HAL
open science

Interactions entre fluides et sédiments argileux naturels : étude expérimentale dans des conditions simulant un stockage souterrain de déchets radioactifs

Véronique Roubeuf

To cite this version:

Véronique Roubeuf. Interactions entre fluides et sédiments argileux naturels : étude expérimentale dans des conditions simulant un stockage souterrain de déchets radioactifs. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2000. Français. NNT : 2000NAN10190 . tel-01748367

HAL Id: tel-01748367

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748367

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

SC N2000 190B

FACULTÉ DES SCIENCES

U.F.R Sciences et Techniques de la matière et des procédés
Secteur des Sciences de la Terre
École Doctorale Sciences Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement (RP^2E)

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Sciences de l'Univers, Géochimie

par **Véronique ROUBEUF**

Interactions entre fluides et sédiments argileux naturels : Étude expérimentale dans des conditions simulant un stockage souterrain de déchets radioactifs

Soutenue publiquement le 26 octobre 2000

Membres du jury :

Président	M. Jacques LEROY	Professeur,	UHP,	Nancy-I
Rapporteurs	M. Bertrand FRITZ	Directeur de recherche,	CNRS,	Strasbourg
	M. Daniel TESSIER	Directeur de recherche,	INRA,	Versailles
Examinateur	M. Frédéric VILLIERAS	Chargé de recherche,	CNRS,	Nancy
Directeurs de thèse	M. Michel CATHELINEAU	Directeur de recherche,	CNRS,	Nancy
	Mme Régine MOSSER-RUCK	Maître de conférence,	UHP,	Nancy-I
Invitée	Mme Lise GRIFFAULT	Ingénieur,	ANDRA	Chatenay-Malabry

UMR G2R – CREGU
Faculté des Sciences – 54500 Vandœuvre-Lès-Nancy

REMERCIEMENTS

Ces trois années de thèse ont été réalisées à l'UMR G2R à Vandoeuvre-Lès-Nancy, je tiens donc à remercier M. Patrick LANDAIS pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Les travaux exposés dans cette thèse ont pu être réalisés grâce au soutien financier de l'ANDRA qui a aussi fourni les échantillons de l'étude, et du CREGU. Ces collaborations m'ont également permis d'avoir une ouverture sur le monde industriel. Que ces deux organismes en soient remerciés.

Mes remerciements vont également à M. Michel CATHELINEAU et Mme Régine MOSSER-RUCK pour leur encadrement et leurs nombreux conseils qui m'ont permis de mener à bien ces travaux.

Je tiens également à remercier les personnes qui ont bien voulu faire partie de mon jury. Merci à M. Bertrand FRITZ et M. Daniel TESSIER d'avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Merci à M. Frédéric VILLIERAS qui m'a donné accès à de nombreuses techniques de caractérisation des argiles et ouvert la porte du GFA (groupe français des argiles) et à Mme Lise GRIFFAULT, ingénieur à l'ANDRA responsable d'une partie des travaux présentés, pour son point de vue industriel. Je remercie enfin M. Jacques LEROY d'avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Durant ces trois années, souvent difficiles à Nancy, de nombreuses personnes m'ont aidées et soutenues malgré mes sautes d'humeur et mes fréquents coups de blues. J'adresse donc un énorme merci :

- à la SNCF (malgré tous les retards de trains et les grèves trop fréquentes…), France Télécoms, le 7 de CEGETEL, SFR (j'aurais presque pu prendre des actions !!) et le mail, pour m'avoir permis de garder le contact avec ceux que j'aime et qui étaient loin de moi pendant ces années de dur labeur. Vu que leurs tarifs ne sont pas donnés, ça serait plutôt à eux de me remercier !!,
- à Patrick (avec une mention spéciale d'ailleurs pour lui), Chantal, Claire, Audrey, Jean, Bocar, Mimi, Anne-Sylvie, Aliouka, Selma, Sasmira, Sandrine, Jacqueline…Toutes ces personnes et bien d'autres (pardon pour les oublis) que j'ai côtoyés à Nancy, ont grandement contribué à adoucir mon séjour au labo et dans ce pays digne des contrées polaire,
- à Steff, Sophie, Laurence, Yves, Annick, Gégé et tous les autres amis de Toulon qui ne m'ont jamais laissé tomber,
- à mes parents qui ont été de fervents supporters et ont beaucoup couru pour moi notamment pendant la pénurie d'essence de septembre 2000. Merci beaucoup aussi à tous le reste de ma famille qui, même à 844 km (kilométrage SNCF), a toujours été présente.
- enfin à Loïc merci pour tout et surtout pour m'avoir supporté (le mot est faible) ces dernières années.

À toute ma famille,

À Loïc

Et surtout à mon papy
disparu alors que j'étais loin de lui...

SOMMAIRE

Sommaire 1

Résumé / Abstract 7

Introduction 9

Chapitre I : Les problématiques d'un stockage souterrain en milieu argileux ... 13

I. Contexte de l'étude 15

I.1. Le concept de stockage souterrain : rappels sur la nature des matériaux à stocker 15

I.2. Le laboratoire de recherche souterrain 17

II. Les matériaux pour le stockage 19

III. Problématiques de la création du stockage souterrain 20

III.1. Problèmes liés à la création du stockage 21

III.1.a. Déshydratation/oxydation dans les galeries 21

III.1.b. Entreposage des argiles en surface 21

III.2. Conséquences liées à la fermeture du stockage 22

III.3. Les moyens mis en place pour évaluer les alterations subies par les minéraux argileux lors de la création du stockage 25

Chapitre II : Présentation des matériaux de l'étude 27

I. Cadre géologique des matériaux argileux choisis 29

I.1. Le site de l'Est 29

I.1.a. Généralités géologiques sur le site 29

I.1.b. Le forage HTM102 31

I.2. Le site du GARD 33

I.2.a. Généralités sur le site 33

I.2.b. Le forage MAR203 36

II. Présentation des échantillons 38

II.1. La Bentonite du Wyoming 38

II.2. L'échantillon HTM1001 de Haute-Marne 41

II.2.a. Description pétrographique 41

II.2.b. Les ciments et les minéraux carbonatés 44
II.2.c. Les autres minéraux non argileux du sédiment 46
II.2.d. Les argiles 48

II.3. Présentation de l'échantillon MAR06646 du Gard 54
II.3.a. Description pétrographique 54
II.3.b. Les ciments et autres minéraux carbonatés 56
II.3.c. Autres types de minéraux 58
II.3.d. Les argiles 60

II.4. Carctérisation des feuillets argileux par METHR 66

II.5. Synthèse comparative des carctéristiques minéralogiques, chimiques et des propriétés de surface des trois échantillons 74
II.5.a. Minéralogie comparative et analyse chimique comparative 74
II.5.b. Mesures granulométriques 76
II.5.c. Mesure des surfaces spéficiques 76
II.5.d. Mesure des capacités d'échanges cationiques 77

Chapitre III : Simulation expérimentale des différentes étapes de la mise en place du stockage - Expérimentations à température ambiante 79

I. Oxydation des sédiments 81

I.1. L'oxydation dans les sédiments argileux 81
I.1.a. Évidence de la réactivité des pyrites au contact de l'air 81
I.1.b. Les facteurs favorables à l'oxydation 82
I.1.c. L'altération des pyrites (Mustin, 1992) 83
I.1.c.1. L'oxydation chimique de la pyrite par l'oxygène moléculaire de l'air 83
I.1.c.2. Oxydation de la pyrite par le fer ferrique 85
I.1.c.3. L'oxydation électrochimique 85
I.1.c.4. La biooxydation des sulfures 86
I.1.d. Les produits de l'oxydation 87

I.2. Problématique et protocole expérimental 89

I.3. Analyses des solides résultant de l'interaction entre les sédiments et des eaux sulfatées acides 91
I.3.a. La diffraction des Rayons X 91
I.1.b. Cristallochimie des argiles après attaque acide (données de la microsonde électronique et du MET) 96
I.1.c. Observation des échantillons au METHR 101
I.1.d. Capacités d'Echanges Cationiques (CEC) 103

I.4. Analyses des solutions 104
I.4.a. Les phénomènes contrôlant les concentrations en solution 104
I.4.b. Mesures du Eh et du pH des solutions expérimentales 108
I.4.c. Évaluation de l'effet tampon induit par les carbonates 110
I.4.d. Résultats des analyses des éléments majeurs en solution 113
I.4.d.1. Expériences sur poudres et fragments 113
I.4.d.2. Comparaison des résultats obtenus avec ceux après traitement dans l'eau pure 126
I.4.d.3. Expériences sur les sédiments décarbonatés 126
I.4.d.4. Traitement de la Bentonite du Wyoming 127

I.5. Conclusion sur les intérations avec une solution acide *128*

II. Entreposage des argiles en surface **129**

II.1. Protocole expérimental *129*

II.2. Analyses des solides *130*

II.2.a. Résultats obtenus par diffraction des rayons X 130

II.2.b. Évolution de la cristallochimie des argiles. Étude par microsonde électronique... 134

II.2.c. Observation des minéraux argileux par METHR 137

II.2.d. Surfaces spécifiques et microporosité 138

II.2.e. Évolution des CEC 140

II.3. Étude des solutions d'humectation. Cas du sédiment de Haute-Marne *142*

II.3.a. Évolution du pH des solutions d'humectation : cas du traitement du sédiment de Haute-Marne 143

II.3.b. Évolution des concentrations des ions majeurs en solution 144

II.4. Conclusion sur les 5 cycles d'humectation/dessiccation *156*

Chapitre IV : Simulation de l'effet thermique sur les barrières argileuses - Expérimentaitons à 80 et 200°C 159

I. Problématique et simulations réalisées **161**

II. Interactions eau pure/argiles à haute température (80 et 200°C) **165**

II.1. Caractérisation par diffraction des rayons X des minéraux argileux après expérience *165*

II.2. Évolutions cristallochimiques des minéraux argileux *171*

II.3. Évolution des caractéristiques chimiques des solutions *174*

II.3.a. Évolution du pH des solutions 175

II.3.b. Dissolution des sulfates 176

II.3.c. Dissolution des carbonates 177

II.3.d. Dissolution des chlorures 180

II.3.e. Dissolution des silicates 183

II.3.f. Influence des paramètres d'expérience 183

III. Altérations à 80°C en présence de fluides divers de sédiments argileux prétraités à 25°C **184**

III.1. Analyses des produits de réaction solides par diffraction des rayons X *184*

III.1.a. Cas de la Bentonite du Wyoming : 184

III.1.b. Cas du sédiment du Callovo-Oxfordien de l'Est : 187

III.1.c. Cas du Sédiment du Gard : 191

III.2. Étude de la cristallochimie des produits de réaction *193*

III.2.a. Cas de la Bentonite du Wyoming : 193

III.2.b. Cas du sédiment de Haute-Marne : 196

III.2.c. Cas du sédiment du Gard : 200

III.3. Observations des échantillons au METHR *201*

III.4. Mesure des CEC *202*
III.4.a. Cas des cycles d'humectation/dessiccation suivis d'un traitement à 80°C 202
III.4.b. Cas des attaques acides suivies d'un traitement à 80°C en présence de H2O-NaCl 203

IV. Conclusion sur les interactions eau-roche à 80 ou 200°C 204

Chapitre V : Étude approfondie des interactions fluides/sédiments argileux ... 207

I. Introduction 209

II. Les éléments majeurs en solution 210

II.1. Évolution des rapports molaires ioniques en solution *210*
II.1.a. Modification des rapports cationiques 211
II.1.b. Modification des rapports anioniques 215

II.2. Influence du rapport liquide sur roche et de la température sur la composition des solutions expérimentales *218*
II.2.a. Étude de l'effet du rapport L/R – Cas des interactions dans l'eau pure 219
II.2.b. Étude de l'effet du rapport L/R – Cas des interactions dans des solutions H_2O-NaCl 224
II.2.c. Extrapolation des résultats à de faibles rapports L/R 230

II.3. Simulations des expérimentations par des modélisations numériques *232*

III. Les éléments traces en solution 236

IV. Échanges cationiques dans les argiles 241

IV.1. Théorie des échanges *242*

IV.2. Application aux résultats expérimentaux *244*
IV.2.a. Évolution des rapports ioniques dans les argiles en fonction de la composition des solutions expérimentales 245
IV.2.b. Comparaison des résultats expérimentaux avec des isothermes d'échange théoriques 250

Conclusion 257

Références bibliographiques 265

Annexes 273

Annexe 1 : Techniques de caractérisation *275*

Annexe 2 : Préparation des échantillons en vue de leur caractérisation *295*

Annexe 3 : Identification des minéraux *299*

Annexe 4 : Chimie des eaux *305*

Annexe 5 : Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur le sédiment de Haute-Marne en fragment après les cycles d'humectation/dessiccation *307*

Annexe 6 : Graphes de cristallochimie obtenus à partir des analyses de microsonde réalisées après les cycles d'humectation/dessiccation à pH 4,9 ..... *309*

Annexe 7 : Valeurs des espacements interfoliaires obtenus par METHR *311*

Tables des figures et des tableaux 313

BIBLIOTHEQUE U.H.P. - S.C.D. NANCY I SCIENCES

RESUME

Le comportement de matériaux argileux (Bentonite et sédiments), argilites de l'Oxfordien argileux de la Haute-Marne et siltites de la série albienne de Marcoule dans le Gard, a été étudié expérimentalement dans des conditions physico-chimiques proches de celles d'un stockage souterrain de déchets. Les diverses phases de la création et de la mise en place d'un stockage en milieu profond ont été simulées, en particulier :

- les effets consécutifs à l'oxydation à température et taux d'humidité ambiants liés à l'effet de l'entrée de l'air à hygrométrie normale dans les galeries en testant l'effet maximal d'interactions entre les fluides générés sur les microsites à pyrites en cours d'altération et les minéraux constitutifs des sédiments,
- l'altération liée à une exposition aux intempéries climatiques (cycles d'humectation/dessiccation) simulant l'effet d'un entreposage en surface des sédiments,
- enfin, des interactions à 80 et 200°C simulant l'effet du stress thermique produit par la mise en place de colis radioactifs de type C (phase de réhydratation sous stress thermique).

Les différents traitements ont mis en évidence des comportements similaires des minéraux composant les sédiments étudiés et une évolution commune des caractéristiques des solutions en contact sur des temps d'expériences de 6 mois maximum.

L'analyse minéralogique, géochimique et cristallographique montre la préservation des minéraux constitutifs sans évidence de néoformations minérales. L'étude par diffraction des rayons X des fractions argileuses montre cependant des variations de l'espacement interfoliaire des minéraux argileux traduisant des états d'hydratation modifiés. Ceux-ci sont induits par des modifications de la garniture interfoliaire des argiles suite à des échanges cationiques entre le sodium des argiles et le calcium en solution issu de la dissolution des carbonates et du gypse. La cristallochimie des minéraux de type I/S montre, en général, une relativement bonne stabilité des structures cristallines et des occupations des sites octaédriques et tétraédriques (peu de variations significatives des teneurs en Si, Fe, Mg). La capacité d'échange cationique (CEC) des sédiments argileux étudiés varie peu : après 5 cycles d'humectation/dessiccation, les argilites de Haute-Marne perdent environ 15 % de leur CEC. La simulation du micro-environnement acide du micro-site à pyrites conduit à une augmentation de la CEC des échantillons de 3 à 25 %.

Quelle que soit leur composition de départ, les solutions expérimentales acquièrent un caractère sulfaté lié à la solubilisation des sulfates de type gypse et jarosite des paragenèses d'oxydation des sédiments (altération des pyrites). La dissolution des carbonates, qui sont présents en forte quantité dans les échantillons étudiés, entraîne un effet tampon important et rapide sur les solutions expérimentales dont le pH final est compris généralement entre 7,5 et 8,5. Le rapport liquide sur roche des expérimentations a une influence sensible principalement sur la concentration des éléments issus des minéraux à stock fini dans la roche (sulfates provenant de l'oxydation des pyrites). L'extrapolation des concentrations ioniques en solution pour des rapports liquide sur roche faibles et typiques du milieu géologique conduit à des fluides dominés par SO_4^{2-},K^+, Ca^{2+} et Mg^{2+} ce qui confère au fluide réhydratant la barrière géologique oxydée des caractéristiques significativement différentes de celles supposées pour les fluides des formations encaissantes.

ABSTRACT

The behaviour of clay rich sediments, especially an argilite from Oxfordien of Haute-Marne, a siltite from albian series of Marcoule (Gard) and a bentonite from Wyoming, were experimentally studied under physical-chemical conditions close of those of an underground radioactive waste storage. The several steps of the creation of the storage in deep formation were simulated experimentally, in particular :

- the effect due to oxidation at ambient temperature and moisture degree related to the arrival of air in the gallery, was tested, especially the interaction between acid fluids generated at the micron-scale of the altered pyrite microsite and the surrounding minerals of the sediment,
- the alteration due to weathering (damping/drying cycles) to simulate the effect of a surface storage of the sediments,
- and finally, water-rock interactions at 80 and 200°C, which reproduce the thermic stress induced by the deposit of type C radioactive containers (stage of rehydration under thermic stress).

The various simulations lead to rather similar behaviour of minerals in the sediment and solutions. Mineralogical, geochemical and crystallographic analyses show that most minerals in sediments are preserved with no evidence of mineral neoformation. Nevertheless, the study by X-ray diffraction shows variations in the interlayer spacing in relation with modifications of the hydration states. Changes in the interlayer occupancy of the clays are due to cationic exchange of the sodium of the interlayer by the calcium issued from the dissolution of carbonate and gypsum dissolution. I/S like minerals crystal-chemistry generally display little changes in the tetrahedral and octahedral occupancy and a rather good stability of crystal structure. The cationic exchange capacity (CEC) of the clay sediment display unsignificant variations: after the damping/drying cycles, the argilite of Haute-Marne has lost about 15 % of their bulk CEC and the effect of acid micro-environment at pyrite microsite leads to an increase of the bulk CEC from 3 to 25%.

Whatever their initial composition, the experimental solutions acquired a sulphate character in relation with the dissolution of sulphate minerals as gypsum and jarosite formed during the oxidation of the sediments. Equilibrium between fluids and carbonates in the rock, constitute a predominant rock forming mineral in the studied sediments yield to an important and rapid buffer effect on solutions, which pH ranges between 7,5 and 8,5. The liquid/rock ratio (L/R) of the experience has an influence on the concentrations of the elements resulting from the dissolution of minerals present in the rock (sulphates from pyrites oxidation). Extrapolated ionic concentrations for low L/R ratio typical of the geological formation indicate that the fluid migrating through an oxidised sediment will be enriched in SO_4^{2-},K^+, Ca^{2+} and Mg^{2+} and therefore significantly distinct from that inferred in the deep sedimentary formations.

INTRODUCTION

Dans le cadre de la mise en place du stockage des déchets nucléaires en milieu profond, les matériaux argileux renfermant en particulier des smectites (sous forme de minéral propre ou comme composant de minéraux interstratifiés) peuvent constituer des barrières dites naturelles (barrière géologique dans le cas de formations sédimentaires argileuses) ou ouvragées (barrière introduite autour de fûts) (Jousselin, 1998; Meunier et al., 1998; Ouzounian, 1998). Dans le cadre du stockage souterrain, le gonflement microscopique et macroscopique des argiles présentes autour des fûts de déchets peut réduire la transmissivité du milieu, ce qui représente une caractéristique particulièrement favorable. Les feuillets argileux ont, par ailleurs, la propriété d'adsorber en surface et en bordure et d'échanger dans leur site interfoliaire des cations. Cette propriété est extrêmement intéressante pour la rétention des radionucléides. D'autre part, les smectites ont la capacité de gonfler en présence d'eau ou de molécules organiques, qui rentrent dans l'espace interfoliaire des smectites en écartant ainsi les feuillets (gonflement microscopique (Bérend, 1991; Ransom et Helgeson, 1989)).

Lors de la création du stockage dans un milieu sédimentaire argileux et après la mise en place des colis les sédiments de la barrière géologique vont subir diverses modifications de leur environnement physico-chimique (oxydation, déshydratation, élévation de la température dans le cas des déchets vitrifiés...). Ceci peut entraîner une instabilité de certains minéraux et leur altération peut entraîner des variations des caractéristiques physiques des roches ainsi qu'une modification des équilibres fluides/minéraux. Par exemple, la transformation des feuillets de smectite (minéral gonflant) en illite (minéral non gonflant) peut réduire de manière significative les capacités d'échange, d'adsorption et de gonflement des sédiments.

Cette thèse est réalisée dans le cadre de travaux de recherche pour l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs). L'objectif est de tester la réactivité de sédiments argileux constituant la barrière géologique. Différents contextes physico-chimiques, simulant les interactions entre roches et fluides susceptibles de se produire lors de la création et de la mise en place du stockage, ont été simulés expérimentalement.

Les échantillons étudiés proviennent des deux sites sédimentaires initialement retenus pour l'implantation de laboratoires souterrains situés à Marcoule dans le Gard et à Bure dans la Haute-Marne. Le site du Sud-Est de la France n'a finalement pas été retenu, en décembre 1998, par le gouvernement français comme site pour le laboratoire d'étude. Cependant, les études déjà initiées ont été achevées car les siltites du Gard présentent une minéralogie légèrement différente des argilites de Haute-Marne, ce qui permet des comparaisons intéressantes.

Trois types d'interactions eau-roche ont été simulés en laboratoire :

- une oxydation à température et taux d'humidité ambiants simulant l'effet de l'entrée de l'air à hygrométrie normale dans les galeries,
- l'effet de l'exposition aux intempéries climatiques (cycles d'humectation/dessiccation) simulant l'effet d'un entreposage en surface des sédiments,
- enfin, les conséquences du stress thermique subi par les sédiments, oxydés ou ayant subi des cycles d'humectation/dessiccation, lors de la mise en place des colis radioactifs dans le stockage (phase de réhydratation sous stress thermique). Cette phase simule le devenir de la zone endommagée, mais aussi permet de tester le scénario d'une éventuelle réintroduction d'argilites dans le site de stockage comme barrière ouvragée,

Une caractérisation pluridisciplinaire des produits de réaction (annexes 1 et 2) a permis de suivre les modifications chimiques des systèmes eau/roche étudiés et l'évolution des propriétés physico-chimiques des argiles dans des conditions approchant celles de la création et de la mise en place d'un stockage en profondeur. Les mécanismes des interactions fluide/roche et, en particulier, les échanges qui se produisent, ont été identifiés et en partie expliqués pour ces systèmes naturels très complexes.

Remarques :

Trois contrats avec l'ANDRA ont servi de support à la réalisation de ces travaux :

- "Recherches sur la stabilité thermique des formations argileuses de la Haute-Marne et du Gard", n° DRP 0CRE 98-005 (Cathelineau et Mosser-Ruck, 1998),
- "Évolution des propriétés des argiles lors de leur entreposage en surface", n° DRP 0CRE 98-010 (Roubeuf et al., 1998),

- "Rôle de l'oxydation chimique des eaux en relation avec la bio-oxydation des sulfures sur les propriétés physico-chimiques des argiles", n° DRP 0CRE 99-004 (Roubeuf et al., 1999a).

Les conditions des différentes expérimentations réalisées ont été définies par l'ANDRA dans le cadre des objectifs des contrats ce qui explique l'apparente hétérogénéité de certains sets d'expériences.

Sous chaque figure de la thèse est mentionné, entre parenthèse, le numéro du rapport ANDRA dans lequel cette figure est apparue.

CHAPITRE I :

LES PROBLEMATIQUES DE L'EVOLUTION DES BARRIERES ARGILEUSES EN CONDITIONS DE STOCKAGE SOUTERRAIN

I. CONTEXTE DE L'ETUDE

I.1. LE CONCEPT DE STOCKAGE SOUTERRAIN : RAPPELS SUR LA NATURE DES MATERIAUX A STOCKER

Toute activité humaine génère des déchets, les activités industrielles classiques comme les activités liées au nucléaire et à l'utilisation de la radioactivité. Dans ce domaine, c'est la production d'électricité mais aussi certaines activités médicales et certaines industries qui produisent environ 22 000 m^3 de déchets radioactifs par an.

Afin de structurer et organiser la gestion des déchets radioactifs, une classification selon deux critères a été proposée (Jousselin, 1998; Ouzounian, 1998) :

- selon la période de l'élément radioactif contenu dans le déchet ,
- selon le type de rayonnement et le niveau de radioactivité qui déterminent la nature des protections à prévoir pour se protéger de la radioactivité.

Les grandeurs caractéristiques pour un déchet radioactif seront donc :

- l'activité (en becquerels Bq) dépendant de la quantité des différents radionucléides qu'il contient,
- la nature des radionucléides qui permet, à partir de leurs périodes, d'évaluer l'évolution de l'activité du déchet au cours du temps.

La classification adoptée en France, comme dans de nombreux autres pays, repose sur la notion d'activité, essentiellement en raison des origines et des natures très diverses des déchets.

Au premier rang des producteurs de déchets radioactifs, on trouve aujourd'hui l'électronucléaire. Mais la radioactivité a aussi de nombreuses autres applications, que ce soit en médecine (radiologie, traitements au cobalt et autres rayons ionisants), dans l'industrie (conservation de produits alimentaires, contrôle qualité dans la métallurgie…) ou au service de la recherche (laboratoire de biologie, traçage de toute nature, instrumentation de mesure…).

La classification permet, selon la nature du déchet, de l'orienter vers la filière de gestion la mieux adaptée. En partant des déchets les moins actifs aux plus radioactifs, on relève quatre catégories :

1 – **les déchets de très faible activité (TFA)** qui présentent une activité spécifique de quelques dizaines de becquerels par gramme, ou moins. Ils ont la particularité de se présenter sous des formes hétéroclites (ferrailles, gravats, débris divers) et sont, et seront à l'avenir, essentiellement issus d'opérations de démantèlement d'installations nucléaires,

2 – **les déchets de très faible et moyenne activité (déchets A)**. Ces déchets renfermant principalement des émetteurs β, γ, à vie courte ou moyenne (radionucléides dont la période n'excède pas 30 ans) et des émetteurs α à longue durée de vie en faible quantité. L'activité moyenne des déchets A est inférieure à 370 GBq/t,

3 – **les déchets de moyenne activité (déchets B)** contenant des émetteurs de longue période (émetteurs α),

4 – **les déchets de haute activité ou à vie longue (déchets C)** sont essentiellement issus de la filière électronucléaire et sont représentés par les combustibles usés des centrales électronucléaires ou par les déchets issus de leur retraitement. Ils renferment des produits de fission et des actinides fortement radioactifs et à l'origine de dégagements thermiques importants. Le retraitement, pratiqué à l'usine COGEMA de la Hague, consiste à séparer l'uranium et le plutonium du combustible irradié et à stabiliser au sein d'une matrice vitreuse les produits de fission et les actinides non réutilisables. La séparation est pratiquée par des opérations de chimie par voie humide. Après dissolution de la matrice irradiée, les structures restantes, les coques et les embouts sont destinés au compactage. L'activité est surtout due aux produits de fission et aux produits d'activation.

Les combustibles usés et les déchets vitrifiés sont classés comme déchets C. Les coques et les embouts sont classés en déchets B. Dans cette dernière catégorie, on trouve également les effluents des stations de traitement d'épuration des eaux dont les boues ont été, par le passé, stabilisées au sein de matrices en bitume.

Les déchets B et C contiennent des radionucléides en quantité relativement élevée dont certains à vie très longue. Ils ont donc une activité spécifique élevée, qui se traduit également, dans le cas des déchets C, par une forte charge thermique au moins pendant plusieurs centaines d'années, jusqu'à ce que les noyaux fortement exothermiques comme le ^{90}Sr ou le ^{137}Cs, de période proche de 30 ans, aient décru.

Il existe des solutions industrielles pour gérer 90 % de ces déchets faiblement et moyennement radioactifs à vie courte : ils sont stockés en surface dans des centres conçus et gérés par l'ANDRA, l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs.

Les déchets radioactifs de haute activité et à vie longue, qui représentent 10 % du volume total des déchets radioactifs produits en France, sont entreposés provisoirement sur leur lieu de production. Cependant plusieurs voies sont envisagées pour leur gestion à long terme. Une des voies de gestion envisagées pour les déchets B et C est leur stockage en formation géologique profonde.

I.2. LE LABORATOIRE DE RECHERCHE SUR LE STOCKAGE SOUTERRAIN

(ANDRA, 1996a.; ANDRA, 1997a; ANDRA, 1997b.; ANDRA, 1997c.)

Le 30 décembre 1991, la loi qui organise désormais les recherches sur la gestion des déchets radioactifs en France est adoptée. Cette loi a pour but d'"*assurer la gestion des déchets de haute activité et à vie longue dans le respect de la protection de la nature, de l'environnement et de la santé en prenant en compte les droits des générations futures*". Elle étend alors les missions de l'ANDRA et lui confie notamment l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible des déchets à longue vie dans des formations géologiques profondes. Ces recherches s'accompliront grâce à la réalisation de laboratoires de recherche souterrains.

Le 4 janvier 1994, après deux ans de sélection parmi une trentaine de candidatures, l'ANDRA organise des recherches dans quatre départements sélectionnés comme étant géologiquement favorables à l'implantation de ces laboratoires. Des travaux de reconnaissances géologiques ainsi que des études d'impact débutent alors dans le Gard, La Haute-Marne, la Meuse et la Vienne. De 1994 à 1996, ces travaux ont permis de confirmer les qualités géologiques des zones retenues. Les trois sites potentiels pour l'implantation des laboratoires ont été localisés dans la figure I.1. Sur les trois secteurs initialement retenus, un seul a été retenu pour l'instant pour les départements de la Meuse et de la Haute Marne (site de l'Est) : le site de Bure en Meuse. Un autre site dans le granite est en cours de recherche.

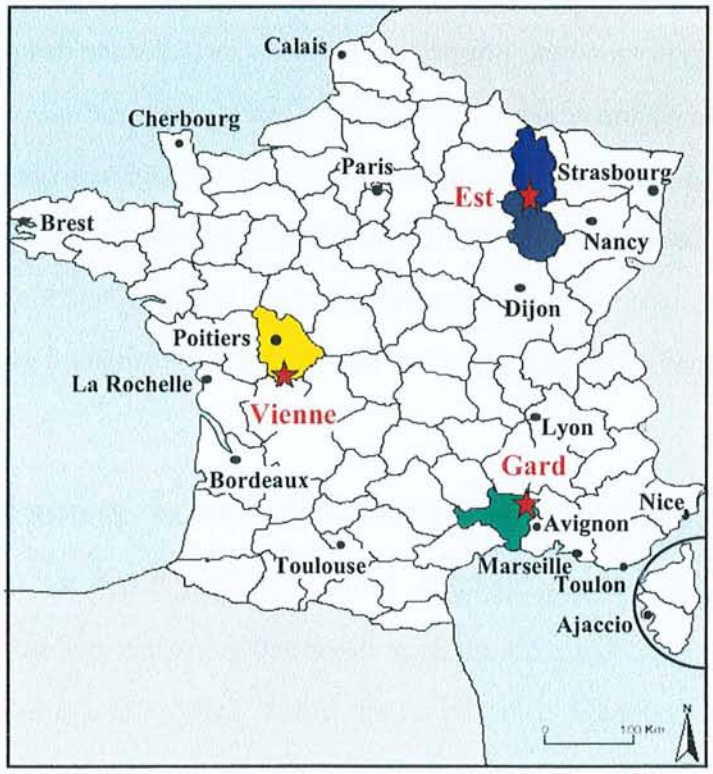


Figure I.1. Quatre départements sélectionnés, trois sites envisagés.

En 2006, l'ANDRA devra présenter un dossier complet au Parlement permettant de décider s'il est possible de concevoir un stockage réversible ou irréversible, sûr à très long terme et compatible avec la nature et les volumes de déchets produits. Pour atteindre cet objectif, trois voies de recherche ont été définies par la loi du 30 décembre 1991 et seront menées conjointement :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans les déchets,
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation du laboratoire de recherche souterrain
- l'étude des procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

Les études engagées sur la séparation et la transmutation ainsi que celles sur le conditionnement et l'entreposage à long terme des déchets sont coordonnées par le CEA. Celles menées au titre du deuxième axe, le stockage en formation géologique profonde, sont coordonnées par l'ANDRA.

Le laboratoire souterrain permettra de mener des expériences sur les propriétés des couches géologiques où il sera implanté et d'élaborer les concepts d'un éventuel stockage. Les caractérisations chimiques et hydrogéologiques, les études des propriétés mécaniques et de comportement vis-à-vis de la chaleur et les expériences portant sur les techniques de creusement, de soutènement et de manutention feront partie des tâches du laboratoire afin d'évaluer non seulement les possibilités de construction d'un éventuel stockage mais également sa réversibilité.

II. LES MATERIAUX POUR LE STOCKAGE

Concevoir un stockage garantissant les objectifs de sûreté implique donc un ensemble d'options techniques permettant à la fois :

- de confiner les éléments radioactifs contenus dans les déchets par des "barrières de confinement" interposées entre ces déchets et l'environnement (barrière ouvragée),
- de choisir une couche géologique profonde adéquate (par exemple la couche argileuse),
- de pouvoir retirer, si besoin est, les colis de déchets qui ont été stockés : c'est la réversibilité du stockage.

L'étude présentée dans cette thèse est consacrée aux sédiments argileux. Les types d'argiles utilisables comme matériaux de barrière ouvragée présentent des propriétés de gonflement et d'adsorption particulières. Le tableau I.1 présente une comparaison relative des propriétés physico-chimiques des pôles purs argileux.

La forte plasticité des smectites, qui se traduit en pratique par un fort potentiel de gonflement, confère à ces matériaux une robustesse leur permettant de parfaitement jouer leur rôle de barrière hydraulique en situation de stockage (colmatage du stockage). C'est pour ces raisons que les matériaux argileux à base de smectites sont aujourd'hui retenus comme les matériaux de base pour la conception des barrières ouvragées dans les stockages souterrains français de déchets vitrifiés (ANDRA, 1998).

Propriétés		Comparaison relative des matériaux argileux	
		Caractère discriminant de la performance	Classement *(Niveaux de connaissances)*
Performances hydrauliques (faible perméabilité, faible coefficient de diffusion)		Oui	Smectites > à >> Illites >> Kaolinites/Chlorites/Vermiculites/Talc *(Important)*
Performances de rétention des radionucléides (sorption des radionucléides)		Oui	Smectites Illites >> autres argiles ayant des propriétés de rétention très limitées *(Important)*
Performances thermiques	Evacuation de la chaleur	Non	Sans objet
	Réactivité thermique (transformation minéralogique)	Oui	Smectites >> Autres argiles *(Important pour les Smectites et les Illites)*
Performances mécaniques (forte plasticité)		Oui	Smectites >> Autres argiles *(Important)*
Réactivité face à une perturbation hyper-alcaline basique (transformation minéralogique)		Oui	Smectites >> Autres argiles *(Limité)*

(Niveaux de connaissances : -important : données expérimentales disponibles phénoménologie bien maîtrisée,
- limité : peu de données expérimentales, phénoménologie en cours d'étude.)

Tableau I.1. Comparaison relative des performances physico-chimiques de matériaux argileux (communication personelle)

III. PROBLEMATIQUES DE LA CREATION DU STOCKAGE SOUTERRAIN

Le dispositif actuellement envisagé 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.

Les déchets à haute activité (déchets C) seront tout d'abord inertés à l'intérieur d'une matrice vitreuse et ensuite confinés dans des conteneurs en acier, qui seront eux-mêmes placés dans des alvéoles souterraines. Dans le cas de concept de stockage avec barrière ouvragée, il est envisagée d'introduire une interface entre le colis et le milieu géologique. La barrière ouvragée a deux rôles principaux :

1. garantir aux colis de déchets un environnement physico-chimique favorable au confinement des radionucléides et contrôler (retarder et limiter) le relâchement éventuel des radionucléides par les colis.

2. retarder l'arrivée de l'eau en diminuant la transmissivité.

Ces étapes ont été schématisées par les quatre graphes des figures I.2 et I.3.

III.1. PROBLEMES LIES A LA CREATION DU STOCKAGE

L'ouverture de galeries pour la réalisation de l'ouvrage souterrain va conduire à mettre les argiles dans des conditions différentes de celles de leur dépôt. Il va alors se produire plusieurs changements importants dans les conditions physico-chimiques auxquelles les argilites seront exposées.

III.1.a.Déshydratation/oxydation dans les galeries

Lors de l'ouverture des galeries, du sédiment argileux sera excavé et stocké en surface. Dans la galerie creusée, l'arrivée d'air entraînera :

- une variation de la teneur en eau : la mise en contact de l'air provoque une déshydratation rapide du matériel. Cette déshydratation du sédiment entraîne l'évaporation de l'eau interstitielle et donc la précipitation de sels. Sur les minéraux, l'eau se retrouvera à l'état principalement physisorbée.
- un changement des conditions d'oxydoréduction lié à l'accès de l'air car cette mise en contact avec l'air provoque une perturbation dans les caractéristiques Eh-pH du fluide interstitiel (diffusion de l'oxygène) ou de l'eau présente en surface des minéraux (système eau-air-minéral).
- un changement éventuel dans l'environnement biologique et en particulier bactérien.

Une oxydation des minéraux sensibles tels que la pyrite va alors apparaître. L'oxydation des pyrites présentes dans les sédiments peut être induite soit par oxydation chimique soit par les bactéries qui colonisent le système (Mustin, 1992). Elle entraînera la formation d'oxy-hydroxydes de fer qui réagiront à leur tour avec les ions présents dans le milieu pour donner de la gœthite et/ou de l'hématite. Des sulfates apparaissent aussi comme le gypse. Ces manifestations, facilement identifiables au niveau des solides, sont le résultat d'un ensemble de processus complexes qui aboutissent à une modification importante des équilibres fluides-minéraux qui doivent être étudiés en détail.

III.1.b.Entreposage des argiles en surface

Les barrières ouvragées susceptibles d'être utilisées lors de la fermeture du stockage pourraient provenir soit du site proprement dit, dans le cas des laboratoires en milieu sédimentaire,

soit d'une source externe (bentonite...). L'hypothèse de la réutilisation éventuelle du sédiment excavé comme matériau de barrière ouvragée a été examinée dans ce travail ce qui consiste en un suivi de l'évolution de ce sédiment dans des conditions d'entreposage en surface.

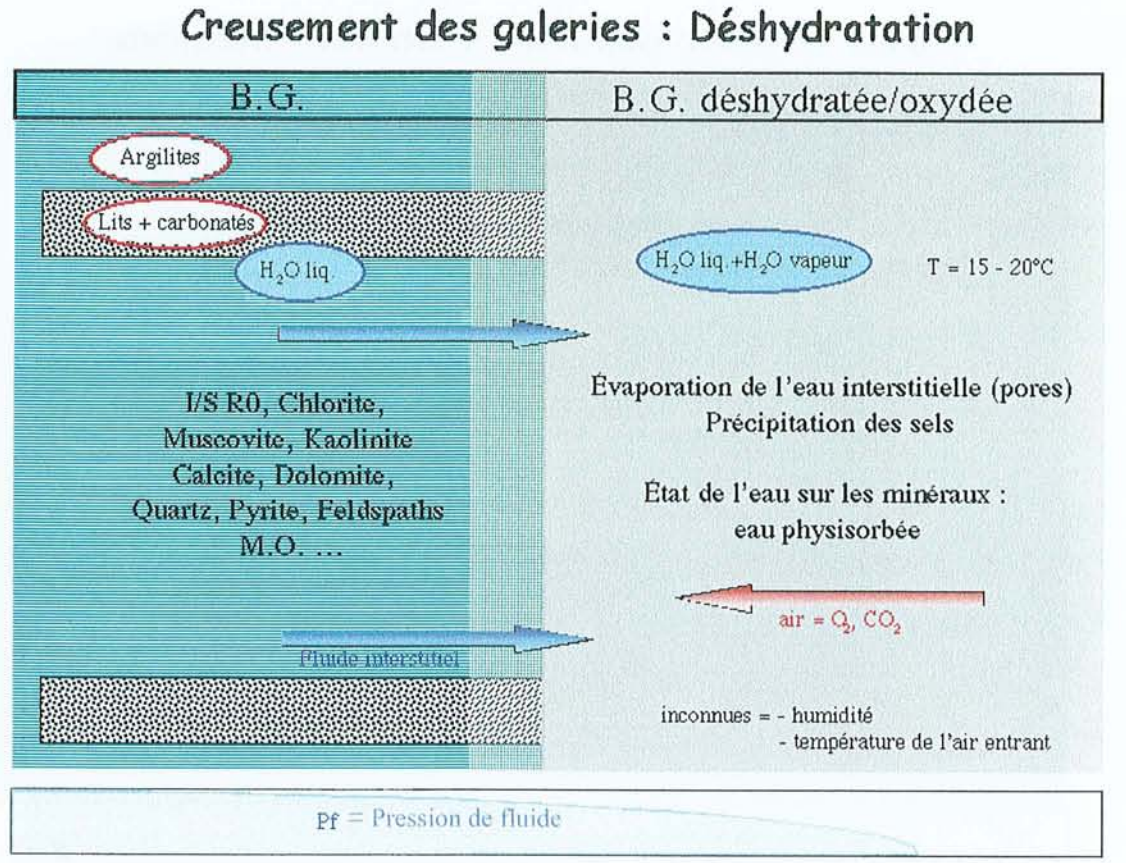
Le sédiment excavé pourra être stocké sous bâche, à l'air libre ou dans un entrepôt, par exemple. Les altérations potentielles sont liées à une déshydratation et une oxydation du matériel, puisque le sédiment sera au contact de l'air. Les paragenèses qui vont apparaître seront donc similaires à celles qui apparaîtront dans la formation géologique profonde lors de l'ouverture des galeries (déshydratation, oxydation).

Le sédiment stocké en surface sera exposé, de façon plus ou moins marquée, aux intempéries avec notamment la succession de phases humides et sèches typiques des conditions climatiques des milieux continentaux tempérés.

III.2. CONSEQUENCES LIEES A LA FERMETURE DU STOCKAGE

L'étape suivant l'ouverture des galeries du stockage est la mise en place des fûts radioactifs. Les colis de déchets C vitrifiés se caractérisent en effet par un fort dégagement thermique induit par une grande quantité de produits de fission à vie courte et moyenne et en particulier le ^{90}Sr et le ^{137}Cs. Pour une puissance thermique donnée des colis, le pic de température et sa durée dépendent de la ventilation de la galerie de manutention en exploitation. La température maximale de la barrière ouvragée, dans sa partie la plus proche des colis, est limitée entre 140 et 150°C, pour des alvéoles accueillant des colis de référence de La Hague ayant été entreposés préalablement pendant trente ans. Mais ce n'est que quelques années après la mise en place des colis que l'alvéole atteindra cette température maximale, pour ensuite diminuer progressivement avec la décroissance radioactive des déchets (ANDRA, 1998). La température dans la barrière géologique devrait en principe être faible (30-40°C) et ne pas excéder 80°C dans sa partie la plus proche des colis.

Les différentes barrières dans le stockage souterrain seront ensuite réhydratées par le fluide interstitiel. Les paramètres du système (température, pression, fO_2, teneur en eau) seront une nouvelle fois modifiés et vont de plus agir sur des sédiments déjà plus ou moins altérés (oxydation, déshydratation).



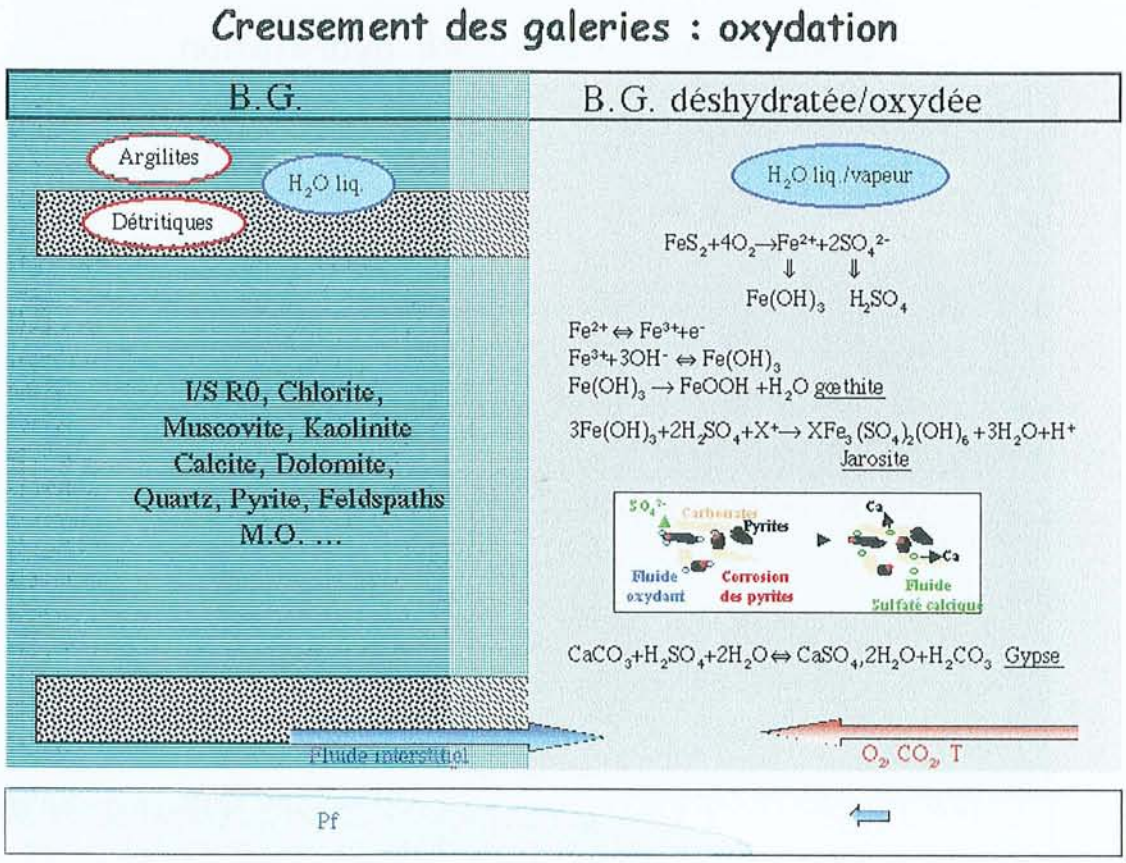
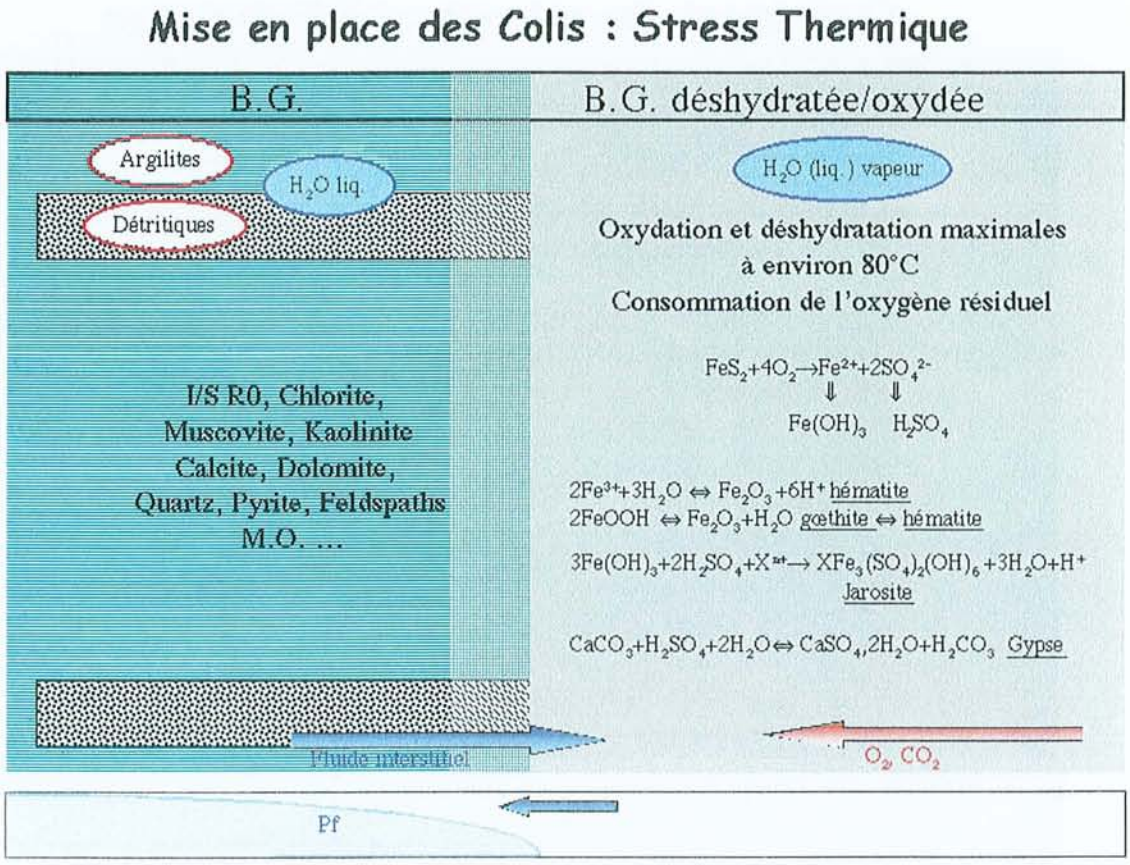


Figure I.2. Schématisation des perturbations occasionnées par l'ouverture des galeries (rapport n° D RP 00-002)



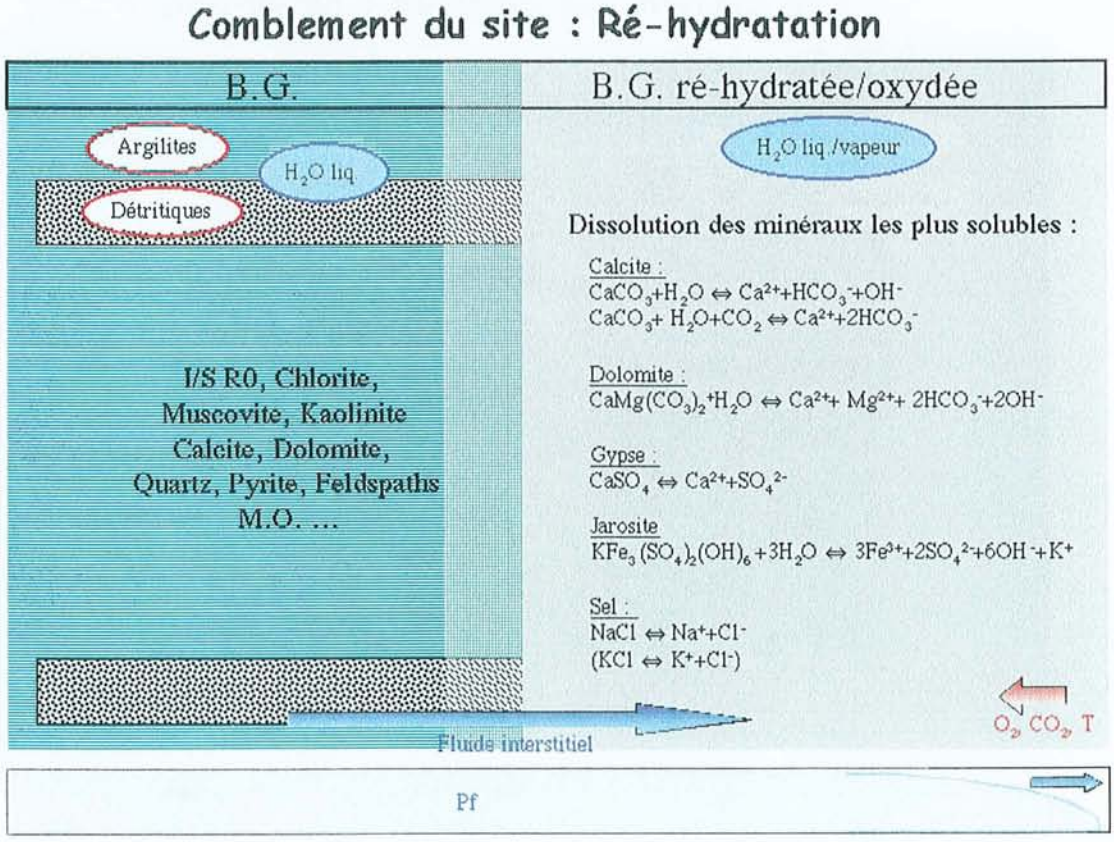


Figure I.3. Schématisation des phases de remplissage et de fermeture du stockage souterrain (rapport n° D RP 00-002)

III.3. LES MOYENS MIS EN PLACE POUR EVALUER LES ALTERATIONS SUBIES PAR LES MINERAUX ARGILEUX LORS DE LA CREATION DU STOCKAGE

Les variations des paramètres géochimiques (changement de température, de la teneur en eau et en éléments chimiques) vont donc provoquer des perturbations importantes dans les diverses barrières. Les capacités d'échanges cationiques des argiles des barrières (et donc leur capacité de rétention des radionucléides) pourraient éventuellement être altérées la suite à des transformations minéralogiques potentielles (illitisation, chloritisation) ce qui nécessite des travaux expérimentaux afin de vérifier la nature des processus mis en jeu.

Pour évaluer les altérations subies par les sédiments argileux, le travail réalisé dans cette thèse a consisté à simuler expérimentalement, en laboratoire, les interactions fluides-roches décrites précédemment. Pour cela, plusieurs séries d'expériences ont été mises en place :

- l'oxydation et la déshydratation des sédiments ont été recréées en laissant des échantillons à l'air libre pendant des durées relativement importantes (2 à 3 ans),
- l'entreposage en surface et la lixiviation par des eaux de pluie ont été simulés par des cycles d'humectation/dessication,
- l'évolution des argiles au contact des microsites à pyrites ont été étudiés grâce à des attaques acides afin de connaître l'influence sur les argiles du sédiment des fluides interstitiels,
- le pic thermique accompagné de la phase de réhydratation du sédiment ont été reproduits par un traitement thermique des sédiments plus ou moins altérés, en présence d'une solution simulant le fluide interstitiel initial ou modifié par les interactions fluides-roches antérieures (lixiviations des paragenèses d'oxydation etc…).

Les produits de réaction (solides et solutions) ont été analysés de façon pluridisciplinaire (annexes 1 et 2) afin d'avoir une vision complète et globale des phénomènes en présence et afin d'évaluer les changements de propriétés.

CHAPITRE II :

PRESENTATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE

Les sites envisagés pour l'implantation des laboratoires souterrains en milieu argileux ou silteux étaient situés en Haute-Marne et dans le Gard. Le site de Haute-Marne a été retenu pour la mise en place du laboratoire d'étude alors que celui du Gard n'a pas été retenu. Toutefois, les expérimentations en vue de tester la réactivité des sédiments, dans des conditions de création de stockage souterrain, ont été réalisées sur des échantillons représentatifs des deux formations argileuses afin de comparer la réactivité de ces deux types de sédiments (siltites dans le cas du Gard, argilites dans le cas de la Haute-Marne). Les matériaux choisis pour l'expérimentation sont :

- un échantillon représentatif du sédiment argileux callovo-oxfordien issu du forage ANDRA HTM102 en Haute-Marne,
- un échantillon représentatif de la formation silteuse datée de l'Albien Terminal provenant du forage ANDRA MAR203 situé à Marcoule dans le Gard,

Par ailleurs, une bentonite du Wyoming a servi de pôle argileux pur de référence dans une partie des expériences afin de suivre le comportement de feuillets argileux de type "smectite" dans les mêmes conditions d'expérience que celles appliquées aux sédiments.

I. CADRE GEOLOGIQUE DES MATERIAUX ARGILEUX CHOISIS

I.1. LE SITE DE L'EST

I.1.a. Généralités géologiques sur le site

Le site de l'Est est un site argileux situé sur le plateau des calcaires du Barrois (figure II.1) dans le Bassin Parisien.

La couche qui accueillera le laboratoire est une formation argileuse datée du Callovo-Oxfordien, vieille d'environ 150 millions d'années. Elle se situe entre 422 et 552 mètres de profondeur à l'aplomb du site et a une épaisseur d'environ 130 m (figure II.2). Elle est surmontée par un ensemble de couches calcaires qui la met à l'abri des phénomènes géologiques de surface.

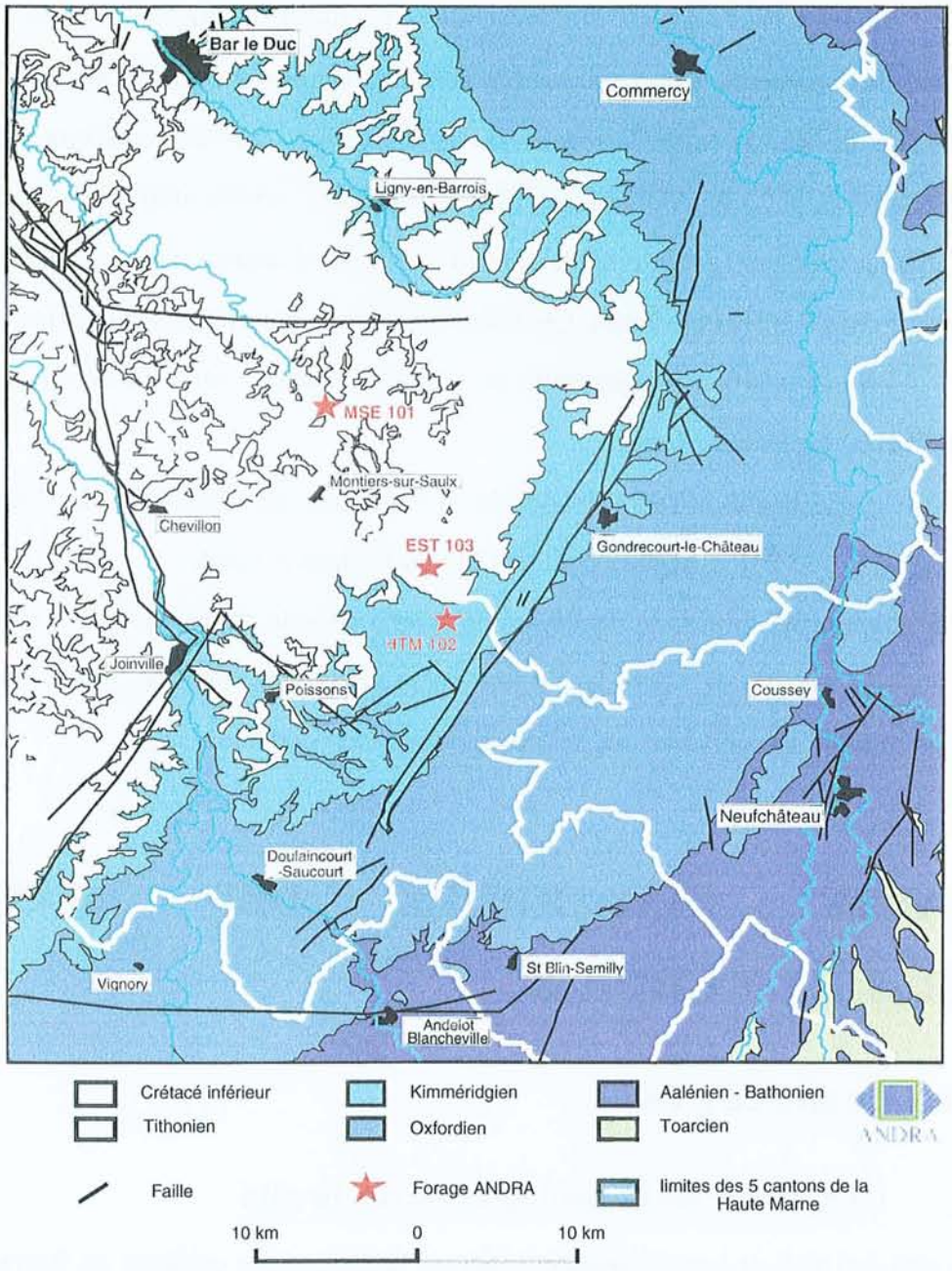


Figure II.1. Carte géologique simplifiée Meuse/Haute-Marne - Localisation des forages ANDRA (ANDRA, 1995; ANDRA, 1997c.)

Deux forages préliminaires profonds de 1100 et 920 m ont été réalisés : l'un en Haute-Marne (HTM102), l'autre en Meuse (MSE101). À 15 km l'un de l'autre, ils ont permis de reconnaître la couche argileuse du Callovo-Oxfordien.

Le site choisi pour implanter le laboratoire souterrain, entre la commune de Bure (Meuse) et la commune de Saudron (Haute-Marne), évite les difficultés identifiées lors du forage MSE101 à

savoir une profondeur plus importante de la couche du Callovo-Oxfordien et la présence, au-dessus, de la couche calcaire du Barrois qui contient des karsts (ANDRA, 1997e).

Deux autres forages ont également été réalisés afin de mieux caractériser la couche argileuse et préciser la nature lithologique, minéralogique et géochimique des argilites du Callovo-Oxfordien (ANDRA, 1997e).

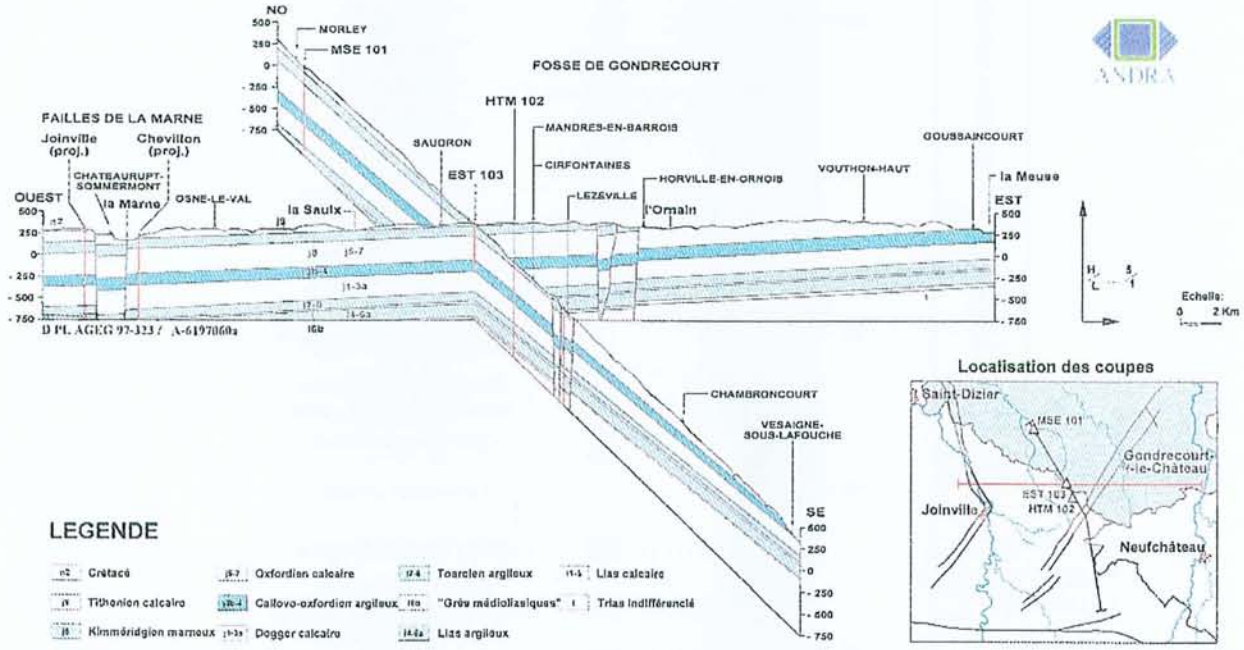


Figure II.2. Site de Haute-Marne - Coupes Ouest - Est et Nord-Ouest – Sud-Est (Trouiller et Lebon, 1997)

I.1.b. Le forage HTM102

L'échantillon proposé par l'ANDRA pour nos expérimentations (référence HTM1001 – 404 m) est issu du forage HTM102. La description lithologique partielle de ce forage (Mosser-Ruck et al., 1999a; Roubeuf et al., 1999) est présentée dans la figure II.3 sur la base des travaux de l'ANDRA (résumé dans Trouiller et Lebon, 1997).

