettison-Varga L. & Mackinnon I.D.R. (1997) The role of randomly mixed-layered chlorite/smectite in the transformation of smectite to chlorite. *Clays & Clay Minerals*, 45, 506-516.
- Bevins R.E., Robinson D. & Rowbotham G. (1991) Compositional variations in mafic phyllosilicates from regional lowgrade metabasites and application of the chlorite geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 711-721.
- Bowers T.S., Jackson K.J. & Helgeson H.C. (1984) *Equilibrium Activity Diagrams for coexisting minerals and aqueous solutions at pressures and temperatures to 5 kb and 600 °C*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo.
- Brigatti M.F. (1983) Relationships between composition and structure in Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, 18, 177-186.
- Buatier M., Honnorez J. & Ehret G. (1989) Fe-smectite-glaucconite transition in the hydrothermal green clays from the Galapagos spreading center. *Clays & Clay Minerals*, 37, 532-541.
- Buatier M.D., Ouyang K. & Sanchez J.P. (1993) Iron in hydrothermal clays from the Galapagos spreading centre mounds : consequences for the clay transition mechanism. *Clay Minerals*, 28, 641-655.
- Buatier M.D., Früh-Green G.L. & 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* 122, 134-151
- Byström-Brusewitz A.M. (1975) Studies of the Li test to distinguish beidellite and montmorillonite. *Proc. Int. Clay Conf. 1972, Mexico City*, pp. 419-428. Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, USA.

- Cardile C.M. (1988) Tetrahedral Fe in smectites : A critical comment. *Clays and Clay Minerals*, 37, 185-188.
- Cathelineau M., Oliver R., Nieva D. & Garfias A. (1985) Mineralogy and distribution of hydrothermal mineral zones in Los Azufres (Mexico) geothermal field. *Geothermics*, 14, 49-57.
- Cathelineau M. & Izquierdo G. (1988) Temperature - composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system. *Contribution to Mineralogy & Petrology*, 100, 418-428.
- Cathelineau M., Mosser-Ruck R. & 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 a long terme du comportement de la barrière argileuse. *Actes des Journées Scientifiques Andra, Nancy*, pp 305-341.
- Chang H.K., Mackenzie F.T. & Schoonmaker J. (1986) Comparison between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite, Brazilian offshore basins. *Clays & Clay Minerals*, 34, 407-423.
- 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. Thèse doc Univ. H. Poincaré, Nancy, 322p.
- Cicel B., Komadel P., Lego S., Madejova J. & Vlekova L. (1992) Iron-rich beidellite in the fine fraction of Stebno bentonite, *Geologica Carpathica. Series Clays*, 43, 121-124.
- Coe J.M.D., Chukhrov F.A. & Zvyagin B.B. (1984) Cation distribution, Mössbauer spectra, and magnetic properties of ferripyrophyllite. *Clays and Clay Minerals*, 32, 198-204.
- Cuadros J. & Linares J. (1996) Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 60, 439-453.
- Curtis C.D., Ireland B.J., Whiteman J.A., Mulvaney R. & Whittle C.K. (1984) Authigenic chlorites : problems with chemical analysis and structural formula calculation. *Clay Minerals*, 19, 471-481.
- Decarreau A. (1981) Cristallogenèse à basse température de smectites trioctaédriques par vieillissement de coprecipité silicométalliques. *C.R. Acad. Sci. Paris D* 292, 61-64.
- Decarreau A. (1983) Etude expérimentale de la cristallogenèse des smectites. Mesures des coefficients de partage smectite trioctaédrique-solution aqueuse pour les métaux M<sup>2+</sup> de la première série de transition. *Sci. Géol. Mém.* 74, 1-185.
- Decarreau A. & Bonnin D. (1986) Synthesis and crystallogenesis at low temperature of Fe(III)smectites by evolution of coprecipitated gels : experiments in partially reducing conditions. *Clay Minerals*, 21, 861-877.
- Decarreau A., Colin F., Herbillon A., Manceau A., Nahon D., Paquet H., Trauth-Badaud D. & Trescases J.J. (1987) - Domain segregation in Ni-Fe-Mg-smectites. *Clays and Clay Minerals*, 35, 1-10.
- De la Calle C, Plançon A, Pons CH, Dubernat J, Suquet H, Pezerat H (1984) Mode d'empilement des feuillets dans la vermiculite sodique hydratée à une couche (phase à 11.85 Å). *Clay Minerals*, 19, 563-578.
- Diamant A., Pasternak M. & Banin A. (1982) Characterisation of adsorbed iron in montmorillonite by Mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 30, 63-66.
- Duplay J. (1982) Populations de monoparticules d'argiles. Analyse chimique par microsonde électronique. Thèse Université de Poitiers, 110 p.
- Eberl D. & Hower J. (1977) The hydrothermal transformation of Sodium and Potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays & Clay Minerals*, 25, 215-227.
- Eberl D. (1978) Series for dioctahedral smectites. *Clays & Clay Minerals*, 26, 327-340.