La couche argileuse du Callovo-Oxfordien débute à 472m et repose sur un ensemble carbonaté Bajocien à Bathonien.. La roche indurée est une argilite silteuse carbonatée.

À 342 m, la couche argileuse du Callovo-Oxfordien se termine et laisse place au niveau de l'Oxfordien inférieur par un changement progressif de faciès. Les bancs de calcaires deviennent de

U.H.P. NANCY I SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

plus en plus nombreux dans le faciès argileux pour finalement atteindre, à 330m, des calcaires à polypiers alternant avec des calcarénites.

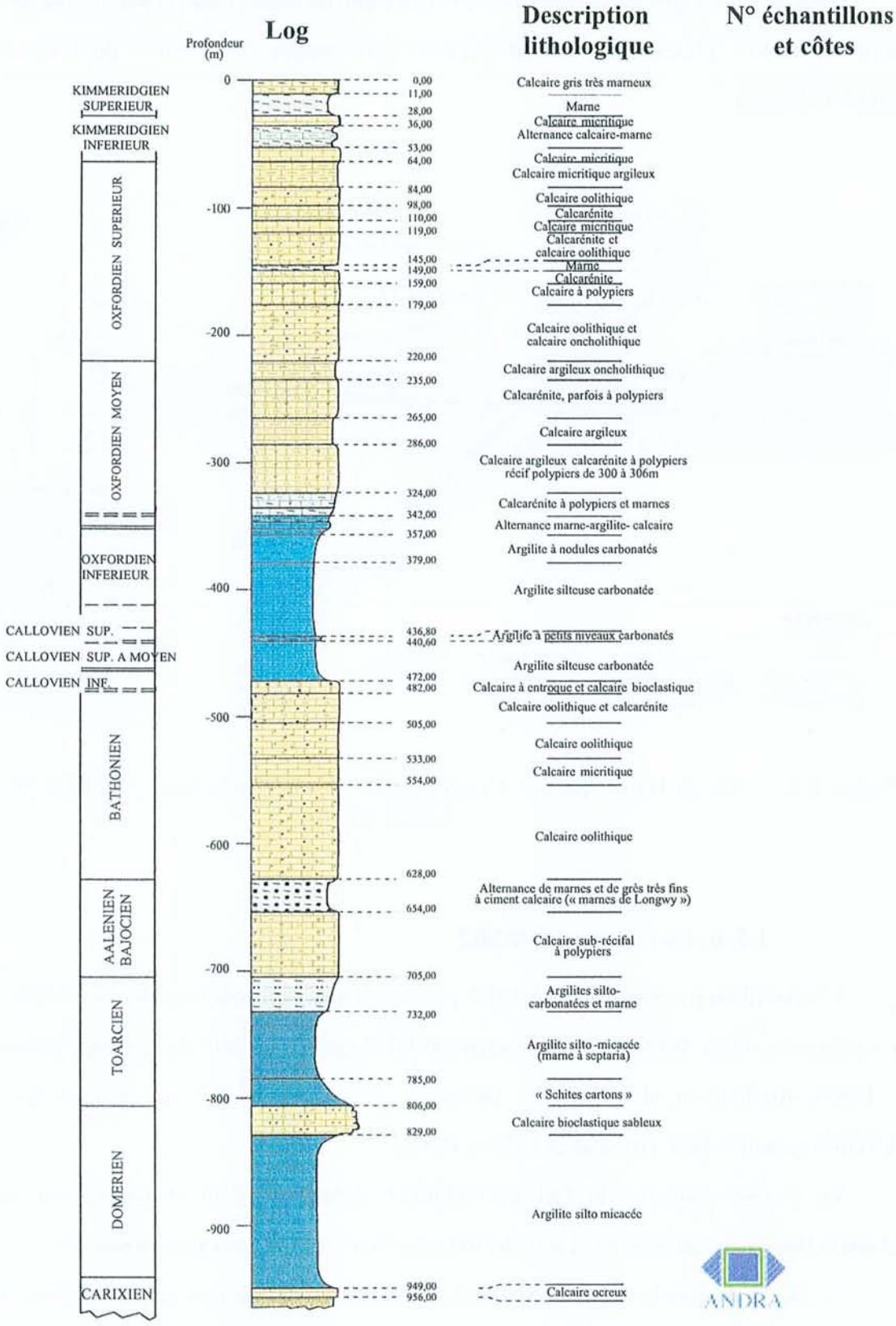


Figure II.3. Description lithologique du forage HTM102 (ANDRA, 1995)

L'Oxfordien moyen et supérieur est une épaisse formation calcaire contenant plusieurs niveaux bio-construits (polypiers) et des calcaires oolithiques.

Au-dessus, des calcaires à grains très fins se sont déposés durant la période du Kimméridgien inférieur.

Enfin de 52m à l'affleurement, se trouvent les marnes et les argiles déposées durant le Kimméridgien supérieur dont certains niveaux contiennent des exogyres (mollusques bivalves proches des huîtres actuelles) (ANDRA, 1997e).

I.2. LE SITE DU GARD

I.2.a. Généralités sur le site

(ANDRA, 1997d)

Le site proposé dans le Gard est situé sur la Commune de Chusclan sur le canton de Bagnols-sur-Cèze, en contrebas de "la Dent de Marcoule" (figure II.4).

Le site est de type sédimentaire, comparable au site de l'Est. Néanmoins la couche argileuse du Gard est de composition minéralogique différente par rapport aux argilites du site de l'Est (moins de minéraux argileux). Cette roche argileuse, plus compacte et plus riche en quartz, est appelée siltite.

L'est du Gard où devait se trouver le site du laboratoire appartient à une région qui fait transition entre trois domaines géologiques distincts :

- à l'Est, le domaine des Alpes,
- au Sud, le domaine pyrénnéo-provençal,
- à l'Ouest, le Massif Central.

La création de ces chaînes de montagne est à l'origine des plissements et des failles observés dans la région. La sismicité est essentiellement associée à la grande faille de Nîmes, résultat de lents mouvements des plaques tectoniques. La nature et l'agencement des roches qui constituent le sous-sol de la région sont hérités de l'ancien bassin marin du sud-est de la France qui se trouvait à l'est du Massif Central, entre la Méditerranée et le Jura. Ce grand bassin sédimentaire s'est constitué, il y a 245 millions d'années à l'époque du Trias et jusqu'à la fin du Crétacé il y a 65 millions d'années sur la marge d'un océan, la Thétis, qui s'étendait de l'emplacement des Alpes jusqu'à l'Himalaya.

La couche silteuse de Marcoule (figure II.5) se situe entre 400m et 1000m dans la partie sud du secteur de Marcoule, la moins profonde. La roche argileuse, qui la compose, date du crétacé et plus précisément de l'Albien terminal, soit environ 100 millions d'années. Elle repose sur la grande dalle calcaire urgonnienne affleurante au nord-ouest dans la vallée de l'Ardèche. Elle est surmontée par les couches sédimentaires plus récentes, comme celles que l'on peut observer autour des falaises de la Dent de Marcoule. La cartographie géologique (figure II.4) a permis de montrer que la partie est du canton de Bagnols a une disposition géologique plus simple que la partie ouest : à l'Est, les couches géologiques montrent des ondulations à large courbure, ce qui est préférable, alors que les plis sont plus serrés à l'ouest des failles de Bagnols. Ces failles, situées à 6 kilomètres du site, ont été actives surtout pendant le plissement pyrénéen (80 à 50 millions d'années) et au cours de l'Oligocène (35 à 20 millions d'années environ).

Un premier forage (figure II.5) MAR202 a été effectué en septembre 1994 près du Belvédère de Marcoule et a permis de recouper la couche silteuse sur 400 m entre 377 et 780m de profondeur. L'épaisseur importante de cette couche, sa nature lithologique, son homogénéité ainsi que ses caractéristiques de confinement et de comportement thermomécanique favorables ont conduit à proposer cette zone comme secteur favorable à l'implantation d'un laboratoire. Un second forage, appelé MAR203, profond de 892m, a été réalisé à proximité de ce premier forage. Des carottes de roche ont été prélevées et ce sont sur ces échantillons argileux que porte notre étude. Trois autres forages carottés (MAR501, MAR401 et MAR402) ont été réalisés sur deux plates-formes encadrant le secteur de Marcoule. Le premier, d'une profondeur de 929m est situé en bordure ouest du secteur près des failles de Bagnols. Les deux autres, respectivement de 1135m et 1537m de profondeur, sont voisins et sont situés au nord du secteur où les couches se retrouvent à une plus grande profondeur. Ces forages, localisés en divers endroits du secteur de Marcoule (figures II.4 et II.5), ont permis de connaître l'extension de la couche silteuse et son homogénéité sur l'ensemble du secteur.

La couche silteuse de Marcoule s'étend de 377 m à 780 m de profondeur. D'une grande homogénéité verticale de faciès à cause d'une forte action de la bioturbation, elle correspond à un cycle sédimentaire unique daté du Vraconien grâce à l'abondante présence d'ammonites.

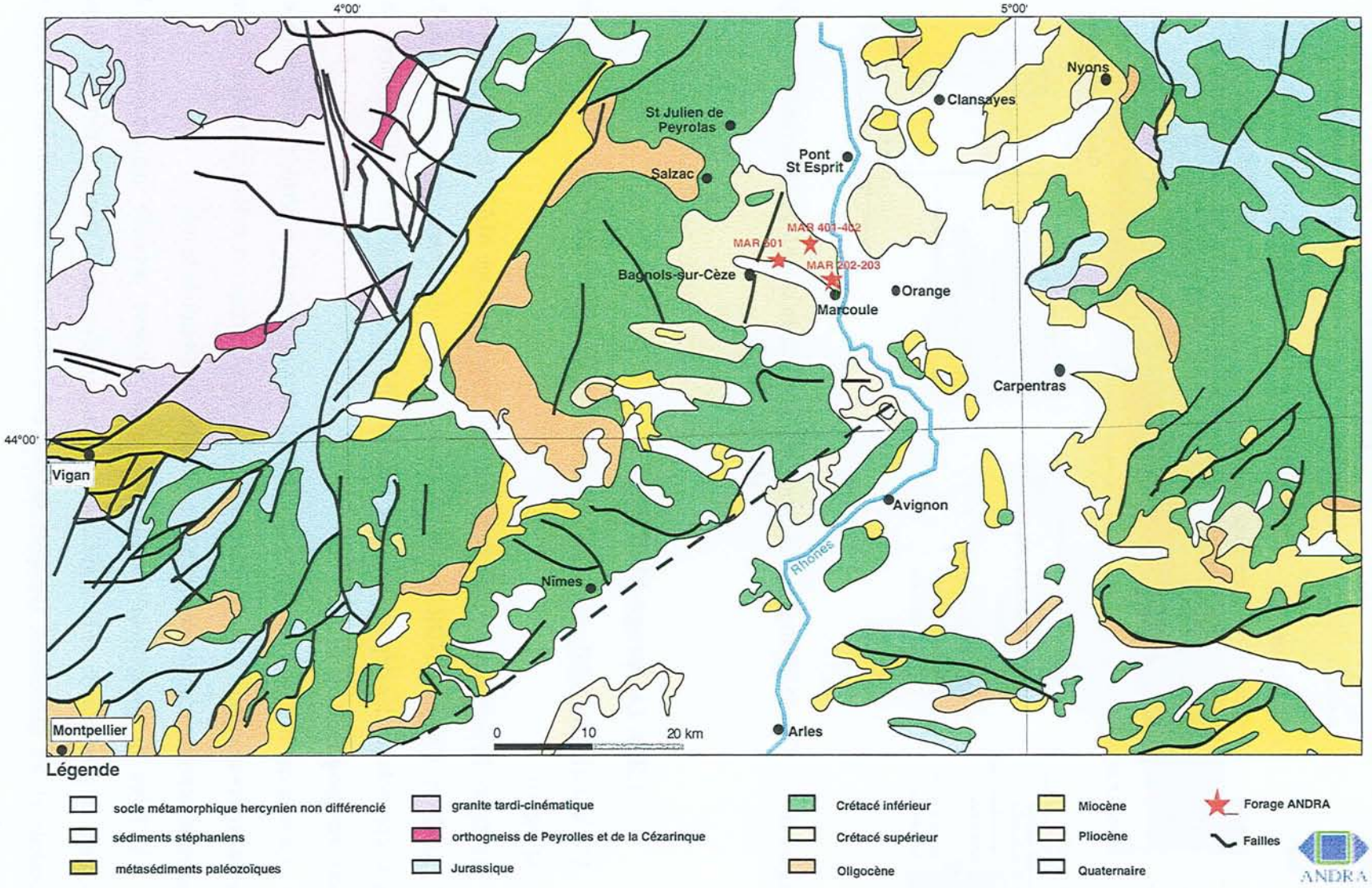


Figure II.4. Localisation des différents forages dans le secteur de Marcoule (ANDRA, 1997a)

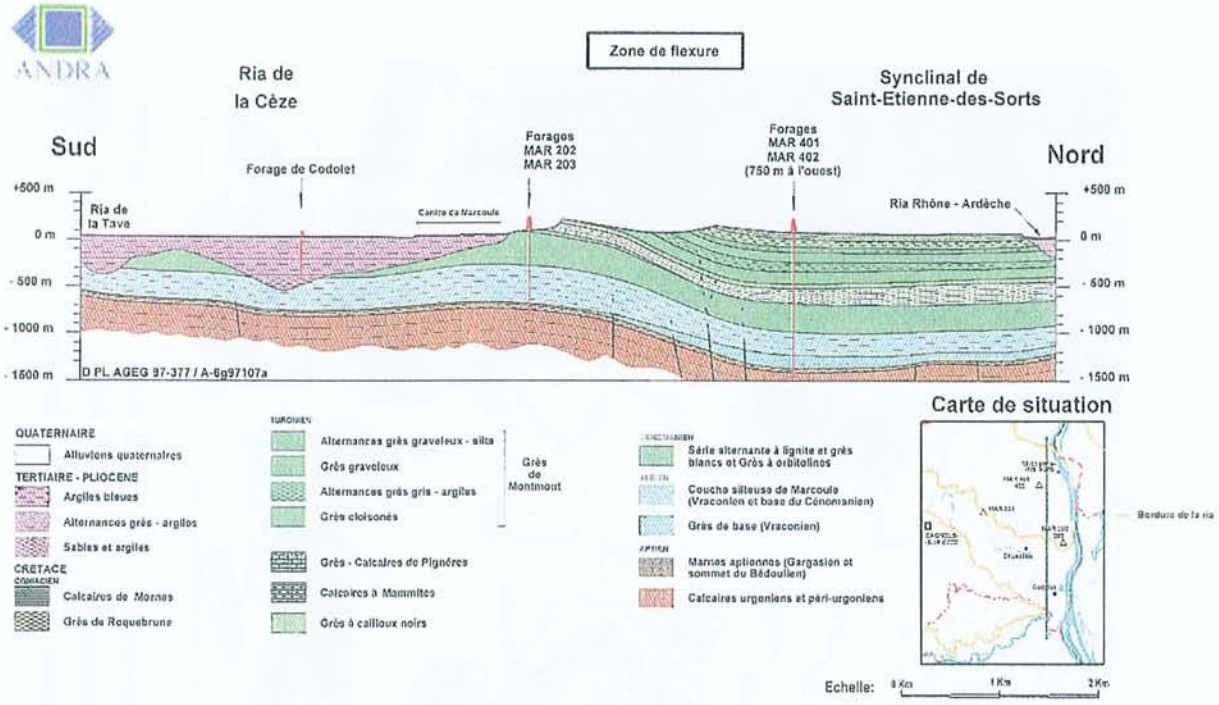


Figure II.5. Coupe géologique schématique nord-sud du secteur de Marcoule (Mouroux et Brulhet, 1997)

I.2.b. Le forage MAR203

L'échantillon du Gard retenu dans cette étude (référence MAR06646 – 690 m) appartient au forage MAR203.

La figure II.6 présente la description lithologique du forage MAR203 (Mouroux et Brulhet, 1997 ; ANDRA, 1996b.; ANDRA, 1997d). La stratigraphie du forage, étudiée de bas en haut pour suivre la chronologie des dépôts, regroupe trois ensembles de faciès qui se superposent en passage continu, très progressif.

La base du forage est composée de calcaires déposés durant la période du Bédoulien sous un climat relativement chaud. La présence progressive d'argiles dans ces calcaires lorsque l'on remonte le forage est interprétée comme étant liée à une montée du niveau de la mer.

À 780m de profondeur, débute la couche silteuse déposée majoritairement durant le Vraconien. La présence des silts argileux est synonyme d'un dépôt d'origine terrigène important en profondeur et les glauconies, typiques de ces environnements anciennement marins, sont très présentes dans cette zone.

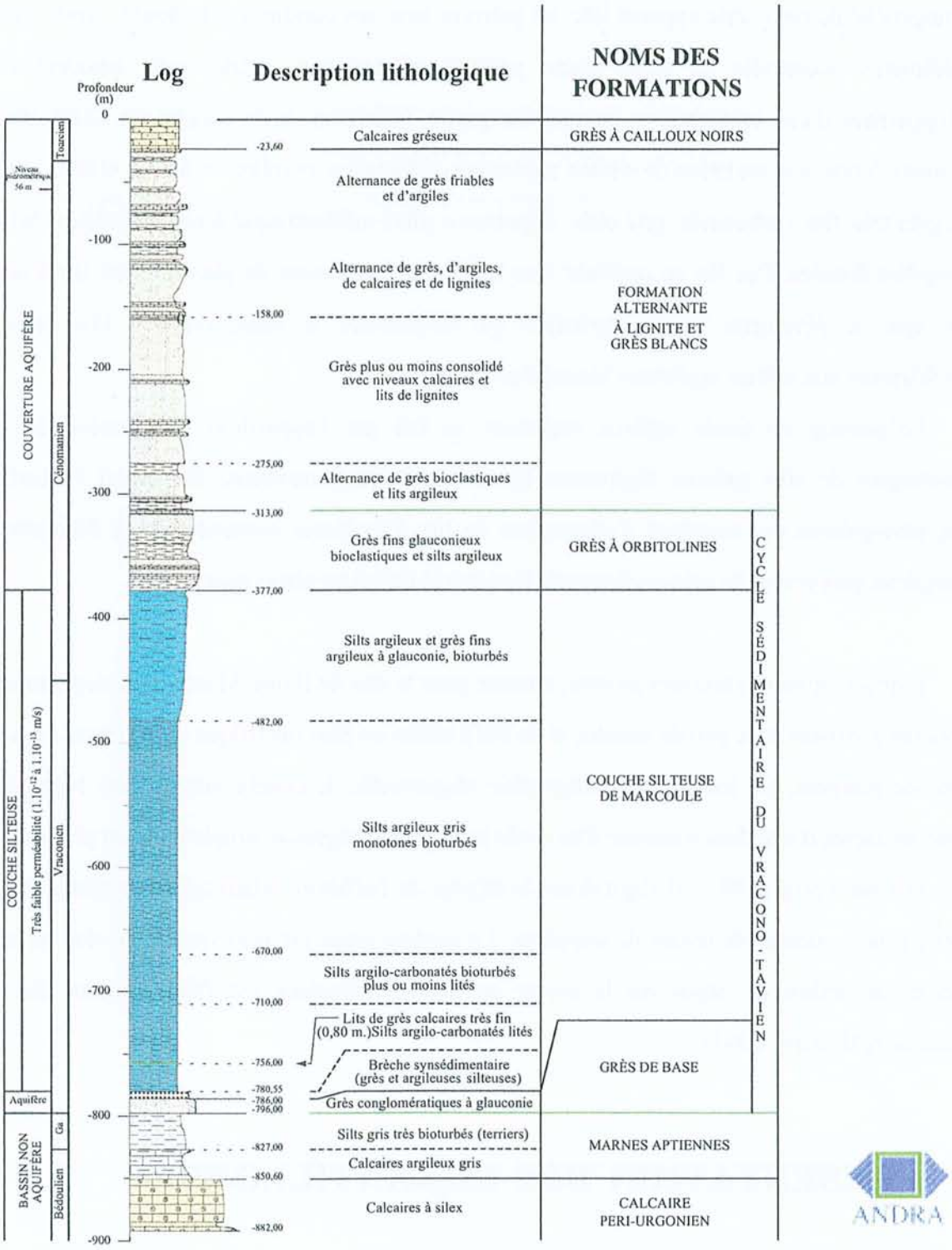


Figure II.6. Description lithologique du forage MAR203 (d'après ANDRA, 1996b)

Cette couche silteuse possède une grande uniformité avec une variabilité verticale remarquablement faible. Les différents faciès distingués ne correspondent qu'à de faibles variations de constitution et de texture et les contacts lithologiques entre nuances de faciès sont flous.

L'homogénéité de cette série apparaît liée, en premier lieu, aux conditions de dépôt : forte épaisseur de sédiments accumulés au cours d'une période relativement courte, sans accident et avec développement d'une bioturbation intense. La partie inférieure de la couche de Marcoule, litée, correspond à une accumulation de siltites argileuses carbonatées noirâtres à lits de siltites grossières ou de grès très fins carbonatés, gris clair, d'épaisseur pluri-millimétrique à centimétrique témoignant de tempêtes distales. Ces lits se raréfient vers le haut et deviennent de plus en plus flous en même temps que se développe une bioturbation qui déstructure le litage originel. On passe ainsi insensiblement aux siltites argileuses bioturbées.

Le passage au faciès argileux supérieur se fait par l'apparition progressive de niveaux décimétriques de silts gréseux légèrement bioclastiques et glauconieux, fortement bioturbés. Ce faciès, silto-gréseux est constitué d'alternances de lits d'épaisseur centimétrique à décimétrique de silts argileux gris vert et de grès argileux très fins et très riches en glauconies.

L'observation des textures montre, comme pour le site de Haute-Marne, une alternance de lits à éléments grossiers avec peu de matrice et de lits à tendance plus micritique et argileuse typique des dépôts de tempête. En termes de stratigraphie séquentielle, la couche silteuse est bien identifiée comme un faciès d'inondation marine d'un cycle transgressif-régressif simple dans un profil de rampe bien décrit par Ferry (1997). Il s'agit donc de dépôts de l'offshore relativement proximal car encore atteint par les courants de retour de tempêtes. La couleur noire est principalement due au caractère réducteur du milieu de dépôt car la teneur en matière organique est faible (autour de 0,6 %) (Mouroux et Brulhet, 1997).

II. PRESENTATION DES ECHANTILLONS

II.1. La Bentonite du Wyoming

Cet échantillon, de référence SmWy-2, a été choisi comme pôle argileux de référence puisqu'il est majoritairement constitué d'argile de type smectite avec une fraction détritique mineure (moins de 10%).

La diffraction de rayons X a été réalisée sur un dépôt orienté et les spectres obtenus sont présentés dans la figure II.7.

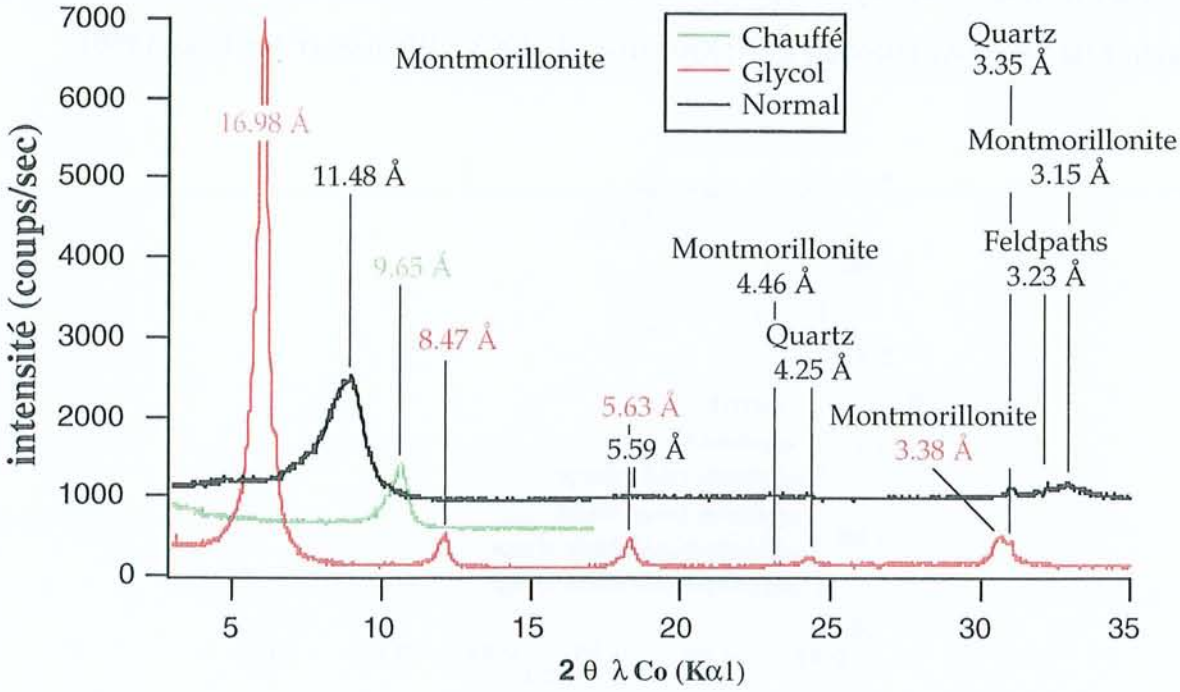


Figure II.7. Spectres de diffraction des rayons X de la Bentonite du Wyoming

La montmorillonite est l'unique minéral argileux présent avec des réflexions (annexe 3) à 3,15 Å, 4,46 Å, 5,59 Å et 11,48 Å sur le spectre "normal" et 3,38 Å, 4,46 Å, 5,63 Å, 8,47 Å et 16,98 Å sur le spectre "glycol". La raie de diffraction à 16,98 Å est le signe d'un gonflement des feuillets en présence d'éthylène glycol et la réflexion à 9,65 Å sur le spectre "chauffé" montre bien une fermeture de ces feuillets gonflants.

La fraction détritique, bien que mineure, apparaît sur les spectres. Le quartz (4,25 Å et 3,35 Å) est relativement bien présent et la réflexion à 3,23 Å montre également la présence de feldspaths, probablement de type microcline. L'observation au microscope électronique à balayage a également montré la présence de feldspath potassique, de quartz, de calcite et de pyrite.

Les particules argileuses déposées sur lame de carbone (annexe 2) ont été analysées à la microsonde électronique. Les formules structurales calculées sur une demi-maille (annexe 3) sont présentées dans la figure II.8. Les smectites composant la bentonite du Wyoming, sont riches en sodium (entre 0,10 et 0,30) mais contiennent aussi un peu de calcium (entre 0,05 et 0,1). Elles ne contiennent pas de potassium. Leur teneur en silicium est comprise entre 3,8 et 4, valeurs typiques des montmorillonites. Leur charge interfoliaire n'excède pas 0,45 et les sites octaédriques contiennent

entre 0,20 et 0,30 Fe et Mg. L'ensemble des résultats est cohérent avec ce qui est connu sur la Bentonite du Wyoming (Bérend, 1991; Sposito et al., 1983a; Whitney et Northrop, 1988).

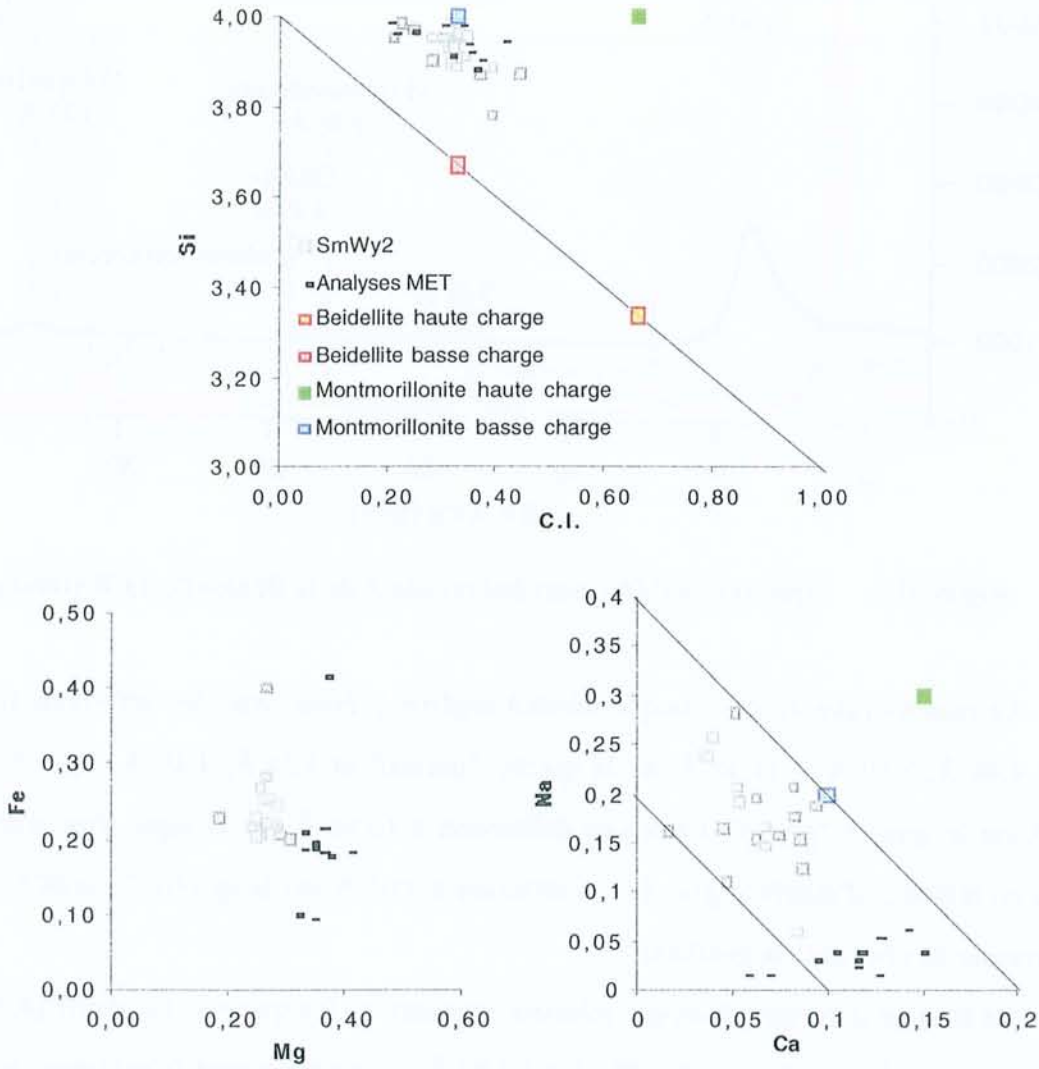


Figure II.8. Analyses à la microsonde électronique sur l'échantillon SmWy2 - Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca

Les analyses à la microsonde électronique ont permis de calculer la formule structurale moyenne de la montmorillonite composant la Bentonite du Wyoming (tableau II.1).

Formules structurales moyennes des minéraux argileux
Smectites
$(Si^{4+}_{3,93}\ Al^{3+}_{0,07})(Al^{3+}_{1,49}\ Fe^{3+}_{0,23}\ Mg^{2+}_{0,26}\ Mn^{2+}_{0,01}\ Ti^{4+}_{0,00})O_{10}(OH)_2(Na^{+}_{0,20}\ Ca^{2+}_{0,06}\ K^{+}_{0,01}).n\ H_2O$

Tableau II.1. Formule structurale moyenne de la Bentonite du Wyoming

Les smectites de la Bentonite du Wyoming ont également été analysées au MET. Les résultats sont présentés dans les graphes de la figure II.8 présentant la cristallochimie de l'échantillon. Les deux techniques analytiques donnent des teneurs en Si, Fe et Ca similaires et caractéristiques d'une montmorillonite basse charge. Une légère surestimation de la teneur en magnésium est constatée lors des analyses au MET et résulte du relèvement de la raie du magnésium située à la base de celle de l'aluminium (Annexe 1). Une sous-estimation maximale du sodium d'environ 0,10 atomes par demi-maille peut être produite par la migration du sodium sous le faisceau d'analyse.

II.2. L'ECHANTILLON HTM1001 DE HAUTE-MARNE

L'échantillon fourni par l'ANDRA comme étant représentatif de la couche callovo-oxfordienne provient du forage HTM102. Cet échantillon, de référence HTM1001, a une côte-toit de 404,72 m. À cette profondeur, il est composé d'argilites calcaires de faible perméabilité ($K < 10^{-12}$ m/s) (Trouiller et Lebon, 1997) et sa teneur en carbonates est estimée à 27,7 %. Ces échantillons n'ont pas fait l'objet de conditionnement particulier et sont donc partiellement oxydés en raison de leur stockage en carottèque à l'air libre.

II.2.a. Description pétrographique

Le sédiment étudié est constitué d'une matrice micritique fine dans laquelle se trouvent des éléments plus grossiers. L'observation des textures des échantillons a révélé un litage souvent perturbé par la bioturbation et alternant (figure II.9) :

- des lits riches en bioclastes carbonatés souvent remplis de pyrites,
- des lits riches en quartz et minéraux détritiques,
- des lits argileux constitués d'une micrite argileuse.

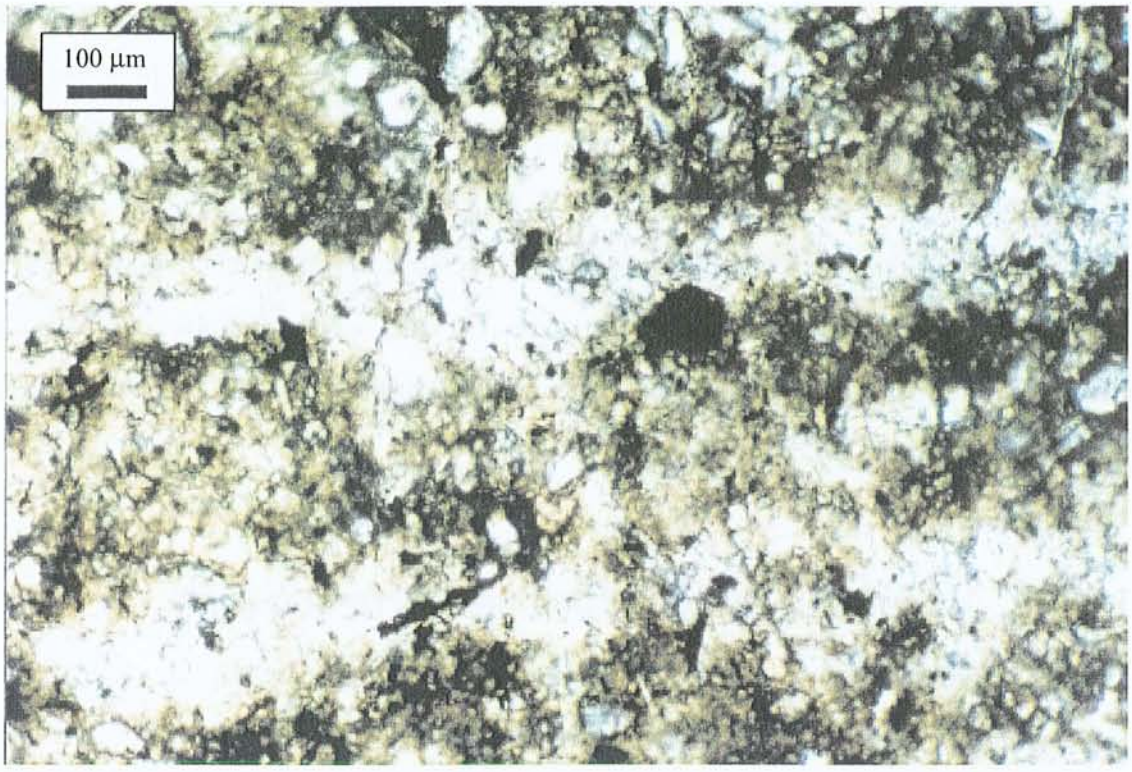


Figure II.9. Observation au microscope optique en lumière naturelle de l'argilite de Haute-Marne. Présence de travées plus riches en quartz (forage HTM102 - échantillon HTM1001)

Entre 390 et 440 m, le forage HTM102 contient aussi de nombreux terriers fossiles qui, lorsqu'ils sont laissés à l'air libre, présentent très rapidement des signes d'oxydation très importants. L'échantillon étudié est représentatif de cette zone et contient de nombreux terriers. L'oxydation en carottèque provoque l'apparition de plusieurs franges colorées, plus ou moins larges selon le degré d'altération (figure II.10). L'observation microscopique de ces terriers montre qu'au centre, en noir, se trouve la pyrite, en très petits cristaux, associée à des sulfates de fer et de sodium de type natrojarosite $Fe_3Na(SO_4)(OH)_6$ (figure II.11a.). La frange d'altération blanchâtre est constituée d'un développement de gypse $Ca(SO_4),2H_2O$ en cristaux lamellaires ou filamenteux (figure II.11b.) sur la pyrite. La frange orangée, la plus externe, est composée d'hydroxydes de fer tels que la goethite.

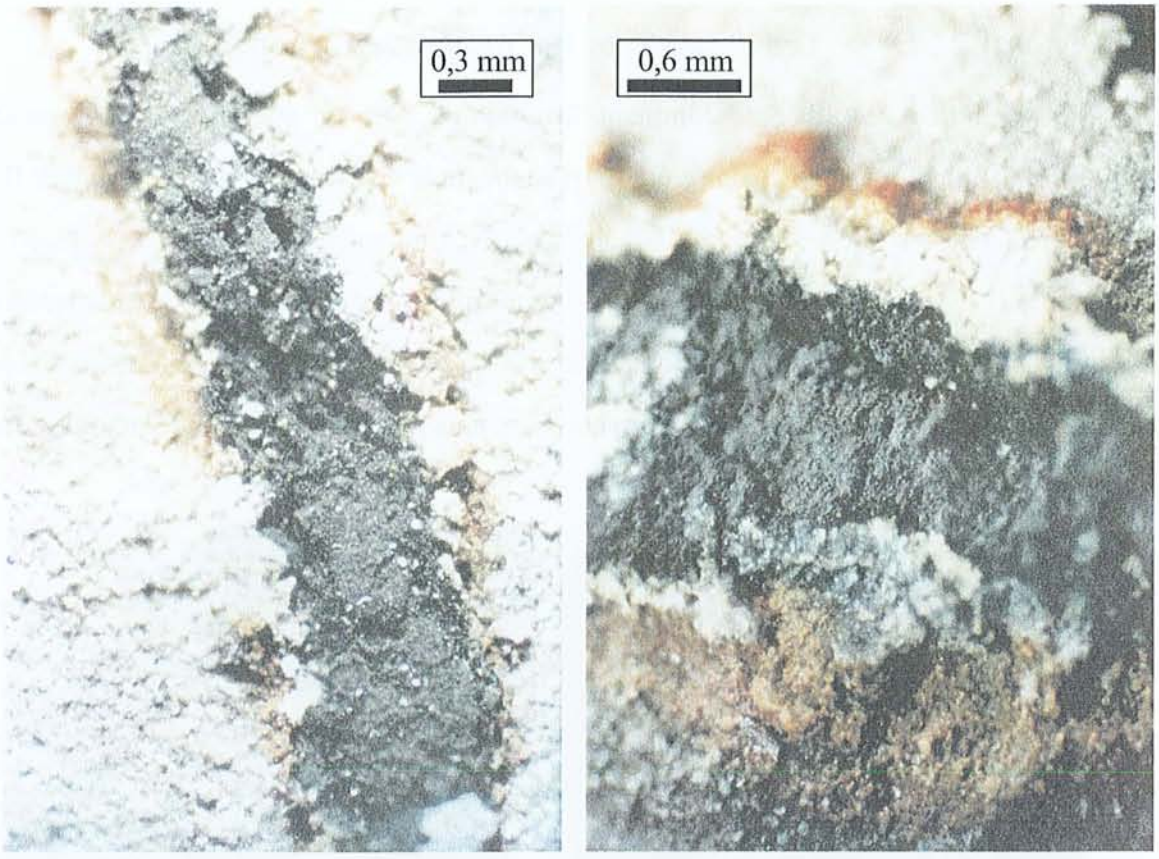


Figure II.10. Observation macroscopique des franges d'altération à gypse -jarosite des terriers fossiles oxydés (forage HTM102 - échantillon HTM1001) (rapport n° D RP 0CRE 99-008)

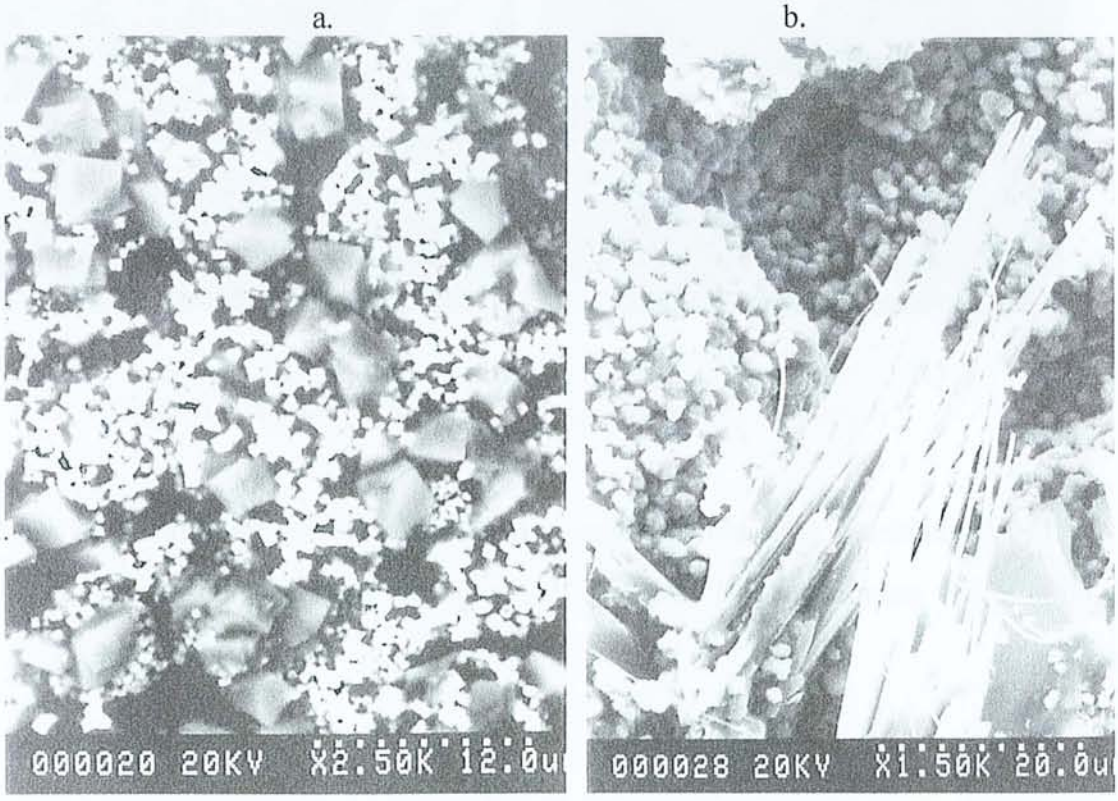


Figure II.11. Observation microscopique des terriers fossiles oxydés : a. association de pyrite (petits cristaux) et de natrojarosite (grands cristaux) - b. développement de gypse sur la pyrite (forage HTM102 - échantillon HTM1001) (rapport n° D RP 0CRE 99-008)

II.2.b. Les ciments et les minéraux carbonatés

La calcite est le carbonate dominant, la dolomite à frange ankéritique étant présente en moindre proportion. La calcite associée à la pyrite constitue les tests de fossiles (figure II.12) ou d'autres bioclastes (foraminifères, petits lamellibranches, ammonites, bivalves, échinidés divers). La calcite (figure II.13) est aussi visible en cristaux automorphes, présente souvent des zonations, dues à la présence plus ou moins importante de fer, et des figures de dissolution. Elle est enfin présente sous la forme de micrite en ciment inter-grain enrobant notamment les paquets de tactoïdes d'argiles.

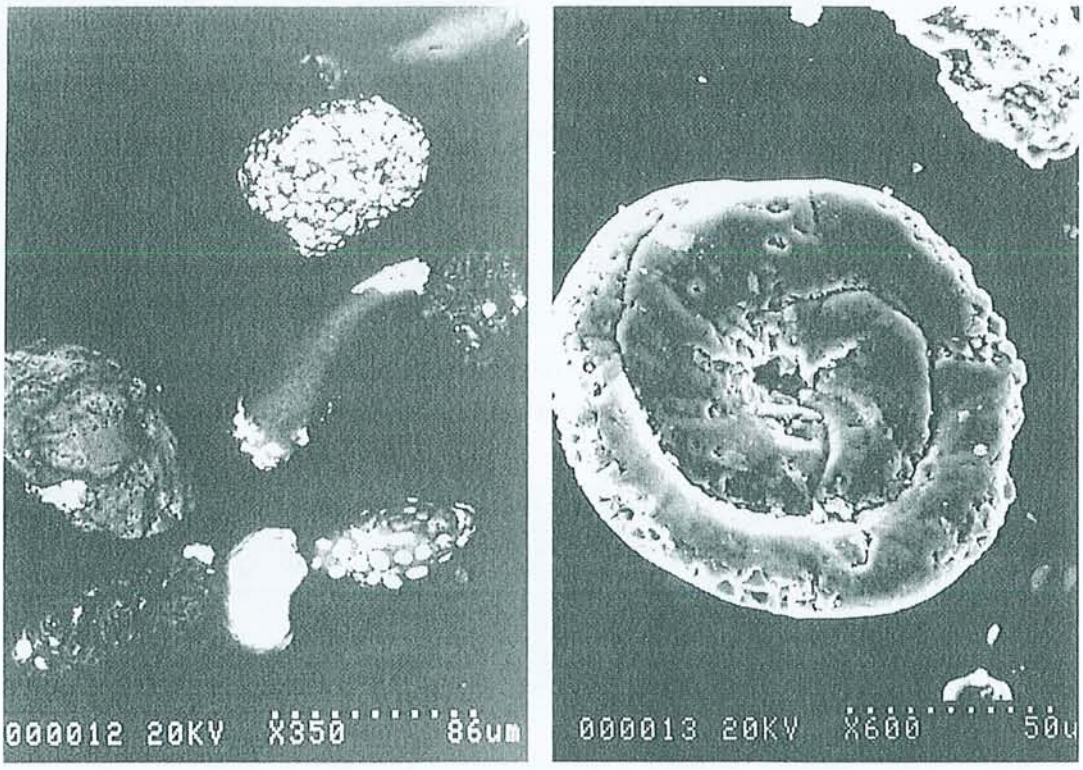


Figure II.12. Observations au Microscope Electronique à Balayage de fossiles à test carbonaté remplis de pyrite (échantillon HTM1001 - forage HTM102)

Les dolomites se présentent en cristaux rhomboédriques automorphes avec des figures de dissolution et des surcroissances d'ankérite. Ces dernières contiennent, en plus du fer, un peu de manganèse.

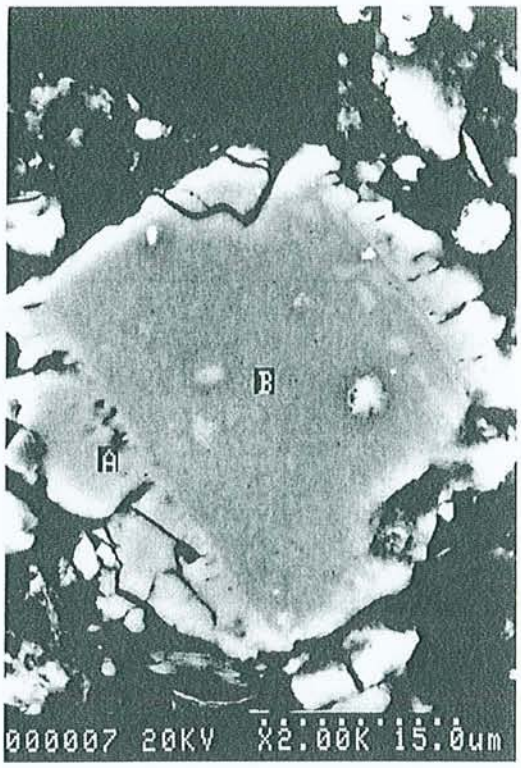


Figure II.13. Observations au Microscope Electronique à Balayage d'une calcite avec figures de dissolution et zonations (B : calcite et A : calcite enrichie en fer) (échantillon HTM1001 - forage HTM102)

Des analyses à la microsonde électronique ont été réalisées sur ces trois types de carbonates (figure II.14) permettant ainsi le calcul d'une formule structurale moyenne de ces minéraux (tableau.II.2).

Formules structurales moyennes
Calcite : $Ca^{2+}_{0,96}\ Mg^{2+}_{0,02}\ (Fe^{2+},Mn^{2+})_{0,02}\ CO_3$
Dolomite : $Ca^{2+}_{0,54}\ Mg^{2+}_{0,44}\ (Fe^{2+},Mn^{2+})_{0,02}\ CO_3$
Ankérite : $Ca^{2+}_{0,56}\ Mg^{2+}_{0,30}\ (Fe^{2+},Mn^{2+})_{0,14}\ CO_3$

Tableau II.2. Formules structurales moyennes des carbonates dans l'échantillon HTM1001

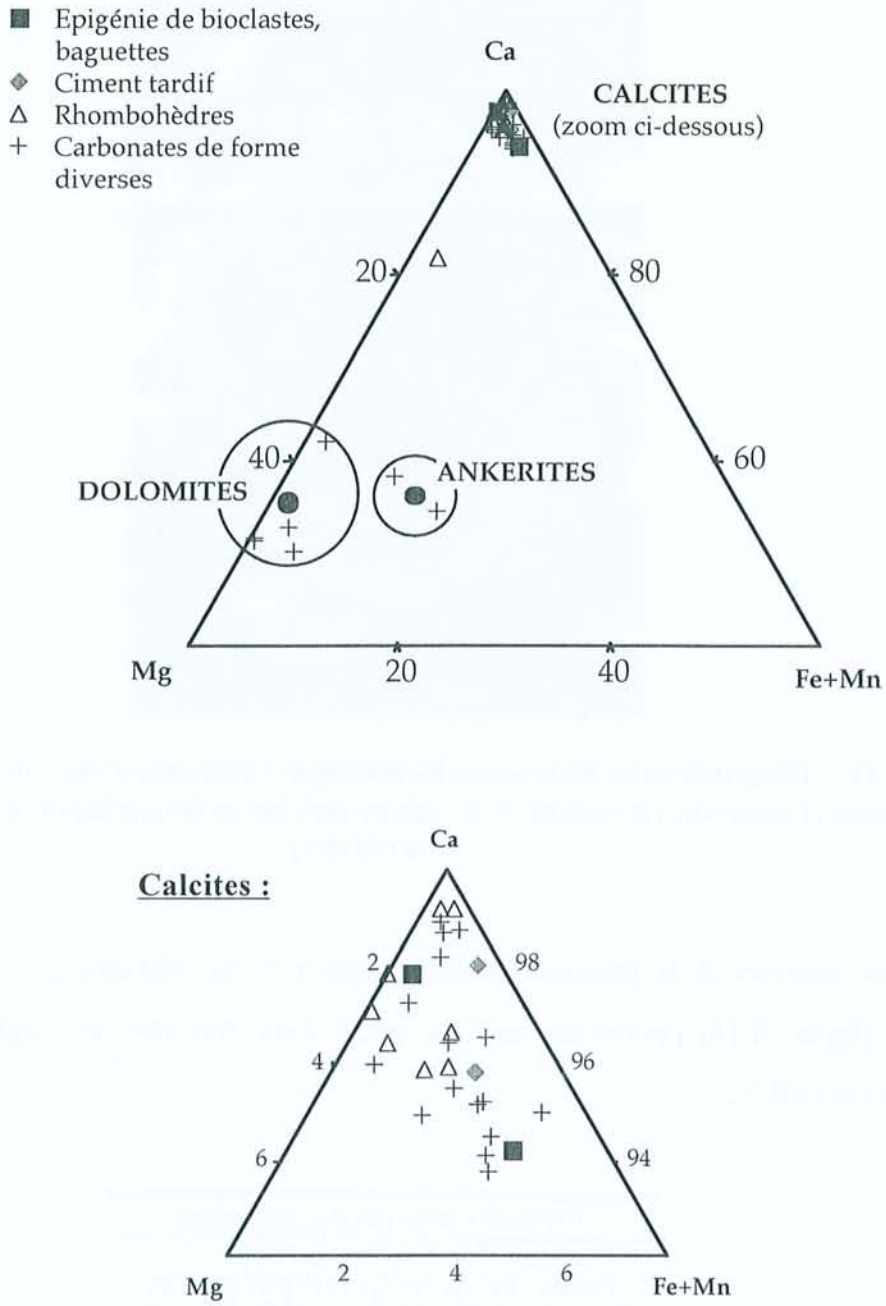


Figure II.14. Diagramme représentant la composition des carbonates répertoriés dans HTM1001 avec agrandissement pour les calcites (modifié d'après rapport n° D RP 0CRE 99-008)

II.2.c. Les autres minéraux non argileux du sédiment

Les amas de petits cristaux de pyrite framboïdale de taille relativement importante (supérieure à 10 μm) (figure II.20a.) sont abondants.

Les pyrites sont souvent dispersées au sein des lits argileux ou alors regroupées dans des sites particuliers tels que les interlits ou les terriers fossiles.

Divers types de pyrites sont répertoriées :

- des amas de pyrites octaédriques avec une taille d'octaèdre de 3 à 25 µm,
- des amas de pyrite framboïdale de dimension comprise entre 10 et 30 µm et composés de cristaux de pyrites de taille allant de 1 à 5 µm (figure II.15a),
- des amas mal cristallisés qui peuvent correspondre soit à des pyrites détritiques roulées sur elles-mêmes et sur lesquelles se sont développées des pyrites framboïdales néoformées, soit à des remplissages d'interstices tel que le remplissage des cavités des foraminifères (figure II.12),
- des amas associés à de la matière organique.

a. b.

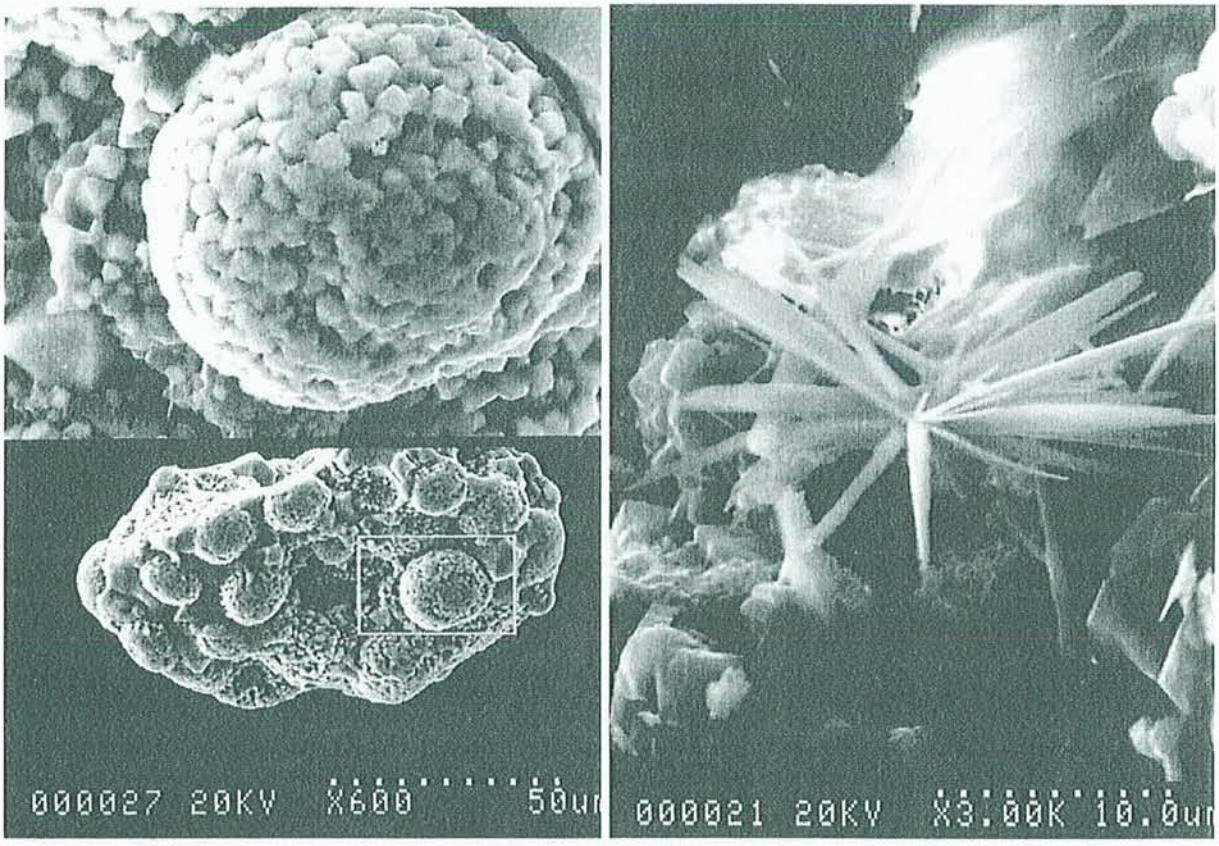


Figure II.15. Observations au Microscope Electronique à Balayage de a. pyrites framboïdales - b. cristaux de célestine (échantillon HTM1001 - forage HTM102)

D'autres types de minéraux ont été observés et analysés, si nécessaire, à la microsonde électronique. Ce sont :

- des feldspaths de type orthoclase avec un contenu en K compris entre 0,7 et 0,8 et en Na entre 0,02 et 0,10,

- des oxydes de titane de type rutile avec une faible fraction de Fe (de 0,00 à 0,20),

- des oxydes de fer, probablement de l'hématite, contenant un peu de magnésium (de l'ordre de 0,1),

- du quartz, abondant sous la forme de grains détritiques de taille maximale 0,1 mm mais souvent plus petits,

- quelques cristaux de célestine (figure II.15b.) et de blende.

II.2.d. Les argiles

Afin de répertorier les différents types de minéraux argileux présents dans l'échantillon, des spectres de diffraction des rayons X ont été réalisés sur la fraction inférieure à 10 µm (figure II.16). Les raies de diffraction représentatives de l'illite (10,05 Å et 4,99 Å) et de la chlorite (7,07 Å et 4,75 Å) sont visibles. La raie à 14,54 Å sur le spectre "normal" indique la présence de smectites dont les feuillets gonflent à 16,98 Å en présence d'éthylène glycol et se ferment à 10 Å sous l'effet du chauffage.

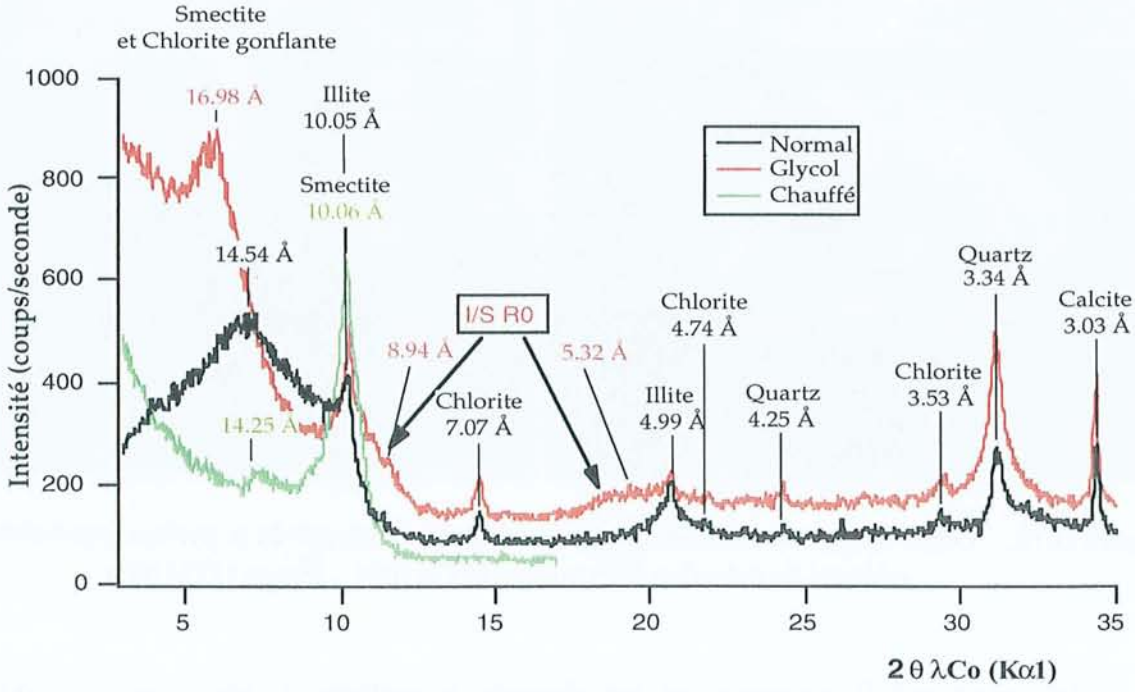


Figure II.16. Spectres de diffraction des rayons X sur l'échantillon HTM1001 - Fraction fine inférieure à 10 µm (rapport n° D RP 0CRE 99-008)

Sur le spectre de l'échantillon saturé à l'éthylène glycol, deux épaulements apparaissent vers 8,94 Å et 5,32 Å. Ces réflexions indiquent qu'une partie des argiles gonflantes est composée d'interstratifiés illite/smectite (I/S) R0 désordonnés avec un pourcentage de feuillets fermés encore relativement faible (30 à 40 %) (Reynolds et Hower, 1970), ce qui est cohérent avec les résultats des études de l'ANDRA (Bouchet, 1995a; Bouchet et al., 1995b).

L'analyse cristallochimique des argiles a été réalisée par analyse à la microsonde électronique et au microscope électronique à transmission. Les résultats sont regroupés dans les graphes des figures II.17 et II.18. La formule structurale des minéraux argileux a été calculée sur une demi-maille (Annexe 3 – calculs sur 11 ou 14 oxygènes suivant la nature de l'argile).