- Eberl D., Whitney G & Khoury H (1978) Hydrothermal reactivity of smectite. *American Mineralogist*, 63, 401-409.
- Eberl D., Velde B & McCormick T. (1993) Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals*, 28, 49-60.
- Egerton R.F. (1986) *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Plenum, New York.
- Eggleton R.A. (1977) Nontronite: Chemistry and X-Ray diffraction. *Clay Minerals*, 12, 181-194.
- Ehrenberg S.N. (1993) Preservation of anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite. Examples from the Norwegian continental shelf. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 77, 1260-1286.
- Foster MD. (1962) Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. *US Geol Surv Prof Pap* 414A, pp27.
- Fritz B. (1975) Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 152p.
- Frost BR (1991) Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In: Lindsley DH (ed) *Oxide minerals: petrologic and magnetic significance* (Reviews in Mineralogy vol. 25). Mineralogical Society of America, Washington DC, pp 1-9
- Gallahan W.E. & Duncan R.A. (1994) Spatial and temporal variability in crystallization of celadonites within the Troodos ophiolite, Cyprus: Implications for low-temperature alteration of the oceanic crust. *Journal of Geophysical Research*, 99, 3147-3161.
- Gillery F.H. (1959) The X-ray study of synthetic Mg-Al serpentines and chlorites. *American Mineralogist*, 44, 143-152.
- Grauby O., Petit S., Decarreau A. & Baronnet A. (1993) The beidellite-saponite solid-solution: An experimental approach. *European Journal of Mineralogy*, 5, 623-635.
- Grauby O., Petit S., Decarreau A. & Baronnet A. (1994) The nontronite-saponite series: an experimental approach. *European Journal of Mineralogy*, 6, 99-112.
- Greene-Kelly R. (1953) The identification of montmorillonoids in clays. *Journal of Soil Science*, 4, 233-237.
- Guillaume D., Neaman A., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Dubessy J. & Villiéras F. (2001a) Experimental study of hydrothermal reactivity of bentonite at 80 and 300°C in the presence of iron and/or iron oxides. 12th International Clay Conference, 22-28 Juillet 2001. Bahia Blanca, Argentine, pp 213.
- Guillaume D., Pironon J. & Ghanbaja J. (2001b) Valence determination of iron in clays by electron energy loss spectroscopy. 12th International Clay Conference, 22-28 Juillet 2001. Bahia Blanca, Argentine, pp 174.
- Harvey C.O. (1943) Some notes on the calculation of molecular formulae for glauconite. *American Mineralogist*, 28, 541-543.
- Helgeson H.C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 267, 724-804.
- Helgeson H.C., Garrels R.M. & MacKenzie F.T. (1969) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. II. Applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 455-481.
- Helgeson H.C., Brown T.H., Nigrini A. & Jones T.A. (1970) Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 569-592.
- Helmold R.P. & van der Kamp P.C. (1984) Diagenetic mineralogy and controls on albitization and laumontite formation in Paleogene arkoses, Santa Yuez Mountains, California. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Memoir*, 37, 239-276.

- Helsen J.A. & Goodman B.A. (1983) Characterization of iron (II) and iron (III) exchanged montmorillonite and hectorite using the Mössbauer effect. *Clay Minerals*, 18, 117-125.
- Hillier S. & 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*, 27, 475-486.
- Hirt A.M. & Gehring A.U. (1991) Thermal alteration of the magnetic mineralogy in ferruginous rocks. *Journal of Geophysical Research*, 96, 9947-9953.
- Hoffmann U. & Klemen E. (1950) Loss of exchangeability of lithium ions in bentonites on heating. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 262, 95-99.
- Hoffman J. & Hower J. (1979) Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: Application to the thrust-faulted disturbed belt of Montana, USA. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication*, 26, 55-79.
- Hornibrook E.R.C. & Longstaffe F.J. (1996) Berthierine from the lower cretaceous clearwater formation, Alberta, Canada. *Clays & Clay Minerals*, 44, 1-21.
- Horton D.G. (1985) Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system, Creed district, Colorado, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91, 171-179.
- Humphreys B., Kemp S.J., Lott G.K., Bermanto, Dharmayanti D.A. & Samsori I. (1994) Origin of grain-coating chlorite by smectite transformation: an example from Miocene sandstones, North Sumatra Back-Arc Basin, Indonesia. *Clay Minerals*, 29, 681-692.
- Iijima A. & Matsumoto R. (1982) Berthierine and chamosite in coal measures of Japan. *Clays & Clay Minerals*, 30, 264-274.
- Inoue A. (1983) Potassium fixation by clay minerals during hydrothermal treatment. *Clays & Clay Minerals*, 31, 81-91.
- Inoue A., Utada M., Nagata H. & Watanabe T. (1984) Conversion of trioctahedral smectite to interstratified chlorite/smectite in Pliocene acidic pyroclastic sediments of the Ohyu district, Akita Prefecture, Japan. *Clay Science*, 6, 103-106.
- Inoue A. (1987) Conversion of smectite to chlorite by hydrothermal diagenetic alterations, Hokuroku Kuroko mineralization area, Northeast Japan. *Proc Int Clay Conf*, Denver, 158-164.
- Inoue A. & Utada M. (1991) Smectite-to-chlorite transformation in thermally metamorphosed volcanoclastic rocks in the Kamikita area, North Honshu, Japan. *American Mineralogist*, 76, 628-640.
- Johnston J.H. & Cardile C.M. (1985) Iron sites in nontronite and the effect of interlayer cations from Mössbauer spectra. *Clays and Clay Minerals*, 33, 21-30.
- Kluska J.-M. (2001) Analyse par MEB sur cristaux séparés des micas de la bentonite MX80. Communication personnelle.
- Koch-Müller M., Kahlenberg V., Schmidt C. & Wirth R. (2000) Location of OH groups and oxidation processes in triclinic chloritoid. *Physics & Chemistry of Minerals*, 27, 703-712.
- Köster H.M., Ehrlicher U., Gilg H.A., Jordan R., Murad E. & Onnich K. (1999) Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, 34, 579-599.
- Krivanek O.L. & Paterson J.H. (1990) ELNES of 3d transition-metal oxides. I. Variations across the periodic table. *Ultramicroscopy*, 32, 313-318.
- Kurata H. & Colliex C. (1993) Electron-energy loss core-edge structures in manganese oxides. *Physical Review B*, 48, 2102-2108.
- Lagaly G. Fernandez Gonzalez M. & Weiss A. (1976) Problems in layer-charge determination of montmorillonites. *Clay Minerals*, 11, 173-187.