Plusieurs familles d'argiles sont mises en évidence :

- les argiles de type illite sont caractérisées par une teneur en silicium relativement faible (entre 3,1 et 3,4), des contenus en Mg et Fe équivalents (voisin de 0,2) et une garniture interfoliaire majoritairement potassique (entre 0,7 et 1).

- des interstratifiés illite/smectite (I/S) : une dispersion des analyses entre le pôle smectite et des pôles d'I/S théoriques, dont la composition a été calculée sur la base de 40 et 60 % de feuillets de smectite Na-Ca de même nature que ceux présents dans la Bentonite du Wyoming (tableau II.1) et de 60 et 40 % de feuillets d'illite de composition identique à celle définie par Meunier et Velde (1989) (annexe 1), indique qu'il existe probablement plusieurs populations d'interstratifiés I/S dans l'échantillon :

  - la population majoritaire d'I/S R0 avec 60 à 75 % de feuillets smectitiques détectée aux rayons X. Sa teneur en silicium varie entre 3,55 et 3,80 pour une charge interfoliaire correspondante de 0,70 à 0,40. Leur garniture interfoliaire est majoritairement potassique ($0,3<K<0,4$). Les teneurs en Na varient entre 0,05 à 0,10 et celles en Ca sont comprises entre 0 et 0,15. Les teneurs en potassium sont similaires à celles de l'interstratifié théorique choisi.

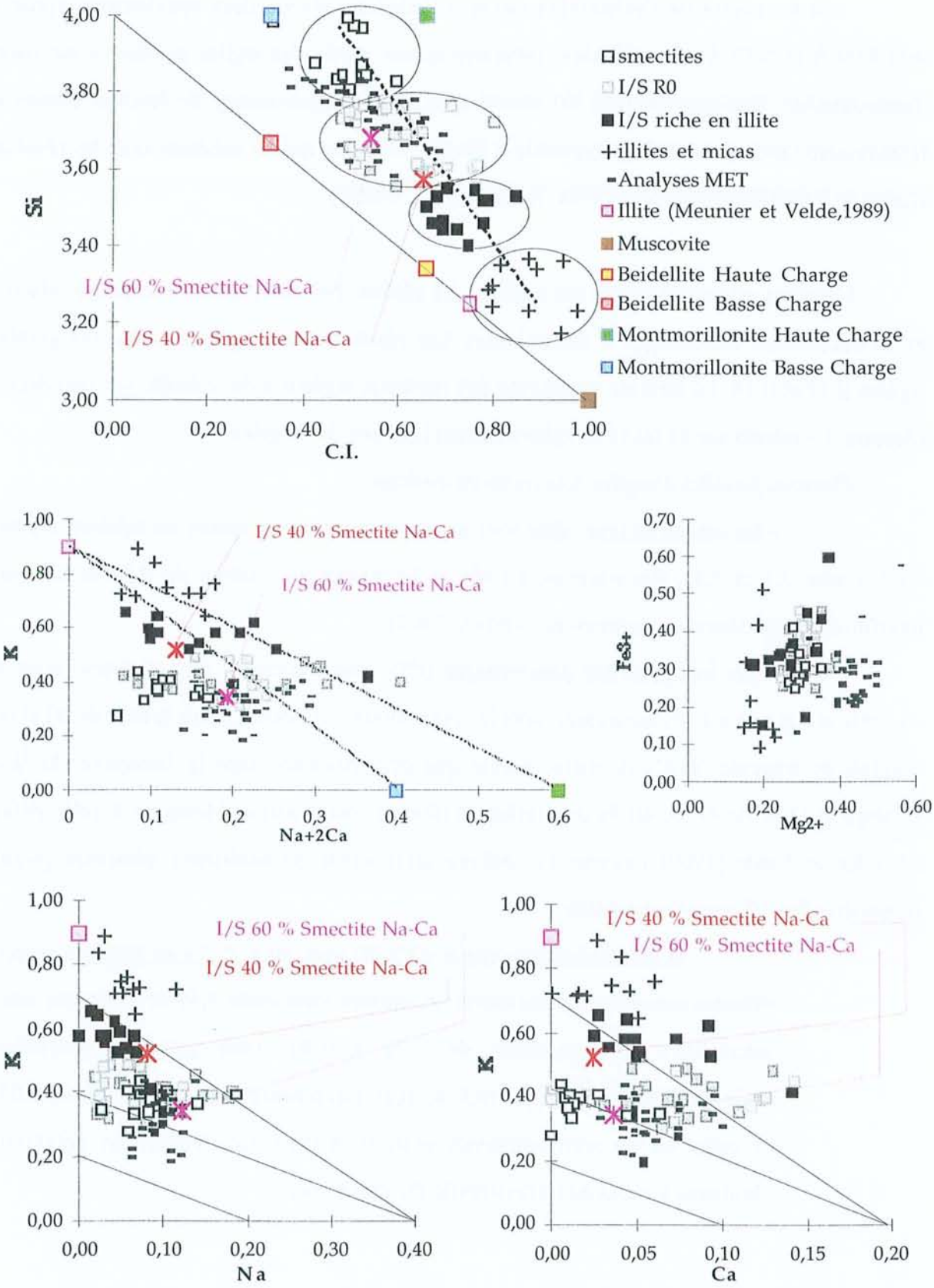


Figure II.17. Diagrammes Si/C.I., Fe/Mg, (Na+2Ca)/K, Na/K et Ca/K sur les argiles fines de l'échantillon HTM1001

- une population d'interstratifiés contenant moins de 50 % de feuillets smectitiques. Cette population est minoritaire car elle n'est pas visible sur les spectres de diffraction des rayons X et au MET. La teneur en silicium varie entre 3,40 et 3,55 pour une charge interfoliaire de 0,65 à 0,90. Ces minéraux possèdent des teneurs en Fe et Mg équivalentes aux I/S R0 précédents (autour de 0,3). Leur contenu en potassium est plus élevé (entre 0,4 et 0,7 par demi-maille) que dans les I/S R0 ce qui est cohérent avec l'augmentation de la proportion de feuillets d'illite dans ces I/S.

- une dernière population s'apparente à des smectites lorsqu'on considère leur teneur en Si et leur charge interfoliaire (C.I.) (Si >3,8 et C.I. entre 0,35 et 0,7). Toutefois, leur garniture interfoliaire est très différente de celle d'une smectite sodi-calcique. Les teneurs en Na et Ca sont, en effet, faibles (autour de 0,02 Na et 0,05 Ca). Le potassium est, par contre, équivalent à celui présent dans les I/S R0, soit autour de 0,35. Les teneurs en fer et magnésium sont toujours proches de 0,3. Il pourrait donc s'agir de feuillets de smectites potassiques ou, du moins, d'I/S R0 riches en feuillets de smectites-K.

- des biotites chloritisées ont été aussi analysées. Ces minéraux sont présentés dans les graphes des figures II.19 et II.20. Le graphe K/Na+2Ca montrent des teneurs en K intermédiaires entre les chlorites et les biotites (K compris entre 0,45 et 0,88).

Les analyses à la microsonde électronique ont permis de calculer des formules structurales moyennes de chacun des types de minéraux argileux analysés. Ces formules structurales sont regroupées dans le tableau II.3.

Les minéraux argileux ont été également analysés au microscope électronique à transmission. Les résultats obtenus ont été reportés sur les graphes précédents présentant les analyses cristallochimiques. Ce sont principalement des I/S R0 et des minéraux gonflants de type smectite ou des I/S riches en feuillets smectitiques potassiques. Les données obtenues au MET sont similaires aux résultats obtenus par microsonde électronique. Seules les teneurs en magnésium semblent légèrement surestimées au MET (entre 0,4 et 0,5 au MET contre 0,15 à 0,4 à la microsonde). Ceci est dû au relèvement de la raie du magnésium située à la base de celle de l'aluminium (Annexe 1).

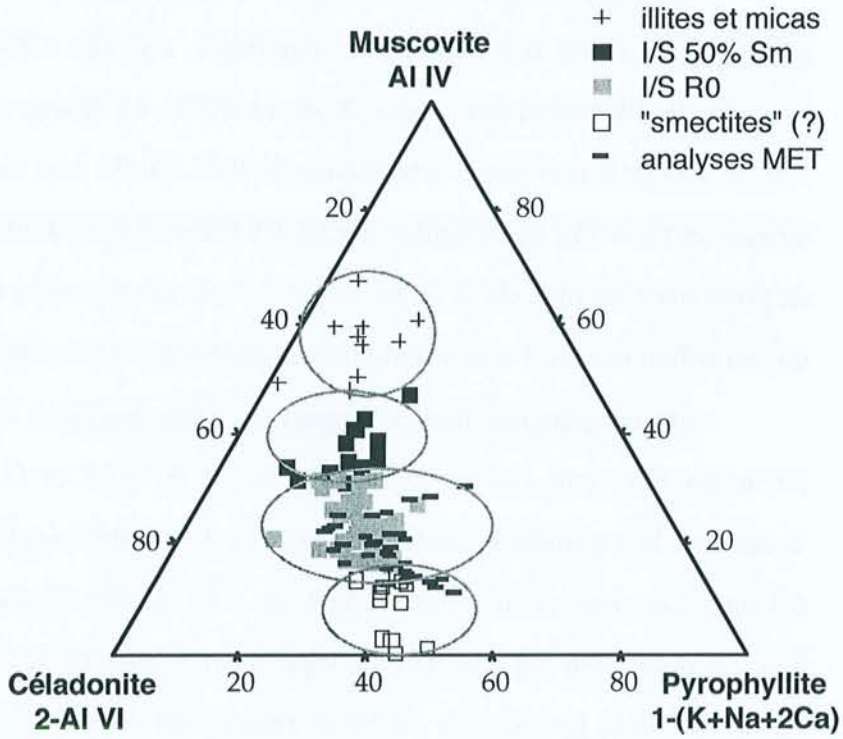


Figure II.18. Diagramme CMP de Hower and Mowatt (1966) représentant les familles argileuses de l'échantillon HTM1001

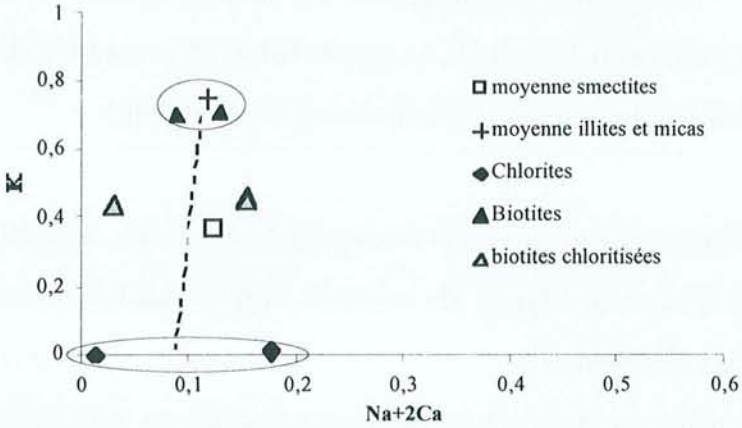


Figure II.19. Garniture interfoliaire des biotites chloritisées et autres interstratifiés analysés dans HTM1001

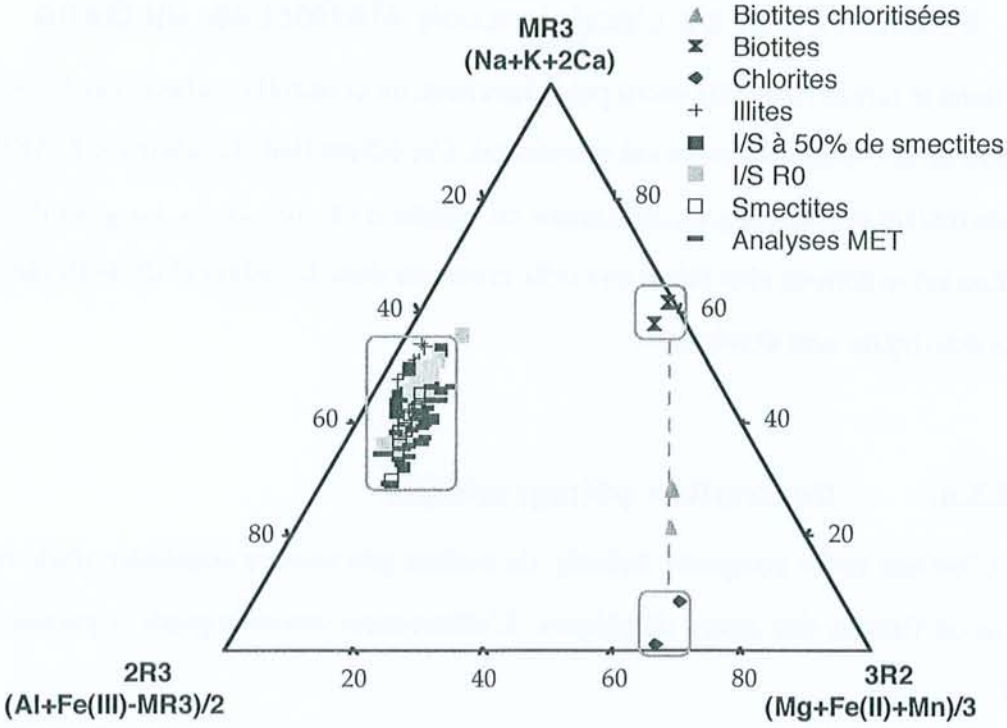


Figure II.20. Diagramme de Velde (1985) représentant les familles argileuses de l'échantillon HTM1001

Formules structurales moyennes des minéraux argileux
Smectite-K ou I/S riches en feuillets de smectite-K
$(Si^{4+}_{3,89}\ Al^{3+}_{0,11})(Al^{3+}_{1,34}\ Fe^{3+}_{0,31}\ Mg^{2+}_{0,30}\ Mn^{2+}_{0,01}\ Ti^{4+}_{0,02})O_{10}(OH)_2(Na^{+}_{0,09}\ Ca^{2+}_{0,02}\ K^{+}_{0,37}).n\ H_2O$
Interstratifiés I/S R0 (smectite > 60%)
$(Si^{4+}_{3,68}\ Al^{3+}_{0,32})(Al^{3+}_{1,29}\ Fe^{3+}_{0,36}\ Mg^{2+}_{0,31}\ Mn^{2+}_{0,01}\ Ti^{4+}_{0,03})O_{10}(OH)_2(Na^{+}_{0,07}\ Ca^{2+}_{0,06}\ K^{+}_{0,41})$
Interstratifiés I/S (smectite < 50%)
$(Si^{4+}_{3,49}\ Al^{3+}_{0,51})(Al^{3+}_{1,38}\ Fe^{3+}_{0,34}\ Mg^{2+}_{0,27}\ Mn^{2+}_{0,01}\ Ti^{4+}_{0,02})O_{10}(OH)_2(Na^{+}_{0,04}\ Ca^{2+}_{0,06}\ K^{+}_{0,57})$
Illites et micas
$(Si^{4+}_{3,29}\ Al^{3+}_{0,71})(Al^{3+}_{1,57}\ Fe^{3+}_{0,23}\ Mg^{2+}_{0,18}\ Mn^{2+}_{0,01}\ Ti^{4+}_{0,01})O_{10}(OH)_2(Na^{+}_{0,03}\ Ca^{2+}_{0,03}\ K^{+}_{0,75})$
Biotites
$(Si^{4+}_{2,94}\ Al^{3+}_{1,06})(\ Fe^{3+}_{0,46}\ Mg^{2+}_{1,50}\ Al^{3+}_{0,43}\ Mn^{2+}_{0,04}\ Ti^{4+}_{0,12})O_{10}(OH)_2(Na^{+}_{0,09}\ Ca^{2+}_{0,01}\ K^{+}_{0,70})$
Chlorites
$(Si^{4+}_{2,93}\ Al^{3+}_{1,07})(Fe^{2+}_{1,92}\ Mg^{2+}_{1,08})O_{10}(OH)_2\ (Mg^{2+}_{1,39}\ Al^{3+}_{1,39})(OH)_6$

Tableau II.3. Formules structurales moyennes des minéraux argileux analysés dans l'échantillon HTM1001

II.3. PRESENTATION DE L'ECHANTILLON MAR06646 DU GARD

Dans le forage MAR203 décrit précédemment, un échantillon, choisi par l'ANDRA comme représentatif de la couche silteuse, a été sélectionné. Cet échantillon, de référence MAR06646, a une côte-toit de 690,08 m. Son taux de carbonates est estimé à environ 20 %. La quantité d'argiles dans l'échantillon est nettement plus faible que celle contenue dans le sédiment de la Haute-Marne et les matériaux détritiques sont dominants.

II.3.a. Description pétrographique

C'est une roche compacte, indurée, de couleur gris sombre constituée d'une matrice argilo-carbonatée où flottent des grains détritiques. L'observation macroscopique a permis de mettre en évidence :

- un litage assez complexe et souvent perturbé par de la bioturbation (figure II.21),
- la présence d'amas de pyrites,
- une grande abondance de minéraux arrondis de couleur verte (glauconite) (figure II.22).

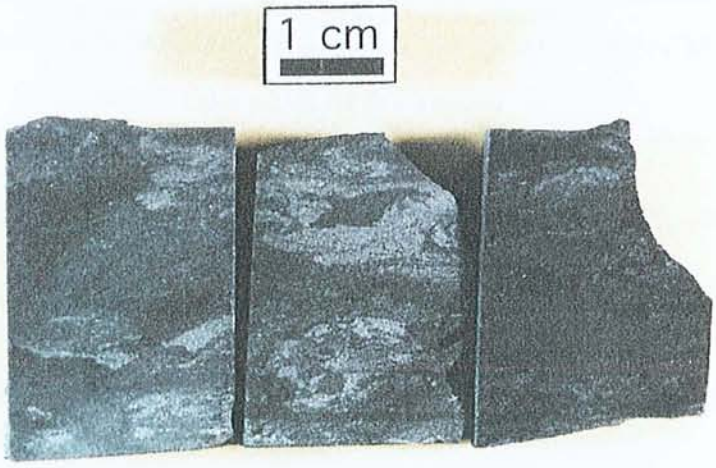


Figure II.21. Observation macroscopique des siltites bioturbées (forage MAR203 - échantillon MAR06646) (rapport n° D RP 0CRE 99-011/A)

Figure II.22. Observation macroscopique des siltites : présence abondante de grains verts de glauconite (forage MAR203 - échantillon MAR06646)

L'observation au microscope électronique a été effectuée sur lame mince de roche ainsi que sur minéraux après séparation magnétique. Elle a mis en évidence, comme pour l'échantillon de Haute-Marne, des carbonates (calcite, dolomite, ankérite), divers minéraux argileux, des feldspaths, des pyrites, des oxydes de fer ou de titane et du quartz. Ces grandes familles de minéraux sont détaillées ci-dessous.

L'analyse de la séquence de cristallisation diagénétique a permis de mettre en évidence différents stades de cimentation des lits gréseux (Buschaert et al., 1999; Cathelineau et al., 1999b). Les différents types de carbonates rencontrés ont généralement été analysés dans l'échantillon MAR06646 à 690 m de profondeur et sont présentés figure II.25. Les grains de glauconite sont soit issus de néoformation, soit en épigénie (pellets fécales, épigénie de minéraux ferromagnésiens comme des chlorites ou des biotites). Ils sont probablement très précoces car entièrement cimentés par les stades suivants. Les cristaux automorphes de calcite, provenant de néoformation, englobent les grains de quartz détritiques dans les lits gréseux. Quant aux cristaux automorphes de dolomite, ils sont notamment observés à l'interface des lits silteux et gréseux et représentent un stade qui est suivi d'une cristallisation épitaxique d'une frange d'ankérite sur la dolomite. La sidérite est rencontrée exceptionnellement dans certaines fissures et les bioclastes sont épigénisés en calcite. Des interstratifiés illite/smectite sont observés en intime association avec la calcite en remplissage des

loges de foraminifères ou de gastéropodes et sont interprétés comme néoformés à ce stade. La formation d'un ciment de calcite xénomorphe remplissant toute la porosité résiduelle de la roche explique la très faible perméabilité des siltites.

II.3.b. Les ciments et autres minéraux carbonatés

En ce qui concerne les carbonates, les trois grandes familles répertoriées dans l'échantillon de la Haute-Marne se retrouvent également dans le sédiment du Gard à savoir des calcites, des dolomites et des ankérites. Ces carbonates présentent les formes suivantes :

- de calcite, souvent associée à des pyrites dans les tests de microfossiles (foraminifères, petits lamellibranches) et de macrofossiles (ammonites, lamellibranches (huîtres, bossitra), bivalves et échinides divers) (figure II.23) et en cristaux automorphes très corrodés et possédant des zonations chimiques en fer (figure II.24),
- de micrite ou ciment argilo-calcaire enrobant les paquets de tactoïdes d'argiles plus finement cristallisé que dans l'échantillon de la Haute-Marne et remplissant toute la porosité du sédiment,

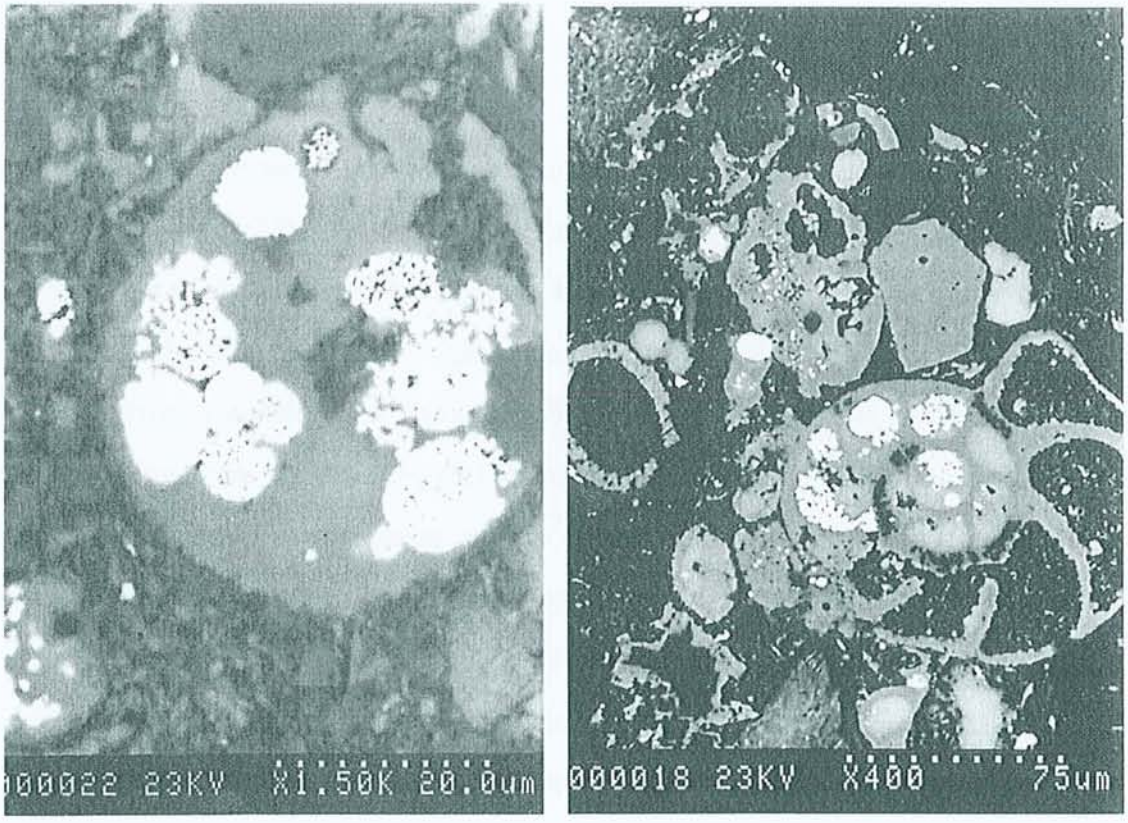


Figure II.23. Observation microscopique des tests de fossiles carbonatés remplis de pyrites (forage MAR203 - échantillon MAR06646)

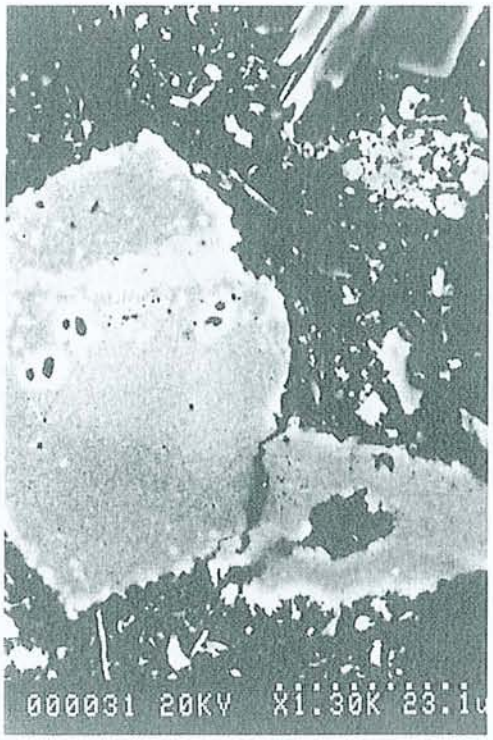


Figure II.24. Observation microscopique des calcites zonées et avec des figures de dissolution (forage MAR203 - échantillon MAR06646)

- de dolomites visibles uniquement sous la forme de cristaux automorphes présentant souvent des figures de dissolution ou parfois des surcroissances d'ankérite qui contiennent en plus du fer, un peu de manganèse.

L'analyse à la microsonde électronique des carbonates (figure II.25) montre des calcites relativement pures avec des contenus en Fe et Mg qui ne dépassent pas 0,05 atome. La composition moyenne de ces carbonates est donnée dans le tableau II.4.

Formules structurales moyennes
Calcite : $Ca^{2+}_{0,96}\ Mg^{2+}_{0,02}\ (Fe^{2+},Mn^{2+})_{0,02}\ CO_3$
Dolomite : $Ca^{2+}_{0,58}\ Mg^{2+}_{0,41}\ (Fe^{2+},Mn^{2+})_{0,01}\ CO_3$
Ankérite : $Ca^{2+}_{0,59}\ Mg^{2+}_{0,23}\ (Fe^{2+},Mn^{2+})_{0,18}\ CO_3$

Tableau.II. 4. Formules structurales moyennes des carbonates dans l'échantillon MAR06646

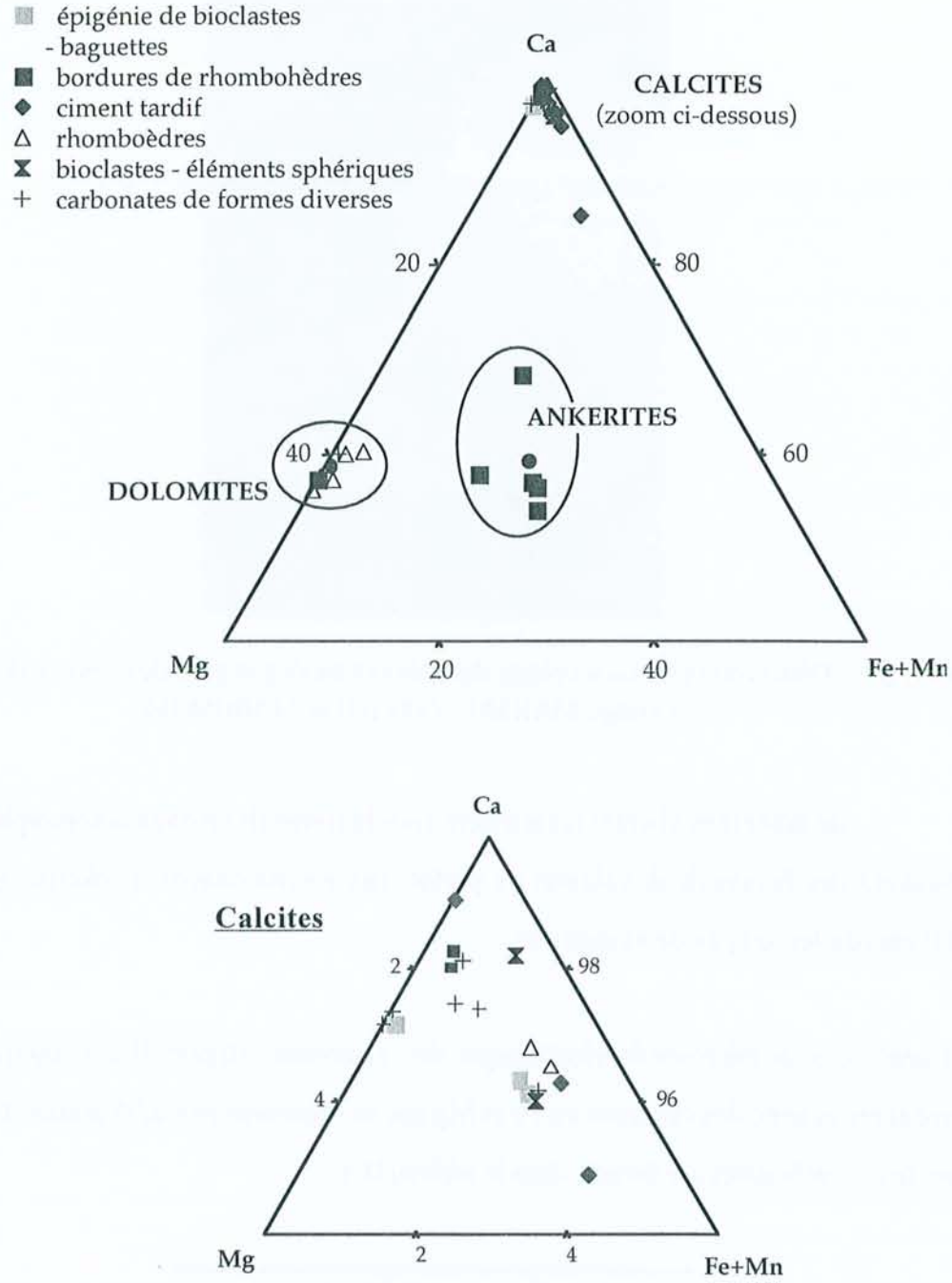


Figure II.25. Diagrammes représentant les carbonates répertoriés dans MAR06646 avec agrandissement pour les calcites (modifié d'après rapport n° D RP 0CRE 99-011/A)

II.3.c. Autres types de minéraux

Le sédiment du Gard contient du quartz en quantité relativement abondante (40 à 50 %). Il se trouve sous la forme de grains détritiques de taille très variable (entre 100 et 200 µm et souvent moins).

Les diverses pyrites rencontrées sont similaires à celles rencontrées dans l'échantillon de Haute-Marne. Elles sont de type framboïdal (figure II.26a.) ou octaédrique (figure II.26b.) et peuvent être associées aux carbonates ou à la matière organique.

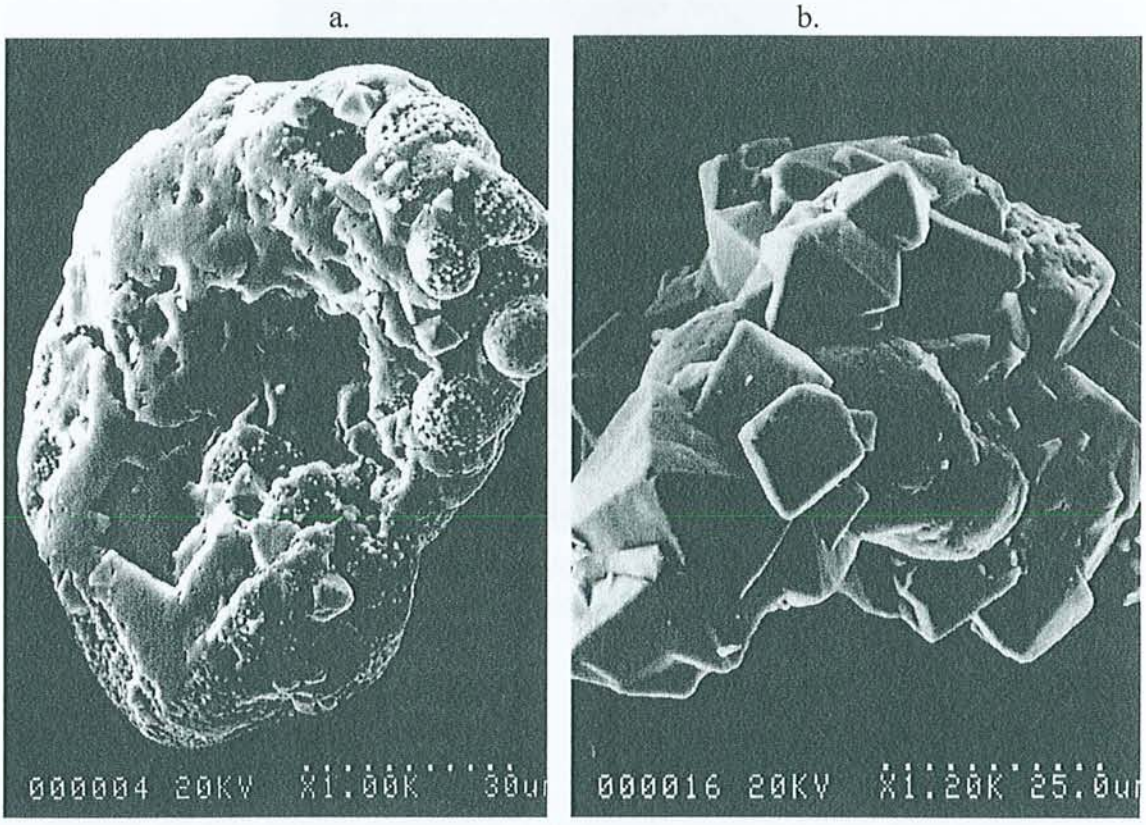


Figure II.26. Observation microscopique a. d'amas de pyrites framboïdales à l'intérieur d'un bioclaste - b. d'un amas de pyrites octaédriques (forage MAR203 - échantillon MAR06646) (rapport n° D RP 0CRE 99-011/A)

Des grains de feldspath ont été reconnus et analysés à la microsonde électronique. Il s'agit principalement d'orthoclase, avec un contenu en K entre 0,7 et 0,8 et en Na entre 0,02 et 0,1. Ils constituent une partie relativement mineure des éléments détritiques et sont souvent corrodés (figure II.27).

D'autres minéraux, en quantité mineure, sont également répertoriés comme du zircon, des oxydes de titane de type rutile ou anatase avec une faible fraction en Fe (jusqu'à 0,20) et des phosphates de terres rares (La, Ca, Th...), probablement de la monazite.

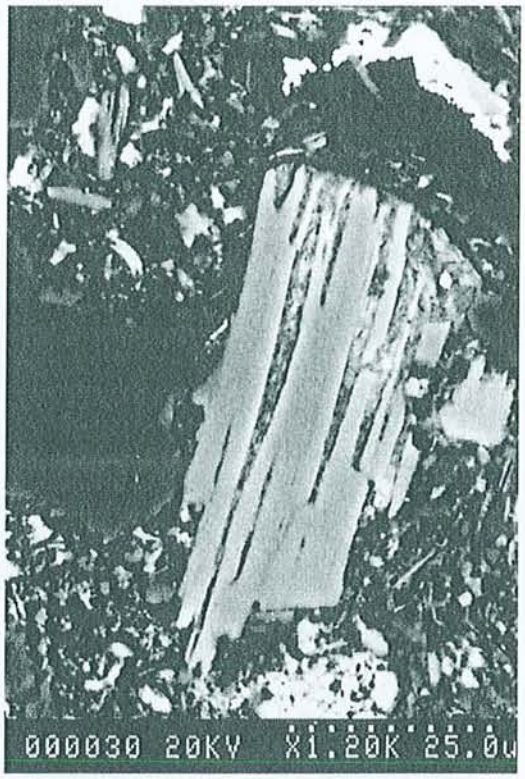


Figure II.27. Observation microscopique d'un feldspath corrodé (forage MAR203 - échantillon MAR06646)

II.3.d. Les argiles

L'observation au microscope électronique à balayage montre que les feuillets argileux de micas sont facilement visibles (figure II.28) dans le sédiment, notamment les feuillets de muscovite. La glauconie est aussi facilement repérable grâce à sa forme en grains arrondis composée d'une multitude de petits feuillets de glauconite (figure II.29).

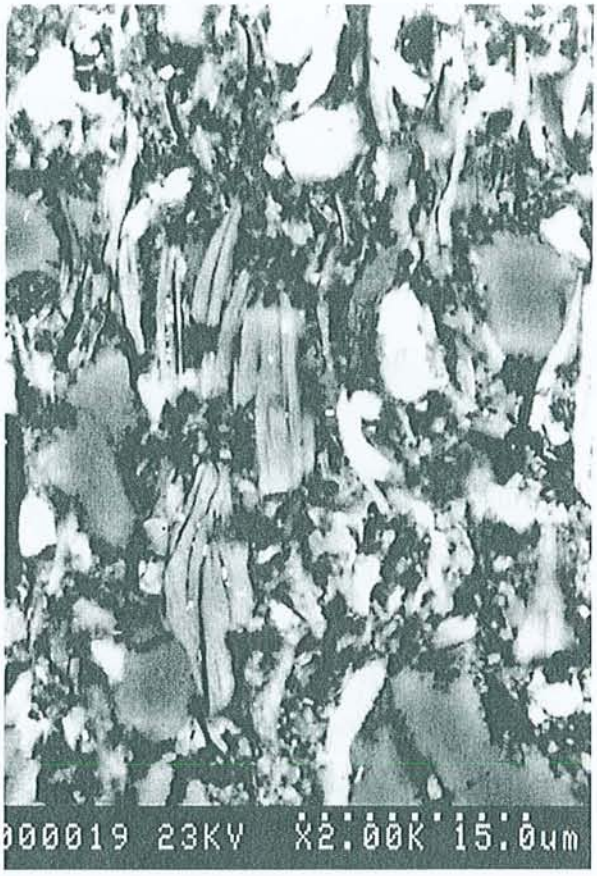


Figure II.28. Observation microscopique de feuillets argileux de muscovite dans le sédiment (forage MAR203 - échantillon MAR06646)

a. b.

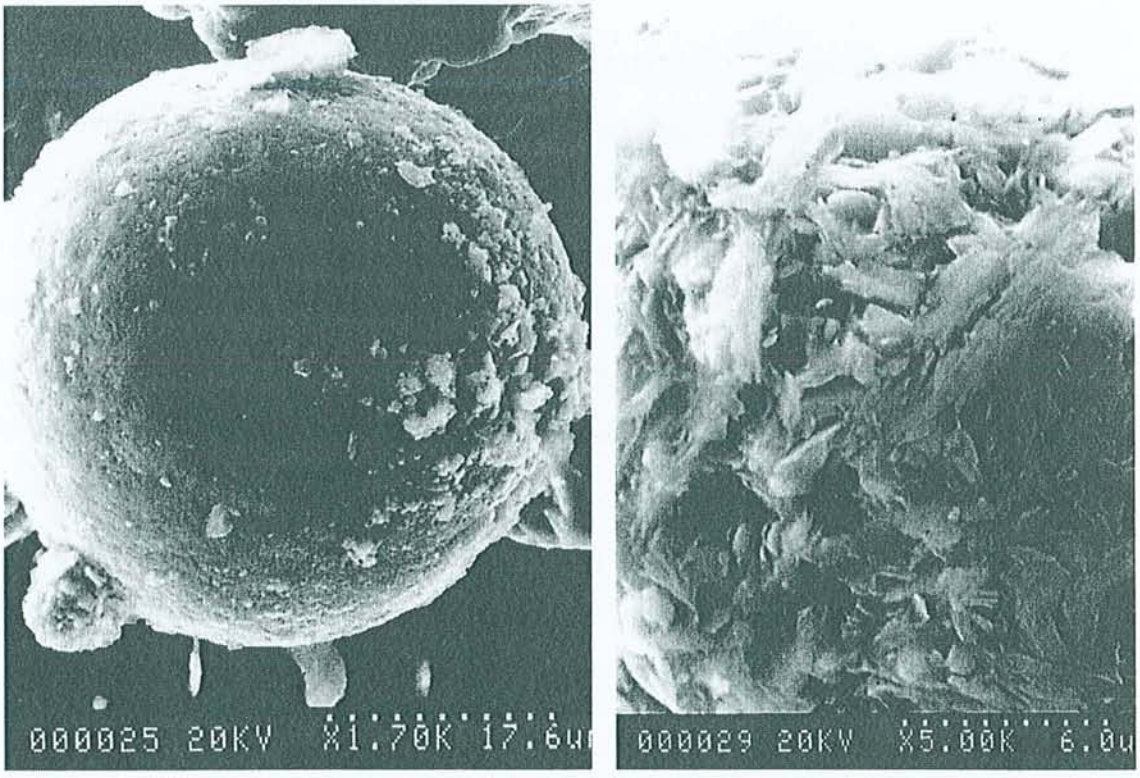


Figure II.29. Observation microscopique de glauconites dans le sédiment (forage MAR203 - échantillon MAR06646) - a. vue d'ensemble - b. détail de surface (rapport n° D RP 0CRE 99-011/A)

Les spectres de diffraction des rayons X ont été réalisés sur la fraction fine inférieure à 10 µm pour faire l'inventaire des divers types de minéraux argileux présents dans le sédiment du Gard. Ils sont présentés dans la figure II.30.

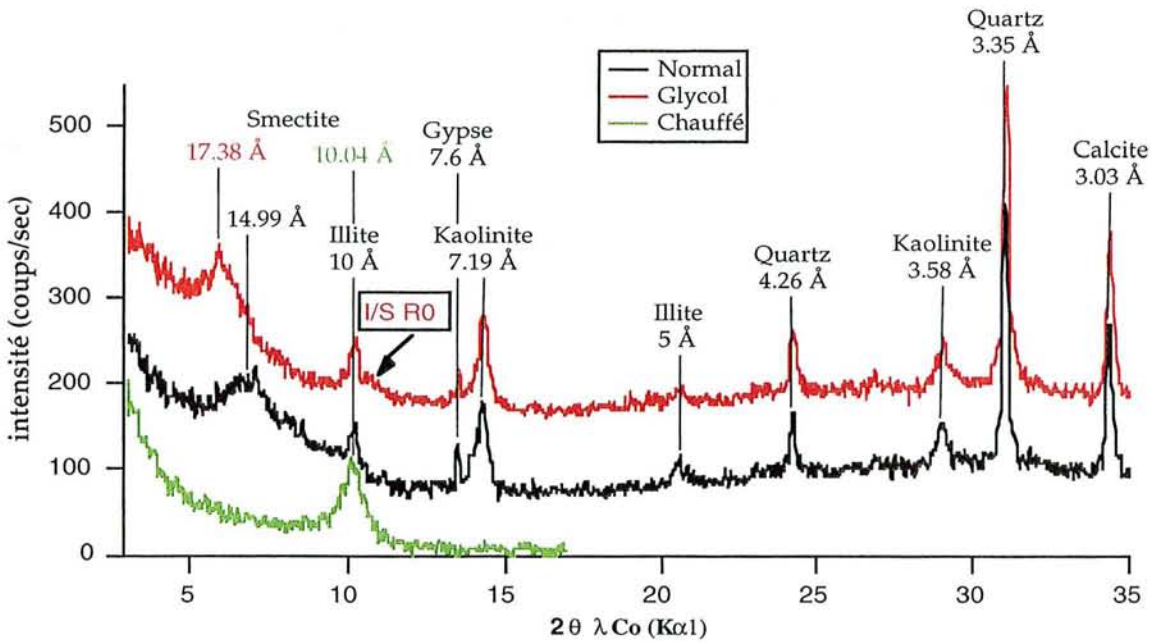


Figure II.30. Spectre de diffraction des rayons X sur l'échantillon MAR06646 – Poudre orientée de la fraction fine (< 2 µm) (rapport n° D RP 0CRE 99-011/A)

Les diffractogrammes X mettent en évidence trois familles principales d'argiles :

- <u>les micas sensu stricto et/ou illites</u> ont leurs réflexions caractéristiques indexées à 10 Å - 5 Å - 3,35 Å. La glauconie est également présente puisque observée au MEB (Figure II.29), mais ses réflexions (10,1 Å - 4,53 Å - 3,33 Å) se superposent en partie à celles des micas et de l'illite. Elle n'est donc pas directement identifiable sur les diffractogrammes.

- <u>les argiles gonflantes de type smectite et/ou interstratifiés illite/smectite (I/S) R0</u> sont également présents. La proportion d'argiles interstratifiées est probablement faible. Un épaulement caractéristique des I/S R0 est observé entre 8,5 et 10 Å (Reynolds et Hower, 1970) mais il est difficilement quantifiable. Toutefois, la combinaison des analyses microsonde et DRX conduit à penser que les I/S rencontrés sont des I/S R0 désordonnés à fort pourcentage de feuillets smectitiques (60 à 70 %). En effet, la présence à 14,94 Å sur le spectre "normal" (17,38 Å sur le spectre "glycol" et 10,04 Å sur le spectre chauffé) montre la présence d'une quantité relativement importante de feuillets gonflants de smectites. Or très

peu de smectites pures ont été analysées à la microsonde (cf. paragraphe suivant), les minéraux analysés sont donc plus probablement des I/S très riches en smectite.

- les kaolinites sont assez abondantes et caractérisées par les réflexions à 7,19Å et 3,58Å.

Les principaux minéraux non phylliteux observés par diffraction de rayons X sont la calcite (3,03 Å) et le quartz (3,35 et 4,26 Å). La présence d'un pic à 7,6 Å révèle aussi la présence d'un minéral sulfaté (gypse) probablement dissous lors de la séparation de la fraction fine puis reprécipité lors de la préparation du dépôt orienté.

Pour l'échantillon MAR06646 l'analyse cristallochimique a été réalisée par microsonde électronique et MET, mais, compte tenu de la faible proportion d'argile gonflante (environ 20 % d'interstratifiés I/S R0) dans l'échantillon du Gard, l'analyse X au microscope électronique à transmission a été préférée pour l'étude cristallochimique des échantillons après expérimentations.

Les formules structurales des minéraux analysés ont été calculées sur 11 oxygènes (une demi-maille). Les différents graphes cristallochimiques, réalisés à partir de ces analyses, sont regroupés dans les figures II.31 et II.32.

Différentes familles argileuses sont mises en évidence comme lors de l'analyse par diffraction des rayons X :

- les minéraux argileux de type illite se caractérisent par des teneurs en silicium comprises entre 3,1 et 3,4 et des contenus en Fe et Mg faibles et équivalents (voisin de 0,1). La garniture interfoliaire est principalement potassique (0,7<K<1).

- les minéraux interstratifiés sont riches en feuillets smectitiques. Ils sont de type illite/smectite ou glauconite/smectite. Ils ont une valeur en Si élevée (Si>3,6). Leur contenu en fer est environ deux fois plus important que celui en magnésium (Fe autour de 0,3 pour les I/S R0 et jusqu'à 0,7 pour les S/G ; Mg autour de 0,15 pour les I/S R0 et jusqu'à 0,2 pour les S/G). La garniture interfoliaire est beaucoup moins riche en K que celle des illites (K entre 0,2 et 0,3). Ils contiennent jusqu'à 0,1 atome par demi-maille de Na et Ca.

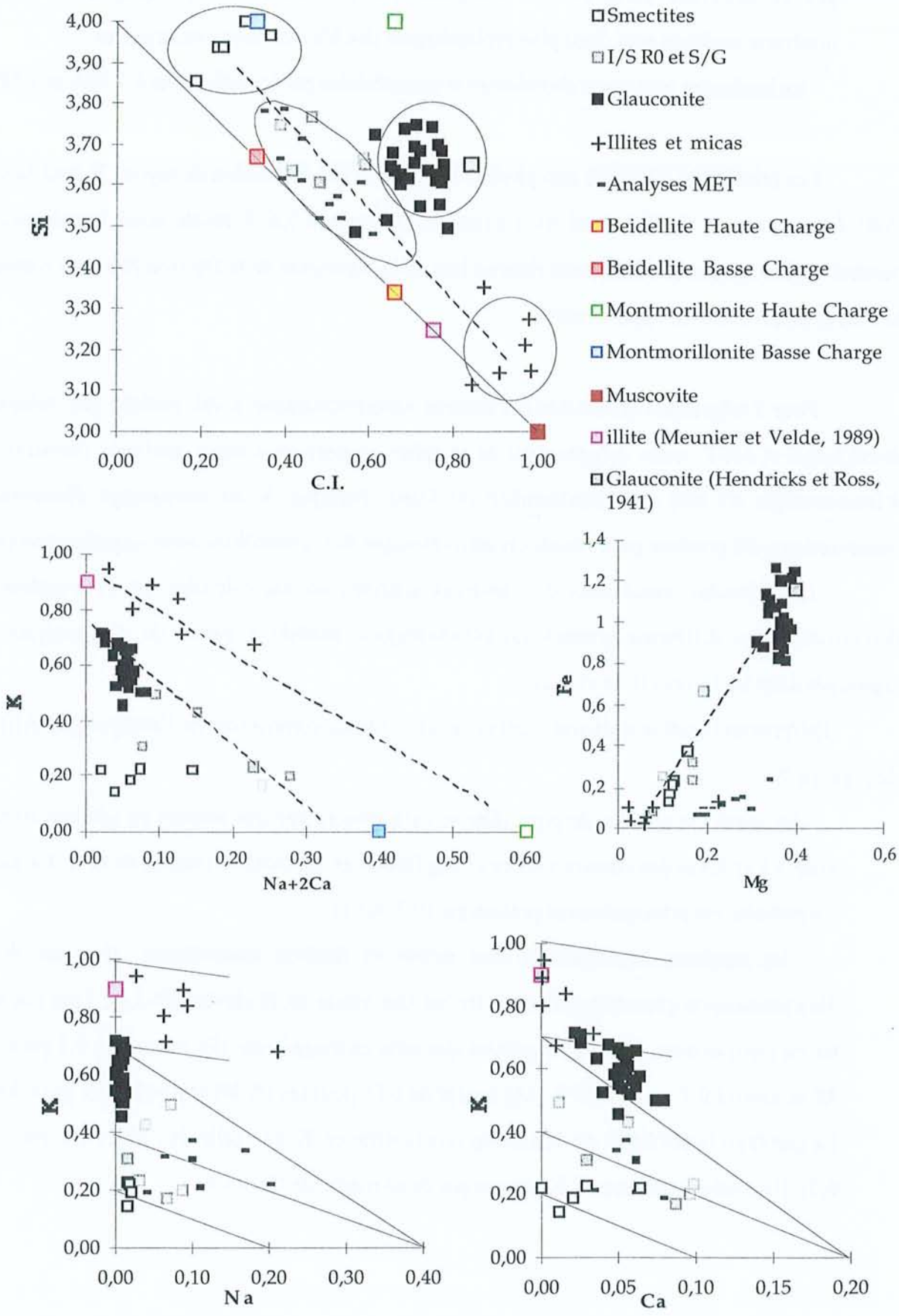


Figure II.31. Diagrammes Si-C.I., Fe/Mg, Na/K et Ca/K sur les argiles fines de l'échantillon MAR06646 (modifié d'après rapport n° D RP 0CRE 99-011/A)

- les glauconites ont des contenus en Si et K intermédiaires entre les illites et les I/S. Par contre, la caractéristique principale qui les différencie des deux types de minéraux argileux précédents est un contenu en fer et magnésium bien plus élevé (Fe autour de 1 et Mg entre 0,3 et 0,4). La garniture interfoliaire est constituée d'une quantité importante de potassium (entre 0,5 et 0,7), d'une proportion en sodium quasiment nulle et de teneurs en Ca relativement plus importantes que dans le cas des autres types d'argiles (proche de 0,05).

- des minéraux pouvant s'apparenter à des smectites sont également analysés. Ils sont caractérisés par une forte teneur en silicium et une prédominance de K en site interfoliaire. Ces minéraux sont soit des smectites potassiques, soit des interstratifiés riches en feuillets de smectite potassique.

Les formules structurales moyennes obtenues à partir des analyses réalisées à la microsonde sont regroupées dans le tableau II.5 suivant.

Formules structurales moyennes des minéraux argileux
Smectites-K ou I/S riches en feuillets de smectite-K
$(Si^{4+}_{3,93}\ Al^{3+}_{0,07})(Al^{3+}_{1,57}\ Fe^{3+}_{0,22}\ Mg^{2+}_{0,12}\ Mn^{2+}_{0,00}\ Ti^{4+}_{0,02})O_{10}(OH)_2(Na^{+}_{0,06}\ Ca^{2+}_{0,03}\ K^{+}_{0,23}).n\ H_2O$
I/S R0
$(Si^{4+}_{3,68}\ Al^{3+}_{0,32})(Al^{3+}_{1,54}\ Fe^{3+}_{0,28}\ Mg^{2+}_{0,14}\ Mn^{2+}_{0,01}\ Ti^{4+}_{0,02})O_{10}(OH)_2(Na^{+}_{0,05}\ Ca^{2+}_{0,06}\ K^{+}_{0,31})$
Illites et micas
$(Si^{4+}_{3,21}\ Al^{3+}_{0,79})(Al^{3+}_{1,81}\ Fe^{3+}_{0,08}\ Mg^{2+}_{0,08}\ Mn^{2+}_{0,01}\ Ti^{4+}_{0,01})O_{10}(OH)_2(Na^{+}_{0,09}\ Ca^{2+}_{0,01}\ K^{+}_{0,81})$
Glauconites
$(Si^{4+}_{3,64}\ Al^{3+}_{0,36})(Al^{3+}_{0,62}\ Fe^{3+}_{1,01}\ Mg^{2+}_{0,36}\ Mn^{2+}_{0,01}\ Ti^{4+}_{0,00})O_{10}(OH)_2(Na^{+}_{0,01}\ Ca^{2+}_{0,05}\ K^{+}_{0,60})$

Tableau.II. 5. Formules structurales moyennes des minéraux argileux analysés dans l'échantillon MAR06646

Les analyses réalisées au microscope électronique à transmission ont été placées dans les graphes présentant la cristallochimie. Les principaux minéraux analysés sont des interstratifiés I/S R0. Les teneurs en Si, K, Ca et Na sont similaires à celles obtenues à la microsonde électronique. La teneur en magnésium est, par contre, surestimée au MET comme lors des analyses sur le sédiment de Haute-Marne et pour les mêmes raisons.

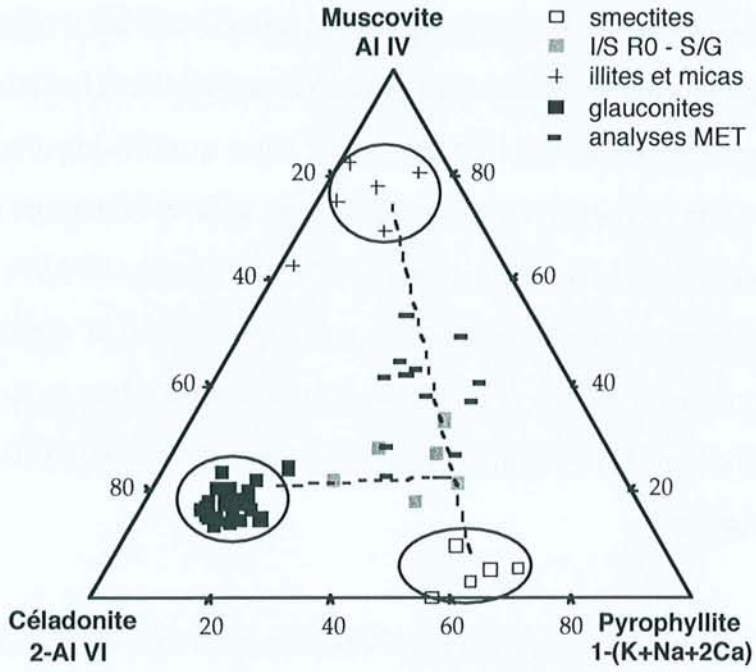


Figure II.32. Diagramme CMP de Hower and Mowatt (1966) des familles argileuses de l'échantillon MAR06646

II.4. CARACTERISATION DES FEUILLETS ARGILEUX PAR METHR

L'observation par METHR des minéraux argileux interstratifiés, sans traitement chimique préalable, est difficile. Les structures cristallines peuvent être endommagées sous le faisceau électronique. Les feuillets gonflants tels que les feuillets de smectite se déshydratent sous vide et se ferment avec une équidistance de 10 Å. Dans le cas de l'observation d'interstratifiés I/S, la différenciation des feuillets d'illite et de smectite sur la seule base de l'espacement interfoliaire est alors impossible. Sous des conditions d'observations particulières, Guthrie et Veblen (1989) ont réussi à simuler par ordinateur puis à observer des interstratifiés illite/smectite sans traitement chimique préalable (Veblen et al., 1990). L'apparition de franges présentant différents contrastes rendait possible la distinction entre les feuillets de smectite et d'illite. Il était alors également possible de détecter l'ordre ou le désordre dans l'empilement des feuillets.

Toutefois, ce type d'observation reste ambigu car les variations de contraste sont difficiles à obtenir et sont très dépendantes des conditions d'observation (Guthrie et Veblen, 1989). Une autre méthode a donc été préférée, nécessitant l'enrobage des échantillons dans une résine suivant le protocole d'Amouric et Olives (1991) (annexe 2) afin de préserver les échantillons des effets

destructeurs du faisceau d'électrons et d'empêcher la fermeture des feuillets gonflants à 10 Å. Ce phénomène n'est toutefois pas exclu.

L'observation au MET de préparations classiques (dépôt sur grilles - annexe 4) a d'abord été réalisée sur les échantillons de départ (la Bentonite du Wyoming SmWy2, les argilites de Haute-Marne HTM1001 et les siltites du Gard MAR06646).

Les smectites de la Bentonite du Wyoming se présentent sous la forme de pétales ou de voiles souvent repliés ou enroulés en bordure (figure II.33). C'est un aspect typique des smectites déjà observé dans la littérature (Vali et Koster, 1986).

Les échantillons de sédiment naturel HTM1001 et MAR06646 (figure II.34a et II.35a) sont constitués d'ensembles de particules présentant des aspects différents :

A. des amas plus ou moins ovoïdes de particules argileuses très fines d'aspect très floconneux, nuageux. Ces amas ont une teinte plus ou moins foncée selon l'épaisseur des amas et ont une taille variant entre 3000 et 9000 Å.

B. des amas foncés de particules de formes variables. Contrairement aux précédentes, les particules ne présentent pas d'aspect floconneux. Leur surface est lisse et leurs bordures nettes et non repliées. Leur taille varie entre 1500 et 3000 Å.

C. des particules de forme allongée présentant des empilements de feuillets. Elles sont, en général, épaisses donc foncées et ont des bordures nettes ainsi que des terminaisons effilées. Leur taille, très variable, peut aller de 1500 à 9000 Å. Ces particules sont souvent agrégées autour des minéraux non-phylliteux tels que les quartz.

D. des petites particules (entre 500 et 1200 Å) de faible épaisseur.

L'observation des coupes ultramicrotomiques au METHR a ensuite été réalisée sur les mêmes échantillons.

La Bentonite du Wyoming (figure II.33) montre de petits empilements de feuillets incurvés à faible contraste. Ces empilements sont, généralement, constitués d'une dizaine de feuillets. Ces feuillets peuvent être très longs (de 200 à 2000 Å de longueur) et ont des extrémités effilées. Des discontinuités de feuillets sont parfois observées à l'intérieur d'un empilement. Ces d'observations rejoignent les descriptions de type IV de Vali et Koster (1986) relatives aux montmorillonites du Wyoming.

Figure II.33. Observation au MET des smectites de la Bentonite du Wyoming à partir d'échantillons enrobés

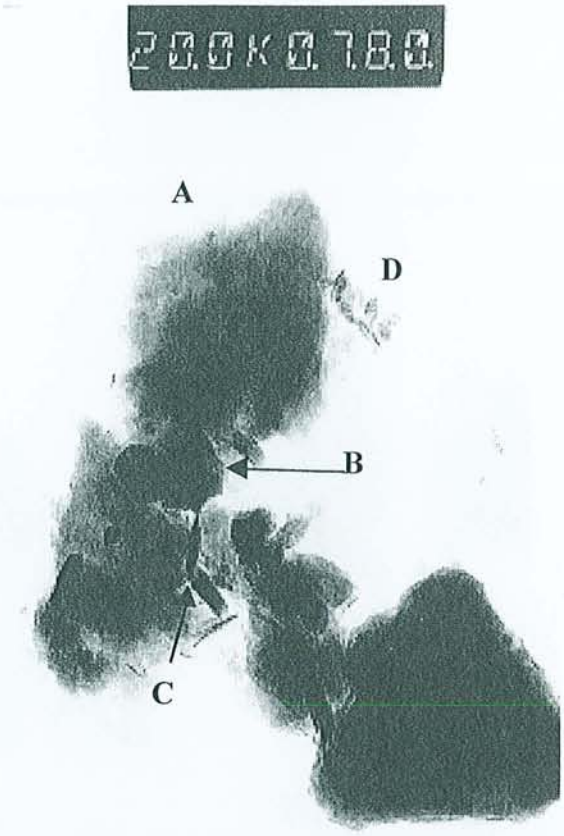
Les particules argileuses des sédiments naturels du Gard (figure II.35.b) et de la Haute-Marne (figure II.34.b) présentent les mêmes caractéristiques. Trois types de structures d'empilements sont observés :

1. des structures constituées d'empilements réguliers de feuillets rectilignes. Ils ont une taille comprise entre 2500 et 3500 Å pour l'échantillon du Gard et entre 500 et 6000 Å pour l'échantillon de la Haute-Marne. L'espacement des feuillets est régulier et égal à 10 Å. Ces empilements sont typiques de cristaux d'illite (type III.a selon Vali et Koster (1986)).

2. des empilements de feuillets semblables à ceux décrits pour la Bentonite du Wyoming. La taille de ces empilements varie entre 300 et 900 Å pour l'échantillon MAR06646 et entre 800 et 1500 Å pour l'échantillon HTM1001.

3. l'intercalation des deux types d'empilements précédents. Ce type de structure est beaucoup plus présent dans le sédiment de Haute-Marne. Les enchevêtrements de feuillets observés, pour cet échantillon, sont complexes et très étendus. Il est très souvent difficile de distinguer avec précision les couches de type illite des couches de type smectite.

a



b

Figure II.34. Observation au MET du sédiment de Haute-Marne (a) à partir des préparations classiques (b) à partir d'échantillons enrobés

a

b.

Figure II.35. Observation au MET du sédiment du Gard (a) à partir des préparations classiques (b) à partir d'échantillons enrobés

Pour **l'estimation de l'espacement entre les feuillets** (annexe 7) des structures de type 2 et 3, nous avons divisé l'épaisseur d'un empilement donné par le nombre de feuillets composant cet empilement. Les empilements sélectionnés apparaissaient comme homogènes et sans défaut sur une longueur suffisante pour réaliser la mesure. Cette méthode de calcul a été choisie afin de minimiser les erreurs de lecture lors de l'évaluation de l'épaisseur des empilements.