- Lanson B. & Bouchet A. (1995) Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X: apport du traitement numérique. Bull. Centres Rech. Explor. - Prod. Elf Aquitaine, 19, 91-118.
- Leapman R.D., Grunes L.A. & Fejes P.L. (1982) Study of the L23 edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. Physical Review B, 26, 614-635.
- Luca V. (1991)  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopic study of structural changes during dehydration of nontronite : effect of different exchangeable cations. Clays and Clay Minerals, 39, 478-489.
- Luca V. (1991) Detection of tetrahedral  $\text{Fe}^{3+}$  sites in nontronite and vermiculite by Mössbauer spectroscopy. Clays and Clay Minerals, 39, 467-477.
- Madsen F.T. (1998) Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. Clay Minerals, 33, 109-129.
- Manceau A., Drits V.A., Lanson B., Chateigner D., Wu J., Huo D., Gates W.P. & Stucki J.W. (2000) Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites : II. Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite. *American Mineralogist*, 85, 153-172
- Mansot JL, Leone P, Euzen P, Palvadeau P (1994) Valence of manganese, in a new oxybromide compound determined by means of electron energy loss spectroscopy. *Microsc Microanal Microstruct*, 5, 79-90.
- Meunier A., Inoue A. & Beaufort D. (1991) Chemiographic analysis of trioctahedral Smectite-to-chlorite conversion series from the Ohyu Caldera, Japan. Clays & Clay Minerals, 39, 409-415.
- Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Baronnet A. & Trouiller A. (1999) Hydrothermal reactivity of K-smectite at 300 °C and 100 bar : dissolution – crystallization process and non-expandable dehydrated smectite formation. Clay Minerals, 34, 275-290.
- Mosser-Ruck R., Pironon J., Cathelineau M. & Trouiller A. (2001) Experimental illitization of smectite in a K-rich solution. *European Journal of Mineralogy*, 13, 829-840.
- Müller-Vonmoos M., Kahr G., Bucher F., Madsen F.T. & 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.
- Murad E. (1998) Clays and clay minerals: What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them? *Hyperfine Interactions*, 117, 39-70.
- Newman A.C.D. (1987) *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Mineralogical Society, London.
- Nguyen-Trung C. (1985) Géochimie théorique et expérimentale des oxydes d'uranium dans des solutions aqueuses de 25 à 700 °C sous une pression de 1 à 6000 bars. Synthèse hydrothermale de certains minéraux d'uranium (VI) et (IV). Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière). Nancy, 5 juillet 1985.
- Parra M., Delmont P., Ferragne A., Latouche C., Pons J.C. & Puechmaille C. (1985) - Origin and evolution of smectites in recent marine sediments of the NE Atlantic. Clay Minerals, 20, 335-346.
- Pearson D.H., Fultz B. & Ahn C.C. (1988) Measurement of 3d state occupancy in transition metals using electron energy loss spectrometry. *Appl Phys Lett*, 53, 1405-1407.
- Pease D.M., Bader S.D., Brodsky M.B., Budnick J.I., Morrison T.I. & Zaluzec N.J. (1986) Anomalous L3/L2 white line ratios and spin pairing in 3d transition metals and alloys: Cr metals and  $\text{Cr}_{20}\text{Au}_{80}$ . *Phys. Lett. A*, 114, 491-494.