Les espacements calculés entre deux feuillets de smectite dans la Bentonite du Wyoming varient entre 11 et 13,8 Å. Les valeurs autour de 13 Å sont confirmées par des clichés de diffraction électroniques (figure II.36). Les garnitures interfoliaires des smectites qui composent la Bentonite du Wyoming, ne sont donc pas similaires. Les feuillets avec un espacement de 11 Å sont probablement riches en sodium et ceux à 13,8 Å sont vraisemblablement plus calciques (Dunoyer de Segonzac, 1970) ce qui confirme le caractère sodi-calcique de la Bentonite.

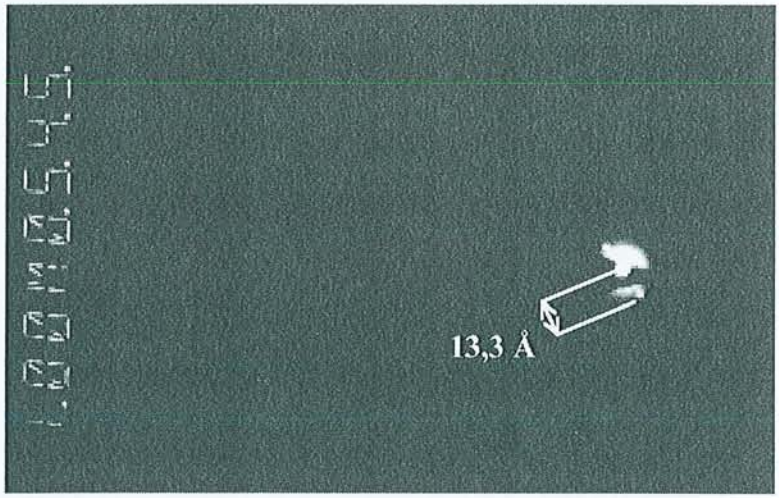


Figure II.36. Cliché de diffraction X réalisés sur les smectites de la Bentonite du Wyoming

Dans l'échantillon HTM1001, les espacements calculés sont compris entre 10,2 et 11,8 Å. Des clichés de diffraction électronique ont été également réalisés sur certaines particules et indiquent des espacements (001) de 10,2 à10,5 Å (figure II.37). Ces valeurs ne correspondent pas à un minéral argileux type. Ce sont des moyennes d'espacements entre feuillets. En supposant que les feuillets constitutifs de l'empilement ne sont pas de même nature (illite et smectite), l'espacement moyen obtenu sera la moyenne des espacements caractéristiques de chacun des types de feuillets (10 Å pour les feuillets d'illite et entre 12 et 14 Å pour les feuillets de smectite) affectés des coefficients liés aux proportions de chacun des feuillets dans l'I/S. Un empilement avec un espace interfeuillet moyen de 10,2 Å correspondra très probablement à une interstratification I/S riche en feuillets illitiques. De la même manière, un empilement avec un espace interfeuillet moyen de 11,8 Å peut

révéler une interstratification I/S plus riche en feuillets smectitiques. Cette présence d'interstratifiés I/S avec des proportions variées en feuillets illitiques avait déjà été notée lors de l'analyse cristallochimique de la fraction argileuse.

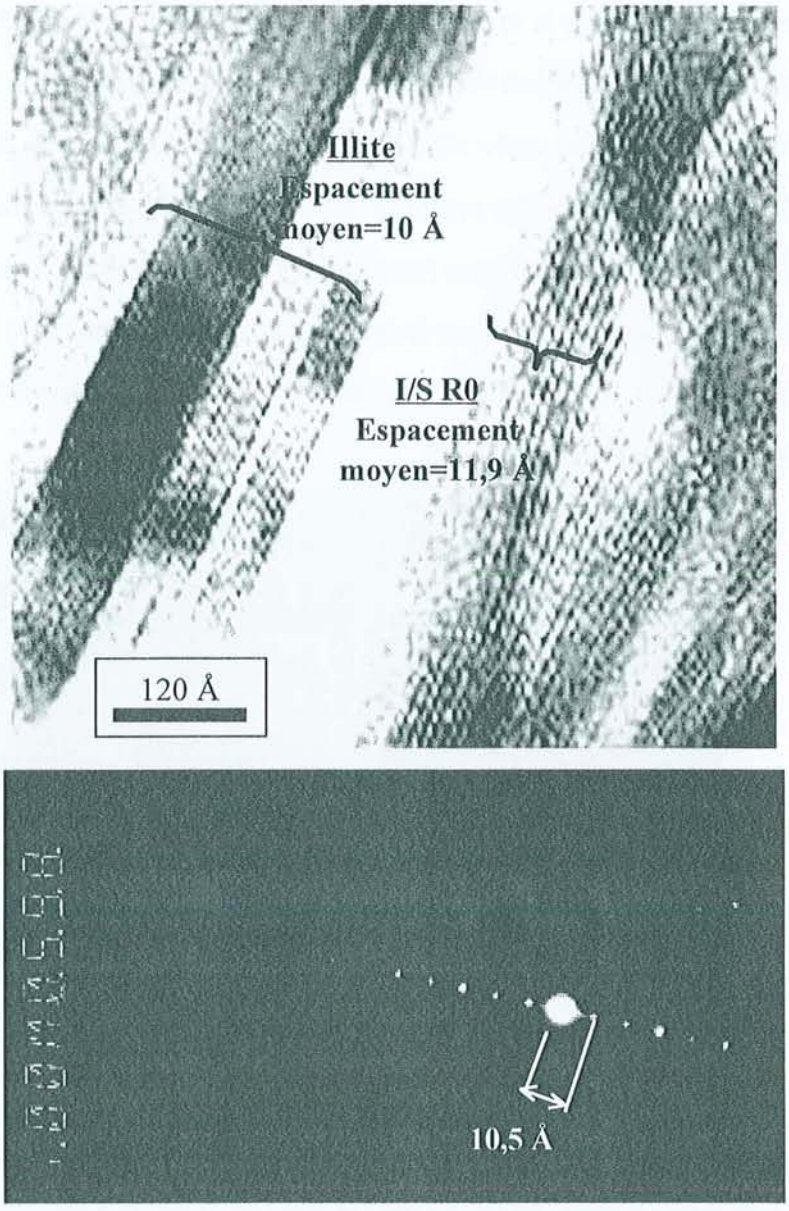


Figure II.37. Observation au METHR d'empilements de feuillets dans des illites et des I/S R0 et d'un cliché de diffraction X réalisé sur un interstratifié I/S riche en illite dans le sédiment de Haute-Marne

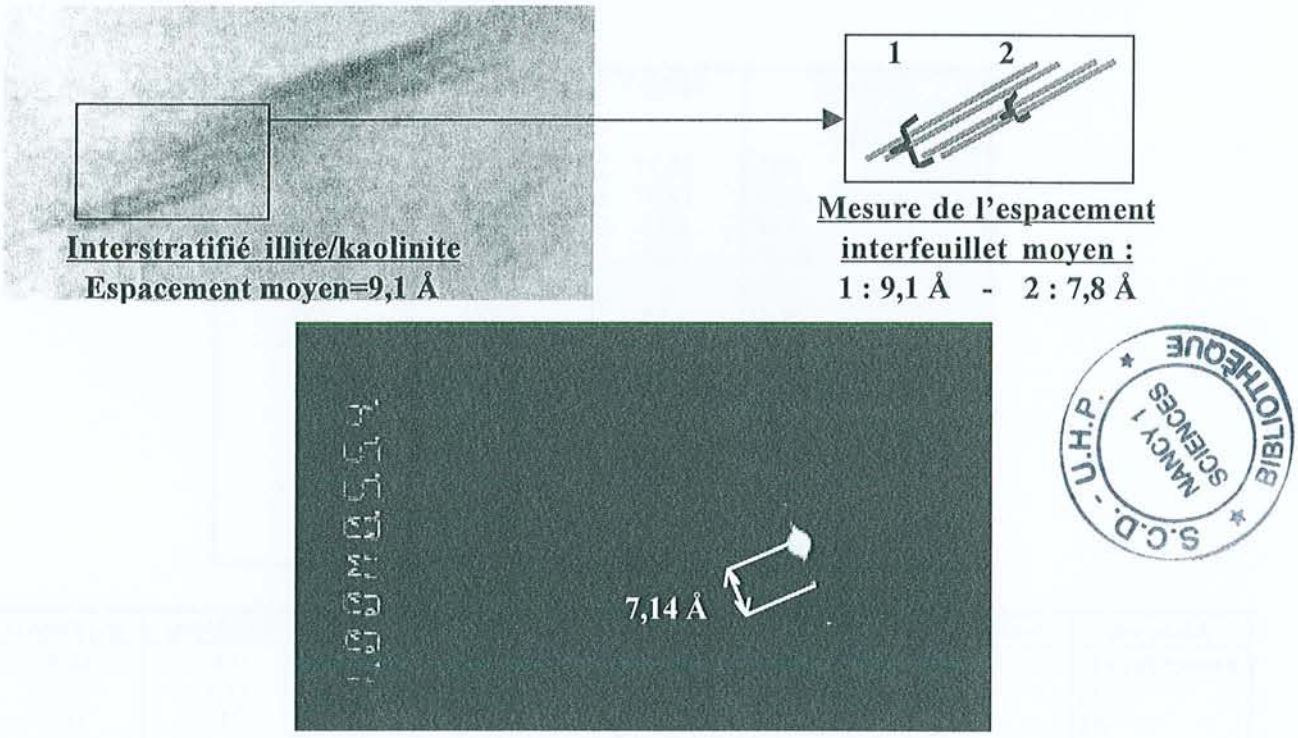
Dans le sédiment du Gard (MAR06646), quatre espacements différents ont été calculés :

- des espacements de 12,7 à 13 Å qui pourraient correspondre à des feuillets de smectite,

- des espacements moyens variant entre 10,5 et 11,8 Å qui seraient le résultat d'interstratification entre feuillets d'illite et de smectite ou de smectite et de glauconite avec des proportions variables de feuillets smectitiques,

- des espacements à 7,8 Å qui pourraient correspondre à des feuillets de kaolinite ,

- des espacements moyens entre 9,1 et 9,8 Å qui pourraient être le résultat de l'interstratification de feuillets d'illite et de kaolinite (figure II.38).



S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHEQUE

Figure II.38. Observation de l'interstratification de feuillets de kaolinite et de feuillets d'illite dans le sédiment du Gard (observation au METHR et cliché de diffraction X sur un feuillet de kaolinite)

Certains auteurs (Ahn et Peacor, 1986b.; Amouric et Olives, 1991; Guthrie et Veblen, 1989) différencient les différents types de feuillets (illite, smectite) dans les interstratifications grâce à des différences de contraste lumineux dans les feuillets. Cette variation de contraste est induite par une différence de la chimie et/ou de la structure des feuillets alternants et permet d'identifier une périodicité ou un ordre (s'il existe) dans l'interstratification. Toutefois, dans le cas de nos échantillons, ces variations de contraste n'ont pu être clairement observées. Aucune information sur l'arrangement des types de feuillets dans les diverses interstratifications (I/S surtout) n'a donc pu être obtenu.

II.5. SYNTHESE COMPARATIVE DES CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES, CHIMIQUES ET DES PROPRIETES DE SURFACE DES TROIS ECHANTILLONS

II.5.a. Minéralogie et analyse chimique comparative

Comme nous venons de le voir, les sédiments étudiés sont principalement constitués de silicates détritiques (micas potassiques, chlorites, biotites, glauconites, quartz) et d'argiles à feuillets gonflants (I/S désordonnés R0 principalement) cimentés par des carbonates.

Éléments	*SmWy2*	*HTM1001*	*MAR06646*
Majeurs (%)			
SiO_2	53,37	47,3	52,97
Al_2O_3	19,57	10,75	8,24
FeO	0,17	2,89	1,62
Fe_2O_3	3,67	3,87	2,70
MnO	-	0,03	-
MgO	2,68	2,47	0,94
CaO	0,78	13,03	15,76
Na_2O	0,88	0,43	0,26
K_2O	0,13	2,87	1,23
TiO_2	0,08	0,62	0,49
P	0,04	0,12	0,13
CO_2	-	13,75	14,20
S tot	-	0,73	0,72
Cl (ppm)	-	76	249

Éléments	*SmWy2*	*HTM1001*	*MAR06646*	*Éléments*	*SmWy2*	*HTM1001*	*MAR06646*
Traces (ppb)				**Mo**	-	0,37	0,26
As	-	9,45	9,66	**Nb**	-	13,32	8,57
Ba	-	220	153	**Nd**	-	23,7	16,8
Be	-	1,58	1,46	**Ni**	-	36	20,7
Bi	-	0,09	0,07	**Pb**	-	13,3	11,8
Cd	-	0,09	0,09	**Pr**	-	6,42	4,57
Ce	-	56,4	41,46	**Rb**	-	101,1	57,17
Co	-	8,7	5,51	**Sb**	-	0,45	0,58
Cr	-	88,2	47,9	**Sm**	-	4,23	3,16
Cs	-	6,41	3,82	**Sn**	-	2,73	2,28
Cu	-	16,5	12,2	**Sr**	-	378	538
Dy	-	3,35	2,6	**Ta**	-	1,05	0,824
Er	-	1,85	1,337	**Tb**	-	0,56	0,44
Eu	-	0,93	0,65	**Th**	-	8,59	7,9
Ga	-	15,1	10,9	**Tm**	-	0,28	0,233
Gd	-	3,5	2,72	**U**	-	2,22	2,02
Ge	-	1,22	1,09	**V**	-	99,8	55,6
Hf	-	4,6	4,49	**W**	-	1,39	1,42
Ho	-	0,74	0,58	**Y**	-	21,5	15,3
In	-	0	0,02	**Yb**	-	1,93	1,577
La	-	29,89	19,61	**Zn**	-	82,7	46,5
Lu	-	0,33	0,231	**Zr**	-	175	172

Tableau.II. 6. Concentrations en éléments majeurs et traces dans les échantillons de SmWy2, HTM1001 et MAR06646 obtenues par analyse par l'ICP solide et par voie humide (FeO, Cl, S, CO_2)

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le contact de ces sédiments avec l'air (ouverture des galeries du stockage souterrain) entraîne une altération qui consiste en une déshydratation du sédiment accompagnée de phénomènes d'oxydation (notamment des pyrites). L'évaporation de l'eau interstitielle induit la précipitation d'une petite quantité de sel de type NaCl et l'oxydation des pyrites aboutit à l'apparition de paragenèses secondaires de type gypse, jarosite et oxy-hydroxydes de fer.

Des analyses ICP sur la roche totale ont donc été effectuées afin de connaître la composition chimique globale des différents échantillons étudiés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.6.

En recoupant les analyses effectuées par diffraction de rayons X et quantométrie sur les échantillons et en nous appuyant sur des données obtenues par d'autres études (Lancelot, 1997; Trouiller et Lebon, 1997), les quantités relatives des divers minéraux ont été estimées. Ces compositions sont présentées dans le tableau II.7.

Les proportions de quartz, carbonate et de la matière organique sont tirées de la littérature (Lancelot, 1997; Trouiller et Lebon, 1997). La teneur en pyrites dans les sédiments est estimée grâce au pourcentage de soufre obtenu lors de l'analyse chimique globale des échantillons.

Les concentrations en minéraux argileux dans les sédiments ont fait l'objet d'études systématiques le long des forages HTM102 et MAR203 (Bouchet, 1995a; Bouchet, 1995c; Bouchet et al., 1995b). Ces données sont reprises dans ces travaux.

		SmWy2	*HTM1001*		*MAR06646*	
A R G I L E S	**Smectites**	90 %		-		-
	I/S R0	-		30 %		22 %
	Micas	-	55 %	20 %	33 %	7 %
	Chlorites	-		5 %		-
	Kaolinites	-		-		4 %
Carbonates		3 %		27,7 %		20,0 %
Quartz		3 %		26,0 %		45,0 %
Pyrites		1 %		0,7 %		0,7 %
Feldspaths		1 %		1,5 %		1,5 %
Hématite		-		0,5 %		0,5 %
Matière Organique		-		0,6 %		0,6 %
Divers (phosphates, sels ...)		-		0,7 %		1,7 %

Tableau.II. 7. Composition semi-quantitative des sédiments de Haute-Marne (HTM1001), du Gard (MAR06646) et de la Bentonite du Wyoming (SmWy2) (les valeurs sur fond gris correspondent à des valeurs moyennes dans les couches d'argilites ou de siltites (Bouchet, 1995a; Bouchet, 1995c; Bouchet et al., 1995b))

II.5.b. Mesures granulométriques

Les répartitions granulométriques sont similaires pour les divers échantillons et sont représentées figure II.39. Les trois paramètres permettant de caractériser cette répartition sont présentés dans le tableau II.8.

Échantillon	d90 : 90 % des particules ont un diamètre inférieur à (en µm)	d50: 50 % des particules ont un diamètre inférieur à (en µm)	d10: 10 % des particules ont un diamètre inférieur à (en µm)
HTM 1001	24,35	4,91	1,45
MAR06646	22,02	3,37	1,26
SmWy-2	24,65	3,67	1,37

Tableau.II. 8. Paramètres caractérisant les répartitions granulométriques des trois échantillons étudiés

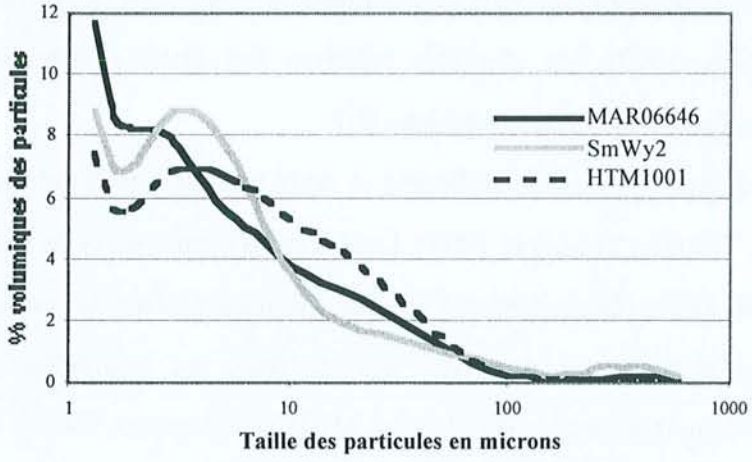


Figure II.39. Répartitions granulométriques des particules dans les trois échantillons étudiés

La répartition granulométrique des divers échantillons montre une forte proportion de particules de faible taille ce qui est due à la présence d'argiles fines de type smectite et interstratifiés.

II.5.c. Mesure des surfaces spéficiques

Les deux méthodes utilisées pour la mesure des surfaces spécifiques (t-plot et BET), décrites dans l'annexe 3, donnent des résultats relativement équivalents. Les valeurs sont présentées dans le tableau II.9.

surface en m^2/g :	Méthode BET	Méthode du t-plot	Surface des microporosités
HTM 1001	40,7	42,8	13,7
MAR06646	18,1	19,3	8,1
SmWy-2	33,1	35,3	18,3

Tableau.II. 9. Valeurs de surface spécifique des trois échantillons étudiés (HTM1001, MAR06646, SmWy2)

Pour HTM1001, la surface spécifique est de l'ordre de 41 m^2/g avec une microporosité assez importante représentant 13,7 m^2/g. Pour le Gard, les résultats sont deux fois plus faibles, de l'ordre de 18,5 m^2/g. La microporosité a, elle aussi, sensiblement diminué. Les mesures de surfaces spécifiques pour la bentonite du Wyoming sont proches des valeurs obtenues pour l'échantillon de la Haute-Marne.

Ces surfaces spécifiques relativement importantes sont liées à la granulométrie des particules argileuses qui montre une forte proportion de particules de faible taille (< 20 µm en majorité).

La différence de surface spécifique observée entre les échantillons du Gard et de la Haute-Marne s'explique par l'organisation microstructurale des échantillons observée au MEB. La microstructure du Gard est relativement compacte, les argiles sont réparties de manière uniforme dans le sédiment entre les grains détritiques de taille plus ou moins importante. Les carbonates sont également répartis uniformément et la calcite est intimement mélangée aux argiles. Ce ciment argilo-calcaire comble d'ailleurs la porosité ce qui explique la microporosité faible. Le sédiment de Haute-Marne a une organisation texturale différente avec une plus grande dispersion des particules argileuses. Une véritable cimentation argile/calcite n'est pas vraiment mise en évidence et la porosité n'est donc pas comblée (Bauer-Plaindoux et al., 1998).

II.5.d. Mesure des capacités d'échanges cationiques

La CEC des échantillons a été mesurée par la méthode à la cobaltihexamine (annexes 3 et 4). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons bruts et des échantillons préalablement décarbonatés afin de connaître l'influence de la décarbonatation (tableau II.10).

La valeur de CEC de SmWy2 est bien supérieure aux valeurs des autres échantillons car la Bentonite est constituée en majorité de smectite, matériau gonflant et à forte CEC. Les échantillons de Haute-Marne et du Gard contiennent quant à eux une proportion relative de feuillets argileux

gonflants inférieure à cause de la présence de nombreux autres minéraux peu ou pas gonflants tels que l'illite, les carbonates, le quartz.

CEC en meq/100g	*Sur roche totale*	*Sur roche décarbonatée*	*Sur roche totale sans l'effet de dilution lié à la présence des carbonates*
HTM1001	20,963	29,580	28,994
MAR06646	11,908	16,305	14,884
SmWy2	70,318	-	-

Tableau.II. 10. Valeurs de capacités d'échange cationiques obtenues par échange à la cobaltihexamine sur les échantillons d'argiles étudiés non traités

En prenant en compte les valeurs de CEC théorique des minéraux argileux trouvées dans la littérature (Bardon, 1983), à savoir smectite (80 meq/100g), illite (10 meq/100g), chlorite (30 meq/100g) et kaolinite (3 meq/100g), et la composition minéralogique des sédiments présentée dans le tableau II.7, une estimation de la CEC théorique des échantillons a été réalisée. Ce calcul aboutit aux valeurs de CEC suivantes : 20,15 meq/100g pour la Haute-Marne et 12,26 meq/100g pour le Gard. Elles sont très semblables à celles obtenues par échange à la cobatihexamine, ce qui nous permet d'accorder une grande confiance aux résultats dans le tableau II.7.

En ce qui concerne l'effet de la décarbonatation, la CEC des échantillons décarbonatés est systématiquement plus élevée de quelques unités par rapport à la CEC des échantillons bruts. Ceci s'explique par la disparition des carbonates qui entraîne une augmentation de la proportion relative de feuillets gonflants accessibles dans le sédiment (disparition du phénomène de dilution lié à la présence des carbonates et du blindage de certains paquets d'argiles). Pour vérification, la CEC calculée sur roche totale avec correction de l'effet de dilution par les carbonates (3ième colonne du tableau) donne des valeurs similaires à la CEC obtenue sur roche décarbonatée.

CHAPITRE III :

SIMULATION EXPERIMENTALE DES DIFFERENTES ETAPES DE LA MISE EN PLACE DU STOCKAGE

EXPERIMENTATIONS A TEMPERATURE AMBIANTE

I. OXYDATION DES SEDIMENTS

Lors du creusement des galeries dans la formation sédimentaire profonde, l'air provoque une déshydratation du sédiment et son oxydation. Certains minéraux présents dans les sédiments, tels que la pyrite, subissent, dès lors, des phénomènes d'oxydation importants. Des paragenèses d'oxydation apparaissent. Ce sont principalement des sulfates et des oxy-hydroxydes de fer qui vont perturber la nature du fluide interstitiel dans les sédiments. Le fluide initialement en contact avec la pyrite oxydée prend un fort caractère acide (formation d'acide sulfurique) et peut entraîner l'altération des minéraux argileux autour du microsite à "pyrite". Cependant, les fluides seront rapidement neutralisés au contact des carbonates (figure III.1).

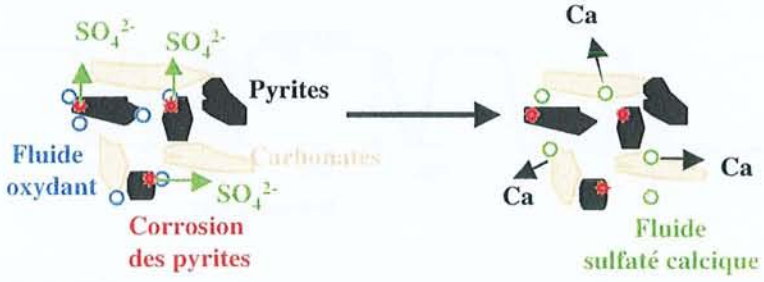


Figure III.1. Modification de la composition du fluide dans la formation géologique liée aux phénomènes d'oxydation

Ce chapitre a fait l'objet du contrat ANDRA "Rôle de l'oxydation chimique et de l'acidification des eaux en relation avec la bio-oxydation des sulfures sur les propriétés physico-chimiques des argiles" n° DRP 0CRE 99-004 (Roubeuf et al., 1999a).

I.1. L'OXYDATION DANS LES SEDIMENTS ARGILEUX

I.1.a. Évidence de la réactivité des pyrites au contact de l'air

L'observation macroscopique des carottes du forage HTM102 a été réalisée dans le chapitre II et a montré la forte réactivité des pyrites des terriers fossiles. En effet, après quelques mois laissés à l'air libre, les terriers fossiles remplis de pyrites ont montré l'apparition de plusieurs franges d'altération qui sont composées :

- de pyrite, en très petits cristaux noirs, associée à des sulfates de fer et de sodium de type natrojarosite $Fe_3Na(SO_4)(OH)_6$,
- de gypse $Ca(SO_4),2H_2O$ en cristaux lamellaires ou filamenteux sur la pyrite,
- d'hydroxydes de fer, à l'extérieur.

Ces terriers se retrouvent en très grande quantité dans une zone entre 390 et 440 m de profondeur dans le forage HTM102 (figure III.2), c'est-à-dire dans le même horizon stratigraphique que celui devant accueillir le laboratoire de recherche souterrain de l'ANDRA.

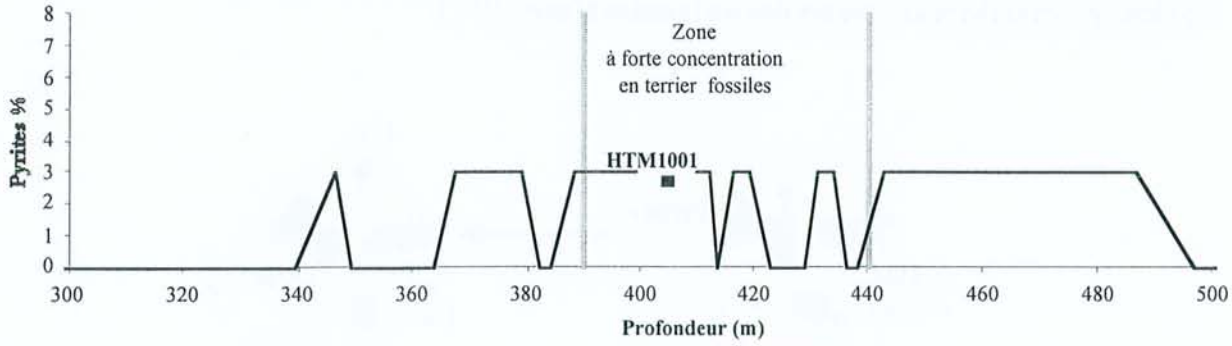


Figure III.2. Variation de la teneur en pyrites le long du forage HTM102 (données fournies par Bouchet (1995a))

I.1.b. Les facteurs favorables à l'oxydation

La cinétique d'oxydation des sulfures (Mustin, 1992) est principalement dépendante de trois types de facteurs :

a. Les conditions physico-chimiques environnantes :

Les principaux facteurs déterminants sont les suivants :

- la fO_2, le pH, la température,
- le rapport liquide sur roche (L/R),
- les caractéristiques chimiques des eaux.

b. Les caractéristiques minéralogiques des sulfures et des phases associées qui sont :

- la nature des sulfures (pyrite, marcassite, bravoites, pyrrhotite...),
- leur état cristallin,

- leur surface spécifique,

- la nature des autres phases minéralogiques présentes susceptibles de réguler le milieu (tampon carbonate, par exemple).

Il apparaît ainsi que l'oxydation des sulfures d'une roche met en présence un grand nombre de phases (phases néoformées, phases initialement présentes) dont aucune n'est inerte vis-à-vis des autres et dont il faudra tenir compte individuellement et mutuellement tout au long des processus.

c. Les caractéristiques microbiologiques du milieu

La difficulté de compréhension de l'évolution des milieux naturels vient en grande partie de la superposition de facteurs thermodynamiques et biologiques dont le rôle relatif est souvent difficile à appréhender.

Si les phénomènes de dissolution et d'oxydation sont favorisés par les facteurs biologiques, il s'agit alors de réactions d'oxydation bactérienne. Toutefois, en général, seules certaines réactions dans la chaîne oxydative sont réellement "catalysées" par des processus biologiques. Par exemple, l'oxydation directe de la pyrite et du fer ferreux est accomplie par Thiobacillus ferrooxidans. Le fer ferrique produit par l'oxydation du fer ferreux joue ensuite le rôle d'oxydant puissant dans les autres processus d'oxydation (Mustin, 1992).

I.1.c. L'altération des pyrites (Mustin, 1992)

I.1.c.1. L'oxydation chimique de la pyrite par l'oxygène moléculaire de l'air

De récentes investigations indiquent que l'oxydation purement chimique de la pyrite est très lente et qu'elle met en jeu des phénomènes complexes.

Chacune des réactions peut être observée de façon individuelle. Il faut noter qu'à la complexité des successions de réaction, s'ajoute la complexité des porteurs du soufre. Ce dernier élément présente, en effet, de nombreux états d'oxydation (depuis l'état (-II) jusqu'à l'état (+VI) dans les conditions standard). Les seules espèces stables du soufre sont les sulfures, le soufre élémentaire et les sulfates, mais de nombreuses espèces métastables intermédiaires sont observées lors de l'oxydation des sulfures : les polysulfures (S_nS^{2-}), les sulfites, les polythionates et les thiosulfates.

L'étape initiatrice consiste en :

- la dissolution de la pyrite en présence d'oxygène moléculaire produisant du Fe^{2+} et du soufre. Le soufre est oxydé sous une forme finale de type sulfate, des produits intermédiaires pouvant être formés (soufre natif, thiosulfates). Cette réaction initie le processus général de la dissolution.

- puis l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} par l'oxygène moléculaire. Cette réaction est considérée comme lente dans des conditions standard, ce qui tend à limiter le processus.

La principale réaction d'oxydation de la pyrite est une réaction hétérogène de surface entre un gaz dissous et une surface solide. L'oxygène est rapidement chimiosorbé par la pyrite ce qui conduit à un modèle général d'oxydation qui s'écrit simplement :

$$FeS_2 + 4O_2 \rightarrow FeS_2\,4(O_2) \rightarrow Fe^{2+}aq + 2SO_4^{2-} \qquad (3.1)$$

Dans ce cas, seul le soufre est oxydé en sulfate et le fer est solubilisé sous forme de fer (II). Le fer ferreux peut être ensuite oxydé par l'oxygène dissous. L'oxydation du soufre contenu dans la pyrite exclusivement en sulfate n'est pas clairement établie et certains travaux mentionnent la formation possible de produit d'oxydation de degré intermédiaire : thiosulfate, sulfite. L'équation peut s'écrire alors :

$$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (3.2)$$

ou de manière globale :

$$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4 \qquad (3.3)$$

Après l'étape initiatrice vient le cycle de propagation qui consiste en :

- l'oxydation de la pyrite par l'ion ferrique. Cette réaction est supposée très rapide, sauf à pH<2.

- puis la précipitation du fer ferrique sous forme d'hydroxyde.

L'oxydation du fer ferreux en fer ferrique par l'oxygène moléculaire est une des réactions les plus probables dans les conditions qui nous intéressent. Cette réaction est l'étape limitante du cycle de propagation. La stœchiométrie de la réaction est :

$$Fe^{2+} + 1/4\,O_2 + H^+ \Leftrightarrow Fe^{3+} + 1/2\,H_2O \qquad (3.4)$$

Cette dernière réaction est particulièrement lente en milieu sulfurique pour des pH inférieurs à 2, en raison de la faible pression partielle en oxygène dissous. Le pH de la solution, lors de la

dissolution de la pyrite, étant inférieur à 4, la cinétique d'oxydation est très lente, indépendante du pH et du premier ordre vis à vis de la pression partielle d'oxygène et du fer ferreux. Cette réaction peut être aussi activée par voie bactérienne.

I.1.c.2. Oxydation de la pyrite par le fer ferrique

Le fer ferrique produit constitue un puissant oxydant de la pyrite. En combinant les deux réactions suivantes :

$$FeS_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2S° + 2e^- \quad (3.5)$$

$$Fe^{2+} + 1/4\ O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2\ H_2O \quad (3.6)$$

on obtient la réaction d'oxydation de la pyrite par le fer ferrique suivante :

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8\ H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (3.7)$$

Le mécanisme de contrôle de la vitesse d'oxydation de la pyrite par le fer ferrique serait l'adsorption du fer ferrique et du fer ferreux à la surface de la pyrite. Cette réaction est très rapide et contrôlée par le rapport Fe(II)/Fe(III) en solution. Il est aussi supposé que le processus d'adsorption est plus rapide que l'étape d'oxydation.

L'oxydation de la pyrite par le fer ferrique, si l'on suppose la non précipitation de l'hydroxyde de fer, va amener de plus grande quantité de fer et de soufre en solution et faire décroître sensiblement le pH.

I.1.c.3. L'oxydation électrochimique

La formation de soufre élémentaire au cours de l'oxydation laisse envisager que la pyrite peut aussi s'oxyder électrochimiquement. Dans l'approche électrochimique, l'oxygène n'est pas chimisorbé à la surface de la pyrite mais est produit à partir de l'eau par une réaction électrochimique, l'oxygène dissous étant consommé séparément par réduction cathodique. L'oxydation anodique résulterait donc des deux réactions :

$$FeS_2 + 8H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 15e^- \quad (3.8)$$

$$FeS_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2S° + 2e^- \quad (3.9)$$

L'apparition du soufre, en tant que produit final stable, est favorisée par les fortes acidités. C'est donc une oxydation anodique en "double couche" dont l'une est associée à l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et l'autre à l'oxydation du disulfure en thiosulfate, puis en sulfate et/ou en soufre.

I.1.c.4. La biooxydation des sulfures

Aucune altération en subsurface de sulfures ne serait strictement inorganique. Dans tous les cas, une composante biologique favoriserait ou initierait les réactions. Les micro-organismes indigènes, qui se développent naturellement en subsurface (tas de matériaux, parties superficielles des gisements sulfurés, galeries de mines), sont principalement des bactéries.

Les observations en microscopie électronique à balayage ont montré que Thiobacillus ferrooxidans pouvait s'adsorber à la surface de certains sulfures. La pyrite est le sulfure métallique le plus abondant et le plus concerné par l'oxydation bactérienne. Pourtant, l'importance du contact bactérie-sulfure dans le processus de biolixiviation (action directe), les mécanismes d'adhésion et la réactivité de cette interface ne sont pas connus.

En présence de Thiobacillus ferrooxidans, la vitesse d'oxydation de la pyrite pourrait être multipliée par un facteur de 20 à 1 000. En effet, cette bactérie peut oxyder directement le fer (Fe^{2+}) et le sulfure (S_2^{2-}) contenus dans la pyrite ou, indirectement, par production en solution de l'oxydant puissant qu'est le fer ferrique (III) (figure III.3).

Les étapes réactionnelles de la transformation de la pyrite seraient alors les suivantes :

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_2 \; * \qquad (3.10)$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \; * \qquad (3.11)$$

$$FeS_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + 2S° \qquad (3.12)$$

$$2S° + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \; * \qquad (3.13)$$

les réactions* étant activées par les bactéries. D'après les travaux du CPB-Nancy, la surface des pyrites en présence de Thiobacillus ferrooxidans est le siège de deux voies oxydatives électrochimiques distinctes :

- apparition de sulfates ferreux et ferriques superficiels :

$$FeS_2 \xrightarrow{Min.} Fe^{2+} + SO_4^{2-} \xrightarrow{Bact.} Fe_3+ + SO_4^{2-} \qquad (3.14)$$

- apparition de soufre élémentaire S^0 :

$$FeS_2 \xrightarrow{Min.} Fe^{2+} + 2S^0 \xrightarrow{Bact.} Fe^{3+} + SO_4^{2-} \qquad (3.15)$$

L'oxydation bactérienne de la pyrite pourrait aussi résulter de la dissolution du fer qui est maintenu sous sa forme ferrique par la présence de Thiobacillus ferrooxidans :

$$2FeS_2 + 7{,}5\ O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Bact.}} 2Fe^{3+} + 4SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (3.16)$$

Comme dans les cas précédents, il y a production d'acide sulfurique et de fer ferrique. Le fer ferrique ainsi produit peut réagir avec la pyrite et accélérer la dissolution chimique de la pyrite. La bactérie, en régénérant le fer sous sa forme ferrique, amplifie donc progressivement les réactions chimiques existantes.

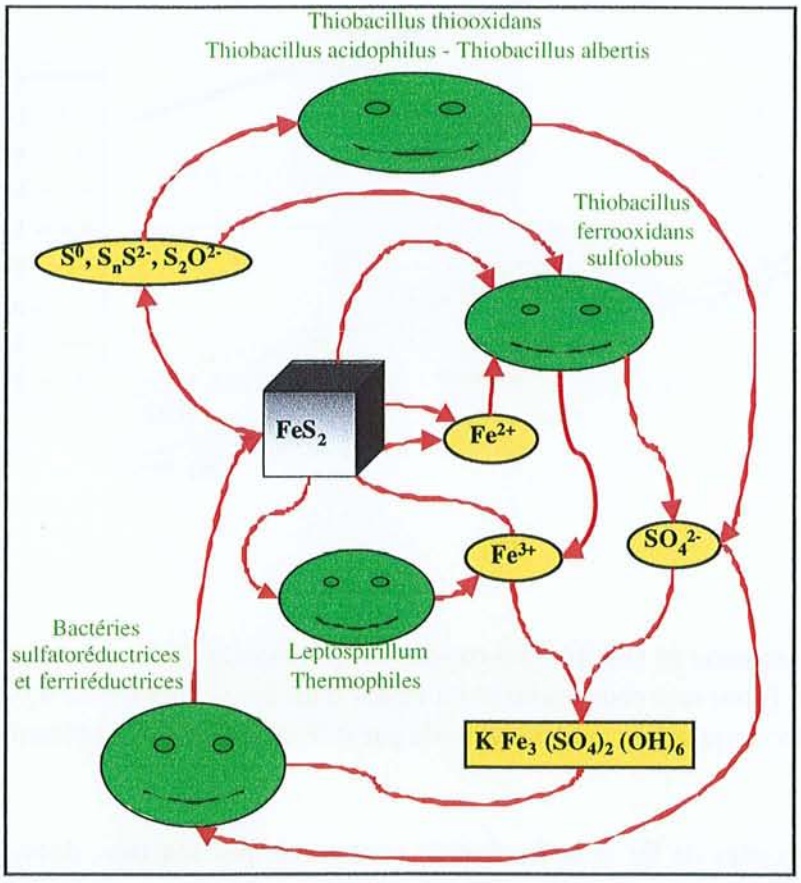


Figure III.3. Oxydation des pyrites et cycle biogéochimique du fer et du soufre, avec intervention des différents types de bactéries (d'après Mustin, 1992)

I.1.d. Les produits de l'oxydation

L'altération de ces pyrites libère donc principalement du fer et des ions sulfates. Les domaines de stabilité de ces éléments sont tels (figure III.4) qu'ils vont à leur tour former par les réactions chimiques suivantes avec le fluide interstitiel des hydroxydes de fer et de l'acide sulfurique :

$$FeS_2+4O_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2\,SO_4^{2-}$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+}+e^- \qquad 2SO_4^{2-} + 2H_2O \Leftrightarrow 2H_2SO_4 + O_2$$

$$Fe^{3+}+3OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)_3 \qquad (3.17)$$

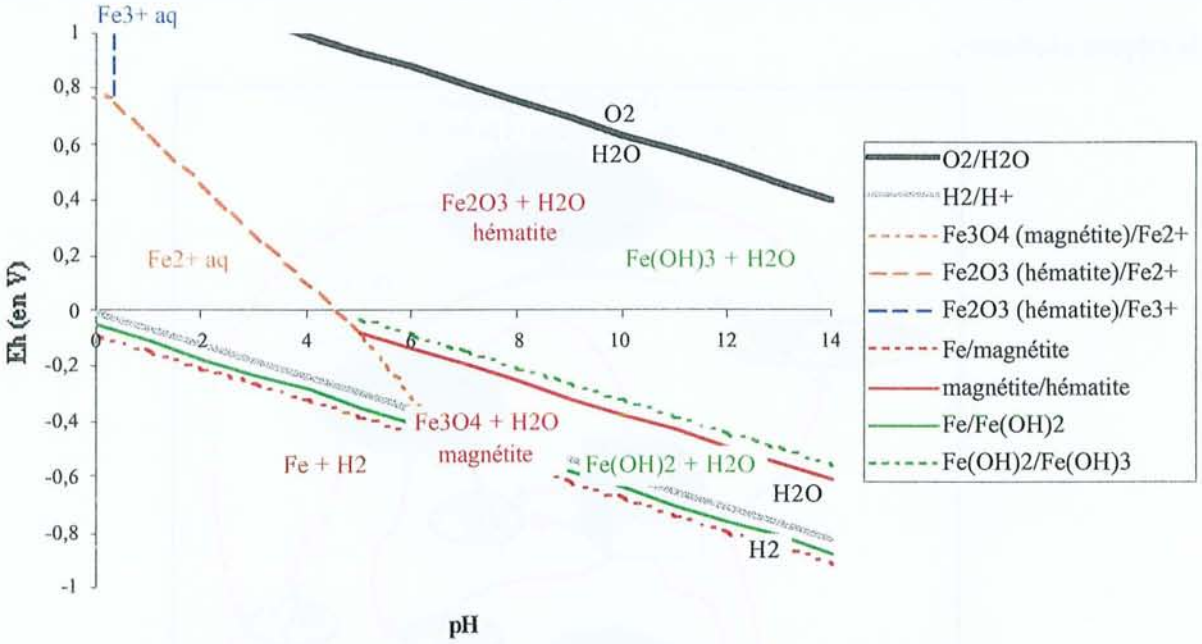


Figure III.4. Domaine de stabilité des oxydes et hydroxydes de fer superposé aux espèces du fer en solution (pour une concentration en Fe_2O_3 dans les sédiments de 0,024 mM=3,87 ppm : donnée acquise par analyse globale par ICP sur HTM1001 présentée chapitre II)

Les hydroxydes de fer et le fer ferreux vont aussi, par réaction, donner de la goethite ou de l'hématite :

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O \text{ \underline{gœthite}} \qquad (3.18)$$

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O \text{ \underline{hématite}} \qquad (3.19)$$

$$2Fe^{3+}+3H_2O \Leftrightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ \text{ \underline{hématite}} \qquad (3.20)$$

$$2FeOOH \Leftrightarrow Fe_2O_3+H_2O \text{ \underline{gœthite} } \Leftrightarrow \text{ \underline{hématite}} \qquad (3.21)$$

Quant à l'acide sulfurique, il va dissoudre d'autres minéraux du sédiment tels que les feldspaths, les carbonates ou les hydroxydes de fer pour donner des sulfates :

$$CaCO_3+H_2SO_4+2H_2O \Leftrightarrow CaSO_4,2H_2O+H_2CO_3 \text{ \underline{Gypse}} \qquad (3.22)$$

$$3Fe(OH)_3+2H_2SO_4+X^+ \rightarrow XFe_3(SO_4)_2(OH)_6+3H_2O+H^+ \text{ Jarosite} \qquad (3.23)$$

Ces minéraux, en général particulièrement solubles (Barnes,), vont, au contact des fluides interstitiels, se dissoudre et libérer leurs éléments chimiques en solution ce qui risque de fortement modifier la chimie des fluides en contact avec les minéraux argileux des sédiments (figure III.1).

L'échantillon HTM1001 en poudre a subi 5 lixiviations successives avec de l'eau (cycles d'humectation/dessiccation décrits paragraphe II de ce chapitre). Les lixiviats ont été analysés notamment pour les concentrations en sulfates. À partir de ces données et de la proportion de soufre mesurée lors de l'analyse chimique globale de HTM1001 présentée chapitre II (0,73 %), le pourcentage de pyrites oxydées a été calculé (tableau III.1).

Une partie relativement importante des pyrites du sédiment est oxydée : entre 20 et 40 %. Cette gamme étendue de pourcentage est le résultat des différentes conditions de lixiviation et de l'hétérogénéité de la prise d'échantillon (présence aléatoire des terriers fossiles dans le sédiment). Vraisemblablement, le pourcentage de pyrites oxydées est de l'ordre de 25 %.

Solution utilisée pour les 5 lixiviations	Concentration totale d'ions sulfates extraits	% de pyrites oxydées dans le sédiment HTM1001
Eau pure pH5,5 – L/R=3/1	2915,7 ppm	40 %
Eau pure pH5,5 – L/R=10/1	557,9 ppm	25 %
Eau de pluie pH 4,9 – L/R=3/1	1754,9 ppm	24 %
Eau de pluie pH 4,9– L/R=10/1	451,1 ppm	20 %

Tableau III.1. Évaluation du pourcentage de pyrites oxydées dans le sédiment de Haute-Marne

I.2. PROBLEMATIQUE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les principaux objectifs du travail expérimental sont donc les suivants :

1. simuler l'effet produit par des solutions sulfatées acides sur les minéraux constitutifs de l'argilite à l'échelle du micro-site d'altération :

a. l'évaluation de la capacité tampon des roches étudiées sera réalisée par des mesures de pH systématiques durant les expériences et par une étude cinétique du pH menée lors d'un contact entre l'argilite de Haute-Marne et une solution d'acide sulfurique de pH=2 avec un fort rapport liquide sur roche.

b. la simulation, au niveau du micro-site d'altération, de l'effet d'une eau sulfatée acide sur les argiles sera ensuite recréée en utilisant des échantillons de sédiments

décarbonatés, c'est-à-dire une fraction argileuse dominante contenant une fraction détritique dominée par le quartz, ou non . Ces échantillons seront mis en contact avec une solution d'acide sulfurique de pH=2, simulant les fluides acides produits par l'oxydation de la pyrite.

2. estimer l'influence sur les argilites d'eaux sulfatées calciques issues de la neutralisation des eaux acides par les carbonates. Pour cela, les mêmes échantillons que dans la simulation précédente sont mis en contact avec une solution sulfatée calcique à pH=2. La concentration de cette solution en calcium est fixée à 200 ppm, cette valeur correspondant à la teneur en calcium des fluides extraits du forage HTM102 par lixiviation ou pressage (Référentiel Géologique du Site Meuse/Haute-Marne, 1999).

3. simuler l'effet sur la chimie des solutions de la lixiviation des produits d'altération naturels des sulfures (jarosite, gypse ...) présents dans les terriers fossiles des carottes de sédiment de Haute-Marne. Pour cela, des terriers oxydés (laissés à l'air libre) ont été mis en contact avec de l'eau pure.

Les expériences réalisées sont présentées dans le tableau III.2. Ces simulations ont été également replacées dans le contexte de la barrière géologique oxydée (figure III.5).

Simulations	ÉCHANTILLONS		SOLUTIONS		L/R	Temps
1b.	*Fragments*	*HTM1001*	H_2SO_4 pH2		10/1	1 – 2 – 7 et 15 jours
					100/1	
		MAR06646			10/1	
					100/1	
	Poudres	*HTM1001*	H_2SO_4 pH2		10/1	
					100/1	
			Eau pure pH5,5		10/1	15 jours
					100/1	
		MAR06646	H_2SO_4 pH2		10/1	1 – 2 – 7 et 15 jours
					100/1	
			Eau pure pH5,5		10/1	15 jours
					100/1	
1b. *2*	*Poudres décarbonatées*	*HTM1001*	H_2SO_4 pH2		10/1	21 jours
				+Ca		
		MAR06646				
				+Ca		
		SmWy-2				
				+Ca		
3	*Poudre de terriers fossiles*	*HTM1001*	Eau pure pH 5,5		10/1	10 jours

Tableau III.2. Tableau de récapitulation des expérimentations (L/R correspond au rapport massique liquide sur roche)

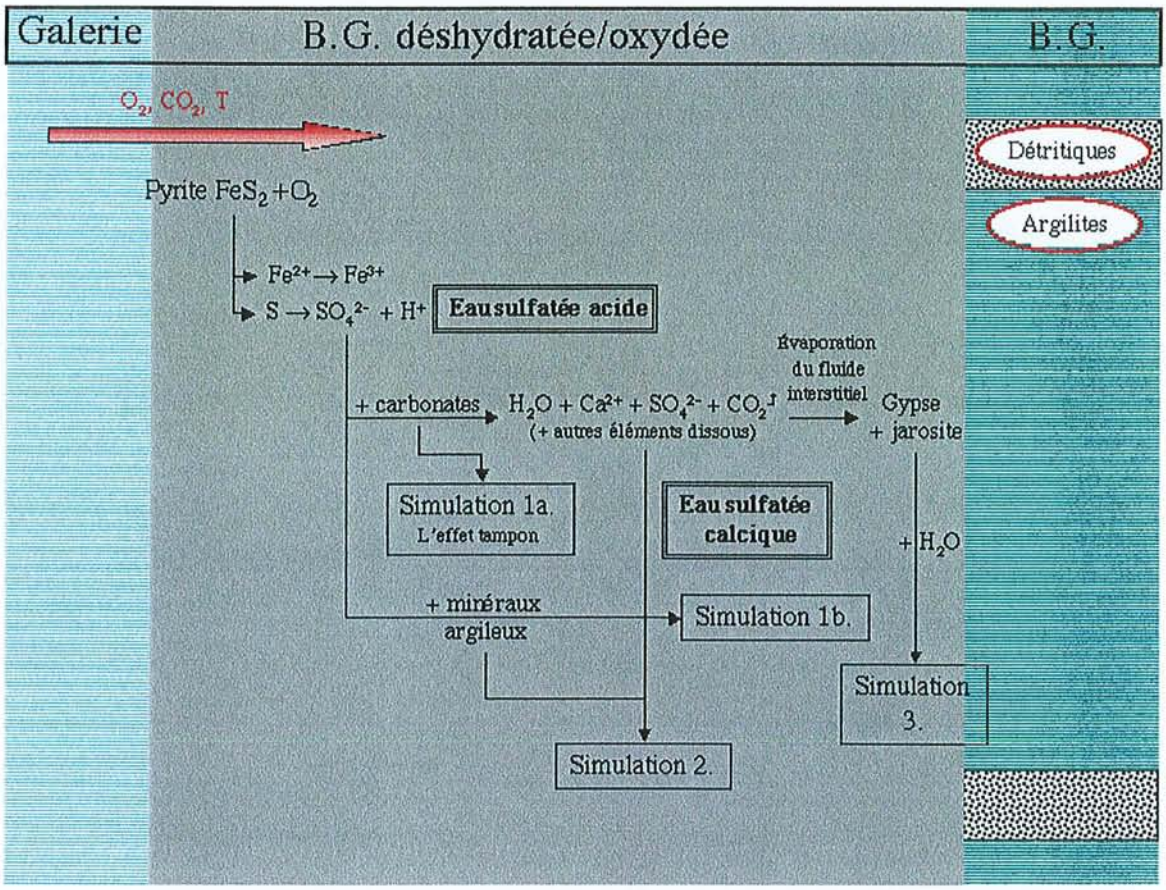


Figure III.5. Insertion de nos expérimentations dans les processus réactionnels de la barrière géologique (B.G.) influencés par l'oxydation des pyrites des sédiments

I.3. ANALYSES DES SOLIDES RESULTANT DE L'INTERACTION ENTRE LES SEDIMENTS ET DES EAUX SULFATEES ACIDES

I.3.a. La diffraction des rayons X

Cas de la Bentonite :

Les spectres de diffraction des rayons X, réalisées sur la bentonite du Wyoming décarbonatée avant et après attaque acide par une solution de H_2SO_4 pH2 (± Ca) à 25°C, L/R=10/1 pendant 21 jours, sont présentés dans la figure III.6.

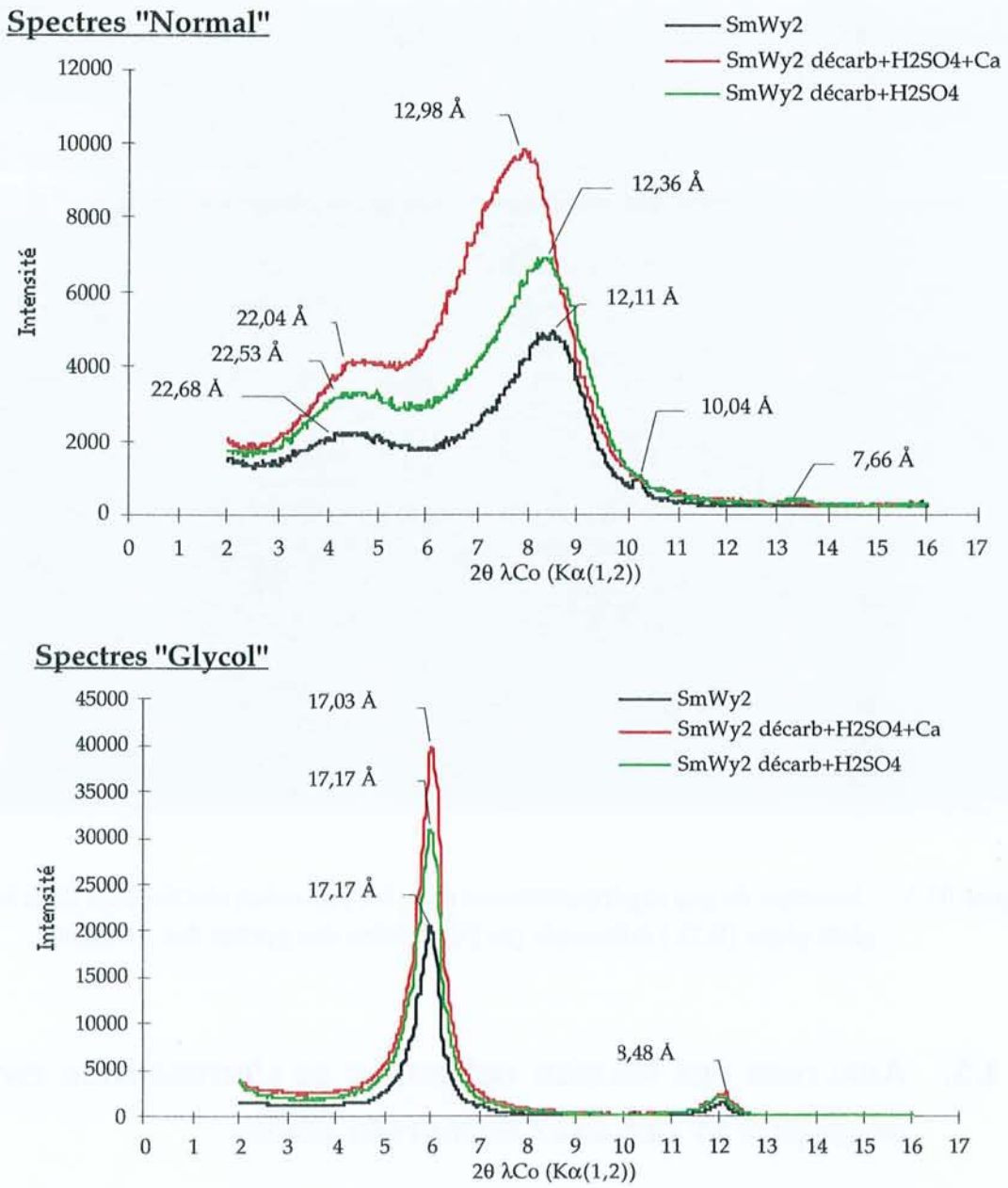


Figure III.6. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les échantillons de Bentonite du Wyoming avant et après attaque acide par une solution de H_2SO_4 pH2 (± Ca) (rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Une augmentation de l'espacement basal des feuillets (de 12,11 à 12,98 Å sur les spectres "normal") est visible et révèle un gonflement. Cette augmentation de l'espace interfoliaire peut être dû à des états d'hydratation plus importants des cations interfoliaires et/ou à des modifications de la nature de la garniture interfoliaire : remplacement d'une partie du sodium par du calcium par exemple. Le fait que le gonflement soit renforcé en présence de calcium en solution favorise l'hypothèse d'une substitution d'une partie du sodium interfoliaire par du calcium. Les

concentrations en calcium et en sodium dans la solution et les argiles après expérience confirmeront cette hypothèse.

Quelle que soit la garniture interfoliaire de la bentonite après expérience, la saturation à l'éthylène glycol montre toujours un gonflement des feuillets à 17,03 et 17,17 Å ce qui démontre une bonne stabilité des feuillets smectitiques. Aucune transformation smectite-illite et aucun colmatage des feuillets par déshydratation ne sont observés.

Cas de la siltite du Gard :

Les spectres de diffraction des rayons X, réalisés sur le sédiment du Gard décarbonaté avant et après attaque acide à 25°C, L/R=10/1 pendant 21 jours, sont présentés dans la figure III.7.

Le traitement acide ne semble pas affecter le mélange argileux de départ et en particulier la nature des différentes phases argileuses présentes. On retrouve, en effet, les réflexions caractéristiques non modifiées de la kaolinite (7,20 Å), de l'illite (10,04 Å) et des feuillets de smectite des I/S R0 (autour de 14 Å).

Par contre, les rapports d'intensité des réflexions caractéristiques de chaque phase sont un peu modifiés. La proportion d'argiles gonflantes de type I/S par rapport à celle d'illite est plus importante après traitement acide des échantillons. Ce résultat est confirmé par l'examen après saturation des préparations à l'éthylène glycol. Ce phénomène s'amplifie encore lorsque du calcium est présent dans la solution. Ces variations des rapports d'intensité peuvent s'expliquer de plusieurs façons :

•l'acide H_2SO_4 attaque préférentiellement les illites (relativement peu probable),

•il y a une homogénéisation de la substitution en site interfoliaire et donc du degré d'hydratation. Une partie des feuillets smectitiques échange ses cations interfoliaires avec du calcium et/ou s'hydrate davantage. Ceci entraîne un gonflement de feuillets de même type et des espaces interfoliaires qui deviennent plus larges (d_{hkl} augmente).

•certains feuillets de smectite déshydratés se réhydratent et gonflent lorsqu'ils sont saturés à l'éthylène glycol.

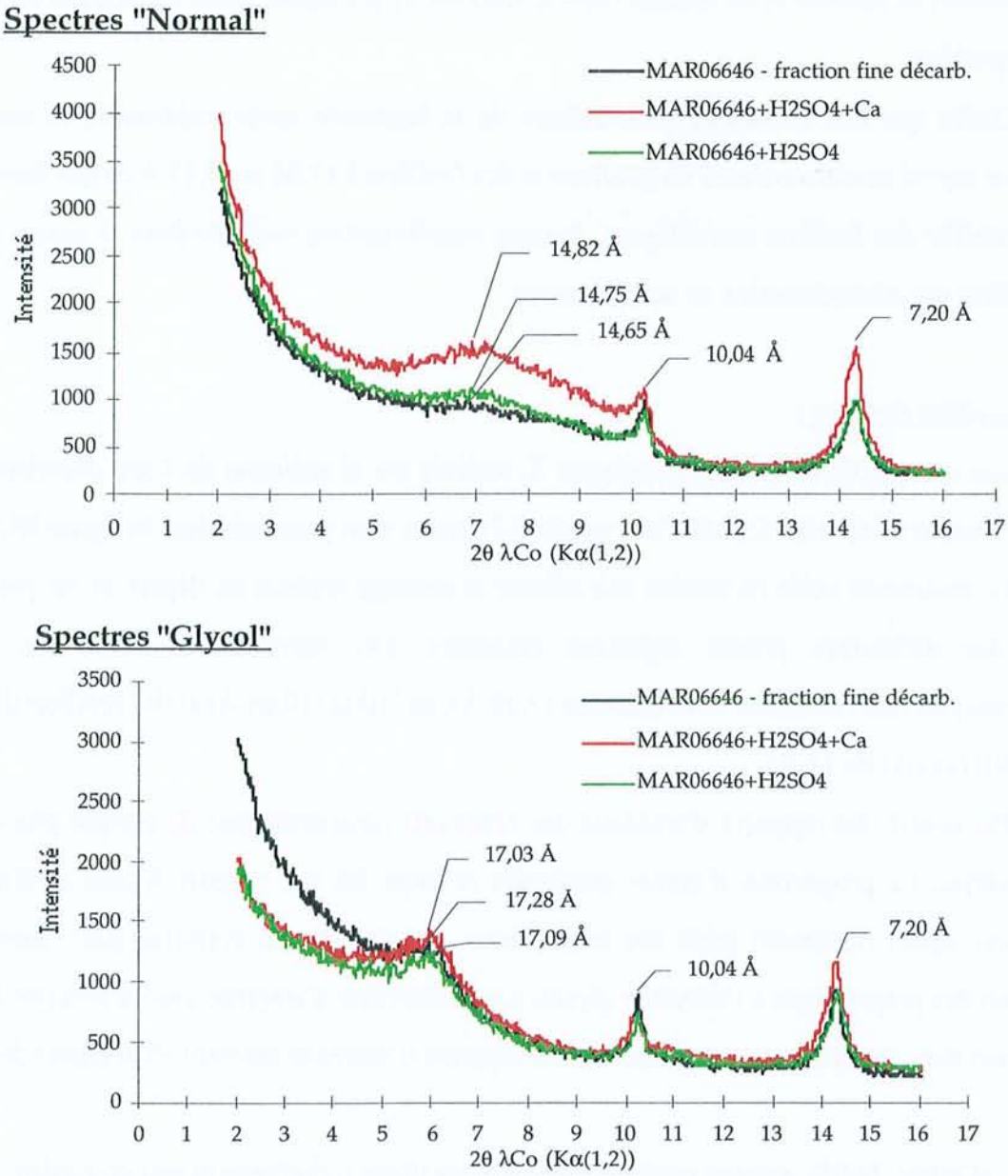


Figure III.7. Spectres de diffraction de rayons X réalisés sur les échantillons du Gard décarbonaté avant et après attaque acide par une solution de H_2SO_4 pH2 (± Ca) (rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Globalement, les argiles de type I/S de l'échantillon du Gard sont encore présentes après attaque acide et restent relativement inchangées, même si on ne peut exclure totalement qu'une partie des argiles soit dissoute. L'attaque acide entraîne une modification significative de la garniture interfoliaire avec un enrichissement en calcium, comme nous le verrons lors de l'étude cristallochimique. Ceci entraîne des modifications de l'état d'hydratation des argiles. Du point de vue des rayons X, on ne note toutefois pas de variations minéralogiques importantes. Les mêmes

espèces argileuses, dans des proportions un peu modifiées, sont retrouvées après traitement en milieu acide.

Cas de l'argilite de Haute-Marne

Les spectres de diffraction des rayons X, réalisés sur le sédiment de Haute-Marne décarbonaté avant et après attaque acide à 25°C, L/R=10/1 pendant 21 jours, sont présentés dans la figure III.8. Cet échantillon présente un comportement très semblable à celui de l'échantillon du Gard.

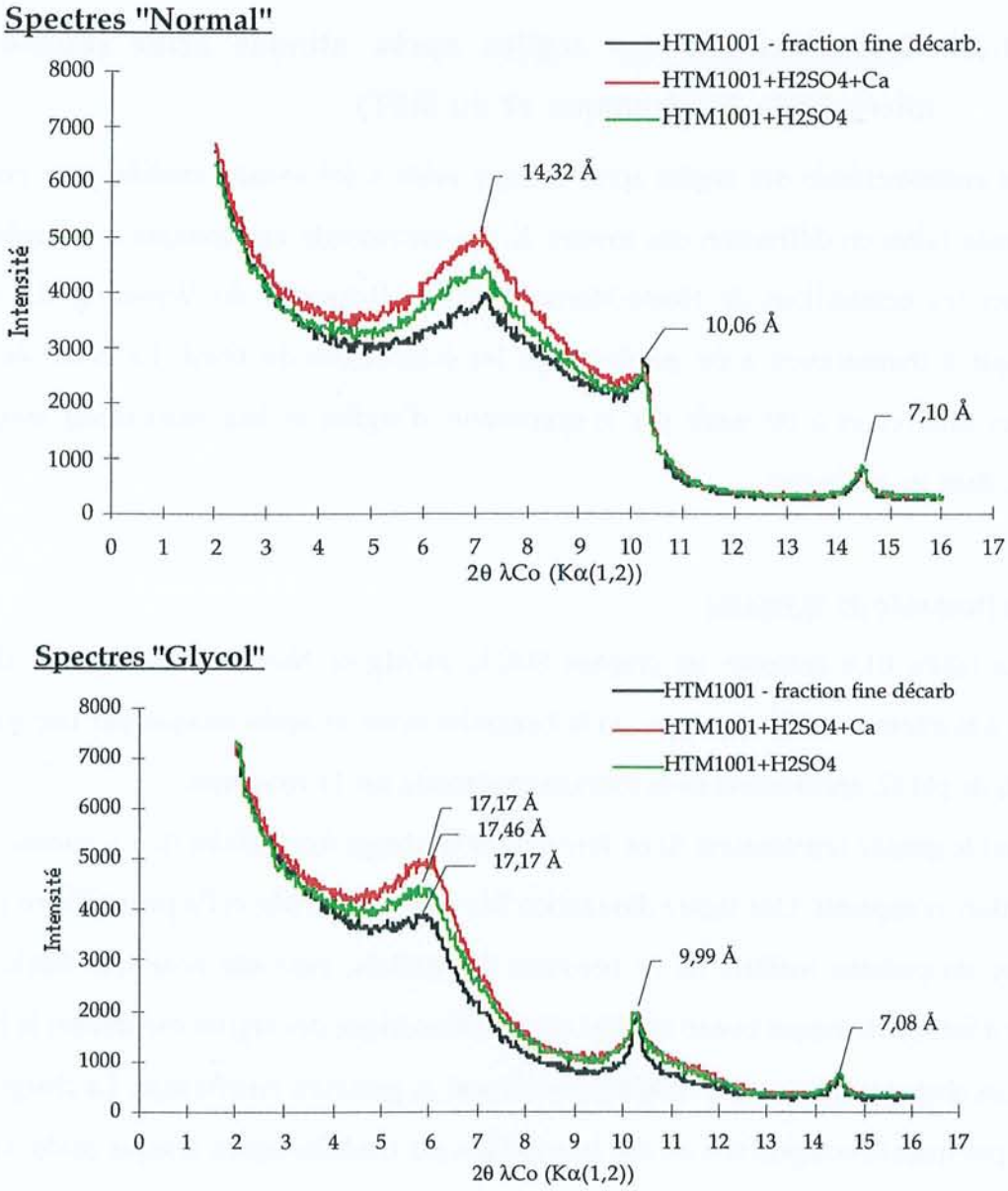


Figure III.8. Spectres de diffraction de rayons X réalisés sur les échantillons de Haute-Marne décarbonaté avant et après attaque acide par une solution de H_2SO_4 pH2 (± Ca) (rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Les réflexions caractéristiques de la chlorite (7,10 Å), de l'illite (10 Å) et des feuillets de smectite des I/S R0 (autour de 14 Å) restent inchangées.

Toutefois, en se basant sur la réflexion de l'illite, on observe nettement que la proportion d'argiles gonflantes de type I/S augmente et que ce phénomène est plus important si la solution d'attaque contient du calcium. Les mêmes explications que celles décrites précédemment peuvent être invoquées : dissolution partielle de l'illite, échanges interfoliaires (notamment un enrichissement en calcium) et réhydratation d'argiles partiellement ou totalement déshydratées au départ.

I.3.b. Cristallochimie des argiles après attaque acide (données de la microsonde électronique et du MET)

La cristallochimie des argiles après attaque acide a été ensuite étudiée pour compléter les observations faites en diffraction des rayons X. La microsonde électronique a été utilisée afin de caractériser les échantillons de Haute-Marne et de la Bentonite du Wyoming. Le microscope électronique à transmission a été préféré pour les échantillons du Gard. Le choix de techniques d'analyses différentes a été guidé par la proportion d'argiles et leur association avec les autres minéraux dans les sédiments.

Cas de la Bentonite du Wyoming

La figure III.9 présente les graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca tracés à partir des analyses obtenues à la microsonde électronique sur la bentonite avant et après attaque par une solution acide de H_2SO_4 de pH=2, après calcul de la formule structurale sur 11 oxygènes.

Sur le graphe représentant Si en fonction de la charge interfoliaire (C.I.), aucune variation de composition n'apparaît. Une légère diminution des contenus en Mg et Fe pourrait être l'indice d'une hydrolyse de certains feuillets ou de bordures de feuillets, mais elle reste très faible et on peut conclure à une relativement bonne stabilité du site octaédrique des argiles constituant la bentonite.

Les changements les plus notables concernent la garniture interfoliaire. La charge interfoliaire ne varie pas mais la composition du site interfoliaire est modifiée après attaque acide. Les smectites de départ sont principalement sodiques et légèrement calciques. La teneur en potassium est quasi-nulle et ne varie pas après expérience car aucune source de potassium n'est présente. Par contre, une nette diminution du sodium au profit d'une légère augmentation en Ca est constatée.

Paradoxalement, la présence de calcium dans la solution ne semble pas accentuer ce phénomène. L'origine du calcium entrant en site interfoliaire est donc probablement liée à la dissolution partielle de la smectite-Na/Ca de départ ou de la calcite présente en trace dans le produit de départ.

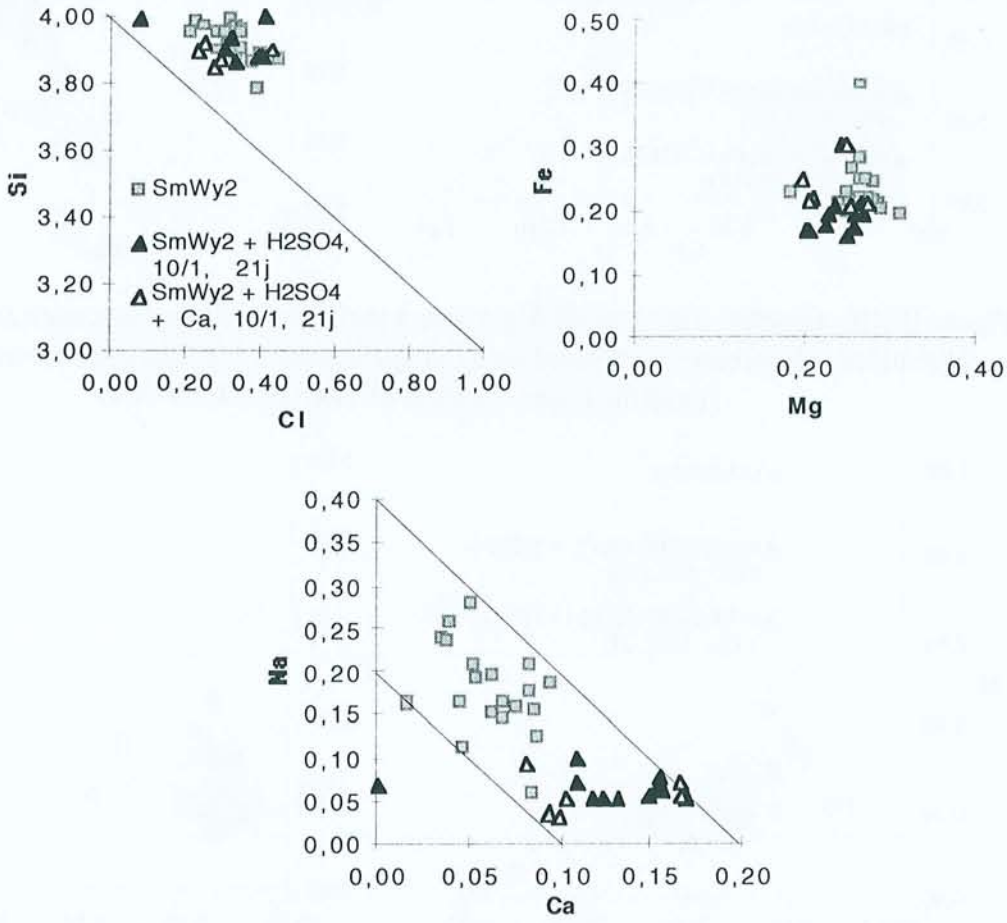


Figure III.9. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca tracés à partir des analyses obtenues à la microsonde électronique sur la bentonite avant et après attaque par une solution de H_2SO_4 pH2 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Cas des siltites du Gard

Les évolutions des caractéristiques cristallochimiques des I/S des échantillons du Gard sont regroupées dans les figures III.10 (graphes Si et C.I.) et III.11 (graphes Na/K, Ca/K et Na/Ca). Afin de déterminer l'action de l'acide sur les interstratifiés I/S du Gard, les résultats présentés ne concernent que les échantillons préalablement décarbonatés (annexe 2).

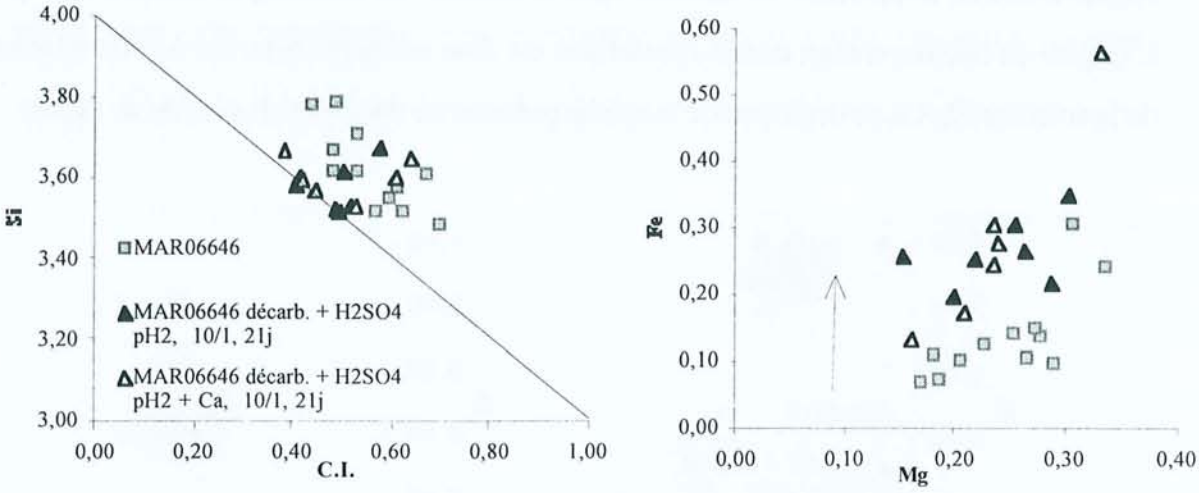


Figure III.10. Graphes Si/C.I. et Fe/Mg tracés à partir des analyses obtenues au MET sur échantillons décarbonatés du Gard avant et après attaque par une solution de H_2SO_4 pH2 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

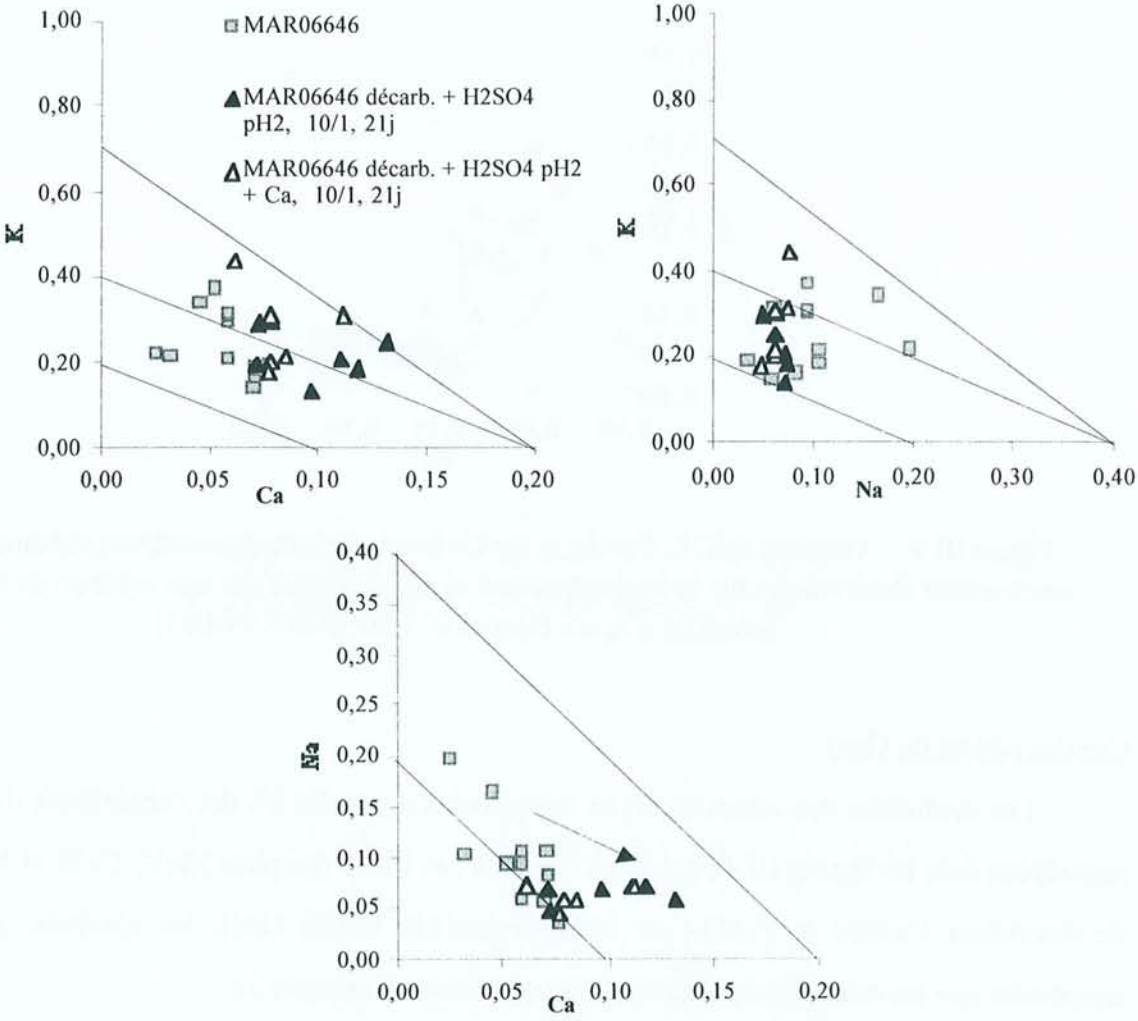


Figure III.11. Graphes Na/K, Ca/K et Na/Ca tracés à partir des analyses obtenues au MET sur échantillons décarbonatés du Gard avant et après attaque par une solution de H_2SO_4 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Peu de variations sont observées en ce qui concerne les teneurs en silicium et les valeurs de la charge interfoliaire. Les teneurs en Mg ne varient pas non plus. Par contre, celles en fer accusent une augmentation après expérience. En ce qui concerne la garniture interfoliaire, comme dans le cas de la bentonite, on assiste à des échanges avec un enrichissement en calcium et un départ de sodium. L'augmentation de la teneur en calcium ne semble toujours pas liée à la présence additionnelle de cet ion dans la solution d'attaque. Dans le cas où la solution d'attaque est dépourvue en calcium, la contribution en Ca est donc liée à la dissolution des carbonates résiduels de l'échantillon.

Cas de l'argilite du sédiment de Haute-Marne

La figure III.12 présente l'évolution de la composition des feuillets octaédriques et tétraédriques des argiles de Haute-Marne. La figure III.13 montre l'évolution de la garniture interfoliaire de ces minéraux avec les graphes Na/K, Ca/K et Na/Ca. Afin de déterminer l'action de l'acide sur les argiles de la Haute-Marne, les résultats présentés concernent uniquement l'attaque acide des échantillons préalablement décarbonatés.

Les teneurs en Si ainsi que la charge interfoliaire ne présentent pas de variation notable. La garniture interfolaire, en revanche, subit de forts changements de composition comme le montrent les graphes de la figure III.12. Les teneurs en potassium des I/S R0 ne varient pas. Les illites des I/S ne sont donc pas altérées par l'attaque acide. Par contre, un échange de cations s'opère dans les feuillets smectitiques des I/S R0. Comme dans le cas de la bentonite du Wyoming et le sédiment du Gard, le départ de sodium est compensé par une entrée de calcium en site interfoliaire des feuillets de smectite. Ce remplacement est aussi important dans le cas de l'attaque par une solution acide que dans celui de l'attaque par une solution acide enrichie en calcium. La source de calcium est donc probablement liée à la dissolution partielle des carbonates résiduels.

Les teneurs en Mg sont quasi similaires dans les échantillons avant et après l'attaque acide quel que soit le traitement subi (avec ou sans calcium ajouté). Une légère augmentation en Fe est toutefois notée mais globalement il y a une relativement bonne stabilité du site octaédrique des argiles étudiées.

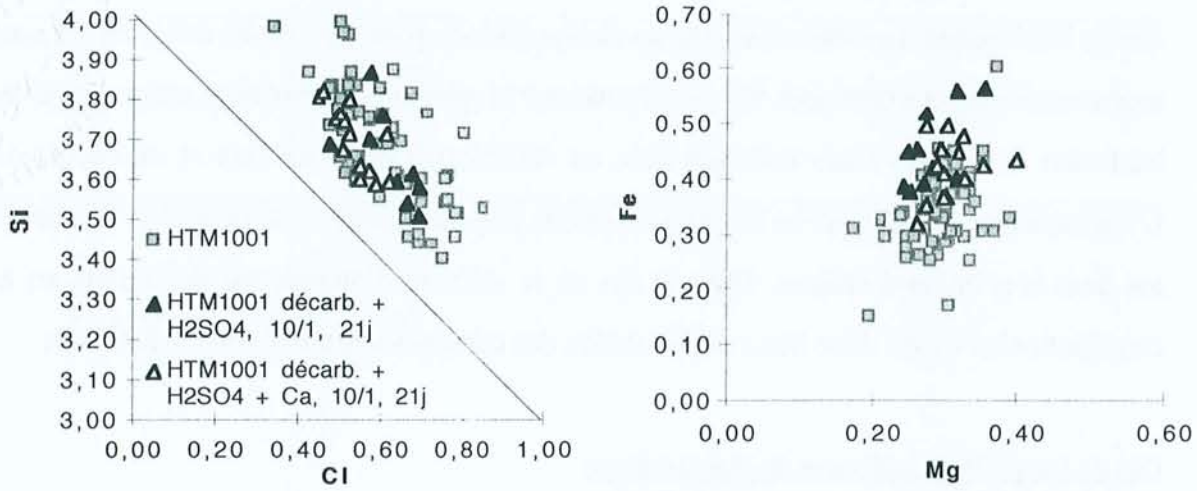


Figure III.12. Graphes Si/C.I. et Fe/Mg tracés à partir des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les échantillons décarbonatés de Haute-Marne avant et après attaque par une solution de H_2SO_4 pH2 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

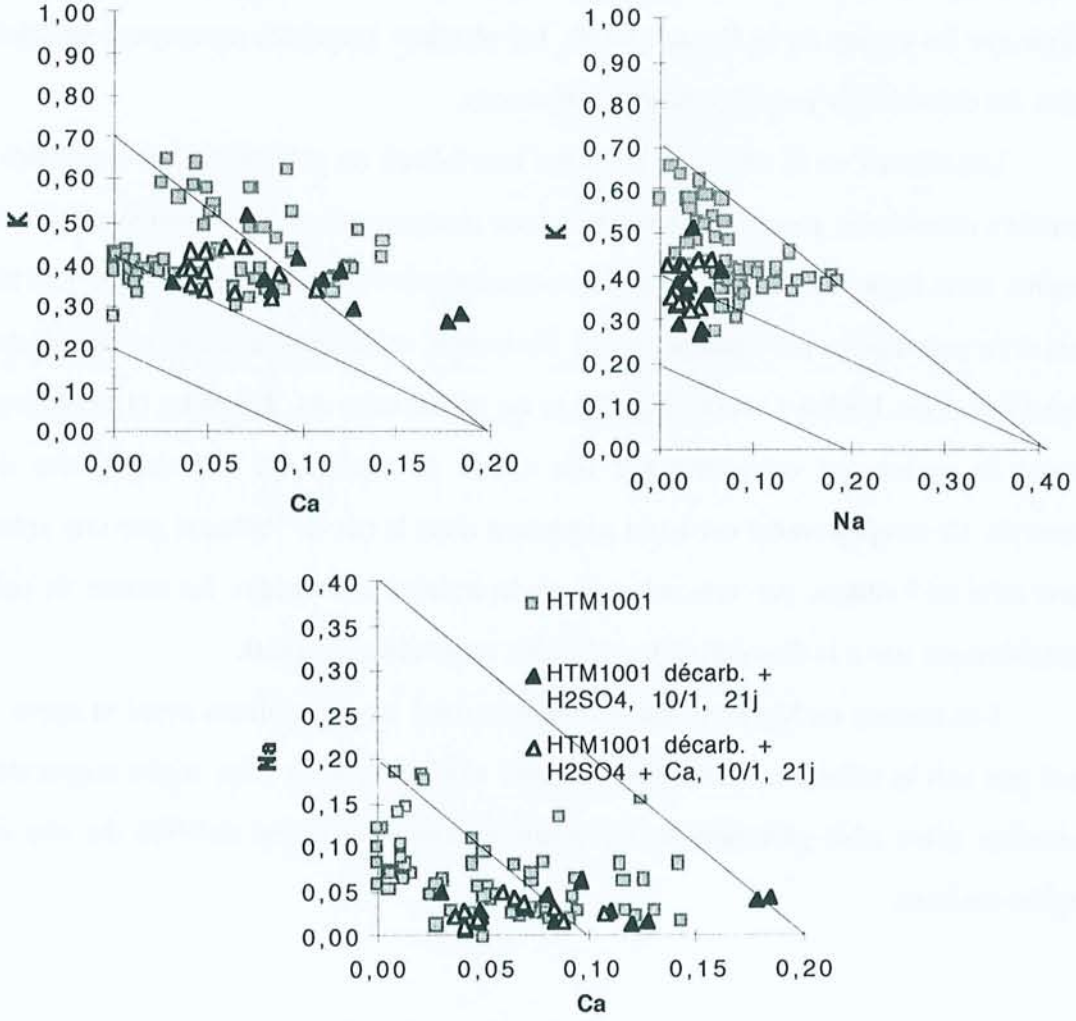


Figure III.13. Graphes Ca/K, Na/K et Na/Ca tracés à partir des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les échantillons décarbonatés de Haute-Marne avant et après attaque par une solution de H_2SO_4 pH2 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Conclusion sur la cristallochimie

Quel que soit l'échantillon, on assiste donc principalement à un échange en site interfoliaire, ce qui confirme les observations de la diffraction des rayons X. La dissolution des carbonates résiduels permet la libération d'une certaine quantité de calcium qui entre dans la garniture interfoliaire et remplace du sodium, ceci étant contrôlé par la constante d'échange Na/Ca en solution (chapitre V).

La présence d'une quantité additionnelle de calcium dans la solution d'attaque acide ne semble pas avoir un effet sur la dissolution des carbonates résiduels. L'équilibre eau/carbonates contrôle ainsi le rapport Ca/Na en solution (cf. paragraphe suivant sur la chimie des solutions et le chapitre V) ainsi que le rapport Ca/Na en site interfoliaire.

En ce qui concerne les feuillets argileux TOT, les modifications des teneurs en Si, Fe et Mg sont faibles. Les sites octaédriques et tétraédriques de la structure en présence d'une solution acide de pH2 présente donc une relativement bonne stabilité.

I.3.c. Observation des échantillons au METHR

La Bentonite du Wyoming, le sédiment de Haute-Marne décarbonaté et le sédiments du Gard décarbonaté après attaque par une solution d'acide sulfurique de pH=2 (rapport L/R=10/1 ; 21 jours) ont été observés au METHR.

Pour les trois types d'échantillons (Bentonite, sédiment du Gard et de la Haute-Marne), les expérimentations n'ont pas affecté la forme et la taille des particules observées.

Toutes les valeurs d'espacements moyens calculées entre les feuillets sont présentées en annexe 7. Les résultats obtenus sont divisés en plusieurs classes d'espacements (tableaux III.3, III.4 et III.5).

	SmWy2	Après attaque acide
14 Å (smectite Ca)	0 mesure	0 mesure
12-13,9 Å (smectite Na-Ca)	10 mesures	5 mesures
11-11,9 Å (smectite Na)	3 mesures	5 mesures
10,5-10,9 Å (illite-smectite ou smectite déshydratée)	0 mesure	1 mesure
10-10,4 Å (illite ou smectite déshydratée)	0 mesure	0 mesure

Tableau III.3. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur la Bentonite du Wyoming avant et après attaque acide

	HTM1001	Après attaque acide
14 Å (smectite)	0 mesure	0 mesure
12-13,9 Å (illite-smectite)	0 mesure	0 mesure
11-11,9 Å (illite-smectite)	4 mesures	2 mesures
10,5-10,9 Å (illite-smectite ou smectite déshydratée ou collapsée)	3 mesures	3 mesures
9,9-10,4 Å (illite ou smectite déshydratée ou collapsée)	5 mesures	4 mesures
9-9,8 Å (?)	0 mesure	4 mesures

Tableau III.4. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur le Sédiment de Haute-Marne avant et après attaque acide

	MAR06646	Après attaque acide
14 Å (smectite)	0 mesure	0 mesure
12-13,9 Å (illite-smectite ou glauconite-smectite)	2 mesures	0 mesure
11-11,9 Å (illite-smectite ou glauconite-smectite)	3 mesures	2 mesures
10,5-10,9 Å (illite-smectite ou glauconite-smectite ou smectite déshydratée ou collapsée)	2 mesures	4 mesures
9,9-10,4 Å (illite ou smectite déshydratée ou collapsée)	4 mesures	6 mesures
9-9,8 Å (illite-kaolinite)	3 mesures	1 mesure
7-7,8 Å (kaolinite)	4 mesures	0 mesure

Tableau III.5. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur le Sédiment du Gard avant et après attaque acide

La Bentonite du Wyoming après attaque acide semble toujours posséder les mêmes types de feuillets. Toutefois, quelques espacements interfeuillets plus faibles (entre 10 et 11 Å) pourraient révéler la présence de smectite déshydratée ou d'interstratifiés I/S riches en illite. Cette dernière hypothèse suggérerait alors un phénomène d'illitisation qui semble peu probable dans les conditions d'expériences réalisées et à cause du manque de potassium disponible. Il y aurait donc plutôt formation de feuillets de smectite déshydratée, ce qui est tout à fait cohérent avec les observations réalisées par diffraction des rayons X.

Dans le sédiment de Haute-Marne, les mêmes types d'espacements sont observés avant et après réaction. Les espacements entre 9 et 9,8 Å mesurés dans l'échantillon après réaction pourraient correspondre à des illites bien que ces valeurs soient relativement faibles. Cet espacement n'avait pas été observé dans l'échantillon HTM1001 au départ. Comme nous l'avons déjà signalé chapitre II, il n'a pas été possible de distinguer des variations de contraste selon la nature des feuillets (Ahn et Peacor, 1986b.; Amouric et Olives, 1991; Guthrie et Veblen, 1989; Vali et Koster, 1986). Les feuillets d'illite et de smectite déshydratée (ou collapsée) possédant des espacements similaires à 10 Å, il est impossible de les différencier à partir des données disponibles.

Dans le sédiment du Gard, les espacements avant et après attaque acide sont similaires.

I.3.d. Capacités d'Echanges Cationiques (CEC)

Les graphes de la figure III.14 présentent l'évolution de la CEC de la bentonite de référence, de l'argilite de Haute-Marne et de la siltite du Gard décarbonatées avant et après attaque acide.

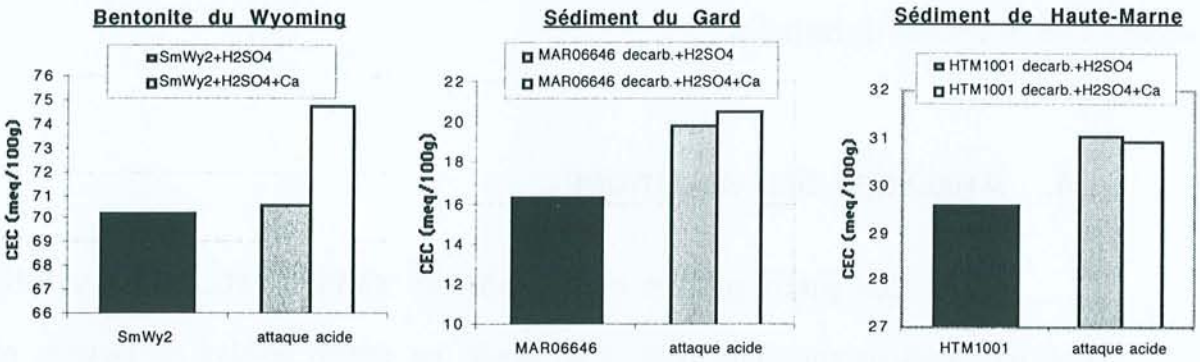


Figure III.14. Évolution de la CEC de la bentonite du Wyoming, de l'argilite de Haute-Marne et de la siltite du Gard décarbonatés avant et après attaque acide par une solution de H_2SO_4 pH2 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

La bentonite de départ (SmWy2) présente une CEC d'environ 70 meq/100g. Après avoir subi l'attaque acide avec ou sans calcium, la CEC des produits obtenus devient supérieure d'environ 7 % ou reste égale à la valeur de départ. En ce qui concerne l'argilite, la CEC mesurée sur l'échantillon de départ (HTM1001) décarbonaté est de l'ordre de 30 meq/100g. Après attaque acide, les produits obtenus montrent une CEC légèrement plus élevée de l'ordre de 31 meq/100g (soit 3 % environ d'augmentation). La même observation est faite pour les échantillons du Gard : la CEC du produit de départ (MAR06646) décarbonaté est de 16 meq/100g et cette valeur grimpe après attaque acide à 20 meq/100g (soit 25 % environ d'augmentation). L'action d'une solution acide engendre donc globalement une légère augmentation de la capacité d'échange.

Les données issues des analyses de microsonde et du MET ont montré le remplacement de Na par Ca dans l'espace interfoliaire, or, il est reconnu dans la littérature que le calcium est moins déplaçable que d'autres ions (Bardon, 1983). De plus, l'hydrolyse de feuillets d'argiles et le départ du sodium interfoliaire sont des facteurs supplémentaires qui devraient conduire à une baisse de la CEC, ce qui n'est pas observé dans cette étude. Par conséquent, un autre phénomène a permis une augmentation du nombre de sites échangeables accessibles. La dissolution de bordures de feuillets argileux, qui entraîne un départ d'abord de magnésium et de fer (variations constatées lors de l'étude cristallochimique) puis d'aluminium, serait une cause très probable à ce phénomène. Il peut aussi y

avoir une augmentation de la quantité d'argiles fines et gonflantes de type interstratifiés I/S R0 sous l'action de la solution acide. Un gonflement interfoliaire plus important pour la bentonite ainsi qu'une augmentation relative de la proportion d'argiles gonflantes (de type smectite) par rapport à celle de l'illite pour les échantillons du Gard et de Haute-Marne après attaque acide ont d'ailleurs été observés par diffraction de rayons X.

I.4. ANALYSES DES SOLUTIONS

I.4.a. Les phénomènes contrôlant les concentrations en solution

Lors d'interactions entre une roche et un fluide, un certain nombre de facteurs physico-chimiques vont participer au contrôle des concentrations en solution. Il est possible de classer schématiquement ces facteurs en quatre groupes :

- les facteurs physico-chimiques externes tels que la température, la pression, la fO_2. Ce sont des conditions constantes généralement imposées lors de l'expérience,
- les caractéristiques de la solution (pH, force ionique, nature des ions présents),
- les facteurs cinétiques qui dépendent des surfaces accessibles,
- la minéralogie des roches.

Quelques évolutions typiques de concentrations ioniques en solution en fonction du temps et de l'effet de certains processus sont présentées dans les graphes de la figure III.15 :

- **l'échange** est reconnu comme un processus très rapide qui affecte principalement les argiles de type smectite. En quelques jours, une grande partie des cations interfoliaires peut être substituée par d'autres cations si ces derniers sont en concentrations suffisantes en solution. Dans ce cas, la courbe cinétique de concentration de l'ion échangé aura l'allure du graphe figure III.15. Le palier, rapidement atteint, correspond à un état d'équilibre contrôlé par les constantes d'échange liant les différents ions.

- **le phénomène de dissolution** affecte tous les minéraux à partir du moment où il y a un déséquilibre entre ceux-ci et la solution. Cependant, les taux de dissolution sont très variables d'un minéral à l'autre. D'autre part, la dissolution est un processus plus progressif que celui de l'échange car la cinétique dépend du minéral et des surfaces accessibles. Le palier,

correspondant au taux de saturation de l'ion par rapport à un minéral, est atteint progressivement ; l'allure des courbes est logarithmique dans le cas d'une cinétique d'ordre 1.

- la diminution progressive de la concentration d'un ion en solution peut être expliquée soit par son **adsorption sur des minéraux capteurs** comme les argiles, soit par **la précipitation de nouvelles espèces minérales**.

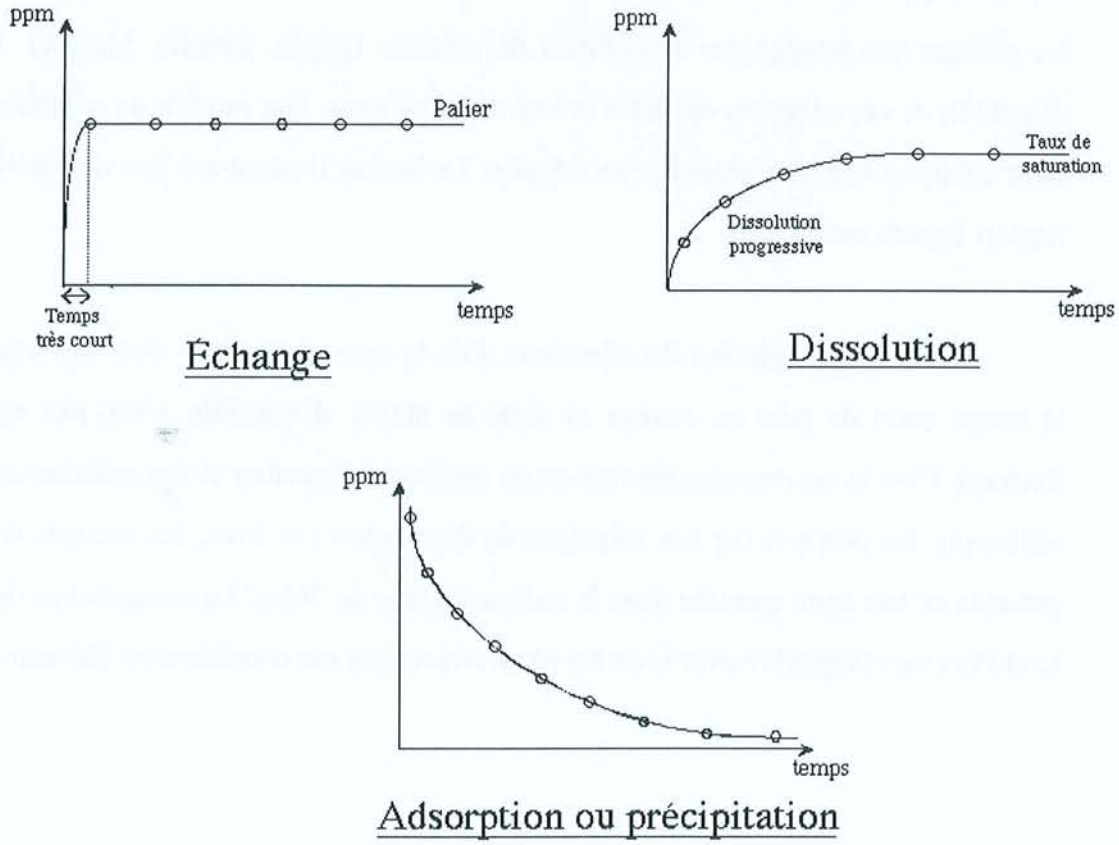


Figure III.15. Courbes cinétiques théoriques de concentration des ions en solution

Dans un système complexe solution/sédiment naturel, les courbes cinétiques de concentrations ioniques ne seront évidemment pas aussi simples. Le sédiment est, en effet, un mélange de différents minéraux, qui, au contact de l'eau, seront affectés par un ou plusieurs phénomènes. Le tableau III.6 montre également que certains ions peuvent avoir des origines très variées et peuvent provenir de la dissolution de plusieurs minéraux à la fois ou de l'échange, typique

des minéraux argileux. On aura donc plutôt des courbes résultant de l'effet cumulé de plusieurs phénomènes.

De plus, pour nos systèmes relativement complexes, deux processus très distincts sont à considérer :

- **la mise en solution rapide de minéraux très solubles**. Les minéraux concernés sont principalement les sels précipités des solutions interstitielles naturelles (KCl, NaCl) et les sulfates des paragenèses d'oxydation des pyrites (gypse, jarosite, $MgSO_4$). La masse disponible de ces minéraux est faible et leur solubilité forte, leur produit de solubilité ne peut donc contrôler leur concentration en solution. Le facteur limitant est leur disponibilité et le rapport liquide sur roche.

- **la mise en solution de minéraux** dont la saturation est ou n'est pas atteinte dans le temps court de mise en contact et **dont la masse disponible n'est pas un facteur limitant**. C'est le cas des silicates (minéraux argileux, feldspaths) et des carbonates dans nos sédiments, les premiers car leur cinétique de dissolution est lente, les seconds car ils sont présents en très forte quantité dans le sédiment (près de 30%). La composition de l'élément tend alors vers l'équilibre avec la ou les phases minérales qui contrôlent cet élément.

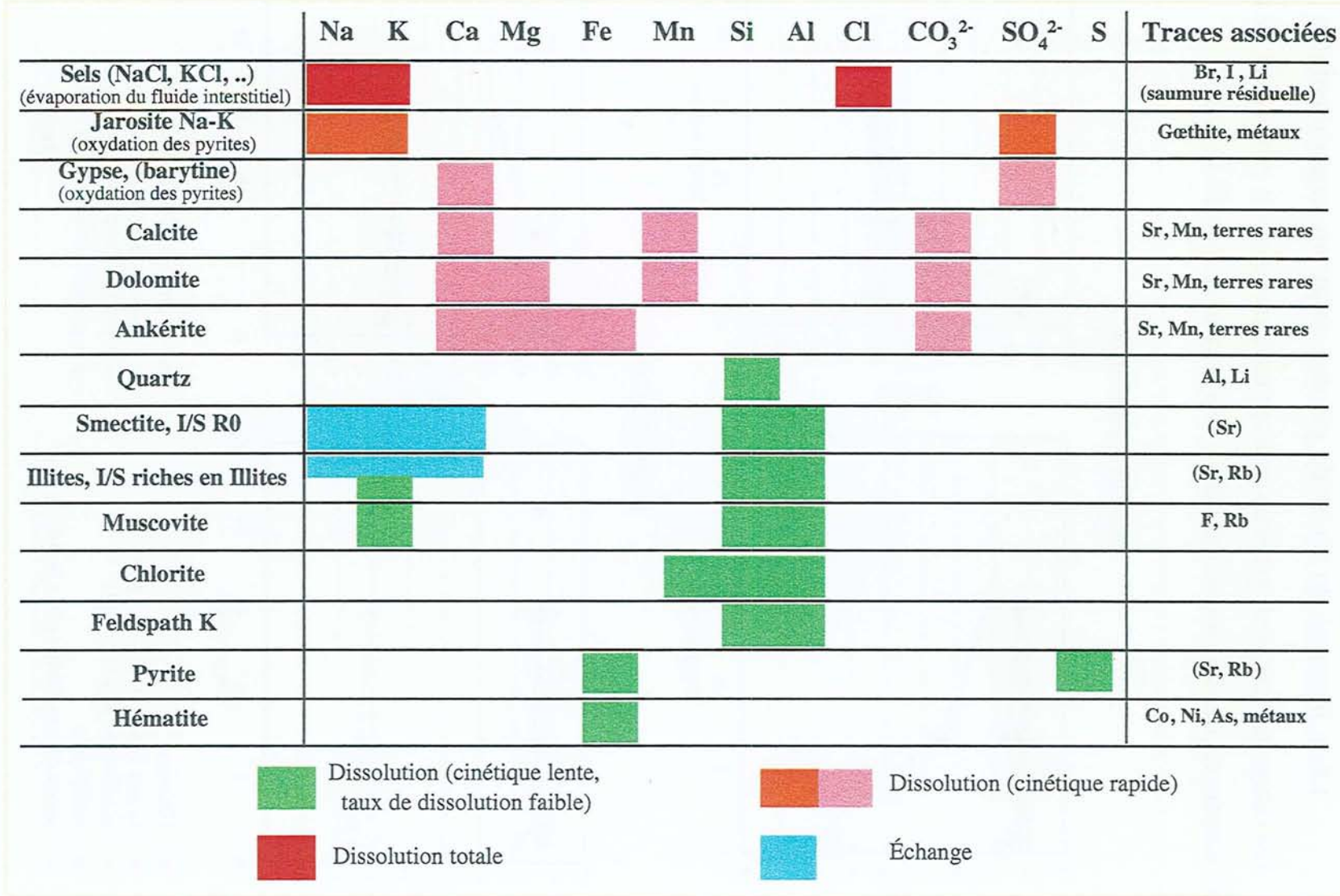


Tableau III.6. Répartition des différents éléments chimiques dans les phases minérales des sédiments étudiés (rapport n° D RP 0CRE 99-008)

I.4.b. Mesures du Eh et du pH des solutions expérimentales

Les valeurs de Eh et pH de toutes les solutions expérimentales ont tout d'abord été mesurées à 25°C, température des expériences. Ces valeurs sont présentées figure III.16 et III.17.

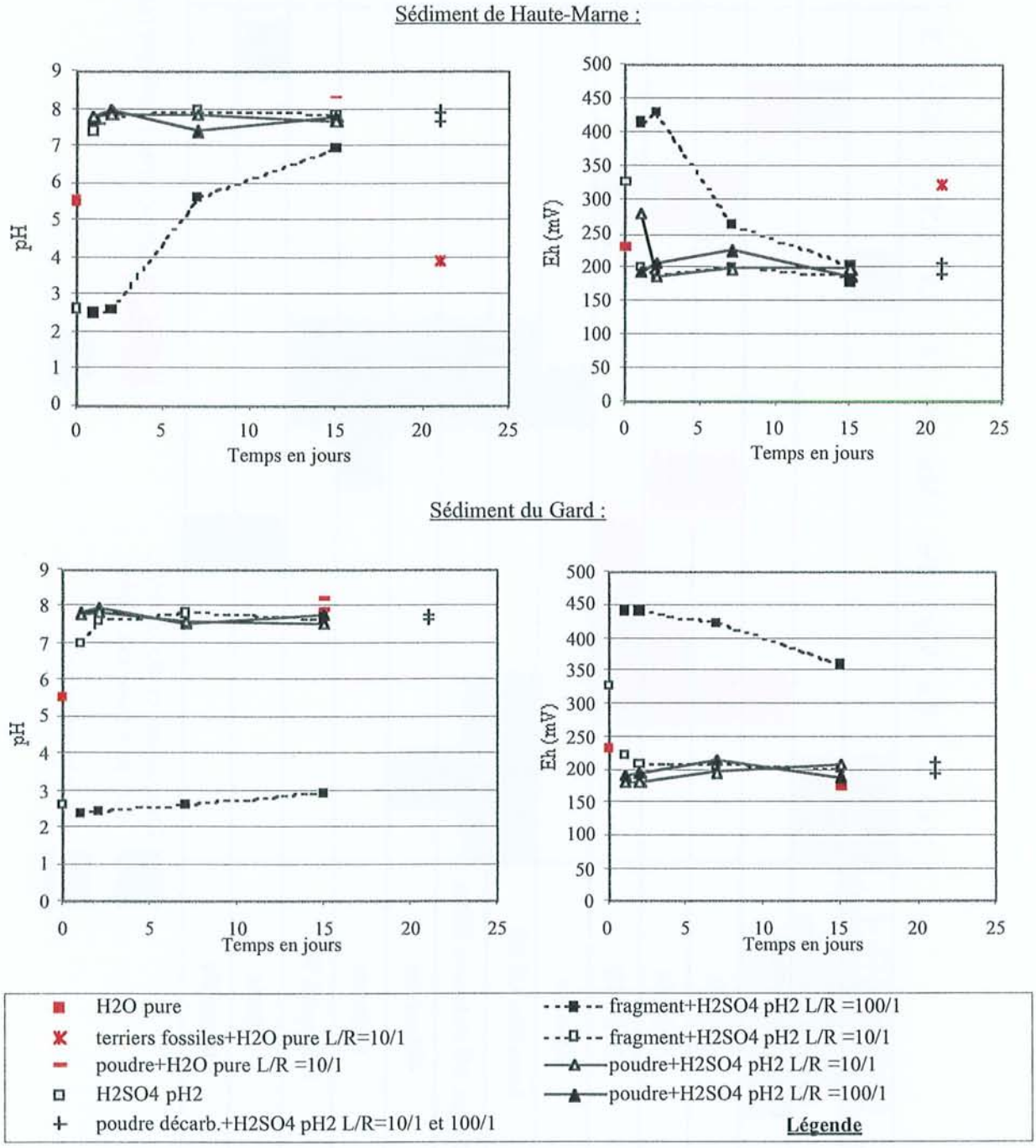


Figure III.16. Évolution du pH et du Eh des solutions expérimentales après contact avec une solution d'acide sulfurique pH2 et de l'eau sur les sédiments de Haute-Marne et du Gard (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Évolution du pH :

Dès les temps courts d'expérience (figure III.16), les valeurs de pH, initialement de 2 (solution expérimentale d'acide sulfurique pH2), atteignent ou dépassent la neutralité. Les valeurs sont comprises entre 7 et 8, sauf dans le cas de l'expérience réalisée sur fragments, en milieu non agité, avec un rapport liquide sur roche de 100/1, pour laquelle la cinétique de réaction est plus lente.

Cette augmentation rapide du pH est due à un fort effet tampon induit par les carbonates. Cet effet tampon, comme nous le verrons par la suite, est permanent aux rapports L/R utilisés dans nos expériences. En ce qui concerne l'expérience sur fragments où l'augmentation du pH est plus lente, on peut penser que les minéraux carbonatés, entourés d'argiles, sont plus difficilement accessibles à la solution acide.

Il est intéressant de noter que le pH d'une eau pure mise en contact avec une paragenèse gypse+jarosite+goethite (cas de l'interaction terriers fossiles/eau pure) est de 4, ce qui est conforme à ce qui est observé en milieu naturel, par exemple dans les galeries minières en milieu dépourvu de carbonates (Cathelineau et al., 1995).

Évolution du potentiel d'oxydoréduction :

Les graphes représentant l'évolution du potentiel d'oxydoréduction (figure III.16) montrent une forte diminution de Eh, jusqu'à 200 mV, parallèlement à l'augmentation du pH. Cette variation peut être induite par la réduction de certaines espèces du fer, par l'oxydation des pyrites qui sont instables dans ces conditions de fO_2 ou par une autre réaction consommatrice d'oxygène.

Les conditions de Eh et pH final (pH=8 et Eh=200 mV) (figure III.17) placent les points expérimentaux dans le domaine de stabilité de la goethite et de l'hématite.

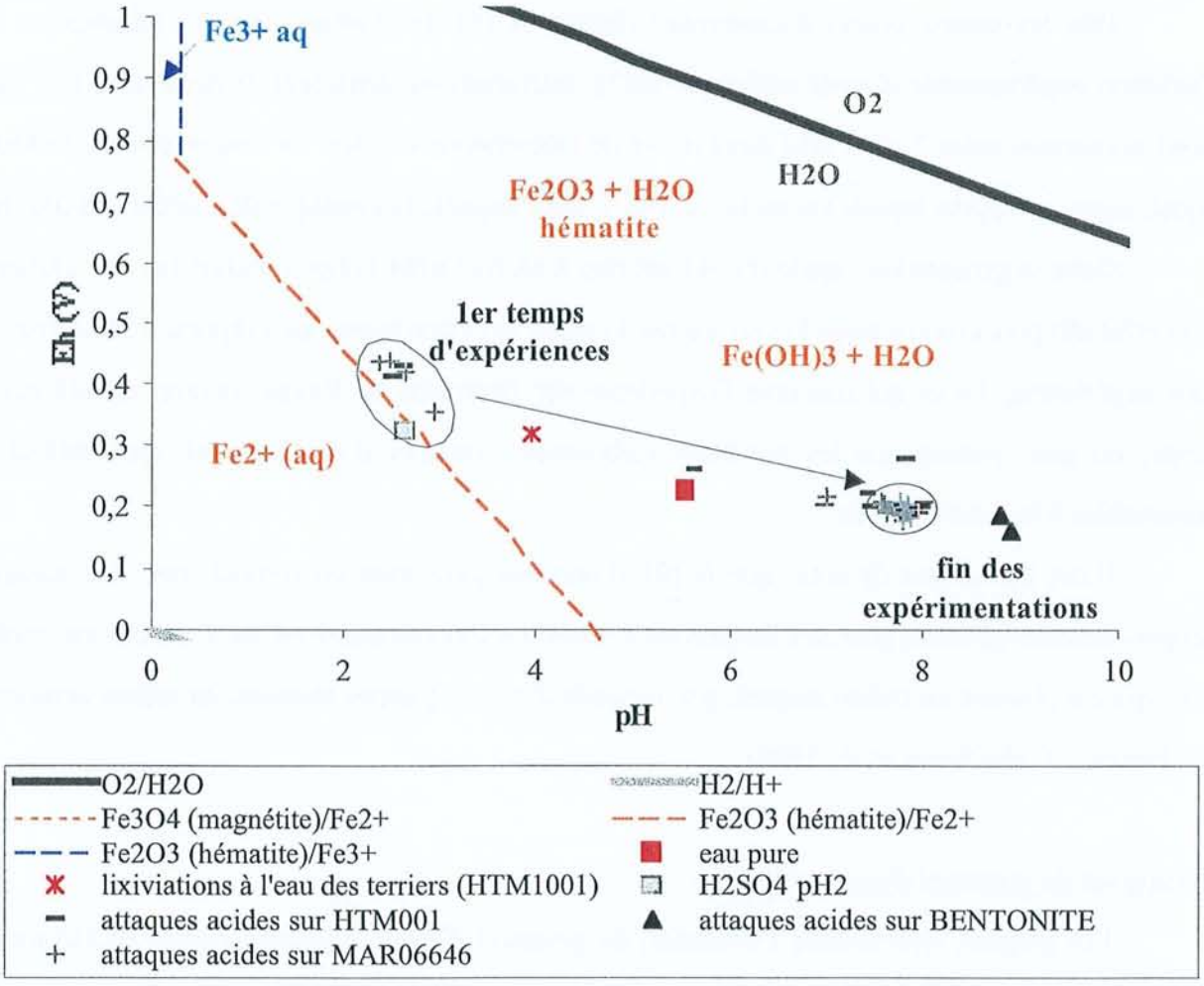


Figure III.17. Corrélation entre pH et Eh des solutions expérimentales après contact des échantillons avec de l'acide sulfurique à pH2 ou de l'eau (diagrammes de stabilité tracés pour une teneur en Fe_2O_3 dans les sédiments de 0,024 mM=3,87 ppm : donnée acquise par analyse globale par ICP sur HTM1001 présentée chapitre II) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

I.4.c. Évaluation de l'effet tampon induit par les carbonates

Comme nous venons de le voir, le pH des solutions initialement acides est très rapidement tamponné quel que soit l'échantillon. Ceci est lié à la forte proportion en carbonates dans les sédiments du Gard et de la Haute-Marne. Afin d'évaluer cet effet tampon, la quantité approximative d'acide nécessaire pour éliminer ces carbonates a été calculée.

Calcul d'évaluation de l'effet tampon – exemple de l'argilite de Haute-Marne :

Dans 100g de sédiment de Haute-Marne, contenant environ 30 % de carbonates, se

trouveront 30 g de carbonates assimilés uniquement à de la calcite $CaCO_3$. La masse molaire de la calcite étant de 100,08 g/mol, il y aura 0,299 moles de $CaCO_3$ à neutraliser dans 100g de roche.

L'équation bilan de l'interaction calcite - acide sulfurique est la suivante :

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2\uparrow \qquad (3.24)$$

Sachant qu'il faut donc une mole d'acide sulfurique pour neutraliser une mole de calcite, la neutralisation des carbonates contenus dans 100 g de roche nécessite donc 0,299 moles de H_2SO_4.

La solution d'acide sulfurique utilisée est à pH2. Sa concentration est donc de $0{,}5.10^{-2}$ mol/l de H_2SO_4. Le volume d'acide contenant donc les 0,299 moles nécessaires à la neutralisation de 30 g de calcite est de 59,8 l, soit un rapport liquide sur roche proche de 600/1.

Lorsqu'un sédiment contenant environ 30 % carbonates est mis au contact d'une solution d'acide sulfurique à pH2, un rapport liquide sur roche proche de 600/1 est donc nécessaire pour décarbonater complètement cette roche. Les rapports L/R expérimentaux choisis (100/1 et 10/1) étant inférieurs, les échantillons ne seront pas totalement décarbonatés lors du contact avec la solution acide et l'effet tampon sera constant.

<u>Évaluation de la quantité d'acide pour maintenir le pH à 2 malgré l'effet tampon des carbonates :</u>

Si l'on veut mettre en contact des argilites avec une solution acide sans subir cet effet tampon, deux possibilités s'offrent à nous :

1. la destruction préalable des carbonates grâce à la mise en contact du sédiment avec des solutions plus acides. C'est ce qui a été réalisé dans les expériences avec les poudres décarbonatées. Ce type de manipulations permet l'utilisation d'un volume d'acide raisonnable et d'une quantité suffisante de poudre pour les caractérisations analytiques.

2. la mise en contact dans un rapport L/R supérieur à 600/1 de la solution d'acide sulfurique et du sédiment. En utilisant un excès d'acide sulfurique (environ 30%), il est aisé de montrer que le pH est maintenu durablement autour de pH=2. Pour vérifier cela, le sédiment de Haute-Marne est mis en contact avec de l'acide sulfurique pH2 dans un rapport L/R de 800/1. Le pH est relevé tout au long de l'expérience qui durera deux mois. La courbe de pH en fonction du temps est présentée figure III.18 et montre :

- aux temps courts d'expérience, une augmentation du pH autour de 4 traduisant une dissolution importante des carbonates,

- puis le pH diminue progressivement jusqu'à la valeur théorique calculée, estimée à 2,6.

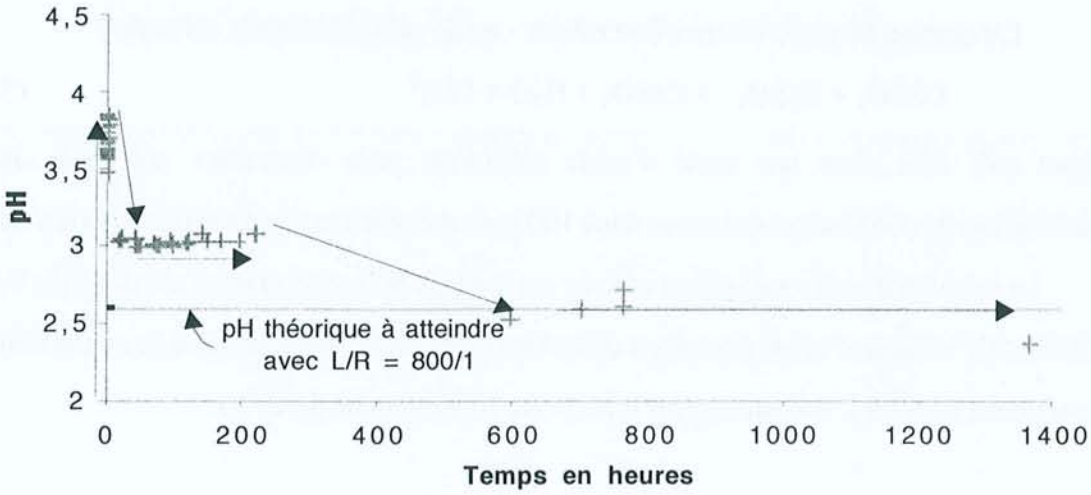


Figure III.18. Évolution du pH lors de la mise en contact du sédiment de Haute-Marne avec de l'acide sulfurique pH2 dans un rapport L/R = 800/1 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Conclusion sur l'effet tampon des carbonates :

La présence d'une quantité non négligeable de carbonates (principalement de la calcite mais également de la dolomite et de l'ankérite) entraîne une augmentation rapide du pH des solutions en contact avec le sédiment considéré jusqu'à des valeurs légèrement supérieures à la neutralité (autour de pH=8). Cet effet tampon est durable aux rapports L/R choisis pour les expérimentations. Il est d'ailleurs impossible de s'en affranchir. Dans le sédiment de Haute-Marne, nous avons vu que l'oxydation des pyrites libérait environ 0,125 mole de H^+/kg de roche, or le sédiment contenant 30 % environ de carbonates, cela fait 3 moles de calcite/kg de roche à neutraliser. Il faudrait donc qu'il reste moins de 1,25 % de carbonates dans l'échantillon pour qu'une attaque acide ne soit pas complètement neutralisé, or, nous avons vu que même après une décarbonatation poussée, il restait toujours entre 5 et 8 % de carbonates.

Cet équilibre avec les carbonates est important dans l'optique du stockage car l'oxydation des pyrites du sédiment engendre au niveau des microsites "pyrites" une production d'acide sulfurique qui sera rapidement neutralisé.

I.4.d. Résultats des analyses des éléments majeurs en solution

Les différentes solutions, issues des expériences présentées dans le tableau III.1, ont été ensuite analysées par ICP-AES, MS et chromatographie ionique (annexe 1). Les résultats sont représentés sur les figures III.19 à III.22 pour les expériences réalisées sur les échantillons de la Haute-Marne et du Gard et dans le tableau III.7 pour la Bentonite du Wyoming. La légende présentée figure III.19 est commune aux figures III.19 à III.22.

I.4.d.1. Expériences sur poudres et fragments

♦ **Dissolution des silicates**

Si^{4+} : Les concentrations en silicium sont relativement faibles et tendent vers la concentration de saturation vis-à-vis de la silice amorphe (1,9 mM à 25°C – Fournier (1981, 1985)) aux temps d'expérience les plus longs. Les valeurs sont beaucoup plus faibles dans le cas des fragments (très visible dans le cas du Gard puisque les fragments ne se désagrègent pas), ceci indiquant l'effet important du broyage dans l'accessibilité des surfaces de silicates (hors argile).

L'allure des courbes cinétiques est typique d'une cinétique de dissolution lente : le silicium, bien qu'étant l'élément le plus abondant dans la roche, est porté par des phases minérales peu solubles tels que le quartz et les silicates (muscovites, feldspaths, chlorites, biotites, argiles...). La solution de départ en est dépourvue ; il y a donc une dissolution partielle des silicates. Ces cinétiques de dissolution sont très lentes et ne sont accélérées que par l'augmentation des surfaces réactives par broyage.

Al^{3+} et Fe^{3+} : Les concentrations en aluminium et en fer sont très faibles, ne dépassant pas 0,4mM. Les courbes cinétiques de ces deux ions montrent d'abord une dissolution de leurs porteurs (principalement les silicates) suivie ensuite de phénomènes de précipitation ou d'adsorption. En fait, l'aluminium et le fer libérés progressivement par les silicates vont en majorité se complexer avec des ions OH^- pour former des hydroxydes d'aluminium $Al(OH)_3$ et de fer $Fe(OH)_3$. Ceux-ci précipitent ensuite dans les conditions de pH des expériences. Les concentrations de ces éléments peuvent passer alors en dessous des seuils de détection de l'ICP-MS.

♦ Dissolution des carbonates

Mg^{2+} : les concentrations lors des expériences sur le sédiment de Haute-Marne en poudre sont voisines de 0,6 mM pour le rapport L/R 100/1 et comprises entre 1,5 et 2,5 mM pour le rapport L/R de 10/1. Ces concentrations sont de 0,7 et entre 1,2 et 2 mM pour les mêmes rapports lors des expériences sur fragments (milieu non agité). Pour la série du Gard, les concentrations à 15 jours sont voisines de 1,2 et 0,3 mM pour les expériences sur poudre en milieu agité à L/R=10/1 et 100/1. Pour les expériences sur ce même sédiment en fragments sans agitation avec les mêmes rapports liquide/roche, les concentrations sont de 0,8 et 0,25 mM.