- Puga E. & Fontbate J.M. (1979) Génèse des inclusions silicatées des marbres à brucite en enclave dans le batholite de Santa Olalla (Sierra Morena occidentale, Espagne). C. R. A. S. Paris, 288, D, 1071-1073.
- Rapport Andra. Modelling of the THM behaviour of a clay-bases engineered barrier (C waste canisters). Rapport Andra C RP 0UPC 98-001/A. 473 p.
- Righi D., Räsänen M.L. & Gillot F (1997) Clay mineral transformations in podzolised tills in central Finland. *Clay Minerals*, 32, 531-544.
- Roberson H.E. & Lahann R.W. (1981) Smectite to illite conversion rates; effect of solution chemistry. *Clays & Clay Minerals*, 29, 129-135.
- Ruck R. & Cathelineau M. (1996) Etude de la stabilité thermique des argiles. Synthèse des données acquises depuis 1989. Rapport CREGU n° B RP 0CRE 96-004, n° du marché ANDRA 316278A0, 114 p.
- Sauzéat E., Villiéras F., François M., Pelletier M., Barrès O., Yvon J., Guillaume D., Dubessy J., Peiffert C., Mosser-Ruck R. & Cathelineau M. (2000) Caractérisation minéralogique, cristallochimique et texturale de l'argile MX80. Rapport ANDRA C RP 0LEM 01-001.
- Sauzéat E., Guillaume D., Neaman A., Peiffert C., Mosser Ruck R., Dubessy J., Cathelineau M., Villiéras F. & Yvon J. (2001) MX80: une argile de référence pour l'ANDRA. Bilan des Etudes et Travaux 2000, Andra, 286-292.
- Schiffman P. & Fridleifsson G.O. (1991) The smectite-chlorite transition in drillhole Nj-15, Nesjavellir geothermal field, Iceland: XRD, BSE, and Electron Microprobe Investigations. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 679-696.
- Schiffman P. & Staudigel H. (1995) The smectite to chlorite transition in a fossil seamount hydrothermal system: the basement complex of La Palma, Canary Islands. *Journal of Metamorphic Geology*, 13, 487-498.
- Shau Y.H., Peacor D.R. & Essene E.J. (1990) Corrensite and mixed-layer chlorite/corrensite in metabasalt from northern Taiwan : TEM/AEM, EMPA, XRD, and optical studies. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 105, 123-142.
- Shau Y.H. & Peacor D.R. (1992) Phyllosilicates in hydrothermally altered basalts from DSDP Hole 204B, Leg 83 – a TEM and AEM study. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 112, 119-133.
- Small J.S., Hamilton D.L. & Habesch S. (1992) Experimental simulation of clay precipitation within reservoir sandstones 1: Techniques and examples. *Journal of Sedimentary Petrology*, 62, 508-519.
- Sparrow T.G., Williams B.G., Rao C.N.R. & Thomas J.M. (1984) L3/L2 white-line intensity ratios in the electron energy-loss spectra of 3d transition-metal oxides. *Chemical Physics Letter*, 108, 547-550.
- Srodon, J. (1980) Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays & Clay Minerals*, 28, 401-411.
- Stucki J.W., Golden D.C. & Roth C.B. (1984) Preparation and handling of dithionite-reduced smectite suspensions. *Clays & Clay Minerals*, 32, 191-197.
- Thole B.T. & van der Laan G. (1988) Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 38, 3158-3171.
- Tompkins R.E. (1981) Scanning electron microscopy of a regular chlorite/smectite (corrensite) from a hydrocarbon reservoir sandstone. *Clays & Clay Minerals*, 29, 233-235.
- Varajao A. & Meunier A. (1996) Burial and thermal conditions of diagenesis in the Lower Cretaceous Barra de Itiuba formation, Sergipe-Alagoas basin, Brazil. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 167, 597-607.

- Vali H. & Hesse R. (1990) Alkylammonium ion treatment of clay minerals in ultrathin section: A new method for HRTEM examination of expandable layers. *American Mineralogist*, 75, 1443-1446.
- van Aken PA, Liebscher B, Styrsa VJ (1998) Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe L<sub>2,3</sub>-edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Phys Chem Minerals* 25: 323-327.
- Velde B. (1973) Phase equilibria studies in the system MgO-AlO-SiO-UO: chlorite and associated minerals. *Mineral Mag.* 39, 297-312.
- Velde B., Raoult J.-F. & Leikine M. (1975) Metamorphosed berthierine pellets in mid-Cretaceous rocks from northeastern Algeria. *Journal of Sedimentary Petrology*, 39, 1275-1280.
- Velde B. (1985) *Clay minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence.* Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.
- Waddington W.G., Rez P., Grant I.P. & Humphreys C.J. (1986) White lines in the L<sub>2,3</sub> electron energy-loss and x-ray absorption spectra of 3d transition metals. *Physical Review B*, 34, 1467-1473.
- Weaver C.E. & Pollard L.D. (1973) *The chemistry of clay minerals. Developments in sedimentology*, 15, Elsevier, Sci. Publ. Co., 213p.
- Whitney G. (1990) Role of water in the smectite to illite reaction. *Clays & Clay Minerals*, 38, 343-350.
- Whitney G. (1992) Dioctahedral smectite reactions at elevated temperatures. Effect of K-availability, Na/K ratio and ionic strength. *Applied Clay Science*, 7, 97-112.
- Whitney G. & Velde B. (1993) Changes in particule morphology during illitization: an experimental study. *Clays & Clay Minerals*, 41, 209-218.
- Wolery T.J. (1992) EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation solubility calculations: theoretical manual, user's guide and related documentation (Version 7.0). UCRL-MA-110662-PT-III, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 244p.
- Wolery T.J. & Daveler S.A. (1992) EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: theoretical manual, user's guide and related documentation (Version 7.0). UCRL-MA-110662-PT-IV, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 244p.
- Yamada H., Yoshioka K., Tamura K., Fujii K. & Nakazawa H. (1998) Reaction sequences of sodium montmorillonite under hydrothermal conditions. *Clay Science*, 10, 385-394.

**S.C.D. - U.H.P. NANCY 1**  
**BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES**  
Rue du Jardin Botanique - BP 11  
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex





S.C.D. - U.H.P. NANCY 1  
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES  
Rue du Jardin Botanique - BP 11  
54601 VILLERS-LES-NANCY Cédex

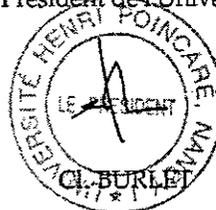
Monsieur GUILLAUME Damien

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1  
en SCIENCES DE L'UNIVERS

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 6 mai 2002 n° 668

Le Président de l'Université



Université Henri Poincaré, Nancy I  
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY CEDEX  
Tel. : 03 83 85 48 00 - Fax : 03 83 85 48 48

*Etude expérimentale du système fer – smectite en présence de solution à 80 °C et 300 °C.*

**Résumé :** Un scénario envisagé pour le stockage des déchets nucléaires de haute activité à vie longue repose sur l'emploi de plusieurs types de barrières de confinement intercalées entre le colis et la biosphère. Les déchets vitrifiés sont placés dans des conteneurs en acier, entourés d'une smectite compactée constituant une barrière ouvragée, l'ensemble placé en milieu géologique (argile ou granite) constituant la barrière géologique. La prédiction des performances d'une barrière argileuse (faible perméabilité et capacités de gonflement et d'adsorption) implique l'étude de la stabilité à long terme de ses minéraux constitutifs pour les conditions de dépôt des déchets radioactifs. Il s'agit de déterminer la nature et la chimie des phases néoformées résultant de l'élévation de température due aux réactions de désintégration des déchets radioactifs, de la présence de fluides percolant depuis le milieu géologique et de la libération de fer en cas de dégradation des conteneurs. Les systèmes naturels (en particulier les systèmes géothermiques et les bassins sédimentaires) apportent des informations sur les évolutions possibles des argiles. Cependant, l'éventuelle disponibilité de fer métal fait du contexte de stockage un cas particulier.

Cette étude expérimentale a pour but de mettre en évidence les transformations chimico-minéralogiques du système fer-argile à 80 °C et 300 °C en solution dans la perspective de prédire les transformations possibles d'une bentonite placée en conditions de stockage profond de déchets radioactifs. Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées pour étudier la réactivité de la bentonite MX80 en solution chlorurée sodi-calcique ( $[Cl^-]=3.10^{-2}$  molal, Na/Ca=5,5 et rapport liquide/roche de 10) en absence de fer ou en présence de fer sous plusieurs formes (un assemblage magnétite + hématite ou fer métal + magnétite), à deux températures (80 et 300 °C) et pour des durées de 1 jour à 9 mois.

Les produits de réactions ont fait l'objet de caractérisations multi-techniques et multi-échelles : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission (imagerie haute résolution, EDS et EELS), microsonde électronique, spectroscopie Mössbauer en transmission et analyse ICP AES et ICP MS des solutions. Le code de calcul EQ3/6 a été utilisé pour simuler les expériences réalisées et comparer les évolutions observées.

Une nouvelle méthode ponctuelle de détermination de la valence du fer dans les argiles au MET par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) a été développée. La valence du fer dans un échantillon est déterminée par mesure du déplacement chimique de la raie  $L_{23}$  du fer ou par décomposition de cette même raie. L'obtention au MET, sur un même micro-volume (résolution < 100 nm), de la valence du fer (EELS) et de l'analyse élémentaire (EDS) permet alors le calcul d'une formule structurale à l'échelle de la particule et la mise en évidence des variations au sein d'une population de particules argileuses.

La simulation des expériences avec le code de calcul EQ3/6 permet de valider la composition des assemblages minéralogiques observés en fin d'expériences et de mettre en évidence des cinétiques de réactions différentes en fonction des systèmes expérimentaux.

A 80 °C, quel que soit le système expérimental considéré, aucune variation significative de la minéralogie et de la cristalochimie des argiles des échantillons n'est observée.