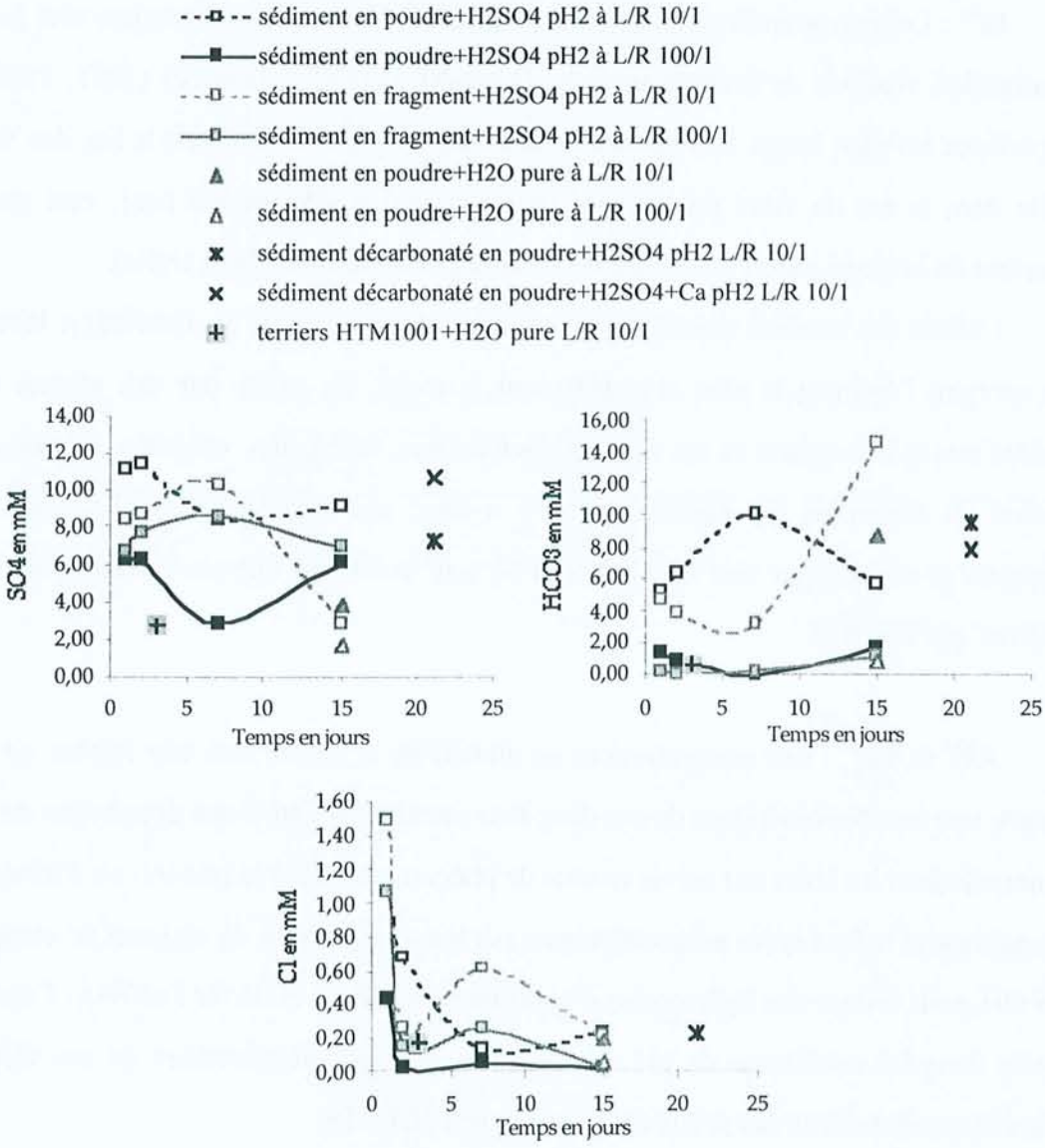


Figure III.19. Concentrations en anions majeurs des solutions expérimentales après mises en contact du sédiment de Haute-Marne avec de l'acide sulfurique pH2 ou de l'eau (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

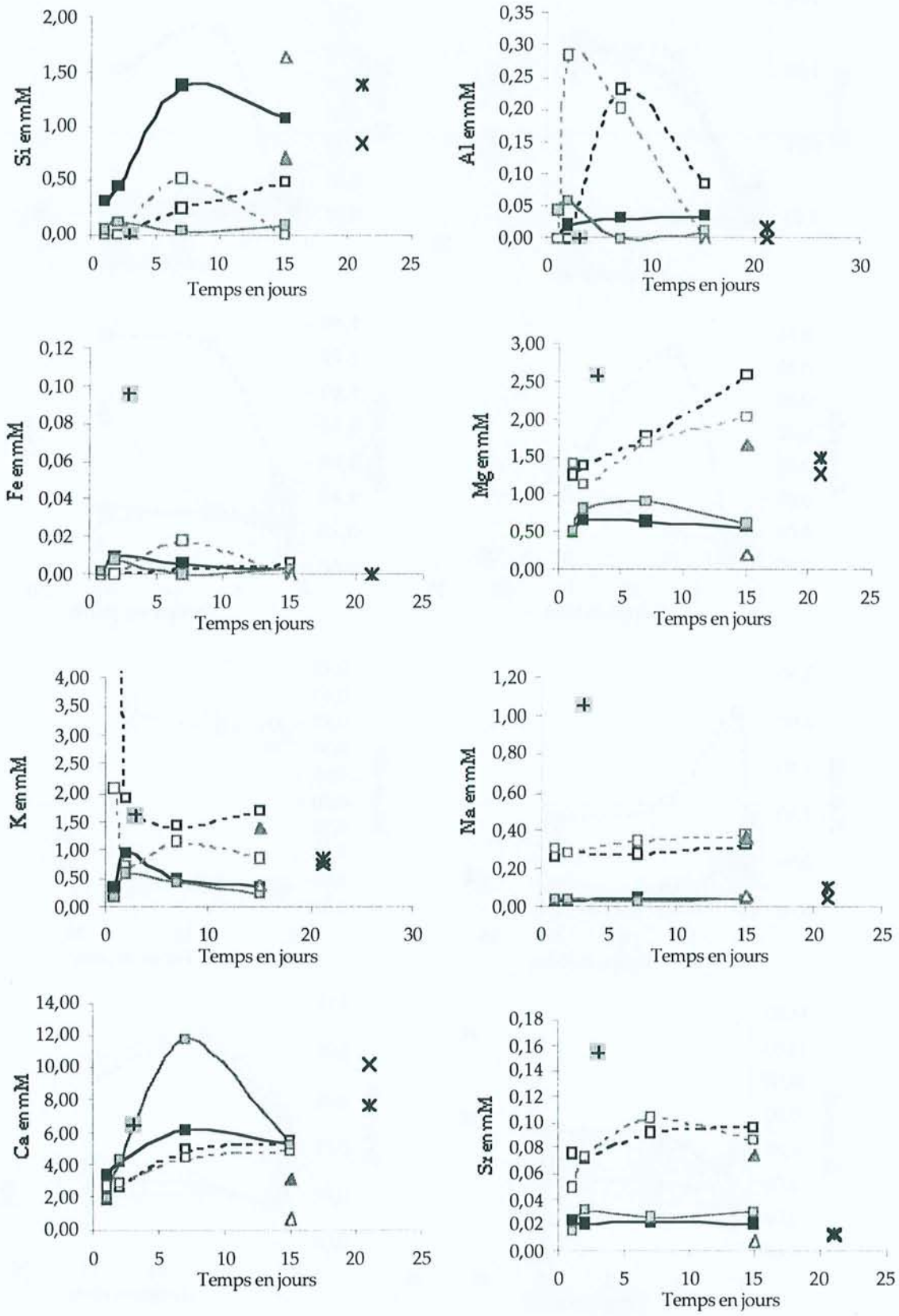


Figure III.20. Concentrations en cations majeurs des solutions expérimentales après mises en contact du sédiment de Haute-Marne avec de l'acide sulfurique pH2 ou de l'eau (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

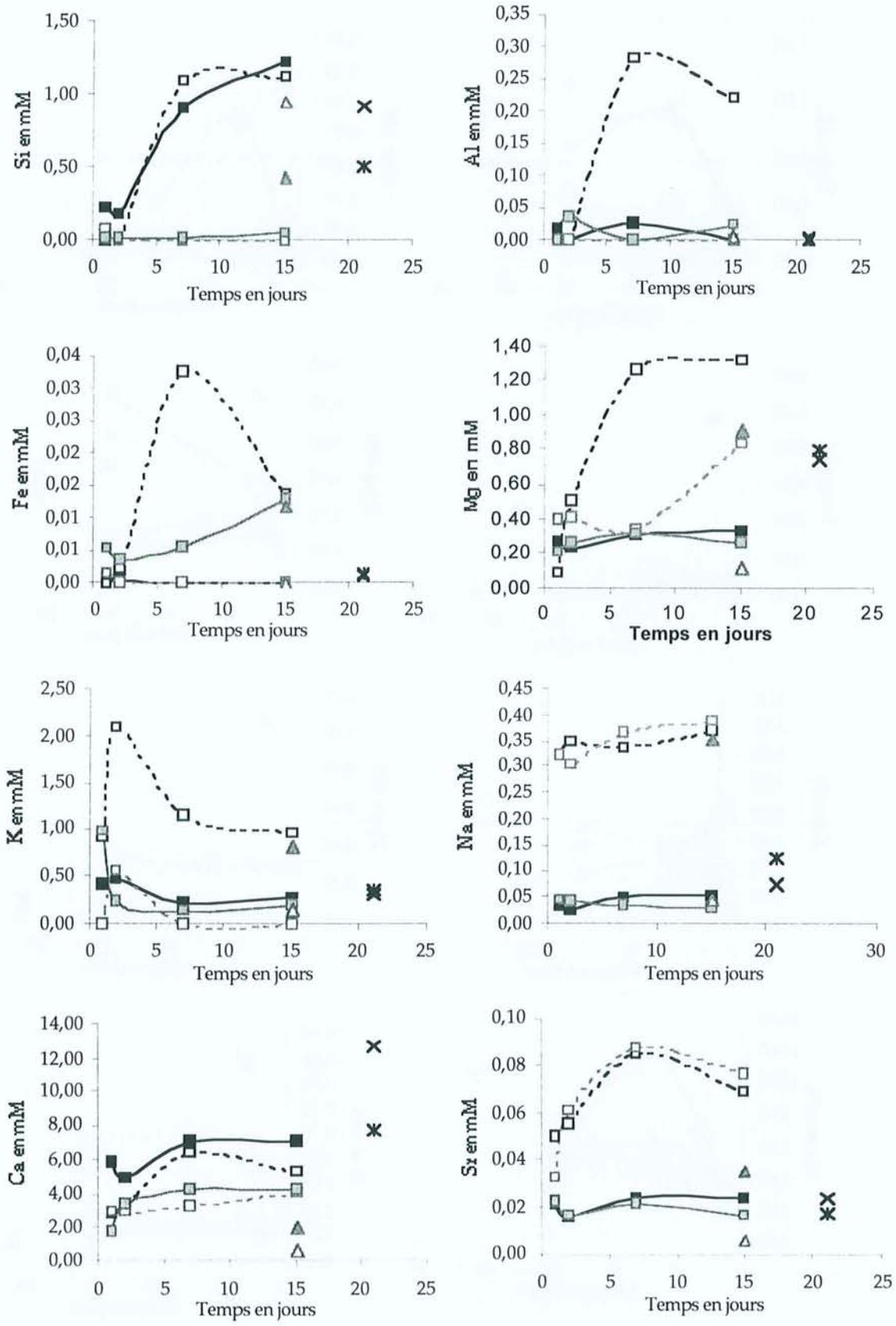


Figure III.21. Concentrations en cations majeurs des solutions expérimentales après mises en contact du sédiment du Gard avec de l'acide sulfurique pH2 ou de l'eau (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

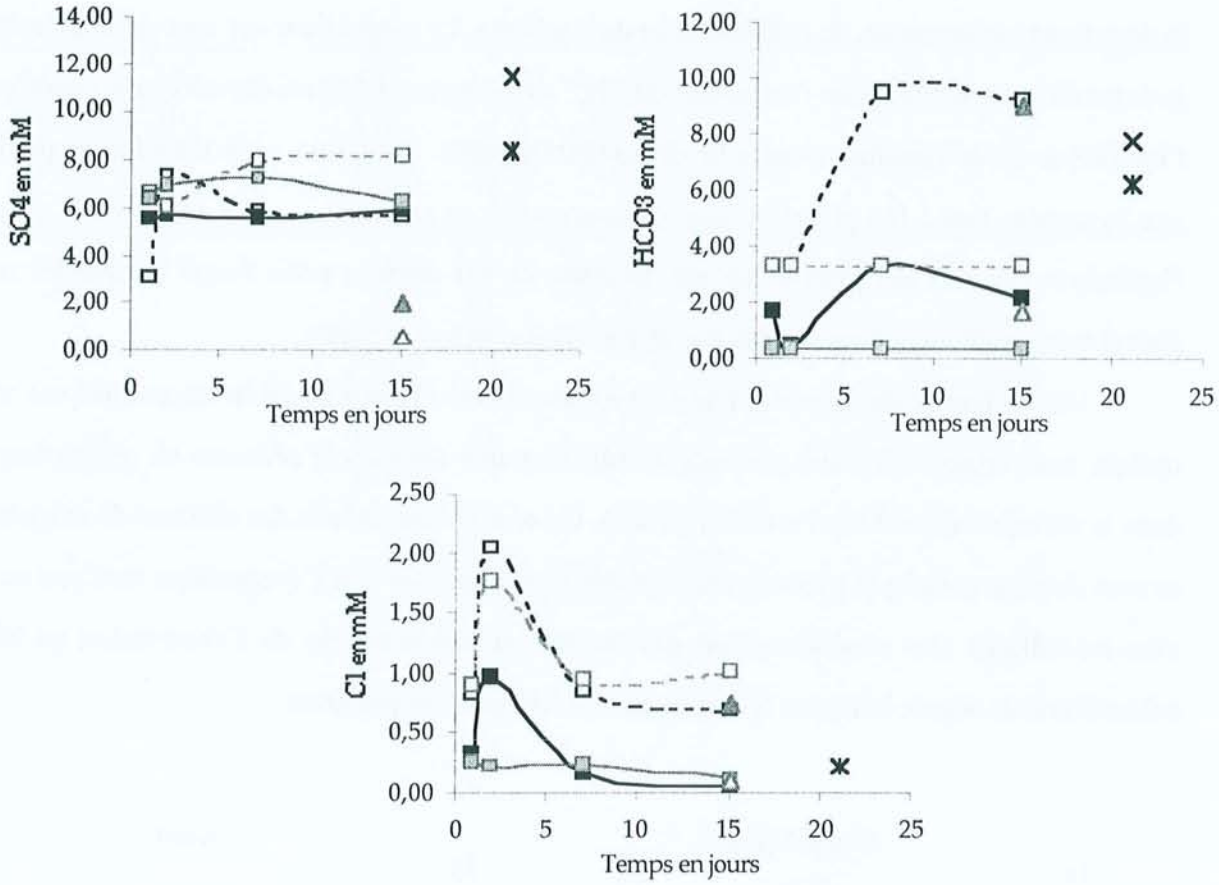


Figure III.22. Concentrations en anions majeurs des solutions expérimentales après mises en contact du sédiment du Gard avec de l'acide sulfurique pH2 ou de l'eau (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

L'évolution des concentrations suit, généralement, une courbe de cinétique de dissolution d'ordre 1. À partir du 7ième jour de traitement, les teneurs en Mg^{2+} n'évoluent presque plus, voire diminuent légèrement dans le cas des expériences à L/R 100/1. Pour des rapports L/R de 10/1, la dissolution est plus progressive.

Pour un rapport liquide sur roche donné, il y a très peu de différence entre les résultats des expériences réalisées sur l'échantillon de Haute-Marne en poudre ou en fragments car l'argilite est rapidement déstructurée dès qu'elle est placée dans la solution. Il n'y a pas d'effet de l'agitation non plus. Pour l'échantillon du Gard, une différence est notée entre les expériences sur poudres et sur fragments à L/R= 10/1. Les fragments de siltite ne se désagrégeant pas au contact de la solution, les dissolutions sont ralenties.

Les graphes de la figure III.23 présentent la corrélation entre les concentrations en ions carbonate et magnésium analysées dans les solutions. Les ions carbonate en solution proviennent de

la dissolution de la calcite, de la dolomite et de l'ankérite. Le magnésium est issu de la dissolution de la dolomite (+ ankérite) et de l'extraction du Mg^{2+} des sites octaédriques des minéraux argileux suite à l'hydrolyse ou la dissolution partielle de feuillets argileux. Toutefois, si la dissolution partielle est une hypothèse tout à fait plausible vue les concentrations en silicium, aluminium et fer en solution, l'hydrolyse est plus improbable car elle nécessite un pH acide et nous avons vu que les solutions étaient très rapidement tamponnées par la dissolution des carbonates.

Une influence du rapport liquide sur roche sur les concentrations en magnésium est visible et indique que certains minéraux porteurs de Mg sont très solubles et présents en proportion limitée dans le sédiment (dissolution totale et rapide). Ce sont probablement des sulfates de magnésium qui se sont formés, comme le gypse, suite à l'oxydation de pyrites et à l'évaporation de l'eau en contact avec les sulfates. Ces minéraux n'ont pas été mis en évidence lors de l'observation au MEB des échantillons de départ (chapitre II) mais ceci n'exclu pas leur présence.

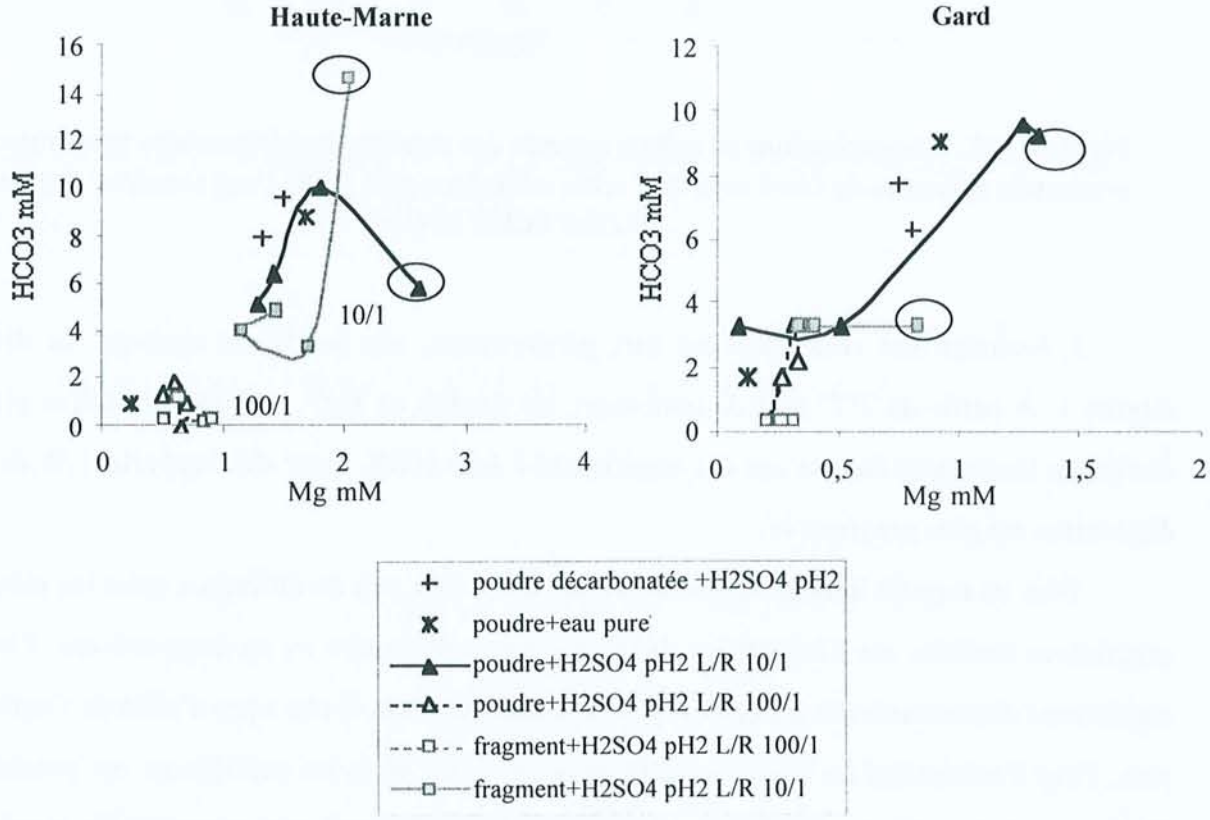


Figure III.23. Diagrammes binaires corrélant carbonate et magnésium dans les solutions issues des attaques acides sur les sédiments naturels (temps les plus longs entourés) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Ca^{2+} : L'évolution des teneurs en Ca^{2+} est similaire à celle de Mg^{2+}. Ces évolutions suivent une cinétique de dissolution d'ordre 1 : une rapide augmentation des teneurs dès les premiers temps d'expérience puis une stabilisation à 6 mM au bout de 15 jours pour le sédiment de Haute-Marne, quelles que soient les conditions d'expérience. Pour le sédiment du Gard, les concentrations atteignent 4 mM pour les expériences sur fragments et 5 à 6 mM pour celles sur poudre, au bout de 15 jours.

Il n'y a pas de différence notable entre les résultats obtenus sur fragments et sur poudres pour les argilites de Haute-Marne. Les fragments se désagrégent, en effet, au contact de la solution et les expériences sur fragments sont assimilables à des expériences sur poudre sans agitation. Par contre, ce n'est pas le cas des siltites du Gard où seuls les grains des minéraux porteurs de Ca en surface des fragments sont en contact avec la solution et sont dissous. L'agitation n'a donc pas d'influence contrairement à la texture de l'échantillon qui a une conséquence sur l'accessibilité de la solution aux minéraux porteurs de Ca.

Pour le sédiment de Haute-Marne traité en fragments, une anomalie est constatée dans le cas du rapport liquide sur roche de 100/1 : l'expérience à 7 jours montre une concentration en calcium de 12 mM, bien supérieure aux autres résultats obtenus. Ceci peut s'expliquer par une surdissolution hors équilibre ou un problème analytique.

Contrairement au magnésium, les concentrations sont relativement similaires pour les rapports L/R 10/1 et 100/1. Un facteur 4, observé entre les concentrations en Mg pour les expériences à L/R=10/1 et 100/1, n'est pas constaté pour les concentrations en Ca. Le calcium en solution ne provient donc pas uniquement de la dissolution des carbonates. Cela est d'ailleurs confirmé par les graphes Ca/HCO_3 présentés dans la figure III.24. En effet, comme nous le verrons plus tard, les sulfates tels que le gypse sont aussi une source importante mais limitée de Ca dans le sédiment et leur dissolution est à l'origine des modifications des rapports de concentrations obtenues à L/R 10/1 et à L/R 100/1.

Sr^{2+} : Les courbes de concentrations du strontium en solution sont à mettre en parallèle avec les courbes de concentrations en Ca et Mg.

Le strontium peut provenir de la dissolution des carbonates mais aussi de sulfates (célestine). Cependant, il est probable que le strontium soit principalement intimement lié aux carbonates.

Le rapport des concentrations obtenu pour les expériences avec L/R égal à 10/1 et 100/1

n'est pas respecté. Au lieu d'un facteur 10 de dilution, un facteur d'ordre de 4 à 5, déjà mesuré dans le cas de Mg, est observé entre les expériences à L/R 10/1 et L/R 100/1, ce qui implique que la dissolution des phases est moindre ou que Sr est échangé ou incorporé (adsorbé) par d'autres phases minérales.

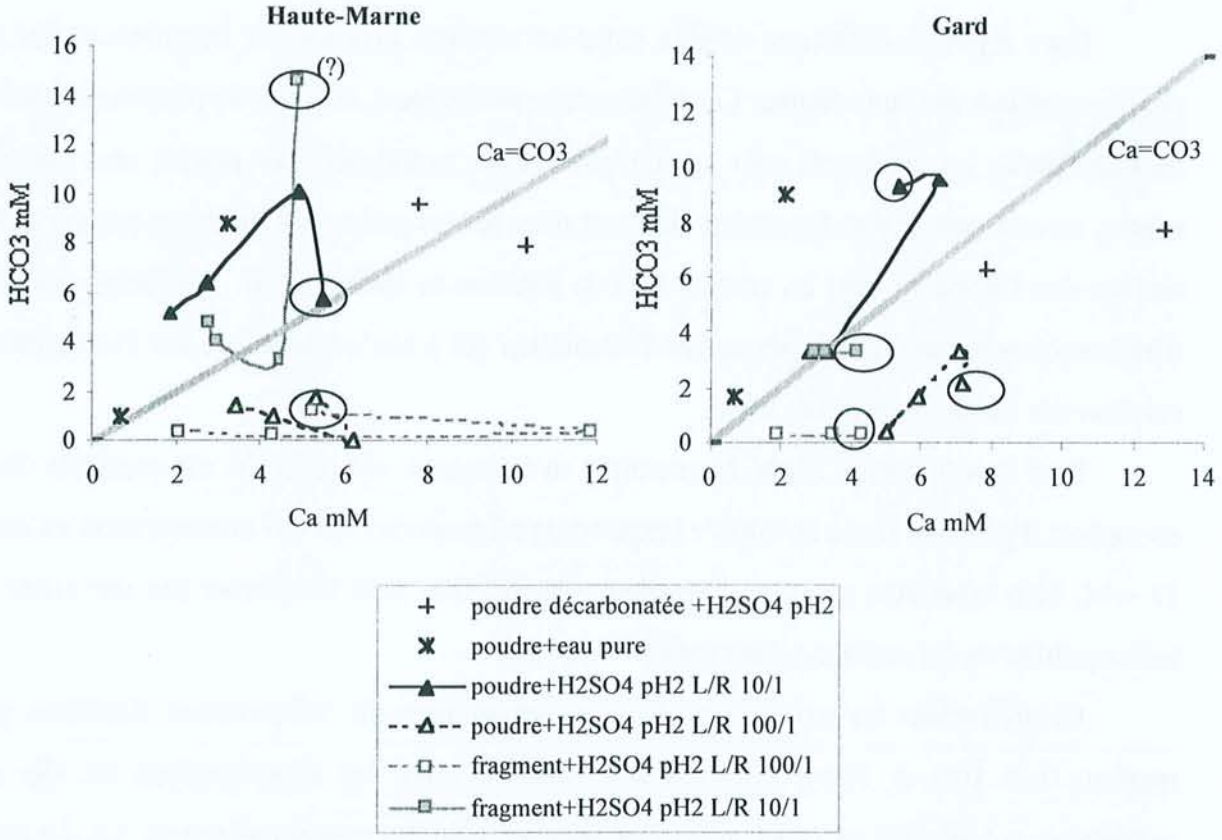


Figure III.24. Diagrammes binaires corrélant carbonate et calcium dans les solutions issues des attaques acides sur les sédiments naturels (la droite tracée présente la stœchiométrie de la calcite) (temps les plus longs entourés) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

HCO_3^- : Les teneurs en ions carbonates sont relativement élevées dès le premier jour d'expérience. Ceci indique une dissolution rapide des minéraux porteurs. Bien que les courbes cinétiques soient relativement complexes (surtout pour le sédiment de Haute-Marne), elles montrent une dissolution des carbonates puis une mise à l'équilibre avec ceux-ci.

Les concentrations obtenues pour la série de Haute-Marne sont comprises entre 3 et 15 mM pour le rapport liquide sur roche de 10/1 et entre 0,5 et 2 mM pour L/R à 100/1. Les différentes anomalies constatées sur les courbes cinétiques sont attribuables à des phénomènes de surdissolution hors équilibre des échantillons en poudre. En ce qui concerne les expériences réalisées

sur le sédiment du Gard, les teneurs obtenues varient entre 3,5 et 10 mM pour L/R 10/1 et de 0,5 à 3 mM pour L/R 100/1. Les concentrations libérées sont donc similaires pour les deux échantillons et ne dépendent pas du stock initial de carbonates dans le sédiment.

Les concentrations en ions carbonates obtenues sont liées à la dissolution partielle de la calcite, de la dolomite et, dans une moindre proportion, de l'ankérite. Des figures de dissolution très nettes, observées au microscope électronique à balayage, le confirment (figure III.25). Leur quantité dans les sédiments est d'ailleurs telle que l'on peut considérer la masse de carbonates comme un réservoir infini vis-à-vis du processus de dissolution et de la masse élémentaire nécessaire pour atteindre l'équilibre. Cela est aussi vérifié par l'effet tampon sur le pH, similaire quelle que soit l'expérience.

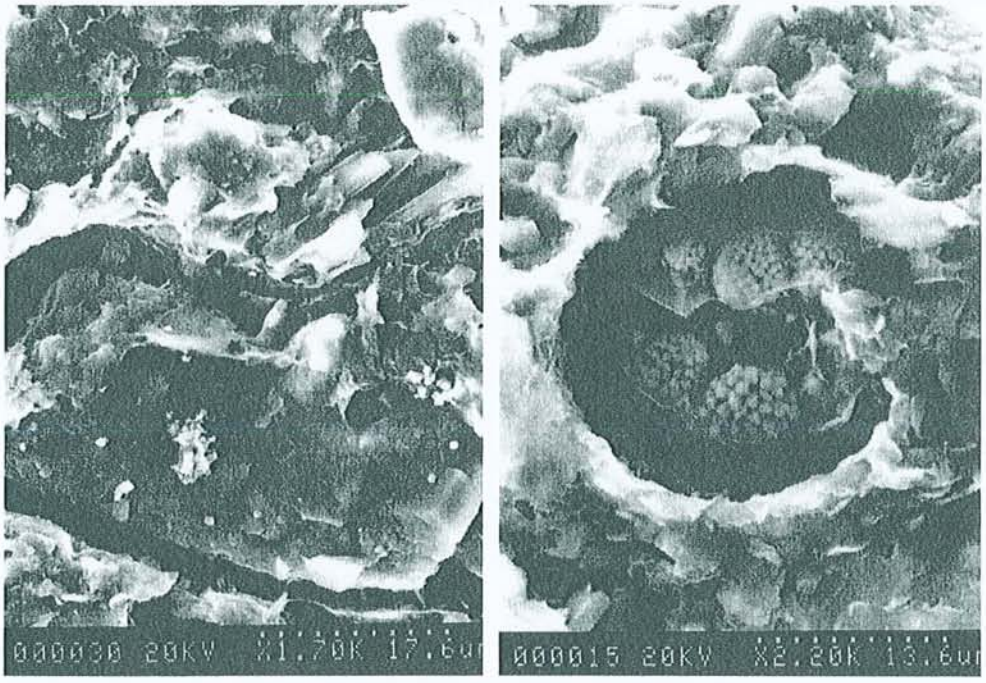


Figure III.25. Figures de dissolution observées sur une dolomite ou des tests carbonatés de fossiles - Observation au MEB après attaque acide du sédiment de Haute-Marne en poudre (L/R 100/1, 15 jours)

♦ Dissolution des sulfates

Les courbes de concentration en sulfates sont typiques d'une dissolution rapide. Les sulfates dans les sédiments appartiennent à des paragenèses d'oxydation des sulfures. Ils sont présents en quantité peu importante dans le sédiment et sont rapidement et totalement dissous.

Les concentrations en solution varient entre 5 et 8 mM de sulfates après attaque du sédiment

du Gard par une solution de H_2SO_4 et entre 6 et 12 mM pour les expériences d'attaque acide sur le sédiment de Haute-Marne. Ces valeurs sont supérieures à la concentration de la solution d'attaque initiale qui est de 5mM de H_2SO_4. Il y a donc bien dissolution de minéraux sulfatés présents dans les sédiments. Trois valeurs (notées sur le graphe par des points d'interrogation) sont néanmoins inférieures à 5 mM (deux pour les expériences sur le sédiment de Haute-Marne et une pour les expériences sur le sédiment du Gard). Il peut s'agir, dans ces cas, de problèmes analytiques.

L'augmentation de la concentration en ions sulfates, liée à la dissolution des sulfates, est facilement quantifiable. Il suffit pour cela de relever les concentrations obtenues après contact des sédiments avec de l'eau pure. Elles sont de l'ordre de 2 à 4 mM pour les expériences sur les argilites Haute-Marne et de 1 à 2 mM pour les expériences sur les siltites du Gard. Elles sont plus élevées dans le cas du sédiment de l'Est car ce dernier contient de nombreux terriers fossiles oxydés riches en gypse et jarosites.

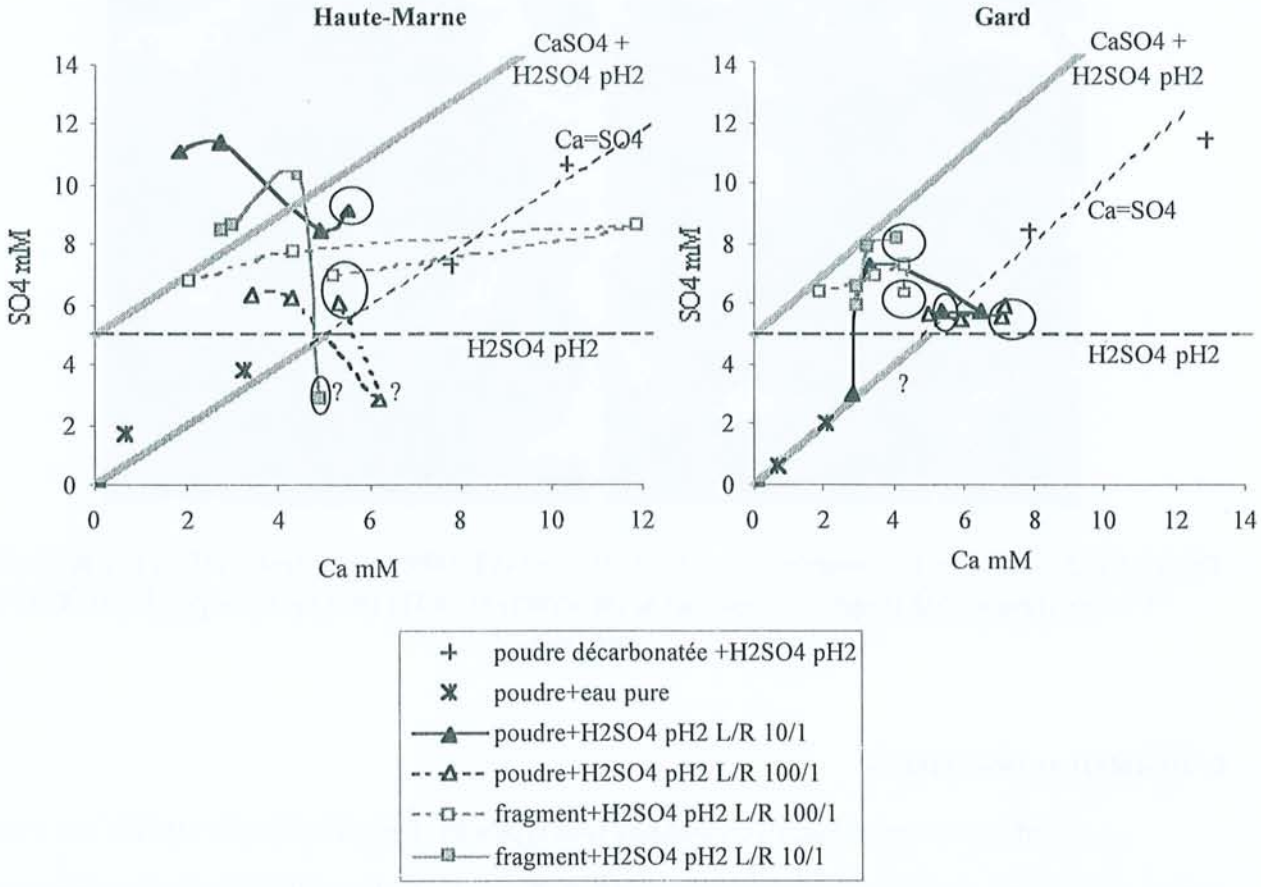


Figure III.26. Diagrammes binaires corrélant sulfate et calcium dans les solutions issues des attaques acides sur les sédiments naturels (temps les plus longs entourés) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Puisque les ions sulfates en solution proviennent essentiellement de la dissolution du gypse (sulfate dominant dans les sédiments), une corrélation a été réalisée entre les concentrations en sulfates et en calcium. Elle est représentée dans la figure III.26. Un excès en calcium est visible pour les points situés au-dessous de la droite présentant la stœchiométrie du système gypse+H_2SO_4 pH2. Ce surplus en calcium provient de la dissolution des carbonates, comme nous l'avons vu précédemment. Pour l'échantillon du Gard, le gypse semble être le seul sulfate dissous. D'autres sulfates sont aussi probablement solubilisés, comme la célestine, mais ils sont en quantité trop faible pour avoir une influence visible sur les concentrations mesurées. Pour l'échantillon de Haute-Marne, par contre, un excès en sulfate est noté, particulièrement pour les rapports liquide sur roche de 10/1. D'autres sulfates sont, en effet, présents dans les argilites et sont susceptibles d'être dissous : ce sont la jarosite et du sulfate de magnésium.

♦ Dissolution des chlorures

Cl^- : Les concentrations en ion Cl^- sont nettement inférieures aux concentrations en ions SO_4^{2-} et HCO_3^-. Le sodium, le potassium et le chlore sont donc des ions "mineurs" par rapport à Ca, Mg et SO_4. L'interprétation de leurs concentrations en solution est délicate car d'autres phénomènes, autres que la dissolution simple des minéraux porteurs, vont intervenir (par exemple des réactions d'échange dans le cas de Na et K ou d'adsorption).

L'extraction du chlore semble très rapide, jusqu'à 1,6 mM pour le sédiment de Haute-Marne et 2 mM pour le Gard. Dans les deux séries, après une très forte et rapide libération d'ions Cl^-, la concentration baisse. Dans le cas des traitements appliqués aux échantillons de Haute-Marne, elle se stabilise à 0,2 mM (L/R 10/1) et à 0,05 mM (L/R 100/1). Pour les échantillons du Gard, elle se stabilise à 1mM (L/R 10/1) et 0,01mM (L/R 100/1). Cela suggère des phénomènes d'adsorption du chlore. L'agitation du milieu semble avoir peu d'influence sur les concentrations. Par contre, il y a une influence sensible du rapport L/R. Les chlorures sont présents en relativement faible quantité dans les sédiments et ils sont donc rapidement et totalement dissous : les concentrations des éléments en solution sont d'autant plus diluées que le rapport liquide sur roche est grand.

Na^+ : Le sodium étant souvent associé au chlore, il a paru logique de corréler les concentrations de ces deux éléments (figure III.27). Cette corrélation permet de conclure à une origine distincte de ces deux éléments. Les courbes cinétiques sont plutôt similaires à des courbes

cinétiques d'échange (figure III.15). L'existence d'échange a d'ailleurs été confirmée grâce à l'analyse cristallochimique des minéraux argileux interstratifiés (gain de calcium et départ de sodium). Les teneurs en Na sont remarquablement constantes et de l'ordre de 0,35mM quand le rapport L/R vaut 10/1 et 0,05mM quand L/R=100/1. La concentration en sodium est donc dépendante du coefficient de dilution des expériences. Ce phénomène sera plus développé dans le chapitre V. D'autres porteurs de sodium (natro-jarosite, NaCl) sont aussi certainement dissous durant les expériences mais les quantités de sodium qu'ils libèrent ne sont pas suffisantes pour être détectées.

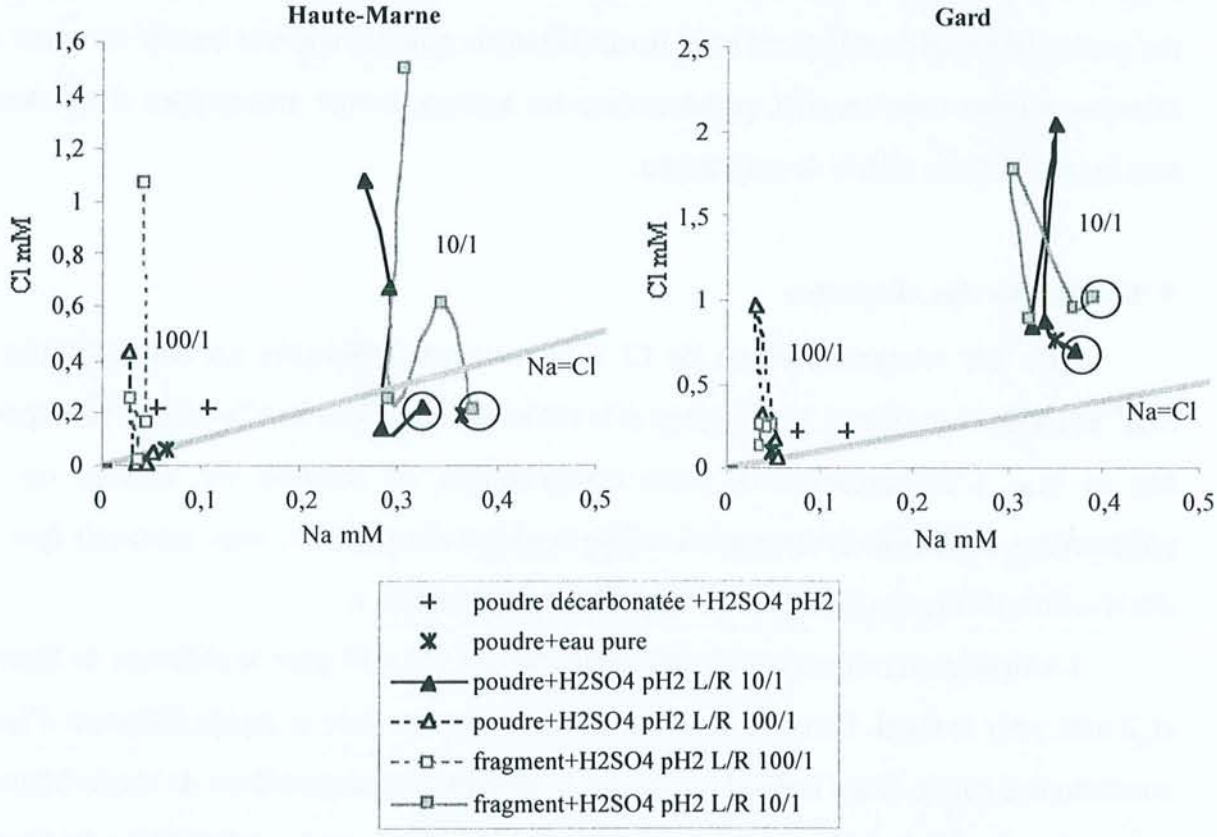


Figure III.27. Diagrammes binaires corrélant chlore et sodium dans les solutions issues des attaques acides sur les sédiments naturels (temps les plus longs en tourés) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

K^+ : Les courbes cinétiques de concentrations en potassium sont très similaires à celles du chlore. Des corrélations ont donc été établies entre ces deux éléments et sont présentées figure III.28.

Dans le cas du sédiment de Haute-Marne, une corrélation est nettement visible entre les deux ions. Toutefois, un excès de potassium est noté par rapport à ce qui est prédit par la simple dissolution du KCl. Il y a un ajout de K lié probablement à la dissolution des jarosites du sédiment. Les expériences sur poudre en milieu agité donnent des concentrations en potassium légèrement plus

élevées que celles obtenues à partir des expériences sur fragments (assimilables à des poudres non agitées), ce qui confirme l'effet de l'agitation. Une influence du rapport L/R est aussi visible sur les concentrations mesurées mais c'est un facteur de 2 à 3 qui est constaté entre les courbes des traitements à 10/1 et celles à 100/1.

L'augmentation du potassium, dans les premiers temps d'expérience est due à la dissolution de minéraux de type KCl. Ceci est surtout possible pour un rapport L/R élevé. Puis, la diminution de la concentration peut s'expliquer soit par l'apparition de phases néoformées bien qu'aucune n'ait été observée, soit par l'adsorption ou l'échange du potassium en surface des argiles.

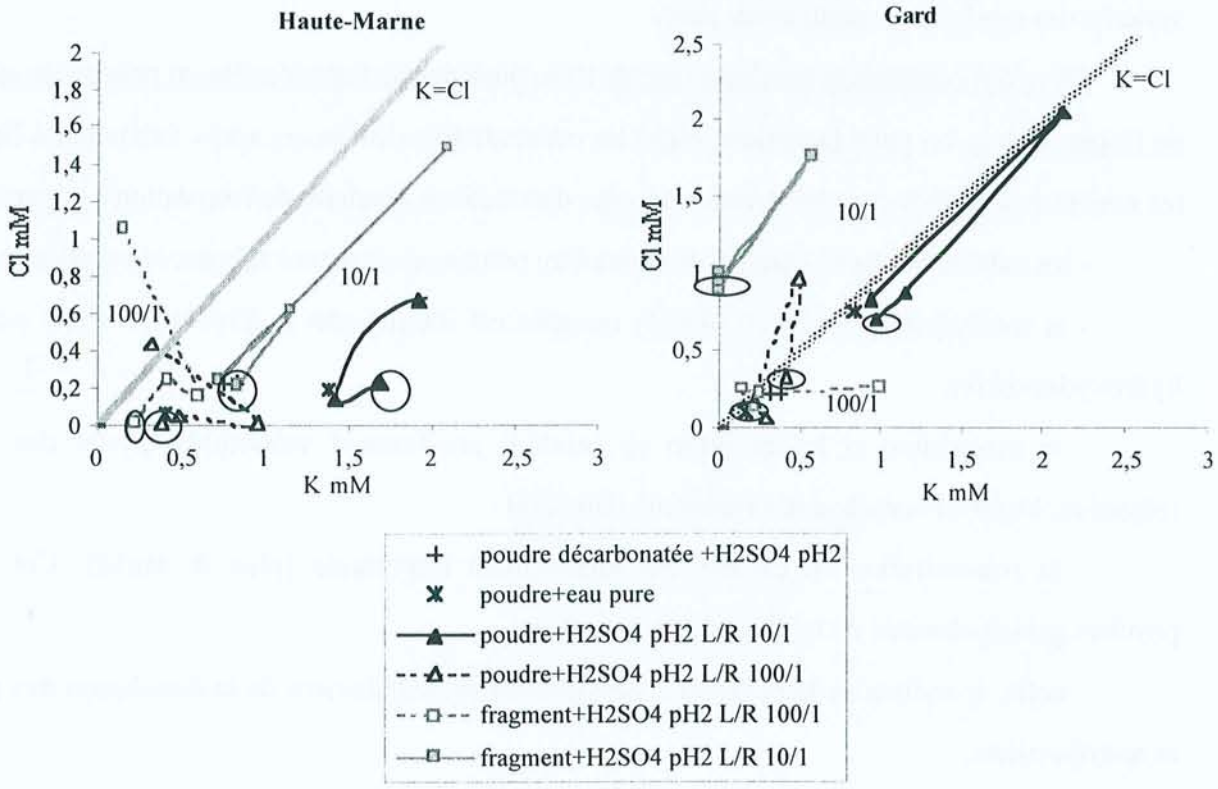


Figure III.28. Diagrammes binaires corrélant chlore et potassium dans les solutions issues des attaques acides sur les sédiments naturels (temps les plus longs en tourés) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Pour le sédiment du Gard, la corrélation entre K et Cl est bonne et se superpose à la stœchiométrie K=Cl (quasi-absence de jarosites dans le sédiment du Gard), sauf pour l'expérience d'attaque acide sur fragment à rapport L/R de 10/1 où les concentrations en chlore sont supérieures à celles prédites par la dissolution seule du KCl. Une hétérogénéité de la prise d'échantillon (présence d'apatite riche en chlore par exemple) ou la formation d'une phase minérale contenant également du fer et de l'aluminium (bien que non observée) peut expliquer cette différence.

I.4.d.2. Comparaison des résultats obtenus après attaque acide avec ceux après traitement dans l'eau pure

Les solutions récupérées après contact des sédiments traités avec de l'eau pure présentent, en général, des concentrations ioniques très légèrement inférieures ou égales à celles obtenues dans les séries d'attaque acide sur les sédiments de Haute-Marne et du Gard. Les concentrations en silicium font exception. Elles sont égales ou légèrement plus élevées dans le cas des traitements dans l'eau pure. Ceci peut s'expliquer, en partie, par le fait que le pH des solutions, initialement acide, est stabilisé autour de 8 suite à la dissolution de calcite : le système est alors de même nature que le système des expériences argilite/eau pure.

En ce qui concerne la lixiviation par de l'eau pure des terriers fossiles en poudre du sédiment de Haute-Marne, on peut facilement relier les concentrations obtenues après lixiviation à l'eau avec les minéraux observés dans les diverses franges d'altérations résultant de l'oxydation des pyrites :

- les teneurs nulles en silicium et aluminium mettent en évidence l'absence des silicates,
- la concentration en fer (0,10mM) mesurée est induite par la dissolution d'une partie des hydroxydes de fer,
- le magnésium et le strontium en solution proviennent vraisemblablement des sulfates (célestine, $MgSO_4$) et carbonates (dolomite, ankérite),
- la concentration en calcium est relativement importante (plus de 6mM). Cet élément provient principalement de la dissolution du gypse,
- enfin, le sodium et le potassium proviennent principalement de la dissolution des jarosites et natrojarosites.

I.4.d.3. Expériences sur les sédiments décarbonatés

La mise en contact d'argilites décarbonatées avec une solution d'acide sulfurique pH2 (±Ca) conduit à des résultats similaires sur le pH et les concentrations en carbonate à ceux enregistrés après expériences sur des échantillons carbonatés. La décarbonatation n'a pas d'influence notable car ce prétraitement est incomplet (environ 95 % de carbonates éliminés) et les carbonates résiduels suffisent à tamponner la solution.

Les ions chlore, potassium et sulfate ont également des concentrations similaires après attaque acide avec ou sans décarbonatation. En ce qui concerne les chlorures (KCl) et les sulfates

(gypse, jarosite, $MgSO_4$, célestine), ils sont en proportion limitée dans le sédiment et auraient du être éliminés lors de la phase de décarbonatation. Mais à priori, il n'en est rien ou alors ils ne sont pas suffisamment attaqués pour que cela soit visible.

Pour le magnésium, le sodium et le strontium, les concentrations en solution sont inférieures aux concentrations obtenues après attaques acides à L/R 10/1. Le magnésium et le strontium, portés par les sulfates, ont pu être en partie éliminés. Le sodium en solution est principalement issu des échanges avec les minéraux argileux. La décarbonatation entraîne vraisemblablement un lessivage des sites interfoliaires des argiles car le sodium n'est pas retrouvé en solution.

En ce qui concerne les teneurs en calcium, elles sont supérieures à celles obtenues lors des premières attaques acides (entre 8 et 10 mM). Cet ion provient principalement de la dissolution du gypse (± carbonates) et nous avons vu que les concentrations en solution en ions SO_4^{2-} et HCO_3^- n'étaient pas influencées par la décarbonatation. Toutefois, on peut supposer que le traitement préalable a déstructuré le sédiment, ceci permettant une plus grande dissolution du gypse et une accessibilité accrue à la solution d'attaque.

I.4.d.4. Traitement de la Bentonite du Wyoming

Concentrations en mM	*Si*	*Al*	*Fe*	*Mg*	*Ca*	*Na*	*K*	*Sr*	*Cl*	*SO_4*	*HCO_3*
SmWy2 + H_2SO_4 pH2 L/R 10/1 pendant 21 j	1,28	0,13	0,02	0,56	0,60	1,28	0,54	0,01	0,23	7,38	2,92
SmWy2 + H_2SO_4 pH2 +Ca L/R 10/1 pendant 21 j	1,77	0,12	0,01	1,38	2,03	2,05	0,82	0,04	0,23	11,67	9,22

Tableau III.7. Concentrations en cations et anions majeurs des solutions acides mises en contact avec la Bentonite du Wyoming

Les teneurs en ions analysées (tableau III.7) sont sensiblement similaires à celles obtenues lors des traitements des sédiments naturels car il y a, dans la bentonite, les mêmes phases minérales que dans les sédiments naturels (calcite, pyrite qui ont pu s'oxyder…), bien que cela soit en quantité plus faible. L'ajout de calcium dans la solution d'attaque ne semble pas, non plus, avoir d'influence particulière, les différences de concentrations entre les deux types d'expérience sont plutôt attribuées à des hétérogénéités de la prise d'échantillon, à l'exception du sodium. Dans ce dernier cas, la concentration en sodium est quasiment doublée si du Ca est ajouté à la solution d'attaque. Une explication à ce phénomène est l'augmentation du taux d'échange car ce dernier dépend fortement de

la concentration en ions en solution et Ca a plus d'affinité pour les feuillets argileux que le sodium (Bar-On et Shainberg, 1970; Bardon, 1983; Shainberg et al., 1980).

I.5. CONCLUSION SUR LES INTERATIONS AVEC UNE SOLUTION ACIDE

Le pH des solutions expérimentales devient rapidement proche de la neutralité. Les solutions sont fortement tamponnées grâce à la dissolution des minéraux carbonatés. Ces derniers sont présents en très forte quantité dans les roches étudiées et, par conséquent, ne sont jamais totalement dissous. Grâce à cet effet tampon, les destructions des feuillets argileux sont limitées même si la solution expérimentale est très acide au départ.

Les solutions expérimentales deviennent calciques après réaction. L'augmentation du caractère sulfaté (± Na, K), par rapport à la solution d'acide sulfurique initiale, est liée à une importante dissolution des sulfates de type gypse et jarosite appartenant aux paragenèses d'oxydation des sédiments (altération des pyrites). Le calcium en solution provient de la dissolution du gypse et des carbonates.

Les argiles sont peu affectées, du point de vue de leur structure silicatée. Toutefois, l'analyse par diffraction des rayons X montre des variations de l'espacement interfoliaire des minéraux argileux traduisant des états d'hydratation modifiés. Ceux-ci sont induits par des modifications de la garniture interfoliaire des argiles suite à des échanges cationiques qui ont été caractérisés lors des analyses cristallochimiques (remplacement de Na par Ca). Après les attaques acides à 25°C, les échantillons contiendraient aussi une plus grande proportion relative de feuillets gonflants. Ce phénomène pourrait être le résultat de la réhydratation de feuillets de smectite déshydratée ou une altération privilégiée des feuillets illites.

La cristallochimie des minéraux de type I/S montre, en général, peu de variations significatives de la composition des feuillets silicatés (Si, Fe, Mg) ce qui témoigne de la relativement bonne stabilité des structures cristallines. La principale évolution de la cristallochimie des minéraux argileux consiste donc en une modification de la garniture interfoliaire suite aux échanges entre Na en site interfoliaire et Ca en solution.

Après les attaques acides, l'augmentation de la CEC a été constatée et peut être reliée à la plus forte proportion relative de feuillets gonflants mise en évidence dans les échantillons par diffraction des rayons X.

II. ENTREPOSAGE DES ARGILES EN SURFACE

Lors du creusement des galeries, le sédiment argileux sera excavé et entreposé en surface dans des conditions d'oxydo-réduction différentes de celles qui existent dans la formation profonde. De plus, selon les précautions employées pour l'entreposage (utilisation d'une bâche, entreposage à l'air libre etc...), ce sédiment sera plus ou moins exposé aux intempéries météorologiques. L'altération de ces roches peut entraîner des modifications de ses propriétés physico-chimiques. Dans l'éventualité d'une réutilisation de ce sédiment ou d'un matériau de type bentonite comme matériau de barrière ouvragée, il est nécessaire de quantifier ces altérations.

Les interactions eau/argile en sub-surface sont très complexes à reproduire. Pour simplifier le problème, des cycles d'humectation/dessiccation reproduisant les conditions climatiques typiques des régions tempérées (alternance de jours pluvieux et ensoleillés) ont été menés. Les lessivages par les eaux de pluie ou l'augmentation d'humidité dans l'air ont été reproduits par la phase dite d'humectation et les phases de déshydratation du sédiment lors de périodes d'ensoleillement par la phase dite de dessiccation.

Seules les argilites de Haute-Marne pouvaient être éventuellement envisagées comme matériau de barrière ouvragée. Les expériences ont donc porté sur le sédiment HTM1001 et sur la Bentonite du Wyoming de référence.

Ce chapitre a fait l'objet du contrat ANDRA "Évolution des argiles lors de leur entreposage en surface" n° DRP 0CRE 98-010 (Roubeuf et al., 1998).

II.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La simulation des interactions eau/argile en condition de surface a consisté en une prise d'essai de 10g d'échantillon argileux en fragment ou en poudre qui a été soumise à plusieurs cycles d'humectation/dessication (5 au total) de 96 heures chacun (Tableau III.8).

Chaque cycle correspond à :

- un barbottage de 48 heures avec ou sans agitation du matériau argileux avec les solutions choisies renouvelées à chaque cycle (humectation),
- suivi d'un séchage à 40°C des échantillons solides pendant 48 heures (dessiccation).

BENTONITE DU WYOMING				HTM 1001							
Poudre				Fragment				Poudre			
Eau pure		Eau de pluie		Eau pure		Eau de pluie		Eau pure		Eau de pluie	
L/R= 10/1	L/R= 3/1	L/R= 10/1	L/R= 3/1	L/R= 10/1	L/R= 3/1	L/R= 10/1	L/R= 3/1	L/R= 10/1	L/R= 3/1	L/R= 10/1	L/R= 3/1

Tableau III.8. Conditions expérimentales des cycles d'humectation/dessiccation

Les solutions impliquées dans la phase humectation sont de deux types (Annexe 4):

- de l'eau pure déminéralisée de pH=5,5,

- une eau faiblement acide de pH=4,9 simulant une pluie (Tableau III.9) récoltée au mois de mai 1997 dans la commune de Sauvigny en Meuse à 10 km du lieu d'implantation du forage HTM102. Sa composition entre dans la gamme des compositions typiques relevées dans la littérature des environnements continentaux.

Éléments		NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Ca^{2+}
Concentrations	ppm	1,00	0,69	0,76	0,05	0,20	0,23	0,31
	$mM.kg^{-1}$	2.10^{-3}	7.10^{-3}	22.10^{-3}	2.10^{-3}	5.10^{-3}	10.10^{-3}	8.10^{-3}

Tableau III.9. Composition de l'eau de pluie utilisée

Après chaque cycle, la solution et les produits de réaction solides sont séparés par centrifugation. La solution est filtrée et conservée pour analyse. Une partie des échantillons solides est lavée pour éliminer l'excès de solution et conservée pour analyse tandis que l'autre partie subit la phase de dessiccation et les autres cycles.

II.2. ANALYSES DES SOLIDES

II.2.a. Résultats obtenus par diffraction des rayons X

Cas de bentonite du Wyoming :

Les spectres de diffraction obtenus sur la bentonite du Wyoming avant et après les cycles d'humectation/dessiccation sont présentés dans la figure III.29.

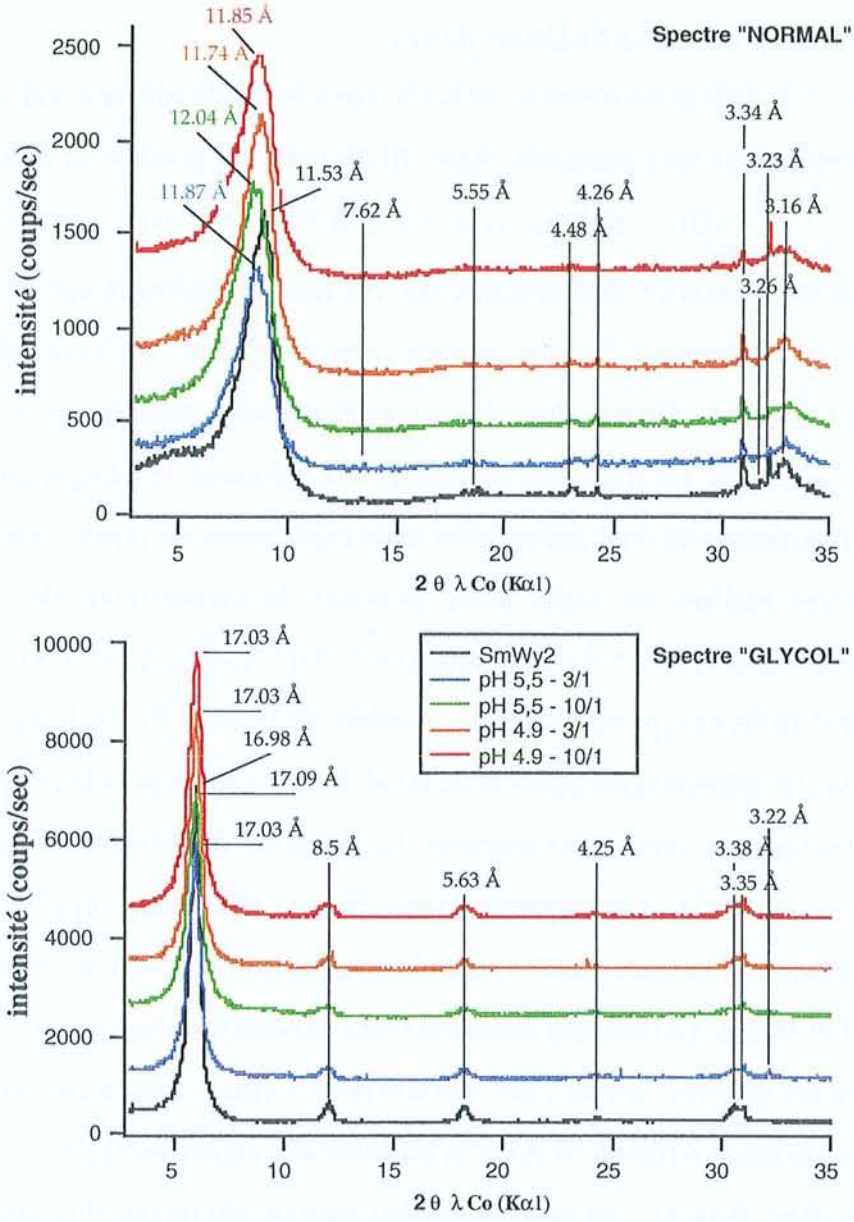


Figure III.29. Spectres de diffraction des rayons X obtenus sur la bentonite du Wyoming avant et après cycles d'humectation/dessiccation (rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Les spectres "normal" présentent peu de différences avant et après les cycles. La phase détritique est composée de quartz (4,26 Å, 3,34 Å), de feldspaths divers (3,23 Å, 3,16 Å). La phase argileuse est constituée de montmorillonite (11 à 12 Å, 7,62 Å, 4,48 Å, 3,26 Å). Après les cycles, la réflexion (001) est déplacée de 11,53 Å sur le spectre de départ à 11,8 Å voire 12 Å. Cela peut indiquer une variation de l'état d'hydratation des argiles lié à une modification de la garniture interfoliaire. Toutefois, les spectres "glycol" montrent que la bentonite conserve des propriétés de gonflement identiques (réflexion (001) à 17 Å). Aucune influence du rapport L/R, ni du pH de la solution n'est notée.

Cas du sédiment callovo-oxfordien de Haute-Marne:

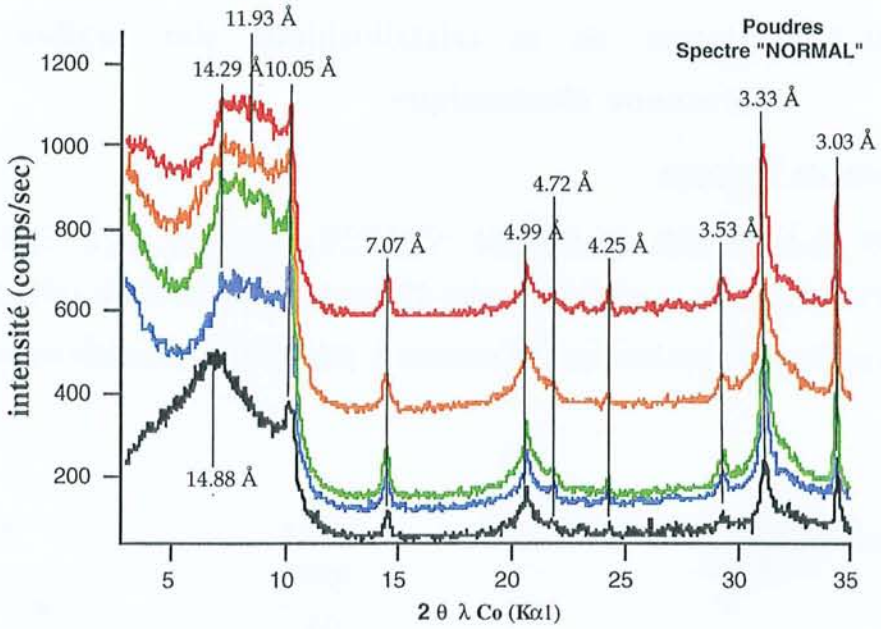
Les spectres de diffraction obtenus sur le sédiment de Haute-Marne avant et après les cycles d'humectation/dessiccation sont présentés figure III.30 pour les poudres et en annexe 5 pour les fragments traités. Ces spectres, réalisés sur la fraction fine (<10 μm), ont permis d'étudier les minéraux argileux en particulier. Des spectres ont été réalisés également sur la roche totale (non présentés), afin de déterminer si les phases non argileuses évoluent durant les cycles d'humectation/dessiccation. Comme lors des expérimentations précédentes en présence d'une solution d'acide sulfurique, les fragments au contact des solutions se désagrègent rapidement. Les expériences sur fragments sont donc assimilables à des expériences sur poudre sans agitation.

Les spectres réalisés sur roche totale montrent la conservation des phases minérales principales à savoir l'illite (10 Å, 5 Å), la chlorite (14 Å, 7,07 Å, 4,72 Å, 3,53 Å), le quartz (3,33 Å, 4,25 Å) et des feldspaths de type microcline et anorthite (3,25 Å, 3,19 Å). Il n'y a pas de variation d'intensité relative des réflexions du quartz et de la calcite qui sont les principales phases minérales.

Les argiles sont par contre plus réactives. Les spectres de diffraction "normal" réalisés sur fraction fine après les cycles font apparaître une réflexion (001) large ou plutôt un "plateau de diffraction". Cela traduit des états d'hydratation des argiles variables avec un espacement de feuillet compris entre 11 et 14,5 Å. La garniture interfoliaire des minéraux argileux a donc vraisemblablement été modifiée. Sur les spectres "glycol", des variations du rapport d'intensité entre la réflexion des illites (ou argiles à feuillets fermés à 10 Å) et la réflexion des argiles gonflantes autour de 17 Å sont aussi les indices d'une fermeture de certains feuillets argileux (du moins plus grande proportion de feuillets fermés). Néanmoins, les épaulements caractéristiques des I/S R0 (sur les spectres glycol autour de 8,5 Å et 5,5 Å) restent inchangés ce qui témoigne de la relativement bonne stabilité de ces phases.

Les spectres de diffraction réalisés sur les fragments présentent les mêmes signes de transformation à une échelle moindre. L'agitation favorise donc les transformations des minéraux argileux lors des cycles d'humectation/dessiccation.

Aucune influence du pH initial de la solution et du rapport L/R n'est nettement visible.



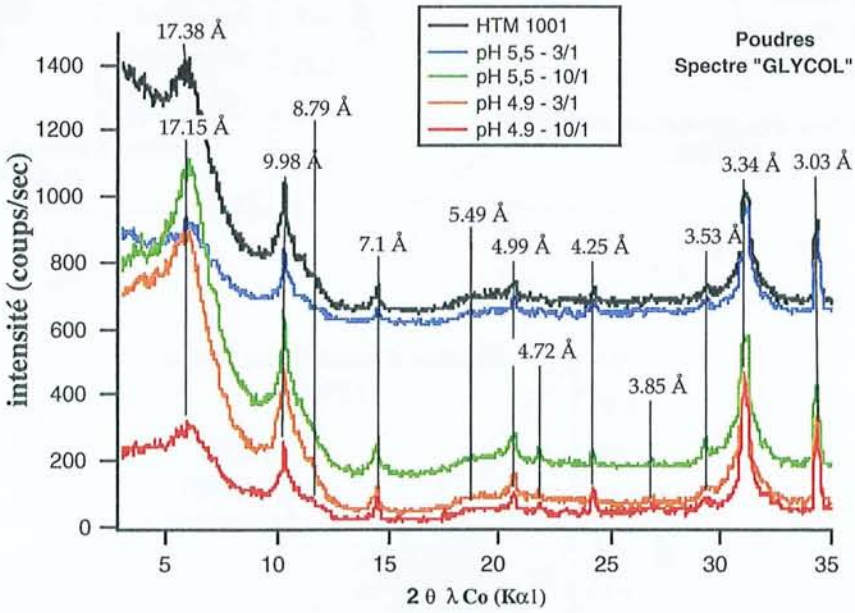


Figure III.30. Spectres de diffraction des rayons X enregistrés sur la fraction fine (<10µm) du sédiment de Haute-Marne (traitement des poudres) avant et après cycles d'humectation/dessiccation (rapport n° DRP 0CRE 98-010)

II.2.b.Évolution de la cristallochimie des argiles. Étude par microsonde électronique

Cas de la bentonite du Wyoming :

La figure III.31 présente les résultats concernant l'évolution de la cristallochimie de la bentonite du Wyoming avant et après les cycles d'humectation/dessiccation (pH5,5). Les résultats obtenus sur les produits des cycles avec une solution à pH=4,9 sont présentés en annexe 6.

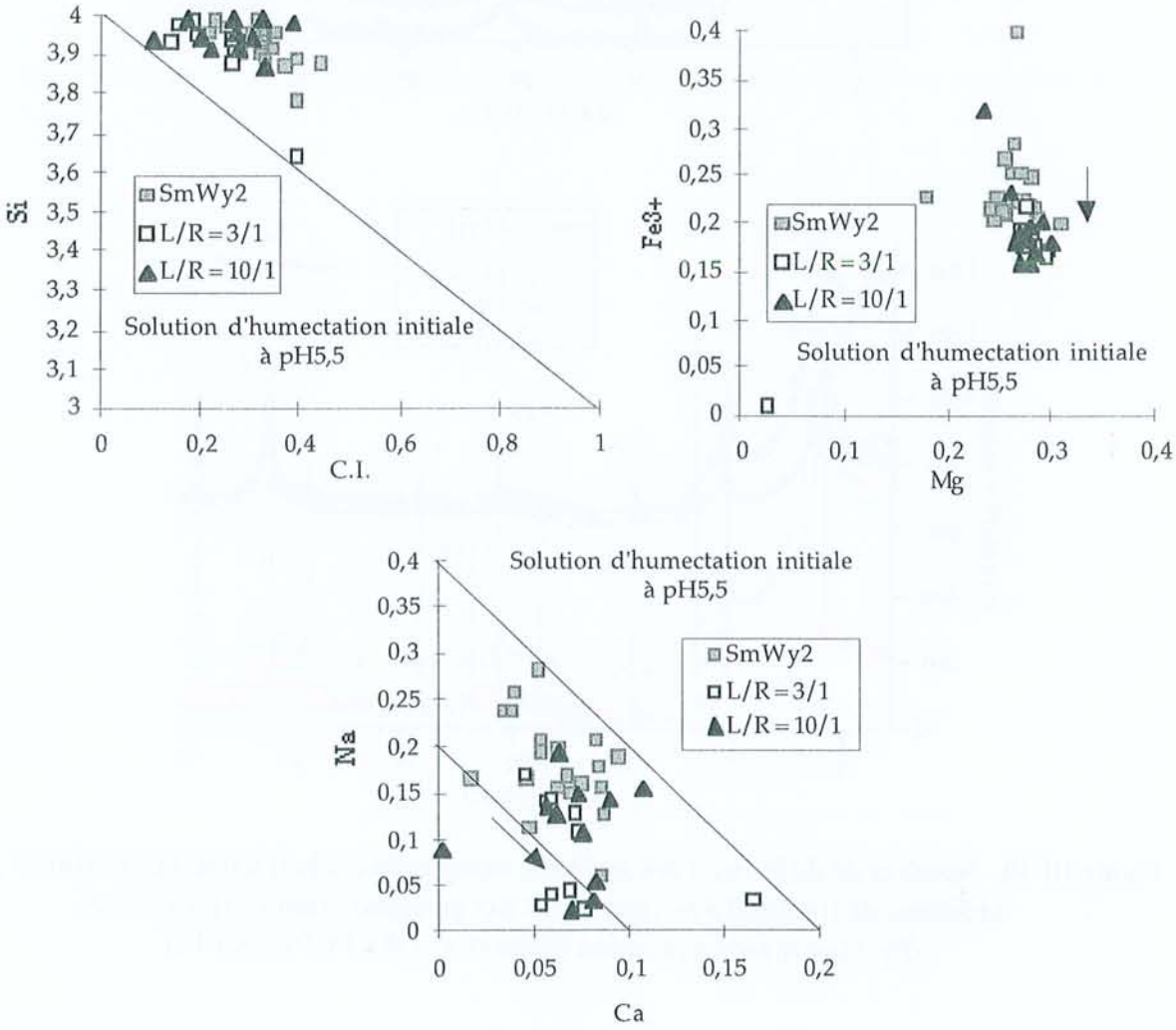


Figure III.31. Variations cristallochimiques de la bentonite du Wyoming après 5 cycles d'humectation/dessiccation à pH=5,5 - Graphes Si/C.I. - Na/Ca et Fe/Mg (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Les graphes Si/C.I. montrent peu de variation : il n'y a pas de modifications majeures du type d'argile après les cycles. L'échantillon est donc toujours composé de smectites basse charge.

Le graphe Fe/Mg met en évidence une légère diminution du contenu en fer en site octaédrique des argiles traitées. Par contre, la teneur en magnésium ne varie pas significativement. Cette diminution de la teneur en fer pourrait être induite par l'hydrolyse de certains feuillets argileux (Bar-On et Shainberg, 1970) ou de bordures de feuillets argileux, les éléments les plus sensibles à cette hydrolyse étant Mg, Fe puis Al. Ce phénomène reste cependant limité et, globalement, la cristallochimie des feuillets TOT est stable.

L'évolution de la garniture interfoliaire est présentée dans le graphe Na/Ca. Les domaines de concentration en sodium et calcium sont relativement larges, toutefois, une diminution en sodium est constatée. Cette diminution est de l'ordre de 0,15 atomes par demi-maille et est partiellement compensée par une légère augmentation en Ca. Cette modification de la garniture interfoliaire explique les variations des états d'hydratation des feuillets observés grâce à la diffraction des rayons X. Aucune influence du rapport liquide sur roche, ni du pH de la solution de départ n'est mise en évidence.

Cas du sédiment de Haute Marne :

La figure III.32 présente l'évolution cristallochimique des argiles avant et après les cycles d'humectation/dessiccation à pH5,5. Les résultats obtenus sur les produits des cycles à pH4,9 sont présentés en annexe 6. Seuls les minéraux de type interstratifiés (I/S R0 et I/S plus riches en illites) ont été analysés car ils sont les plus susceptibles de réagir et ils confèrent au sédiment la plus grande partie de ses propriétés de gonflement et de rétention.

Les graphes Si/C.I. montrent, comme pour la bentonite du Wyoming, peu de variation entre le produit de départ (HTM1001) et les produits issus des cycles. Il n'y a donc pas de modifications majeures du type d'argile après réaction et la phase argileuse de l'échantillon est toujours composée d'interstratifiés I/S R0.

L'observation du graphe Fe/Mg ne met pas non plus en évidence de modifications des teneurs en fer et magnésium dans ces argiles ce qui témoigne d'une relativement bonne stabilité de la structure silicatée.

La garniture interfoliaire est présentée dans les graphes K/Na et K/Ca. Le potassium, contenu principalement dans les feuillets d'illite, ne varie pas après les cycles, par contre, une nette diminution du sodium des feuillets de smectite est constatée (de 0,2 atome par demi-maille au maximum avant les cycles à moins de 0,05 par demi-maille après réaction). À contrario, le calcium a

plutôt une légère tendance à l'augmentation par rapport aux valeurs des I/S R0 de départ où le sodium domine sur le calcium. Toutefois, la perte de Na n'est pas compensée par la gain en Ca ce qui fait penser à un lessivage des feuillets argileux au cours des cycles ou alors à des échanges entre Na^+ et H^+. Aucune influence du rapport liquide sur roche ni du pH de la solution de départ n'est mise en évidence.

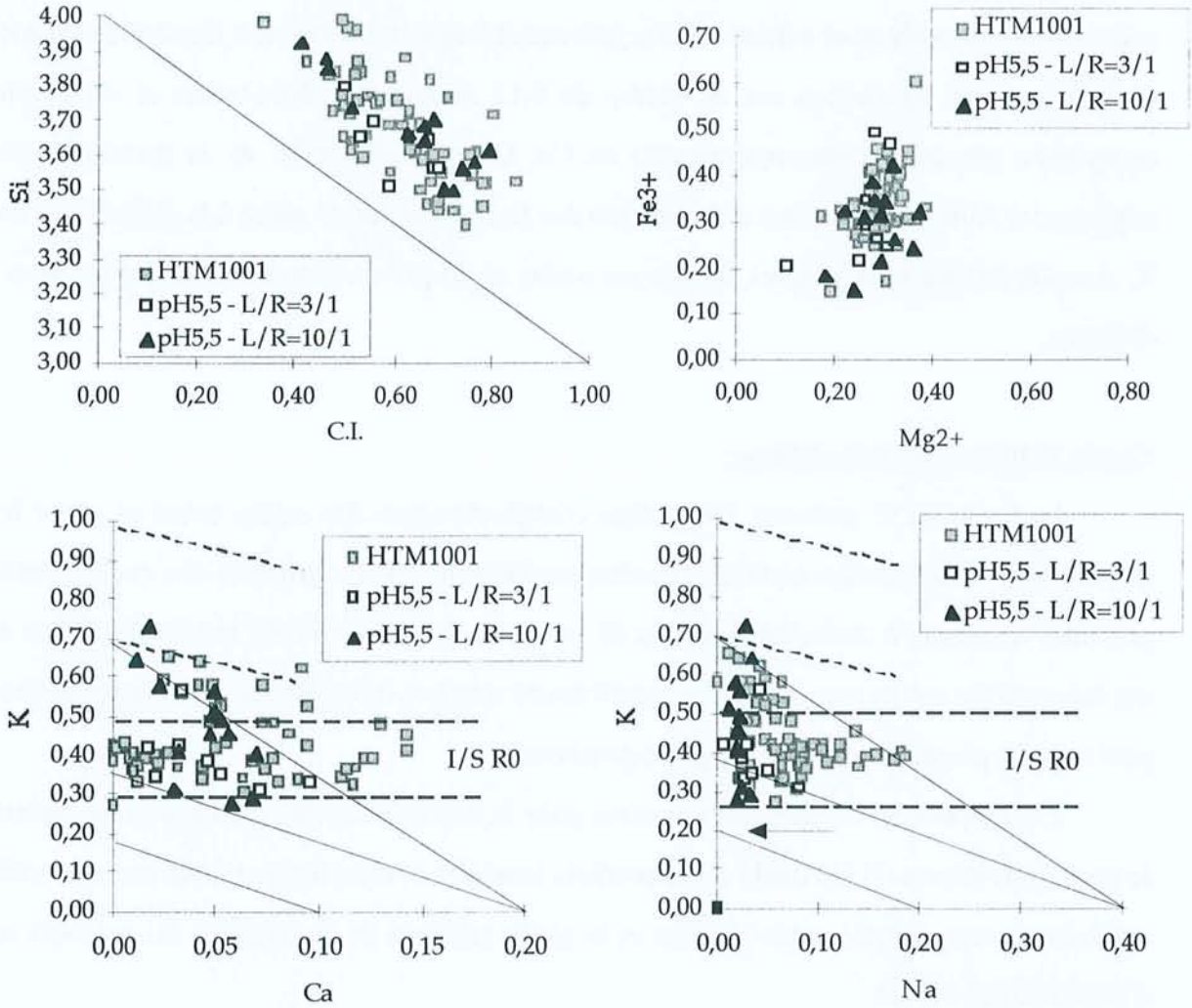


Figure III.32. Variations cristllochimiques des minéraux argileux de type I/S du sédiment de Haute-Marne en poudre après 5 cycles d'humectation/dessiccation à pH 5,5 - Graphes Si/C.I. - Fe/Mg - K/Na et K/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Les principales modifications qui affectent les interstratifiés I/S R0 sont donc des échanges en site interfoliaire. Ceux-ci entraînent des états d'hydratation variables mis en évidence par diffraction des rayons X et différents de ceux du produit de départ.

II.2.c. Observation des minéraux argileux par METHR

La Bentonite du Wyoming et le sédiment de Haute-Marne après 5 cycles d'humectation/dessiccation avec une solution d'eau pure ou d'eau de pluie reconstituée (L/R=10/1) ont été observés au METHR.

Pour les deux types d'échantillons, les expérimentations n'ont pas affecté la forme et la taille des particules observées.

Toutes les valeurs d'espacements moyens calculées entre les feuillets sont listées en annexe 7. Les résultats obtenus ont été divisés en plusieurs classes d'espacements présentées dans les tableaux III.10 et III.11.

	SmWy2	Après cycles à l'eau pure	Après cycles à l'eau de pluie
14 Å (smectite Ca)	0 mesure	0 mesure	0 mesure
12-13,9 Å (smectite Na-Ca)	10 mesures	7 mesures	2 mesures
11-11,9 Å (smectite Na)	3 mesures	4 mesures	5 mesures
10,5-10,9 Å (illite-smectite ou smectite déshydratée ou collapsée)	0 mesure	2 mesures	0 mesure
10-10,4 Å (illite ou smectite déshydratée ou collapsée)	0 mesure	1 mesure	2 mesures

Tableau III.10. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur la Bentonite du Wyoming avant et après 5 cycles d'humectation/dessiccation

	HTM1001	Après cycles à l'eau pure	Après cycles à l'eau de pluie
14 Å (smectite)	0 mesure	2 mesures	3 mesures
12-13,9 Å (illite-smectite)	0 mesure	3 mesures	2 mesures
11-11,9 Å (illite-smectite)	4 mesures	5 mesures	3 mesures
10,5-10,9 Å (illite-smectite ou smectite déshydratée ou collapsée)	3 mesures	0 mesure	2 mesures
9,9-10,4 Å (illite ou smectite déshydratée ou collapsée)	5 mesures	0 mesure	2 mesures
9-9,8 Å (?)	0 mesure	2 mesure	3 mesures

Tableau III.11. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur les argiles du sédiment de Haute-Marne avant et après 5 cycles d'humectation/dessiccation

La Bentonite du Wyoming après des cycles d'humectation-dessiccation semble toujours posséder les mêmes types de feuillets. Toutefois, quelques espacements interfeuillets plus faibles (entre 10 et 11 Å) pourraient révéler la présence de feuillets de smectite déshydratée ou d'interstratifiés I/S riches en illite. Cette dernière hypothèse suggérerait un phénomène d'illitisation qui semble peu probable dans les conditions d'expériences réalisées et à cause du manque de

potassium disponible. Il y aurait plutôt formation de feuillets de smectite déshydratée, ce qui est tout à fait cohérent avec les observations réalisées par diffraction des rayons X.

Dans le sédiment de Haute-Marne, les mêmes types d'espacements sont observés avant et après les cycles. Comme lors des traitements par une solution d'acide sulfurique, des espacements entre 9 et 9,8 Å ont été mesurés après réaction. Cet espacement n'avait pas été repéré lors de l'observation de l'échantillon HTM1001 au départ mais pourrait correspondre à des illites.

II.2.d.Surfaces spécifiques et microporosité

Cas de la Bentonite du Wyoming :

Les résultats obtenus sur la bentonite du Wyoming avant et après les 5 cycles d'humectation/dessication sont présentés dans la figure III.33.

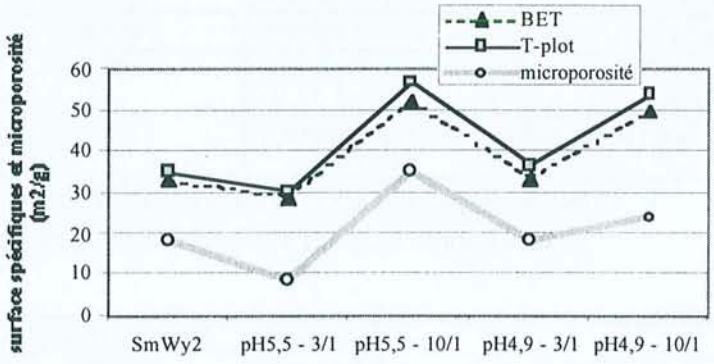


Figure III.33. Résultats des mesures de surface spécifique et de microporosité sur la bentonite du Wyoming avant et après des cycles d'humectation/dessication (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Les valeurs de surface spécifique et de microporosité augmentent de façon sensible (× 2) après les cycles d'humectation/dessiccation avec un rapport L/R de 10/1. Les cycles avec un rapport liquide sur roche de 3/1 induisent, par contre, des valeurs inférieures (cycles à pH=5,5) ou égales (cycles à pH=4,9) à la valeur de départ (SmWy2). Le pH ne semble pas jouer un rôle fondamental.

La diminution de microporosité observée lors du cycle à pH5,5 avec un rapport L/R faible (3/1) pourrait être une conséquence de la phase de dessiccation : il y aurait un rapprochement des particules argileuses de départ pour former des particules de plus grande épaisseur (Bauer-Plaindoux et al., 1998; Ben Rhaiem et al., 1986; Tessier, 1978; Tessier, 1990; Tessier et Pedro, 1976).

L'augmentation de la surface spécifique, dans le cas où les expériences sont réalisées avec de forts rapports L/R, pourrait être due au fait que les smectites pures ont tendance à former des gels en milieu très hydraté ce qui signifie que les feuillets argileux sont séparés par de nombreuses couches d'eau. Lors de la dessiccation, le départ de couches d'eau laisse des espaces interfoliaires vides plus importants. Les variations des états d'hydratation mises en évidence par les diffractogrammes des rayons X sont d'ailleurs en accord avec ce résultat. Le phénomène d'agglomération des particules lors des phases de dessiccation est probablement toujours présent mais l'apport, à chaque nouveau cycle, d'une plus grande proportion d'eau (L/R=10) va être propice à une fragilisation plus importante des liaisons entre feuillets. Une rupture de celles-ci peut alors se produire et conduire à un fractionnement des particules (apparition de plusieurs particules de plus petite taille).

Cas de l'argilite de Haute-Marne :

Les résultats obtenus sur l'argilite de Haute-Marne avant et après les 5 cycles d'humectation/dessication sont présentés figure III.34.

Les résultats obtenus après les cycles d'humectation/dessiccation montrent peu de modification des valeurs de départ (HTM1001). Aucune influence du rapport liquide sur roche ou du pH initial n'est visible. Les faibles variations observées sont plutôt attribuables à l'hétérogénéité de composition minéralogique de la prise d'échantillon. Les augmentations de surfaces spécifiques pourraient aussi être du à une augmentation du désordre dans l'arrangement des particules au cours de la déshydratation lors de la mesure des surfaces spécifiques à l'azote (c'est en tout cas le cas de la Bentonite du Wyoming). Ces variations ne sont alors pas représentatives d'une modification des caractéristiques du sédiment.

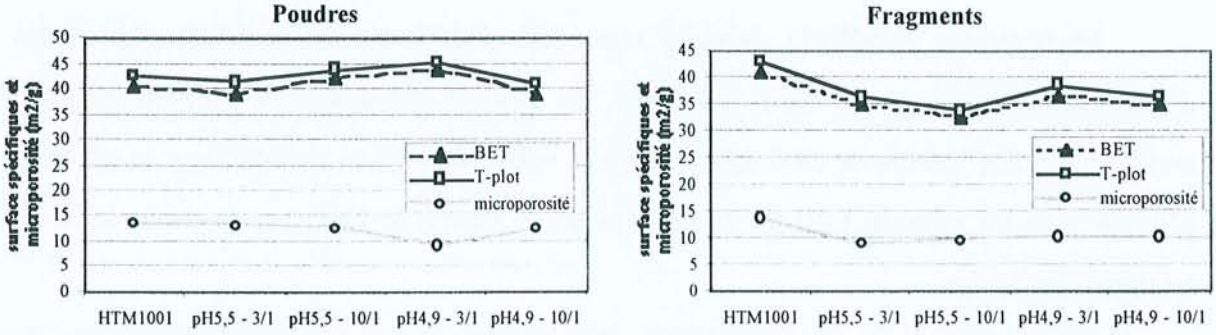


Figure III.34. Résultats des mesures de surface spécifique et de microporosité sur le sédiment de Haute-Marne traité en fragment et en poudre, avant et après les cycles d'humectation/dessication (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Les valeurs de surface spécifique et de microporosité des produits d'expérimentation sur fragments sont toutefois inférieures aux valeurs de départ (25 % pour les mesures de surface spécifique et 33 % pour les valeurs de microporosité). Ces résultats montrent l'importance du broyage qui augmente la proportion d'argiles fines et donc la surface de réaction. Le phénomène d'agglomération des particules décrit Ben Rhaiem (1986) et Tessier (1976, 1978, 1990) peut aussi expliquer ces diminutions des valeurs de surface spécifique.

II.2.e. Évolution des CEC

Les graphes présentant l'évolution des capacités d'échange cationiques (CEC) des poudres avant et après réaction sont présentés dans la figure III.35.

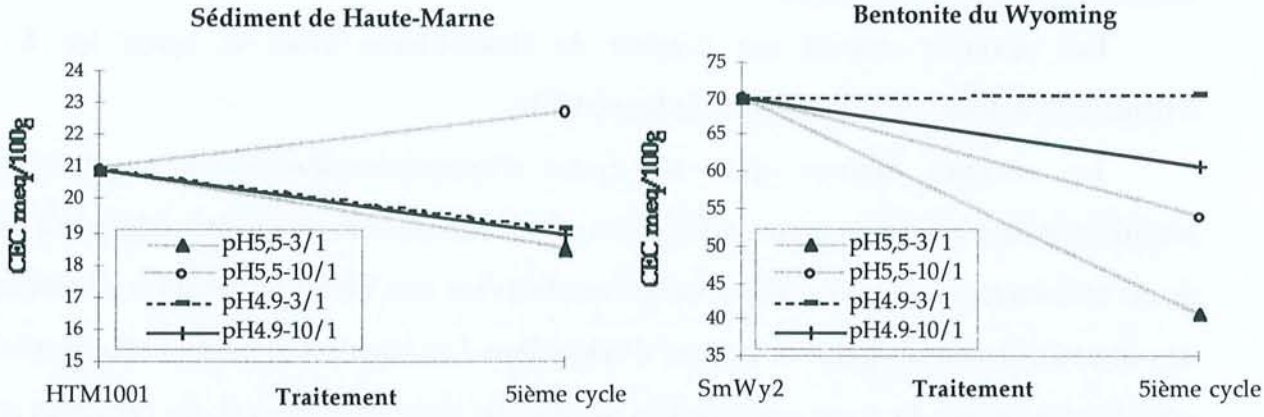


Figure III.35. Évolution des Capacités d'Echange Cationique (CEC) après 5 cycles d'humectation/dessiccation sur les échantillons de la Haute-Marne et de la Bentonite du Wyoming en poudre (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

La bentonite (SmWy2) présente une CEC d'environ 70 meq/100g. Après les cycles d'humectation/dessiccation, cette valeur est, en général, modifiée. La plupart des expériences conduisent à des valeurs de CEC inférieures à la valeur de départ, excepté dans le cas des cycles à pH=4,9 avec un rapport L/R de 3/1 pour lequel la valeur de CEC est équivalente à celle de la bentonite de départ.

En ce qui concerne le sédiment de Haute-Marne, les mêmes évolutions sont constatées, excepté pour les cycles réalisés à pH=5,5 et L/R 10/1. Ce résultat ne peut être corrélé avec aucune

des observations faites sur la cristallochimie ou à partir des spectres de diffraction de rayons X. Il reste donc inexpliqué pour l'instant.

Aucune influence particulière du rapport liquide sur roche ou du pH de la solution initiale n'est évidente.

Les variations observées sont en bon accord avec les analyses cristallochimiques et les spectres de diffraction de rayons X des produits de réaction. Le remplacement du sodium en site interfoliaire par du calcium et/ou des H^+ se traduit par une diminution de la proportion d'échange car l'affinité des minéraux argileux est plus importante pour H_3O^+ et Ca^{2+} que pour Na^+ (Bardon, 1983; Gilbert et Laudelout, 1965). De plus, l'entrée dans la structure de protons peut entraîner une hydrolyse de certains feuillets (Bar-On et Shainberg, 1970). La quantité relative de feuillets gonflants dans l'échantillon diminue alors, comme la CEC. Toutefois, l'évolution du pH des solutions (neutre à basique), qui sera présentée dans le paragraphe suivant, rend improbable cette hypothèse. Par contre, la diffraction des rayons X a montré des indices de fermeture par déshydratation de certains feuillets argileux, ces feuillets n'échangeant plus, sont certainement à l'origine de la baisse de CEC.

Le pourcentage de variation de la CEC, enregistrée pour les deux types d'échantillons, a été calculé et est présenté dans la figure III.36. Pour le sédiment de Haute-Marne, ce pourcentage a été ramené à la quantité de feuillets gonflants présents dans le sédiment total (de l'ordre de 12 % puisque le sédiment contient environ 30 % d'interstratifiés I/S R0 qui, eux-mêmes, contiennent 40 % de feuillets gonflants de type smectite). Ce calcul a été réalisé afin de comparer la perte de CEC enregistrée pour la Bentonite du Wyoming et le sédiment de Haute-Marne alors que ces échantillons ne contiennent pas la même proportion en feuillets gonflants.

Comme le présentait déjà la figure III.35, les cycles d'humectation/dessiccation entraînent en général une perte de CEC sauf dans le cas des cycles à pH5,5 et L/R=10/1 sur HTM1001 dont le comportement reste inexpliqué. Cette perte de CEC varie entre 0 et 40 % pour la bentonite du Wyoming et entre 15 et 20 % pour le sédiment de Haute-Marne. Ces valeurs sont relativement proches compte tenu de l'incertitude sur l'estimation des variations de CEC du sédiment de Haute-Marne qui sont faibles (2 meq/100g).

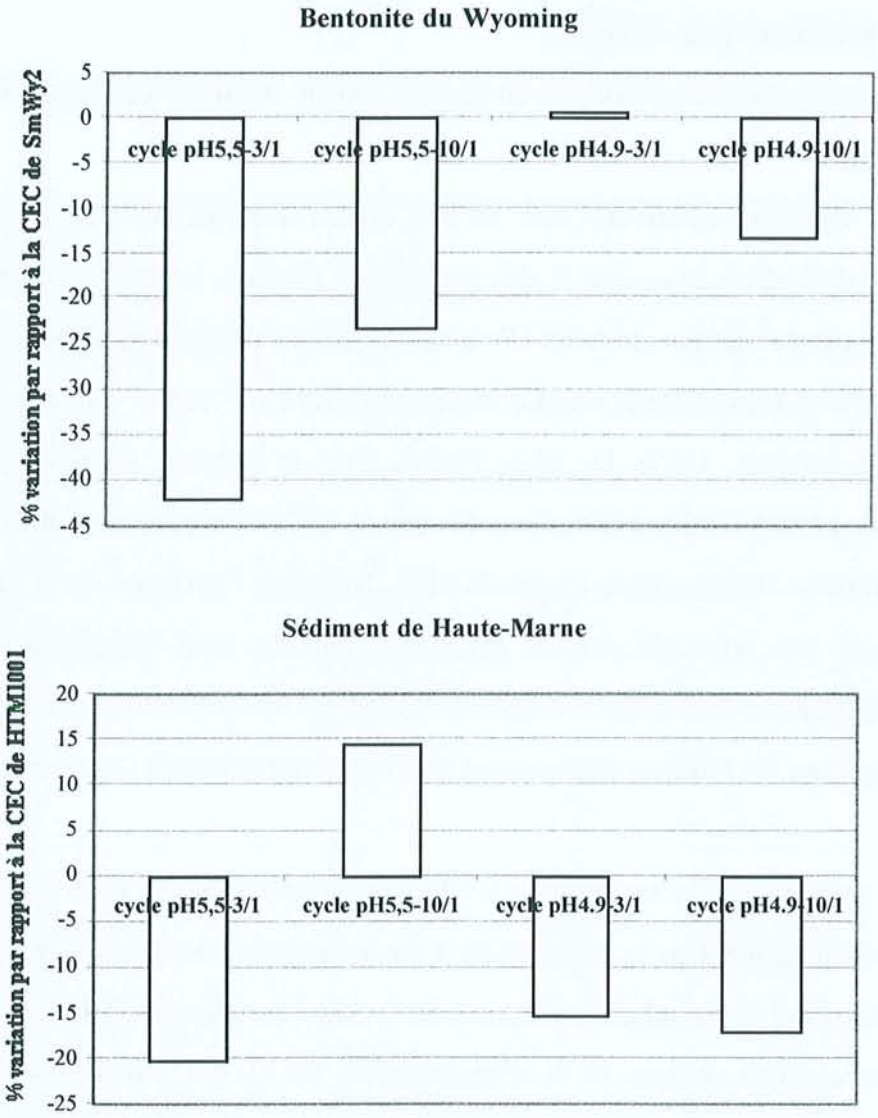


Figure III.36. Calcul de la perte ou du gain (en %) de CEC corrigée de la concentration en feuillets gonflants. Cas des échantillons de la Haute-Marne et de la Bentonite du Wyoming en poudre ayant subi des cycles d'humectation/dessiccation.

II.3. ÉTUDE DES SOLUTIONS D'HUMECTATION. CAS DU SEDIMENT DE HAUTE-MARNE

La caractérisation des échantillons solides a montré comment réagissaient les minéraux argileux, lors de cycles d'humectation/dessiccation. Afin de mieux comprendre le système réactionnel, les solutions ont été également analysées.

Pour l'échantillon de Haute-Marne, la récupération des solutions a pu s'effectuer sans problème. Par contre, pour la Bentonite de Wyoming, la récupération des solutions a été plus

difficile voire impossible pour les rapports L/R les plus faibles (3/1) car la bentonite forme un gel très compact avec l'eau. Une centrifugation très poussée a été nécessaire pour séparer l'argile de la solution d'humectation et seuls les traitements réalisés avec un rapport L/R élevé (10/1) ont permis la récupération d'une petite quantité de solution d'humectation. Cependant, les résultats obtenus ne seront pas présentés (trop peu de solution pour avoir des résultats fiables).

II.3.a. Évolution du pH des solutions d'humectation : cas du traitement du sédiment de Haute-Marne

Le graphe de la figure III.37 présente l'évolution du pH des solutions d'humectation récupérées lors des 5 cycles successifs.

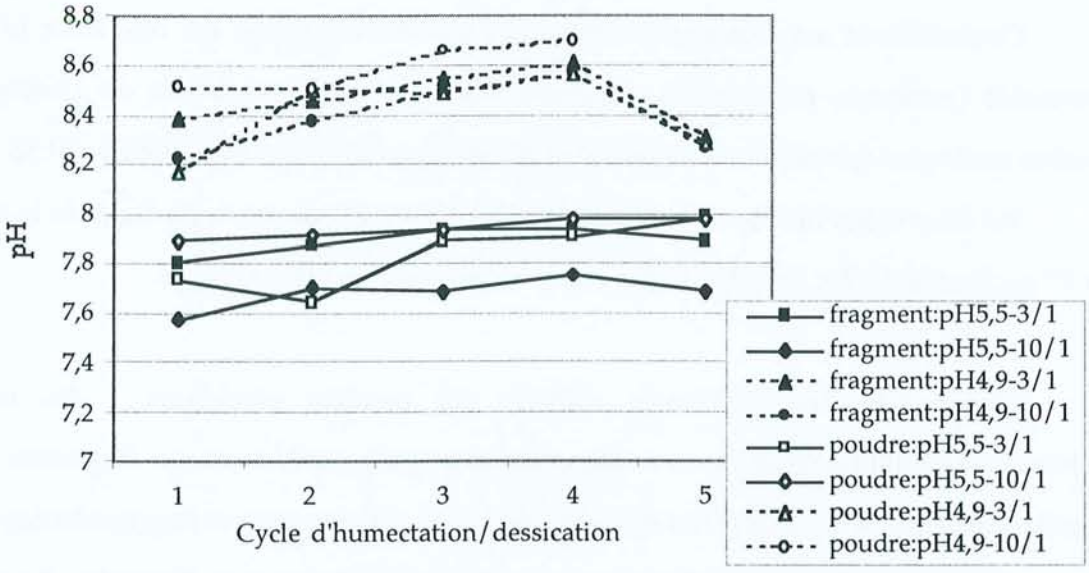


Figure III.37. Évolution du pH des solutions d'humectation lors des cycles d'humectation/dessiccation sur le sédiment de Haute-Marne (rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Il apparaît que les pH finaux sont assez proches de la neutralité quel que soit le pH de départ de la solution. Cette augmentation de pH est liée, comme lors des expériences d'attaques acides, à la dissolution des minéraux carbonatés présents dans l'échantillon au départ.

Cependant, lorsque la solution de départ est légèrement plus acide (cas des expériences à l'eau de pluie pH=4,9 - courbes en pointillés), les solutions d'humectation à l'équilibre avec les matériaux argileux (en fragment ou en poudre) ont toujours des pH supérieurs à 8 alors que les

solutions dont le pH initial était 5,5 ont des pH finaux toujours inférieurs à 8. Cette différence pourrait être due à un effet plus hydrolysant des solutions un peu plus acides sur les argiles : l'adsorption plus importante d'ions H_3O^+ sur les argiles entraînerait une diminution plus importante de la concentration des protons en solution ce qui augmenterait le pH. Une cinétique légèrement plus rapide de la dissolution des carbonates, à des pH légèrement plus acides, est aussi envisageable. L'écart final entre les différentes expériences en milieu neutre ou faiblement acide, reste cependant faible (0,2 unité pH).

Le rapport L/R ne semble pas avoir d'influence sur l'évolution du pH des solutions d'humectation.

II.3.b.Évolution des concentrations des ions majeurs en solution

Contrairement aux expériences d'attaques acides, le système est ouvert et la solution est renouvelée (extraction progressive). Il faudra donc en tenir compte lors de l'interprétation des courbes cinétiques des cations et anions dans les solutions d'humectation (figures III.38 et III.39).

Sur les graphes binaires des figures III.40 à III.45, (1) donne la position de la solution issue du 1er cycle et la flèche, l'évolution des compositions au cours des 5 cycles.

Globalement, les expériences réalisées sur poudres conduisent à des concentrations d'éléments en solution supérieures à celles obtenues après expériences sur fragments. Les poudres sont donc plus réactives sous l'effet de l'agitation car la sédimentation et l'agglomération de particules ne sont pas possibles et les interactions entre argilites et solution sont favorisées. Le pH ne semble pas avoir d'influence particulière sur les concentrations des ions en solution. Par contre, le rapport liquide sur roche a une influence. La plupart des graphes de la figure IV.39 montrent, en effet, des concentrations ioniques supérieures pour les rapports L/R faibles (L/R=3/1), ceci s'expliquant par un effet de dilution pour le rapports plus élevé.

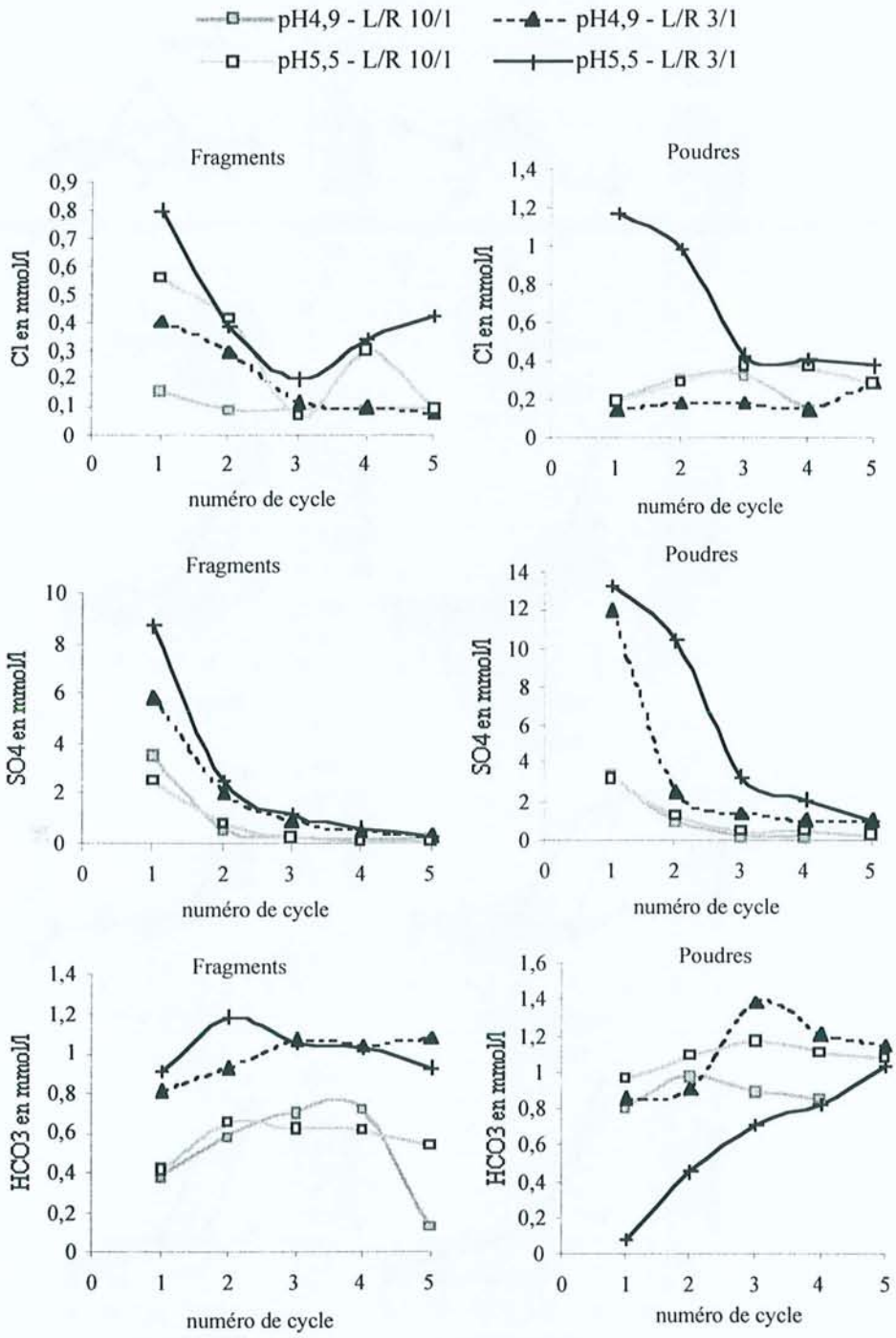


Figure III.38. Concentrations en anions majeurs dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne en fragment et en poudre (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

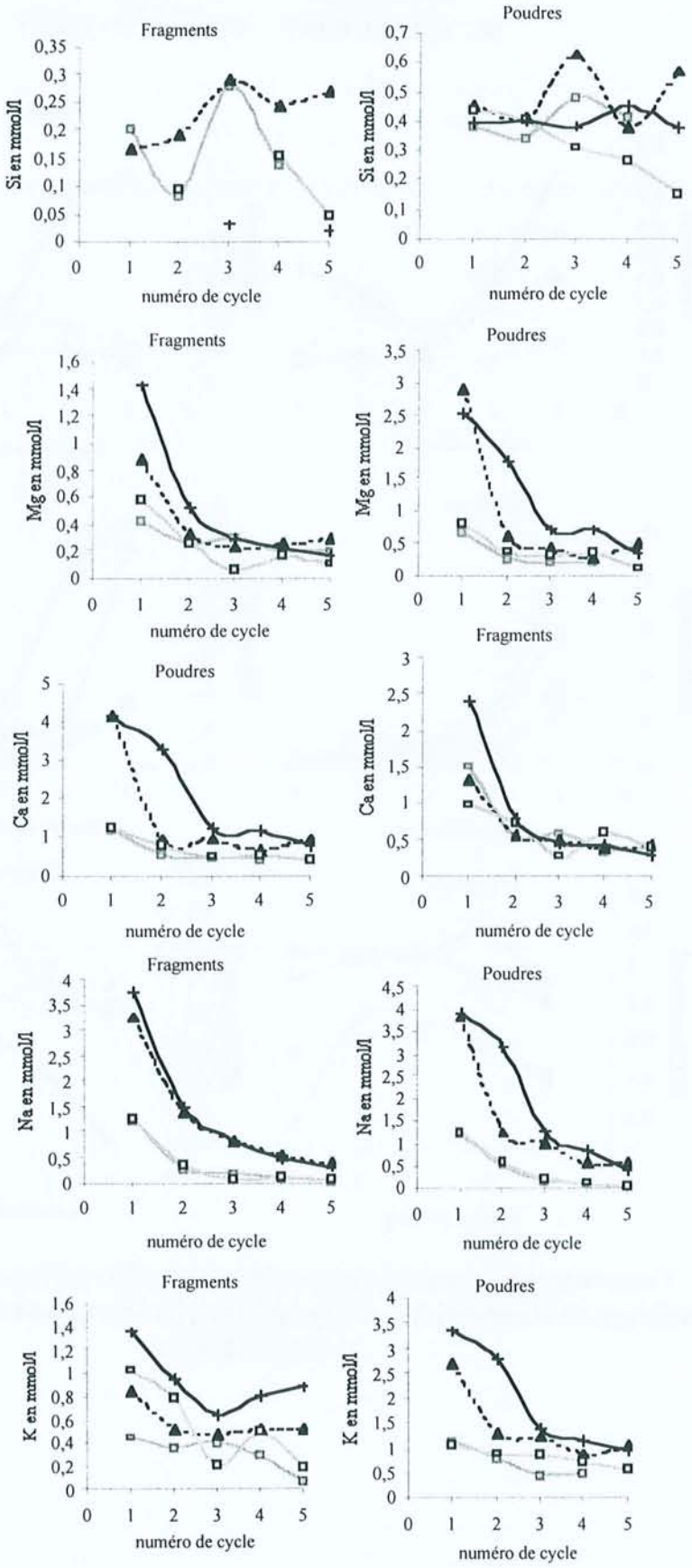


Figure III.39. Concentrations en cations majeurs dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne (fragments et poudre) (rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Les silicates :

Le silicium montre des concentrations fluctuantes mais relativement faibles, variant entre 0 (non détecté quantitativement) et 0,30 mM pour les fragments traités et entre 0,1 et 0,6 mM pour les poudres.

Comme lors des attaques acides, le silicium provient des silicates du sédiment qui ont une cinétique de dissolution lente. Les concentrations en solution obtenues lors des phases d'humectation sont d'ailleurs du même ordre de grandeur que celles obtenues après attaque acide. Elles restent inférieures à la concentration de saturation vis-à-vis de la silice amorphe (1,9 mM – Fournier (1981, 1985)).

En ce qui concerne l'aluminium et le fer, les concentrations en solution sont inférieures au seuil de détection des appareillages. Ces éléments n'ont donc pas pu être dosés. La dissolution des phyllosilicates entraîne la libération de fer et d'aluminium en solution, mais, dans les conditions de pH des solutions, ces éléments se complexent avec les OH^- en solution et précipitent sous forme d'hydroxydes $Fe(OH)_3$ et $Al(OH)_3$.

Les carbonates :

Les concentrations en HCO_3^- restent relativement constantes malgré le renouvellement de la solution (cinq renouvellements).

Le pH initial des solutions d'humectation ne semble pas influencer les concentrations des ions carbonate en solution. Les plus fortes valeurs de pH obtenues après la mise en contact avec les solutions d'humectation initialement les plus acides (4,9) ne résulteraient pas d'une dissolution plus importante des carbonates mais plutôt d'une adsorption accrue des ions H_3O^+ sur les surfaces argileuses.

Un effet de dilution est sensible sur les concentrations mais il est bien inférieur à l'effet de dilution induit par la variation de L/R.

L'allure des courbes de concentration en calcium n'est pas similaire à celle des courbes de concentration en carbonate. Les concentrations sont relativement importantes lors des deux premiers cycles (1 à 4 mM) puis elles diminuent jusqu'à 0,5 mM quelles que soient les conditions d'expérience. Ce comportement indique la dissolution d'un minéral à stock fini (probablement des

sulfates de calcium) suivie d'une tendance vers l'équilibre de la solution avec un minéral porteur présent en très grande quantité dans le sédiment : les carbonates.

La corrélation entre Ca et HCO_3^-, présentée dans la figure III.40, montre d'ailleurs que, dans les derniers cycles, la composition de la solution en Ca et HCO_3 se rapproche de la droite de stœchiométrie $Ca=CO_3$ représentant la calcite. Dans les premiers temps d'expérience, l'excès en calcium par rapport à la composition de $CaCO_3$ résulte de la dissolution totale du gypse comme nous le confirmerons plus tard. L'excès en ions carbonates par rapport à la stœchiométrie $Ca=CO_3$, lors des derniers cycles, montre que la calcite n'est pas le seul minéral carbonaté dissous. La dissolution de la dolomite et de l'ankérite participe également à la libération d'ions HCO_3^- en solution.

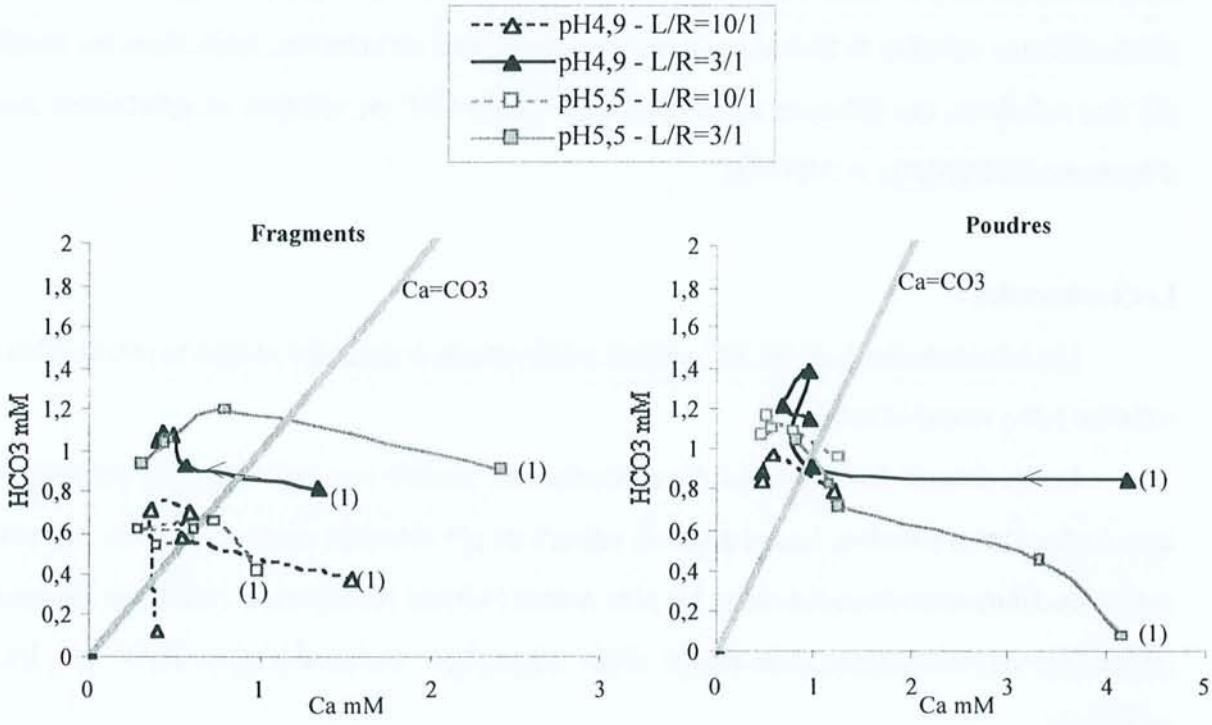


Figure III.40. Diagrammes binaires corrélant les ions calcium et carbonates dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne ((1) donne la position de la solution issue du 1er cycle et la flèche l'évolution des compositions au cours des 5 cycles)

Le magnésium a le même comportement que le calcium. Lors des premiers cycles, la concentration en Mg varie de 0,4 à près de 3 mM. Les valeurs diminuent ensuite pour se stabiliser autour de 0,2 mM pour les expériences sur fragments et 0,5 mM pour les expériences sur poudre.

La corrélation entre Mg et HCO_3^- (figure III.41) montre un excès de magnésium lors des premiers cycles attribuable à la dissolution d'un minéral porteur très soluble, probablement du $MgSO_4$, bien que ce minéral n'ait pas été mis en évidence dans HTM1001. Par contre, les solutions récoltées lors des derniers cycles tendent plutôt vers l'équilibre avec la dolomite (± ankérite).

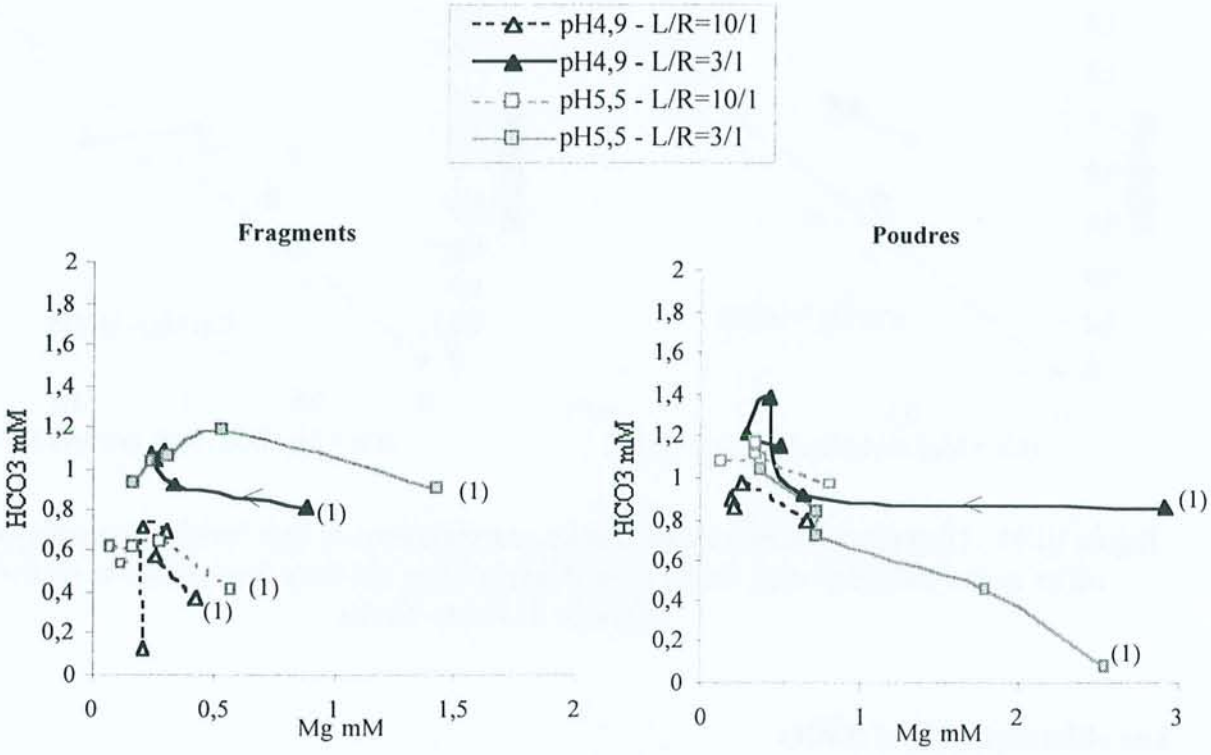


Figure III.41. Diagrammes binaires corrélant les ions magnésium et carbonates dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne ((1) donne la position de la solution issue du 1er cycle et la flèche l'évolution des compositions au cours des 5 cycles)

Les derniers cycles d'humectation sont, à priori, dominés par la dissolution des carbonates. Pour confirmer cela, un bilan est réalisé entre le magnésium et le calcium dosés dans les solutions lors des derniers cycles (concentrations qui tendent vraisemblablement vers l'équilibre avec les carbonates) et les ions carbonates (figure III.42). Les points expérimentaux sont proches de la droite représentant la stœchiométrie $Ca+Mg=HCO_3$. La calcite et la dolomite sont donc les deux principaux carbonates partiellement dissous. Les écarts observés par rapport à cette composition théorique sont dus à la dissolution d'ankérite (excès d'ion HCO_3^-) ou de gypse et de sulfate de magnésium résiduels (excès de Ca+Mg).

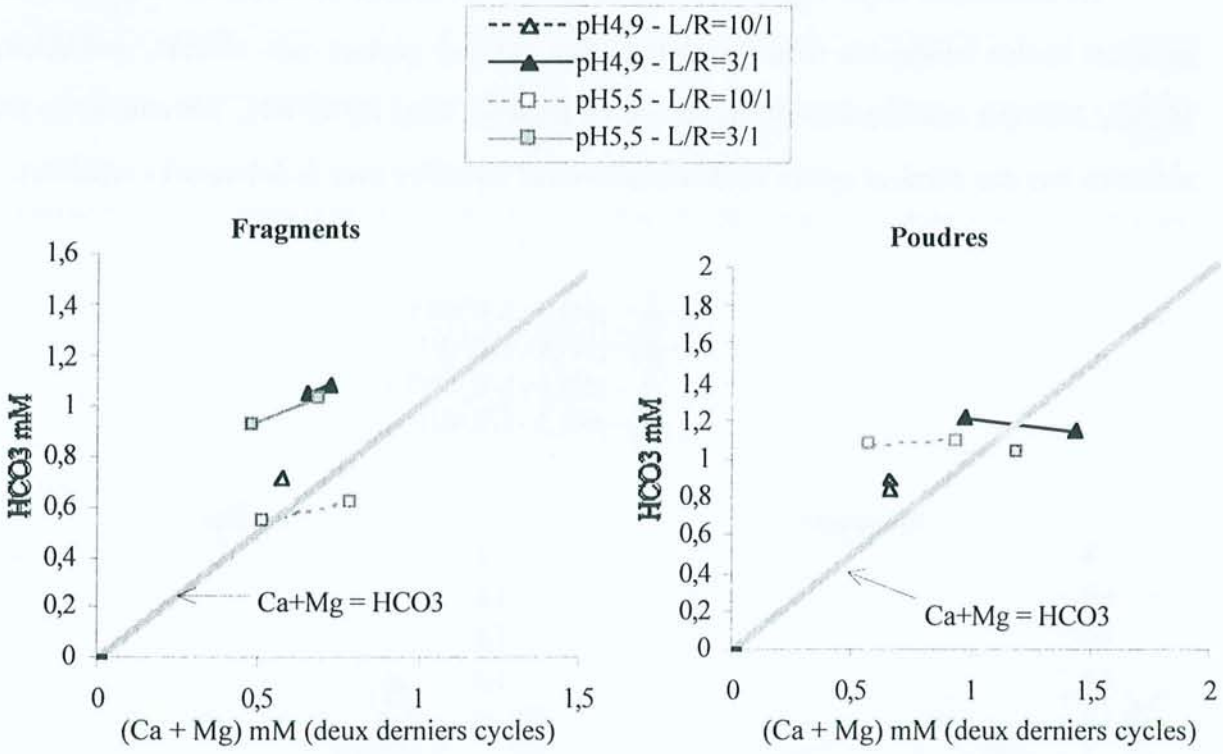


Figure III.42. Diagrammes binaires corrélant les concentrations en ions "calcium+magnésium" avec celles en ion carbonate dans les solutions d'humectation des deux derniers cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne

Les chlorures KCl et NaCl :

Le stock de chlore est limité dans le sédiment. Il s'épuise donc au fur et à mesure des cycles. Les quelques variations de concentration observées sont certainement liées à des hétérogénéités dans la prise d'échantillon.

Les courbes évolutives du potassium sont similaires à celles du chlore. La figure III.43 met donc en vis-à-vis ces deux éléments afin de confirmer leur relation. Une corrélation est nettement visible entre les deux ions. Toutefois, un excès de potassium est noté par rapport à ce qui est prédit par la simple dissolution du KCl, notamment lors des premiers cycles. Comme lors des expériences d'attaques acides, il y a donc un ajout de K lié à un autre phénomène. Lors des premières phases d'humectation, on peut penser à l'apport lié à la dissolution des jarosites. Le fait que ces minéraux soient dissous rapidement et éliminés avec le renouvellement de la solution explique ensuite le rapprochement des concentrations de la droite de stœchiométrie K=Cl.