A 300 °C, la smectite dioctaédrique de la bentonite se transforme en smectite trioctaédrique haute charge. En présence de fer sous forme d'oxydes (hématite + magnétite) la transformation est accélérée et les produits de réaction sont plus riches en fer. En présence de fer métal et magnétite, cette transformation est très rapide et suivie d'une deuxième transformation de la smectite trioctaédrique en chlorite riche en fer (amésite). La réalisation d'expériences pour lesquelles la source de fer utilisée est une plaque de fer ajoutée au cœur du dispositif expérimental permet de mettre en évidence une zonation spatiale dans la distribution des chlorites formées; loin de la plaque de fer une chlorite Fe-Mg est formée, alors qu'au contact de la plaque, la chlorite formée est presque uniquement ferrique et sa formation est plus rapide.

*Experimental study of the iron – smectite system in the presence of a solution at 80 and 300°C.*

**Abstract :** One of the concepts proposed for the storage of nuclear wastes consists in the use of several confining barriers placed between the waste and the biosphere. Vitrified wastes are placed in steel containers surrounded by compacted smectite (engineered barrier). The whole is placed in the geological deep site (geological barrier; granite or argillite). The prediction of the evolution of the performances of the engineered barrier (low permeability, high swelling and sorption capacities) necessitates the study of the long-term stability of its mineral constituents under the conditions of the repository. The aim is to determine the nature and the chemistry of potential newly-formed phases resulting from the temperature increase due to disintegration reactions of the wastes, the presence of fluids coming from the geological barrier, and from the liberation of iron due to the degradation of the containers. Natural systems (in particular geothermal systems and sedimentary basins) give information concerning the possible evolutions of clay minerals. However, the potential availability of metallic iron makes a particular case of the nuclear waste storage.

The aim of this experimental study is to put to evidence the chemical and mineralogical transformations of the iron-clay system at 80°C and 300°C, in the presence of a solution, so as to predict the possible transformations of a bentonite placed in the deep storage conditions of radioactive wastes. Several sets of experiments were carried out to study the reactivity of the MX80 bentonite in the presence of a solution ( $[Cl^-]=3.10^{-2}$  molal, Na/Ca=5,5 and liquid/rock ratio of 10) in absence or in presence of iron (magnetite + hematite or iron + magnetite) at 80°C or 300°C, and over periods ranging from 1 day to 9 months.

Run products were submitted to multi-technique and multi-scale characterisation: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy (HR imaging, EDS and EELS) transmission Mössbauer spectroscopy, ICP AES and ICP MS analyses of solutions. The EQ3/6 geochemical code was used to simulate the experiments carried out and compare with the evolutions of the system in the given conditions.

A new method for the punctual determination of the valence of iron in clay minerals was developed, using electron energy loss spectroscopy (EELS) on TEM. The valence of iron in a sample is determined by measuring the chemical shift of the  $L_{23}$  edge of iron or from the decomposition of this edge. The acquisition with TEM of the valence of iron (EELS) and the elemental analysis (EDS) from the same micro-volume (resolution < 100 nm) enables to calculate structural formulae at the particle scale and to point out variations among a population of clay particles.

Simulations carried out with the EQ3/6 chemical code enable the validation of the equilibrium compositions of the mineralogical assemblages observed after 9 months experiments. They also enable to point out different reaction kinetics as a function of the experimental system.

Experiments carried out at 80°C show that whatever the experimental system, no significant evolution of the mineralogy and cristalochimie of the clay sample is observed.

At 300°C, the dioctahedral smectite transforms to high charge trioctahedral smectite. This transformation is triggered in the presence of iron oxides (magnetite + hematite) and run samples are enriched in iron. In the presence of metallic iron and magnetite, this evolution is very fast and followed by the formation of Fe-chlorite (close to amesite composition). Experiments carried out with a metallic iron plate as the source of iron and placed in the middle of the experimental sample, enable to point out spatial zoning in the distribution of the newly-formed chlorites. Far from the iron plate an Fe-Mg-chlorite is formed, whereas it is almost pure Fe-chlorite at the contact with the plate and its formation is faster.

**Mots clés :** Argile, stockage, expérimentation, système fer-smectite, minéralogie et cristalochimie des minéraux argileux, MET-EDS, MET-HR, MET-EELS, DRX, MEB, spectroscopie Mössbauer en transmission, modélisation des interactions fluides-minéraux, valence du fer.