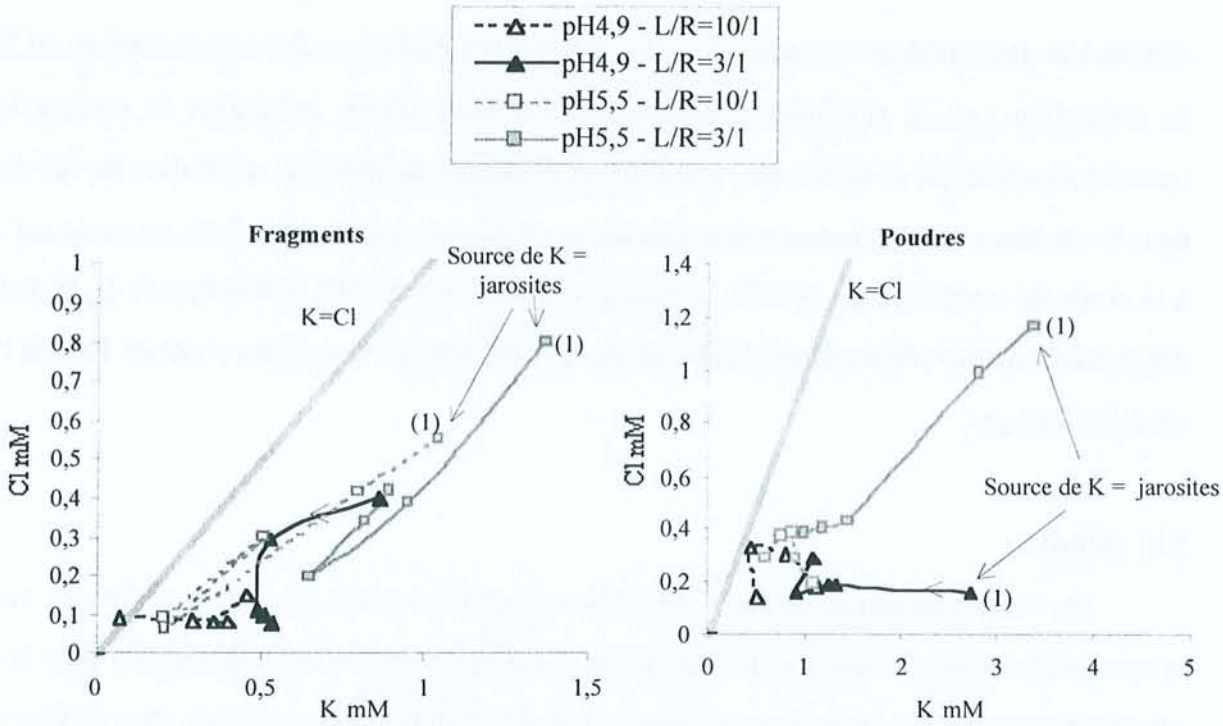


Figure III.43. Diagrammes binaires corrélant les ions potassium et chlore dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne

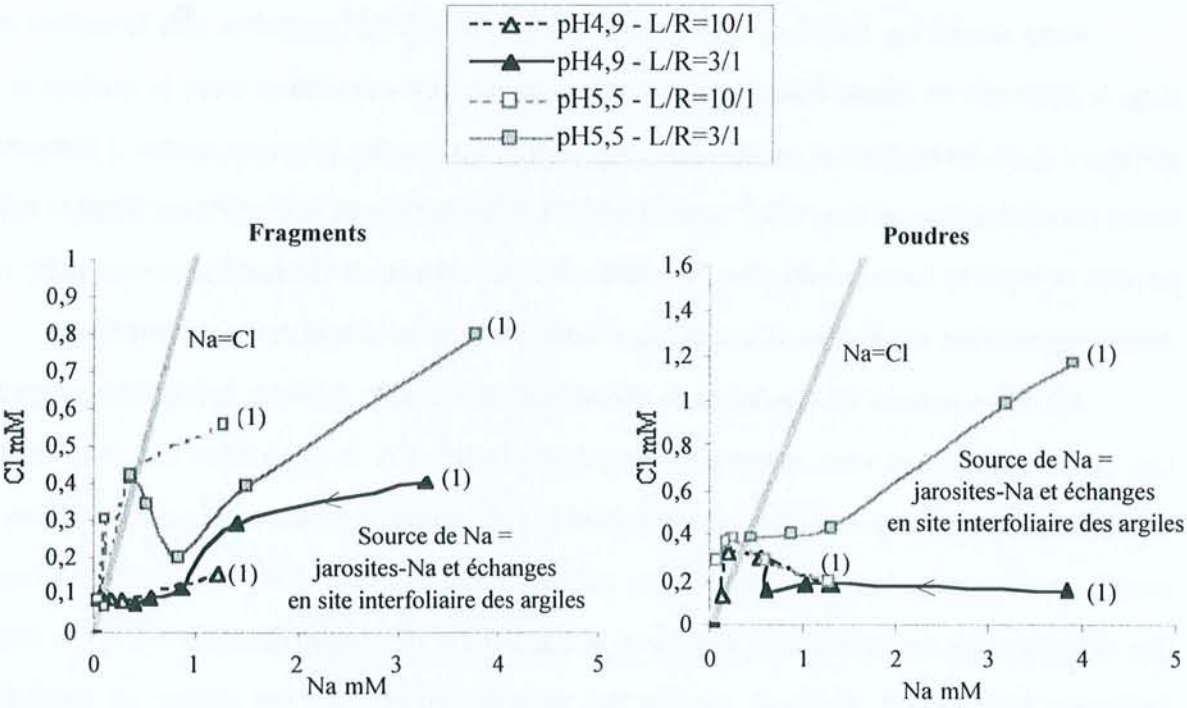


Figure III.44. Diagrammes binaires corrélant sodium et chlore dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne

Le milieu de dépôt des sédiments étant marin, il est logique de conclure que NaCl soit présent en plus grande quantité que KCl (composition de l'eau de mer en annexe 4). Cependant,

comme lors des expériences d'attaques acides, les courbes évolutives des concentrations en Na et Cl ne présentent pas de similitudes particulières. La figure III.44, présentant la comparaison des concentrations de Na et de Cl, met toutefois en évidence une possible corrélation de ces deux ions dans les derniers cycles d'humectation. Durant les cycles précédents, le sodium, en excès par rapport à la droite de stœchiométrie Na=Cl, a d'autres origines : il provient probablement de la dissolution des jarosites ou des phénomènes d'échange en site interfoliaire des argiles constaté lors de l'analyse cristallochimique.

Les sulfates :

De fortes concentrations en ion SO_4^{2-} lors du premier cycle (de 2 à 13 mM) sont constatées et sont suivies d'une diminution des concentrations jusqu'à des valeurs quasi-nulles dans la dernière phase d'humectation. L'influence du rapport L/R est visible (concentrations plus élevées lors des expérimentations avec un rapport L/R faible). Le stock de minéraux sulfatés est limité dans le sédiment. Il est totalement dissous lors des premiers cycles.

Nous avons vu, lors de la description des paragenèses d'oxydation, que le sulfate dominant dans le sédiment de Haute-Marne oxydé était le gypse, une corrélation entre le calcium et les ions sulfates a donc été réalisée et est présentée figure III.45. Lors des premiers cycles d'humectation, de fortes concentrations en ions SO_4^{2-} sont observées. Elles indiquent la dissolution d'autres sulfates : la jarosite et $MgSO_4$. La concentration en sulfate diminue ensuite et devient quasiment nulle comme le montre les courbes cinétiques. C'est le signe d'une dissolution complète de ces minéraux.

Un bilan permet de confirmer la dissolution des divers sulfates mentionnés (figure III.46). Les concentrations en ions calcium et magnésium (notés Ca' et Mg') liées aux ions sulfates sont calculées en soustrayant à chaque concentration la concentration en Ca ou Mg minimale (en équilibre avec les carbonates). Le potassium lié aux sulfates (noté K') est calculé en enlevant la contribution des chlorures aux concentrations totales en K (ce qui est une approximation car il y a des ions Cl^- également liés à Na^+). Enfin le sodium des jarosites (noté Na') est estimé en soustrayant aux concentrations en Na obtenues, la concentration moyenne en sodium après les attaques acides (nous avons supposé que cette concentration ne résultait que des échanges avec les minéraux argileux). La contribution en NaCl n'a pas été prise en compte car elle est très faible.

Les graphes obtenus montrent une bonne corrélation entre les concentrations cationiques calculées et la concentration en sulfate. La dissolution des jarosites, du $MgSO_4$ et du gypse sont donc bien les trois sources d'ions sulfates en solution.

S.C.D. - U.H.P. BIBLIOTHEQUE NANCY 1 SCIENCES

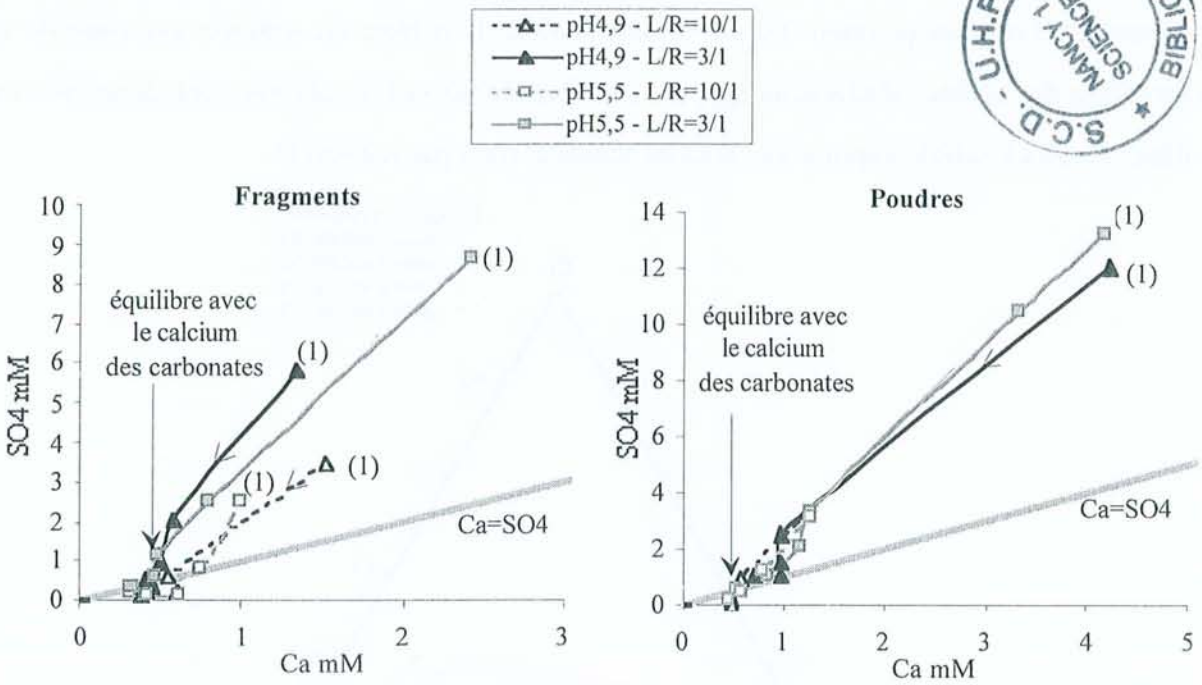


Figure III.45. Diagrammes binaires corrélant les ions calcium et sulfate dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne

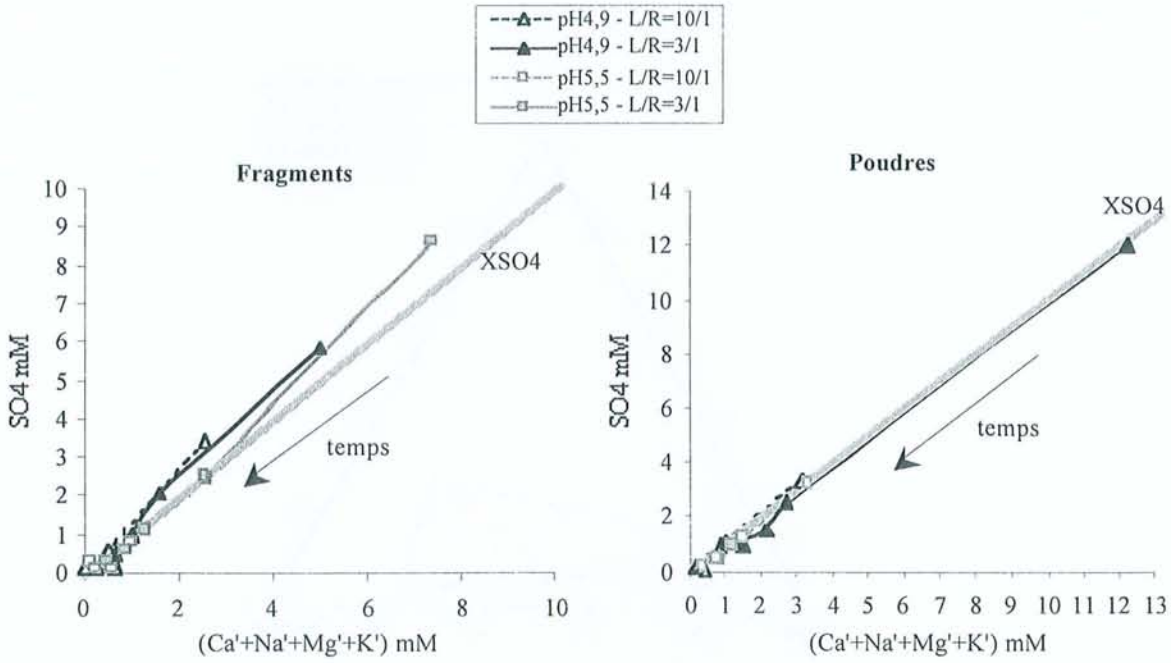
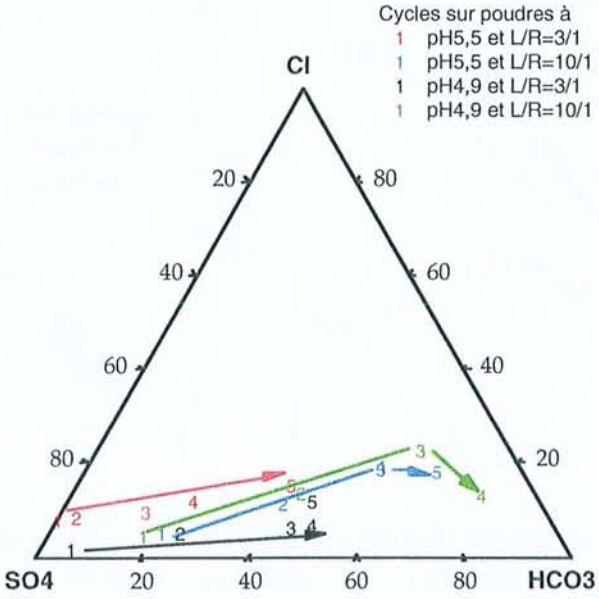


Figure III.46. Diagrammes binaires corrélant les concentrations en sodium, potassium, calcium et magnésium liées aux sulfates et les ions sulfates dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne

L'évolution globale des compositions des solutions en cations et anions majeurs est portée dans les diagrammes ternaires des figures III.47 et III.48.

Les courbes d'évolution des concentrations en anions, pendant les cycles d'humectation/dessiccation, montrent une évolution de la composition du pôle "sulfate" vers le pôle "carbonate". Lors des premiers cycles d'humectation, l'équilibre en solution est contrôlé par la dissolution des sulfates d'altération (gypse, jarosite, $MgSO_4$) ; les solutions ont donc un caractère sulfaté. Ce stock sulfaté s'épuise au cours du temps et n'est pas renouvelé.



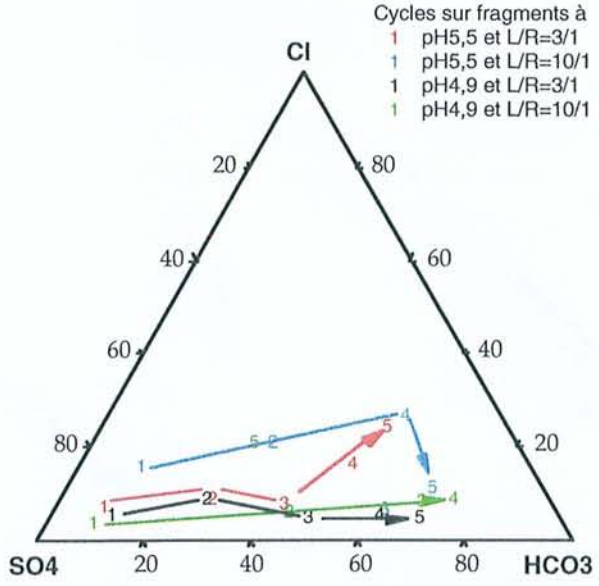


Figure III.47. Évolution globale des concentrations en anions dans les solutions d'humectation des cinq cycles sur le sédiment de Haute-Marne (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Par contre, le stock en minéraux carbonatés pouvant être considéré comme infini, la dissolution des carbonates domine lors des derniers cycles : la solution devient alors carbonatée.

La texture (poudre ou fragment) ne semble pas avoir d'influence sur ce comportement et il en est de même pour le rapport L/R et le pH initial de la solution.

En ce qui concerne les cations majeurs, l'évolution est plus complexe et résulte de la compétition entre la dissolution rapide des minéraux très solubles et facilement épuisables (sulfates) et l'apport des cations issus des phases minérales très abondantes (carbonates, argiles).

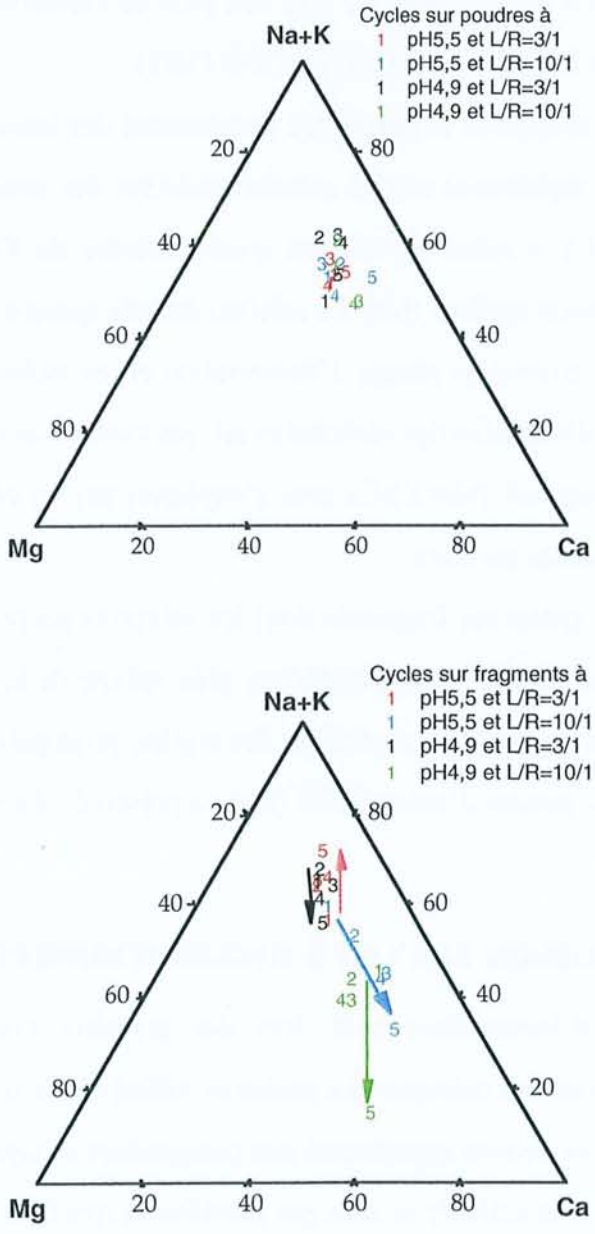


Figure III.48. Évolution globale des concentrations en cations dans les solutions d'humectation des cinq cycles sur le sédiment de Haute-Marne (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Quelles que soient les conditions d'expérience, le rapport Ca/Mg reste relativement constant. Ceci montre que le rapport entre le calcium et le magnésium dans les sulfates (gypse et $MgSO_4$ - les premiers lessivés) est équivalent à celui dans les carbonates (calcite, dolomite). Ceci semble logique puisque ces sulfates résultent du contact entre les carbonates et les fluides sulfatés issus de l'altération des pyrites. D'autre part, le gypse et le sulfate de magnésium, comme la calcite et la dolomite, s'altèrent vraisemblablement à la même vitesse car, dans le cas contraire, le rapport Ca/Mg varierait.

Le rapport (Na+K)/Ca ne présente pas non plus de variations particulières, excepté dans le cas des expériences sur fragments à fort rapport L/R (10/1).

Pour rappel, le sodium et le potassium proviennent des jarosites solubilisées dès le premier cycle, des sels chlorés rapidement mis en solution mais sur des temps plus longs que les sulfates précédemment cités (il y a même dissolution quasi-uniforme du KCl au cours du temps) et des échanges avec les minéraux argileux (Na). Le calcium est issu, quant à lui, de la dissolution massive et rapide du gypse dès les premières phases d'humectation et, en moindre proportion, des carbonates. L'apport en Ca lié à la dissolution des carbonates est, par contre, constant pendant les cinq cycles.

La stabilité du rapport (Na+K)/Ca peut s'expliquer par un effet compensé de la dissolution et des apports de différents porteurs.

Dans le cas des cycles sur fragments dont les solutions présentent une évolution du rapport (Na+K)/Ca vers le pôle calcique, une pénétration plus réduite de la solution dans le sédiment peut être envisagé. Les échanges en site interfoliaire des argiles, principale source de sodium, serait alors moins efficace pour des raisons d'accessibilité (texture préservée dans les fragments).

II.4. Conclusion sur les 5 cycles d'humectation/dessiccation

Les solutions d'humectation sont, lors des premiers cycles, fortement sulfatées puis deviennent plus bicarbonatées calciques. Le caractère sulfaté est lié à une importante dissolution des sulfates de type gypse et jarosite appartenant aux paragenèses d'oxydation des sédiments (altération des pyrites). Ces minéraux sulfatés ne sont pas présents en très forte proportion dans les sédiments naturels, ils sont donc solubilisés rapidement et totalement éliminés dès les premiers cycles. Le calcium en solution provient du gypse, de la calcite et de la dolomite. Le caractère bicarbonaté est le

résultat de la dissolution des carbonates de type calcite et dolomite. Ces derniers sont présents en forte proportion dans les roches étudiées et, par conséquent, ne sont jamais totalement dissous. Ceci a une influence sur le pH des solutions expérimentales qui est proche de la neutralité. Les solutions sont, en effet, tamponnées grâce à la dissolution des minéraux carbonatés.

En ce qui concerne les argiles, l'analyse par diffraction des rayons X montre des variations de l'espacement interfoliaire des minéraux argileux traduisant des états d'hydratation modifiés comme lors des attaques acides. Il y a, en effet, eut modification de la garniture interfoliaire des argiles suite à des échanges cationiques caractérisés lors des analyses cristallochimiques.

Il y a aussi apparition d'une plus grande proportion relative de feuillets diffractant à 10 Å. Leur nature n'est pas déterminée précisément mais les analyses cristallochimiques semblent indiquer qu'il ne s'agit pas d'illite sensus-stricto. Il pourrait s'agir de feuillets de smectite déshydratée ou de feuillets de smectite haute charge.

La cristallochimie des minéraux de type I/S montre en général peu de variations significatives de la composition des feuillets silicatés (Si, Fe, Mg), ce qui témoigne de la relativement bonne stabilité des structures cristallines. La principale modification de la cristallochimie des minéraux argileux consiste donc en des échanges cationiques en sites interfoliaires. Le sodium est remplacé par du calcium contenu dans les solutions et issu de la dissolution importante des carbonates et du gypse présents au départ dans les échantillons. Toutefois cet échange n'est que partiel car la perte en Na n'est pas compensé par le gain en Ca.

Après les cycles d'humectation/dessiccation, une diminution faible de la capacité d'échange des roches est, en général, observée. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par diffraction des rayons X mettant en évidence une proportion plus importante de feuillets diffractant à 10 Å. Mais globalement, la capacité d'échange des sédiments argileux étudiés varie peu : après les cycles d'humectation/dessiccation sur le sédiment de Haute-Marne, 20% maximum de la CEC des argilites est perdue.

Ces cycles d'humectation/dessiccation ont donc pour principales conséquences un lessivage probable des cations interfoliaires des feuillets smectitiques des I/S R0 et surtout un lessivage des phases minérales accessoires solubles du sédiment. Ces phénomènes pourrait avoir des conséquences importantes sur la cohésion du matériau (diminution de la résistance mécanique) et leurs propriétés physico-chimiques (moins bonne capacité d'échange et de rétention par exemple). Il

est donc indispensable d'étudier le comportement de ces sédiments altérés à plus haute température dans l'optique d'une éventuelle réutilisation comme matériau constitutif de barrière ouvragée. C'est ce qui est présenté en partie dans le chapitre IV suivant.

CHAPITRE IV :

SIMULATION DE L'EFFET THERMIQUE SUR LES BARRIERES ARGILEUSES

EXPERIMENTATIONS A 80 ET 200 °C

L'étape suivant l'ouverture des galeries du site de stockage est la mise en place des fûts radioactifs. Comme nous l'avons vu au chapitre I, les colis de déchets C vitrifiés se caractérisent par un fort dégagement thermique induit par une grande quantité de produits de fission à vie courte et moyenne, en particulier ^{90}Sr et ^{137}Cs.

Pour une puissance thermique donnée des colis, le pic de température et sa durée dépendent de la ventilation de la galerie de manutention en exploitation. La température maximale de la barrière ouvragée, dans sa partie la plus proche des colis, pourrait, suivant les concepts de stockage, atteindre 80 ou 180°C. En ce qui concerne la barrière ouvragée, hors du contact avec les conteneurs et la barrière géologique, la température maximale couramment invoquée est de 80°C (voire beaucoup moins dans les concepts les plus récents).

Ce n'est toutefois que quelques années après la mise en place des colis que les différentes parties du stockage vont atteindre leur température maximale, il y aura ensuite diminution progressive de la température avec la décroissance radioactive des déchets (ANDRA, 1998).

I. PROBLEMATIQUE ET SIMULATIONS REALISEES

Les deux barrières (géologique et ouvragée) vont être affectées par le transitoire thermique. Cependant, les minéraux constitutifs de ces barrières peuvent avoir été préalablement affectés par des phénomènes antérieurs :

- une partie de la barrière géologique a été, nous l'avons vu précédemment, soumise à des phénomènes d'oxydation et de déshydratation lors de l'ouverture des galeries,
- le matériau constituant la barrière ouvragée peut être soit un matériau de type bentonite soit le sédiment de la formation géologique excavée lors du creusement des galeries. Dans ce dernier cas, il peut avoir, lui aussi, subi des phénomènes d'oxydation et de déshydratation ainsi qu'une exposition plus ou moins importante aux intempéries climatiques lors de son entreposage en surface.

Nous avons donc tenu compte de toutes ces hypothèses lors de la mise en place des simulations (tableaux IV.1 à IV.4) ayant pour but de recréer les interactions entre les matériaux argileux et les solutions dans des conditions de stockage en profondeur. Il a fallu ensuite déterminer différents paramètres nécessaires à la mise au point de ces simulations :

1. Détermination de la température des expérimentations :

Pour cela, nous nous sommes référés aux données de l'ANDRA déjà mentionnées ci-dessus, à savoir 80°C qui est donnée comme limite de température au-delà de laquelle l'incertitude augmente en ce qui concerne le comportement physico-chimique des éléments radioactifs et qui est une température à laquelle le surconteneur métallique est sensé résister.

Le maximum thermique envisageable dans les alvéoles étant de l'ordre de 140 ± 40°C, il faut également déterminer la réactivité des matériaux lors de ce maximum thermique. Des expérimentations ont donc été réalisées dans des conditions extrêmes en choisissant 200°C comme température d'expérience. Ce choix permet aussi de compenser les effets cinétiques (cinétiques plus lentes à basse température).

2. Choix des solutions :

Différents types de solutions ont été utilisés. L'eau pure a permis de voir quels étaient les éléments des sédiments argileux solubilisés à haute température et quelles étaient les transformations que le sédiment pouvait subir dans le cas simplifié d'une interaction eau pure/roche. Les résultats obtenus ont pu être ensuite comparés aux résultats d'expériences avec d'autres types de solution. Ces autres solutions sont de trois types :

- une solution saline simulant la chlorinité naturelle du fluide interstitiel de la formation géologique naturelle (réhydratation par des fluides naturels provenant de la formation argileuse ou d'autres formations géologiques proches)
- deux solutions simulant des fluides d'altération de certaines formes de colis (boues bitumées).

Les concentrations des solutions salines (solutions de H_2O - NaCl) ont été déterminées à partir de la chlorinité estimée des eaux présentes dans les sédiments du Gard et de la Haute-Marne (ANDRA, 1998) : 30 mM de NaCl pour le sédiment de Haute-Marne et la Bentonite du Wyoming et 300 mM de NaCl pour le sédiment du Gard.

En ce qui concerne les solutions issues de la dégradation de boues bitumées, la première est une solution de $NaNO_3$ à 500 mM et la deuxième une solution de $BaSO_4$ 0,015 mM. La concentration en nitrate de sodium est obtenue en considérant le contenu total en sels de nitrates solubilisés et dilués de façon homogène dans le volume d'eau maximum du système colis-barrière (=

volume de vide du colisage + une porosité de 20 % de l'argile de la barrière ouvragée). La concentration en $BaSO_4$ est fixée par la saturation à 80°C du sulfate de baryum.

3. Choix des autres paramètres des expérimentations :

Les autres paramètres des simulations sont principalement le rapport liquide sur roche, le temps d'expérimentation et l'atmosphère réactionnelle. Tous ces paramètres sont variables selon les expériences.

Les expérimentations sont réalisées en autoclave (figure IV.1) remplis ou non sous argon pour simuler des conditions en atmosphère oxydante (air, O_2 disponible) ou réduite (chargement sous argon). Les autoclaves sont ensuite placés dans des étuves aux températures voulues pendant la durée déterminée. À la fin des traitements thermiques, les autoclaves sont ouverts et les produits de réaction sont récupérés pour analyse (annexes 1 et 2).

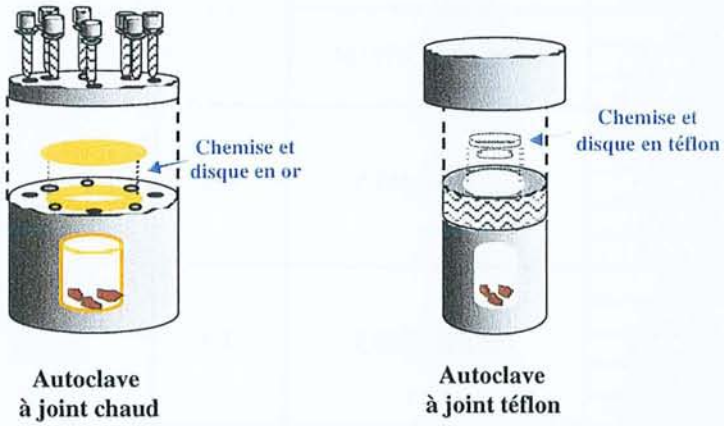


Figure IV.1. Schémas des autoclaves utilisés lors des expériences de traitement thermique

Echantillons	Solution	L/R	Atmosphère	Température	Pression	Temps
HTM1001 Poudre	Eau pure pH 5,5	3/1	Oxydante	80°C	1 bar	1 – 2 – 4 – 7 – 28 – 84 et 168 jours
HTM1001 Fragments						
HTM1001 Poudre			Réduite			
HTM1001 Fragments						
MAR06646 Poudre			Oxydante			
MAR06646 Fragments						
MAR06646 Poudre			Réduite			
MAR06646 Fragments						

Tableau IV.1. Traitements thermiques à 80°C des sédiments de Haute-Marne et du Gard en présence d'eau pure

Echantillons	Solution	Rapport L/R	Atmosphère	Température	Pression	Temps
HTM1001 Poudre	Eau pure pH 5,5	50/1	Oxydante	200°C	15.5 bar	7 – 14 – 93 et 112 jours
		10/1				
		2/1				
		1/10				
MAR06646 Poudre		10/1				2 – 7 – 28 et 84 jours

Tableau IV.2. Traitements thermiques à 200°C des sédiments de Haute-Marne et du Gard en présence d'eau pure

SOLIDES et cycles subis		SOLUTIONS		Atm	T°C	P	Temps
		Composition de la solution	L/R				
Bentonite du Wyoming SmWy-2	SmWy-2	eau pure pH5,5	1/5	Réduite	80°C	1 bar	112 jours
	cycle pH7-3/1						
	cycle pH7-10/1						
	cycle pH4.9-3/1						
	cycle pH4.9-10/1						
	SmWy-2	$NaNO_3$ 0.5M	3/1				
	cycle pH7-10/1						
	cycle pH4.9-10/1						
	SmWy-2	$BaSO_4$ $0.015.10^{-3}$M					
	cycle pH7-10/1						
	cycle pH4.9-10/1						
HTM 1001 Fragment	HM1001	eau pure pH5,5	1/5				
	cycle pH7-3/1						
	cycle pH7-10/1						
	cycle pH4.9-3/1						
	cycle pH4.9-10/1						
HTM1001 Poudre	HTM1001	eau pure pH5,5	1/5				
	cycle pH7-3/1						
	cycle pH7-10/1						
	cycle pH4.9-3/1						
	cycle pH4.9-10/1						
	HTM1001	$NaNO_3$ 0.5M	3/1				
	cycle pH7-10/1						
	cycle pH4.9-10/1						
	HTM1001	$BaSO_4$ $0.015.10^{-3}$M					
	cycle pH7-10/1						
	cycle pH4.9-10/1						

Tableau IV.3. Présentation des expériences simulant l'interaction entre des fluides d'altération de boues et bitumes et des sédiments ayant été préalablement exposés aux cycles d'humectation/dessiccation

SOLIDES et attaques subies		SOLUTIONS	L/R	Atm	T°C	P	Temps
HTM1001 Poudre	Attaque H_2SO_4– 10/1 – 15 jours	H_2O-NaCl 30 mM	1/1	Réduite	80°C	1 bar	42 jours
	Attaque H_2SO_4– 100/1 – 15 jours						
	Attaque eau – 10/1 – 15 jours						
	Attaque eau – 100/1 – 15 jours						
	Décarbonatés attaqués H_2SO_4						
	Décarbonatés attaqués H_2SO_4 + Ca						
SmWy-2	Décarbonatés attaqués H_2SO_4						
	Décarbonatés attaqués H_2SO_4 + Ca						
MAR06646 Poudre	Attaque H_2SO_4– 10/1 – 15 jours	H_2O-NaCl 300 mM					
	Attaque H_2SO_4– 100/1 – 15 jours						
	Attaque eau – 10/1 – 15 jours						
	Attaque eau – 100/1 – 15 jours						
	Décarbonatés attaqués H_2SO_4						
	Décarbonatés attaqués H_2SO_4 + Ca						
MAR06646 Fragments	Attaque H_2SO_4– 10/1 – 15 jours						
	Attaque H_2SO_4– 100/1 – 15 jours						

Tableau IV.4. Présentation des expériences simulant l'interaction entre des fluides de type interstitiel et des sédiments ayant subi des phénomènes d'oxydation et d'attaque acide

II. INTERACTIONS A HAUTE TEMPERATURE (80 ET 200°C)

Ce chapitre a fait l'objet du contrat ANDRA "Recherches sur la stabilité thermique des formations argileuses de la Haute-Marne et silteuses du Gard" n° DRP 0CRE 98-005 (Cathelineau et Mosser-Ruck, 1998).

II.1. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES MINERAUX ARGILEUX DES SEDIMENTS APRES EXPERIENCE

Le sédiment de Haute-Marne :

Les spectres réalisés par diffraction des rayons X sur la fraction fine (F < 2μm) du sédiment de Haute-Marne traité à 80 et 200°C en présence d'eau pure sont présentés dans les figures IV.2 et IV.3.

Les réflexions caractéristiques des espèces argileuses telles que l'illite et la chlorite ainsi que des minéraux détritiques majeurs (quartz, calcite) ne montrent pas de modifications majeures notamment en intensité relative.

En ce qui concerne les minéraux argileux I/S R0, l'élargissement de la réflexion autour de 14 Å sur les spectres "normal" et son léger déplacement vers des angles de diffraction plus grands indiquent l'apparition d'états d'hydratation variés induits par des garnitures interfoliaires probablement modifiées.

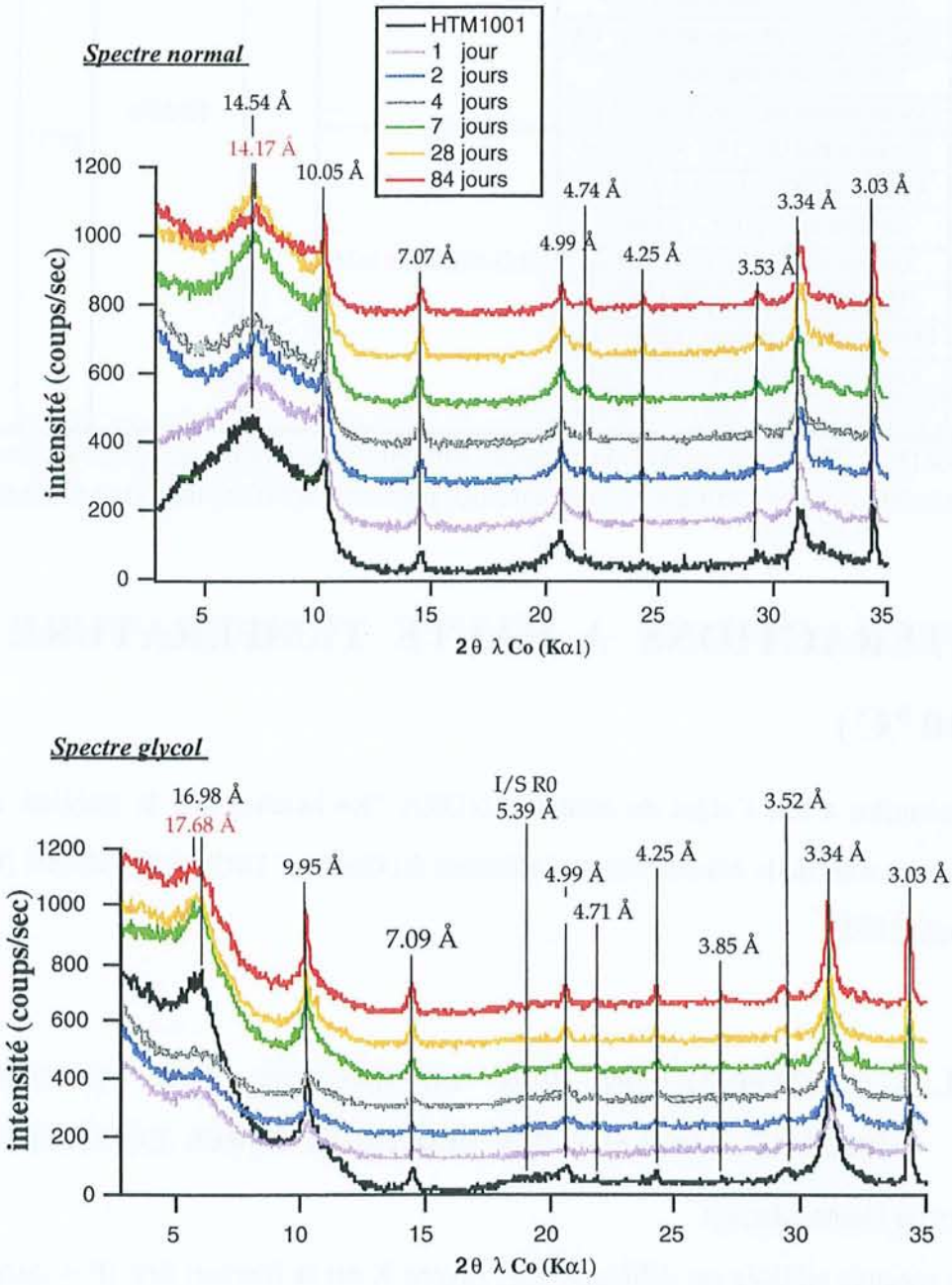


Figure IV.2. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur la fraction fine (F < 2µm) du sédiment de Haute-Marne traité en poudre à 80°C sous argon et en présence d'eau (L/R=3/1) (rapport n° DRP 0CRE 98-005)

Sur spectres "glycol", un gonflement uniforme des feuillets à 17 Å est constaté et montre que les I/S R0 ont gardé de bonnes propriétés de gonflement. Toutefois, l'intensité relative de cette

réflexion diminue par rapport à l'intensité de la réflexion de l'illite à 10 Å. Ceci indique une augmentation de la proportion de feuillets non gonflants par rapport à la proportion de feuillets gonflants. Deux hypothèses sont possibles à cela :

- de nouveaux feuillets fermés sont apparus qui peuvent être de nature diverse : I/S plus riches en feuillets de type illite ou en feuillets de smectites déshydratés par exemple. Leur identification nécessite l'utilisation d'autres techniques.
- il y a eu destruction partielle des I/S R0 par rapport à l'illite qui serait plus stable.

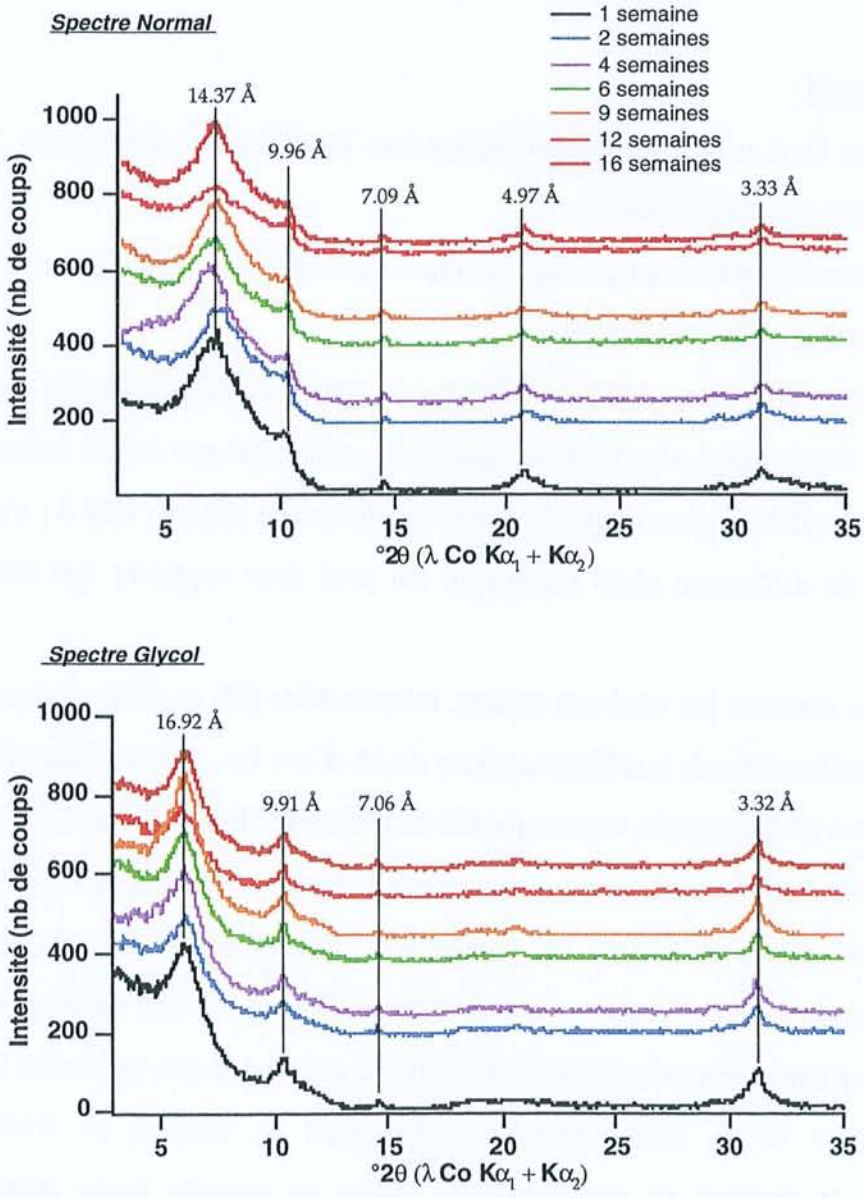


Figure IV.3. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur la fraction fine (F < 2µm) décarbonatée du sédiment de Haute-Marne traité en poudre à 200°C sous argon et en présence d'eau (L/R=2/1) (rapport n° DRP 0CRE 98-005)

Ce phénomène est néanmoins limité et cette transformation semble légèrement plus importante en milieu réducteur qu'en milieu oxydant (spectres non présentés). Elle est également plus marquée pour les poudres traitées.

Les résultats obtenus sur le même sédiment traité à 200°C en présence d'eau et pour différents rapports liquide sur roche montrent des évolutions très similaires. De plus, la diminution du rapport d'intensité des réflexions des I/S R0 par rapport à l'illite est d'autant plus importante que le rapport liquide sur roche est faible (figure IV.3).

Le sédiment du Gard :

Les figures IV.4 et IV.5 présentent les spectres de diffraction des rayons X réalisés sur le sédiment du Gard traité à 80 et 200°C.

Le traitement à 80°C conduit à des résultats très similaires, quelle que soit l'atmosphère du milieu réactionnel (oxydante ou réduite).

Les phases détritiques majeures telles que le quartz ou la calcite sont toujours présentes après traitement thermique. La kaolinite est également stable quel que soit le traitement. Par contre, les réflexions des sulfates (gypse) identifiés dans le sédiment de départ (7,59 Å) n'apparaissent plus sur les spectres de diffraction après traitement. On peut donc supposer que ces sulfates ont été dissous.

En ce qui concerne les minéraux argileux interstratifiés (I/S et G/S), quelques variations sont constatées. Le déplacement de la réflexion autour de 14 Å sur les spectres "normal" vers des angles de diffraction plus grands signale, comme pour le sédiment de Haute-Marne, des états d'hydratation différents dans les feuillets argileux qui s'expliquent par une modification de la garniture interfoliaire. Ces feuillets présentent néanmoins un gonflement uniforme autour de 17 Å, preuve que les propriétés de gonflement des argiles sont relativement inchangées. Une variation d'intensité relative de cette réflexion par rapport à la réflexion de l'illite est encore une fois constatée. Il y a donc plus de feuillets fermés à 10 Å dans l'échantillon (formation de feuillets de smectite déshydratée, transformation de feuillets de smectite basse charge en smectite haute charge ou destruction préférentielle de feuillets de smectite par rapport à l'illite). Ces évolutions sont aussi plus importantes dans le cas du traitement des échantillons en poudre.

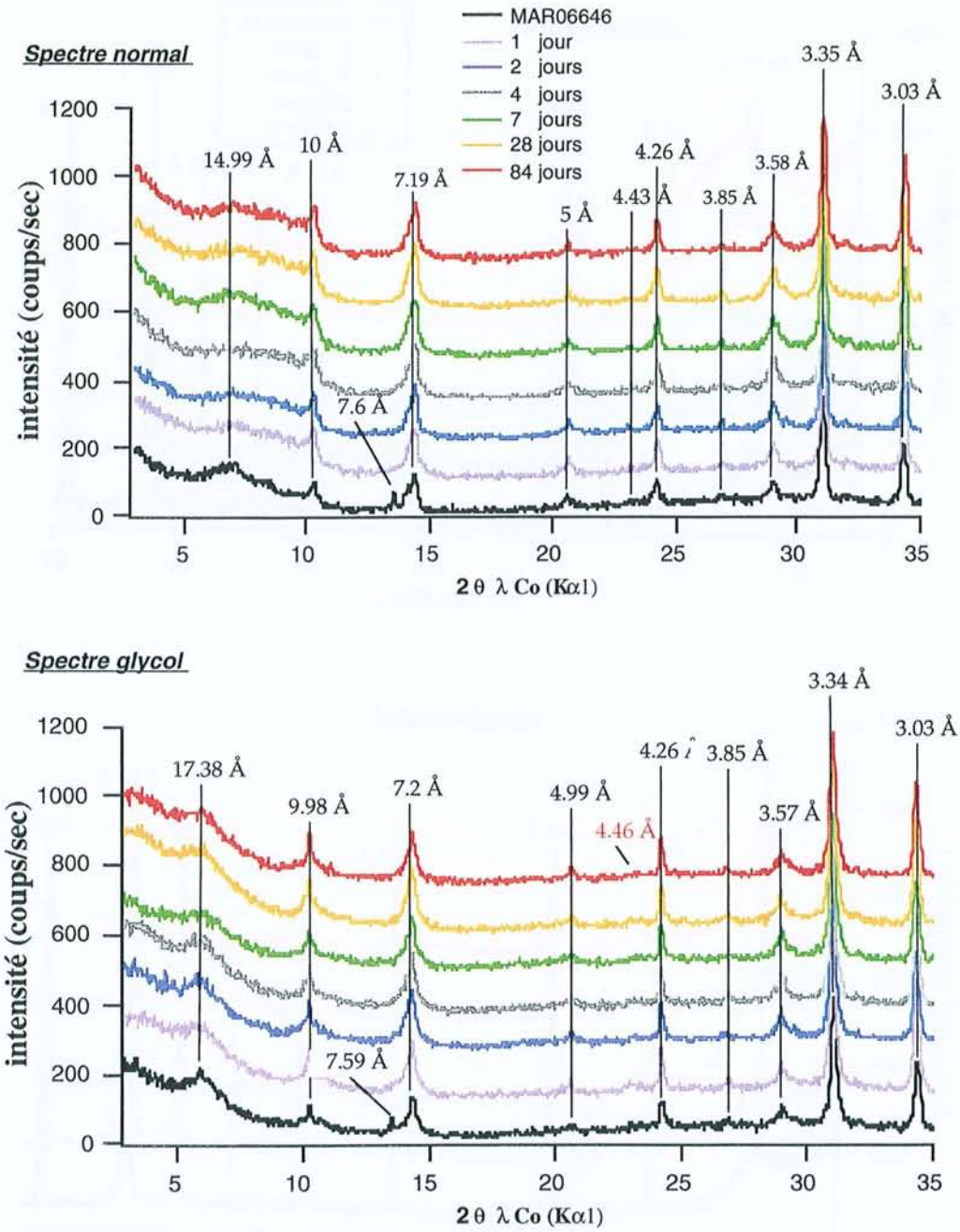


Figure IV.4. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur la fraction fine (F < 10µm) du sédiment du Gard traité en poudre à 80°C sous argon et en présence d'eau pure (L/R=3/1) (rapport n° DRP 0CRE 98-005)

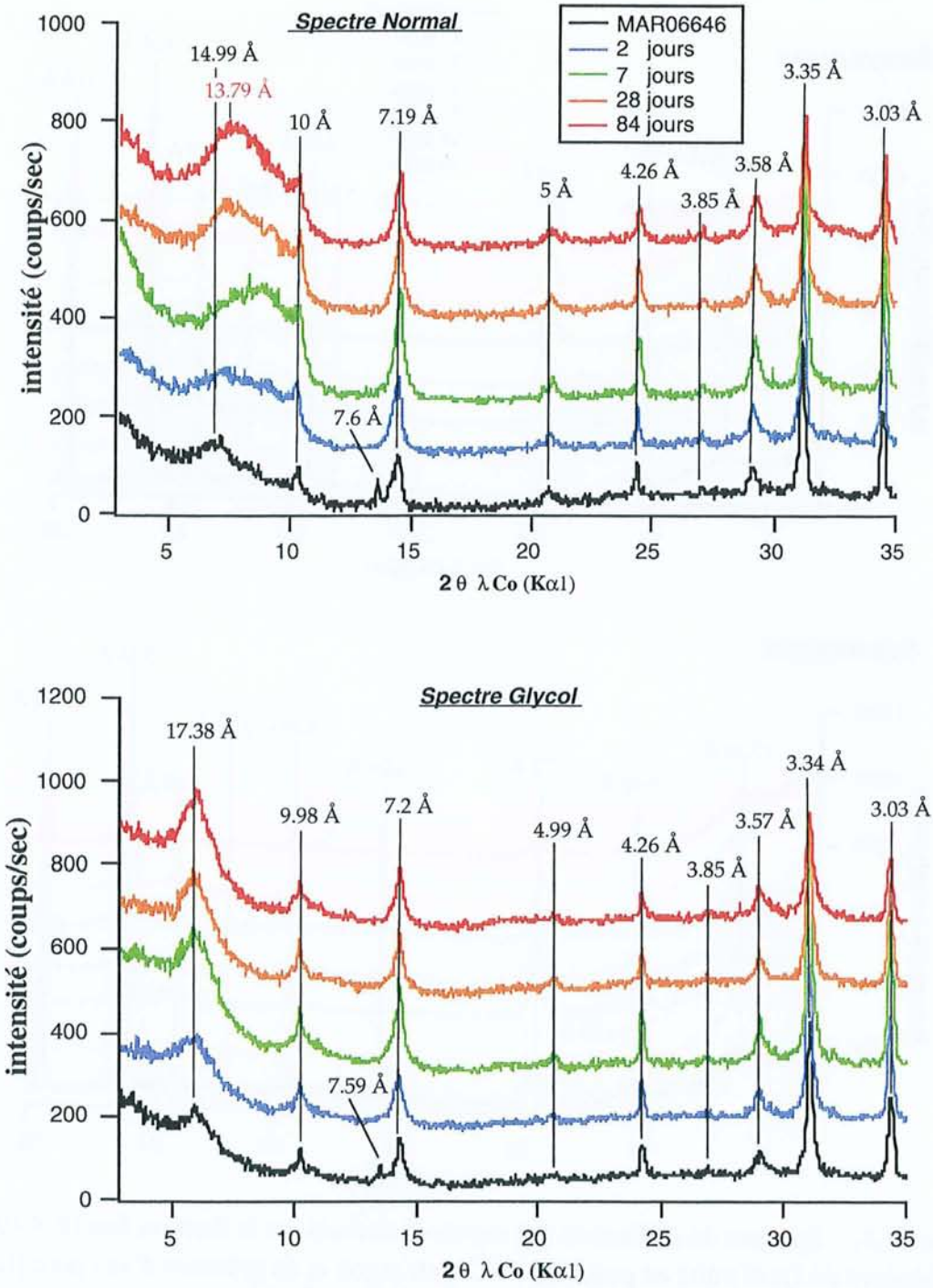


Figure IV.5. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur la fraction fine (F < 10µm) du sédiment du Gard traité en poudre à 200°C en atmosphère oxydante et en présence d'eau pure (L/R=10/1) (rapport n° DRP 0CRE 98-005)

Le traitement à 200°C des échantillons conduit aux mêmes types d'observation qu'à 80°C : une modification de la garniture interfoliaire et une plus grande proportion relative de feuillets fermés (diffractant à 10 Å).

II.2. ÉVOLUTIONS CRISTALLOCHIMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX

Le sédiment de Haute-Marne :

Les graphes des figures IV.6 et IV.7 présentent la cristallochimie des minéraux argileux de type I/S dans le sédiment de Haute-Marne avant et après traitement thermique en présence d'eau à 80 et 200°C. Seuls les temps d'expérience longs sont présentés.

En ce qui concerne le traitement à 80°C, peu de changements sont visibles dans la structure des feuillets silicatés. Les teneurs en Si, Fe et Mg ne varient pas. Par contre, à 200°C, à teneur en fer constante, une augmentation relativement importante de la teneur en magnésium est observée. Les origines de ce magnésium supplémentaire sont la dissolution de carbonates (dolomite, ankérite) et/ou la dissolution de certains feuillets argileux. Le magnésium se substitue à de l'aluminium dans la structure (nettement visible sur le graphe (Fe+Mg)/Al(VI)) et à un peu de fer. Ces deux éléments étant trivalents, cela induit une augmentation de la charge négative du feuillet TOT. Les principales conséquences de ces substitutions isomorphes en site octaédrique sont la transformation des feuillets de smectite basse charge dans les I/S en feuillets de smectite haute charge avec l'augmentation de la charge interfoliaire. Cette hypothèse est confortée par les résultats de diffraction des rayons X qui montrent une augmentation relative de la proportion de feuillets fermés dans les sédiments traités thermiquement, si l'on suppose que les feuillets de smectite haute charge ne gonflent plus lors de la saturation à l'éthylène glycol.

En ce qui concerne l'évolution de la garniture interfoliaire, le départ du Na et d'une petite quantité de K interfoliaire (environ 0,10 atomes par demi-maille) est compensé par du calcium mais la charge du calcium est bien supérieure au départ de sodium et de potassium. Cela est rendu possible par l'accroissement du défaut de charge positive des feuillets TOT. Dans le cas du traitement à 80°C, il est probable que les mêmes modifications cristallochimiques apparaissent mais sont plus ténues car elles n'ont pas été mises en évidence lors des analyses à la microsonde électronique.

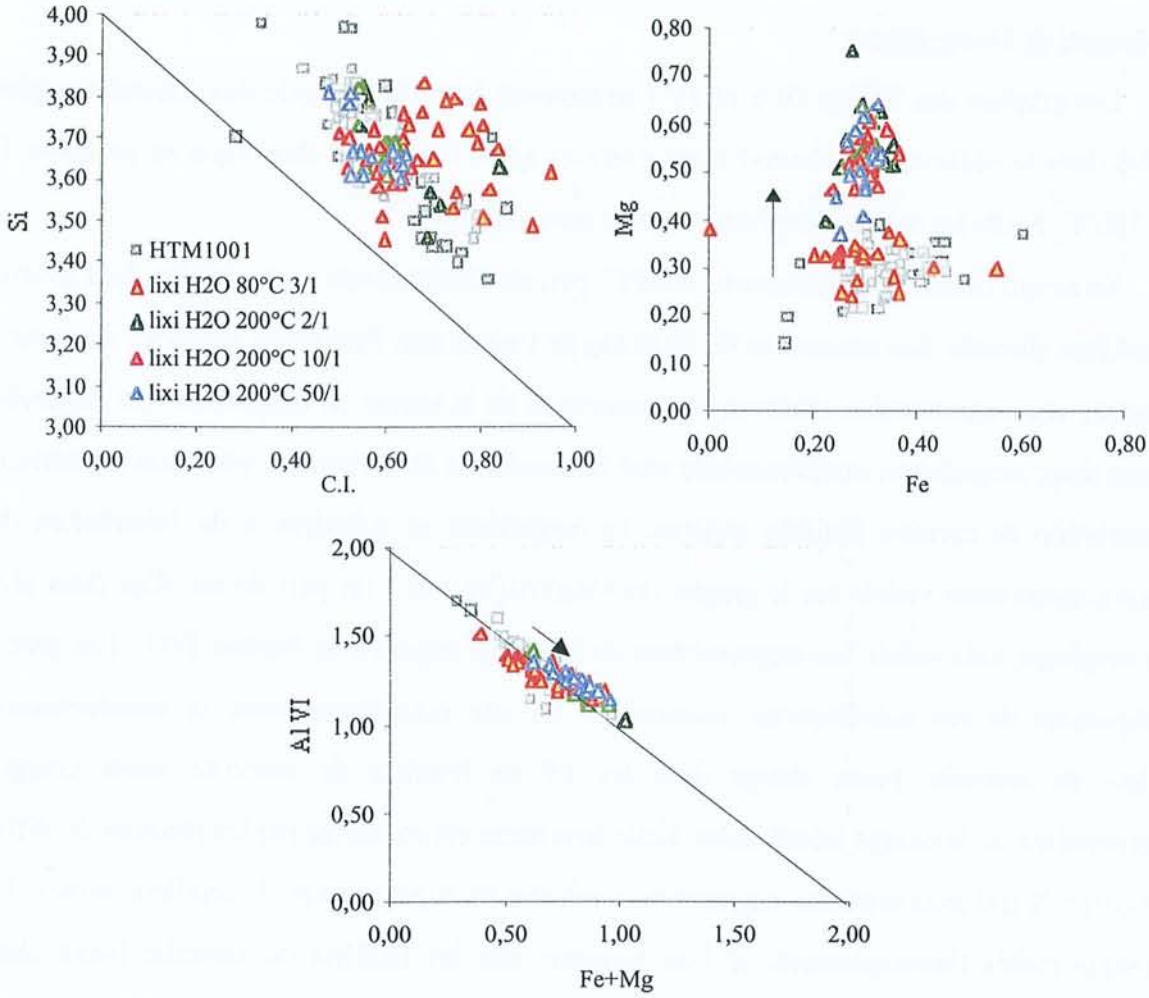


Figure IV.6. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et AlVI/(Fe+Mg) présentant la cristallochimie des argiles de type I/S dans le sédiment de Haute-Marne traité à 80 et 200°C en présence d'eau pure (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-005)

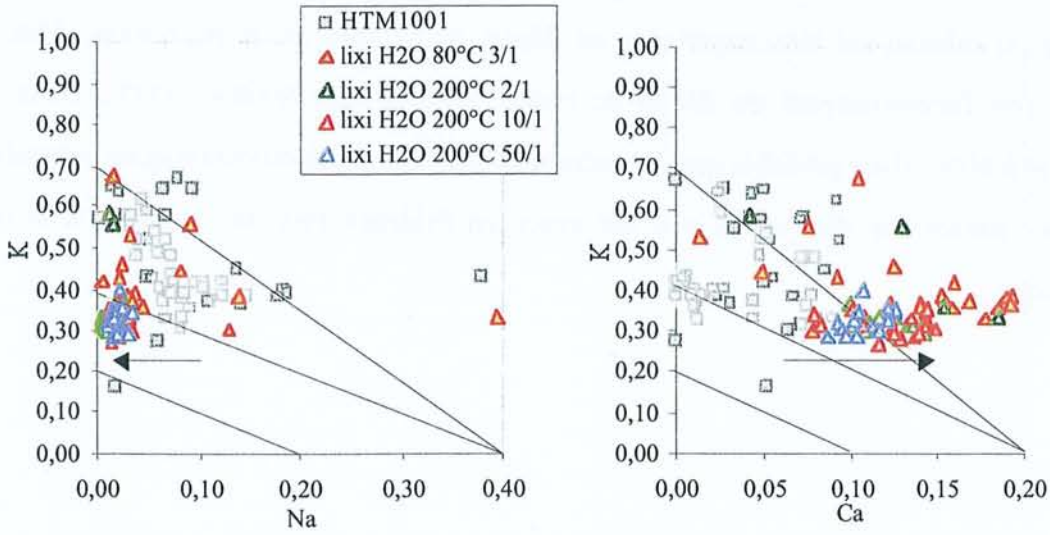


Figure IV.7. Graphes Na/K et Ca/K présentant la garniture interfoliaire des argiles de type I/S dans le sédiment de Haute-Marne traité à 80 et 200°C en présence d'eau pure (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-005)

Le sédiment du Gard :

Les graphes des figures IV.8 à IV.10 présentent la cristallochimie des minéraux argileux de type I/S dans le sédiment du Gard avant et après traitement thermique en présence d'eau à 80 et 200°C. Seuls les temps d'expérience les plus longs sont présentés.

Après traitement thermique, le graphe Si/C.I. montre des teneurs en Si, similaires à celles du produit de départ.

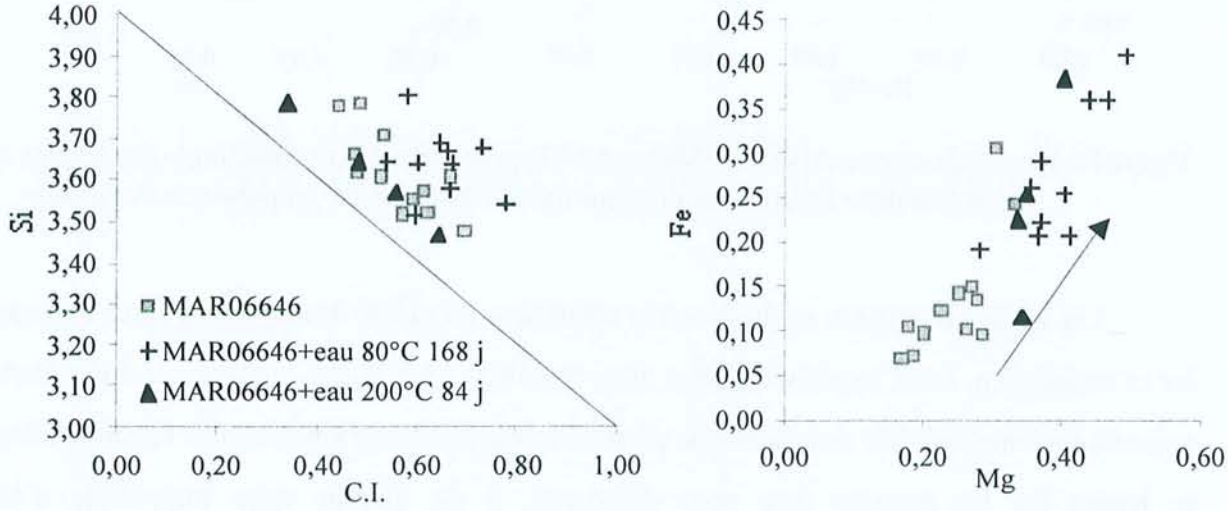


Figure IV.8. Diagrammes Si/C.I. et Fe/Mg présentant la cristallochimie des argiles de type I/S et G/S dans le sédiment du Gard traité à 80 et 200°C en présence d'eau pure (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-005)

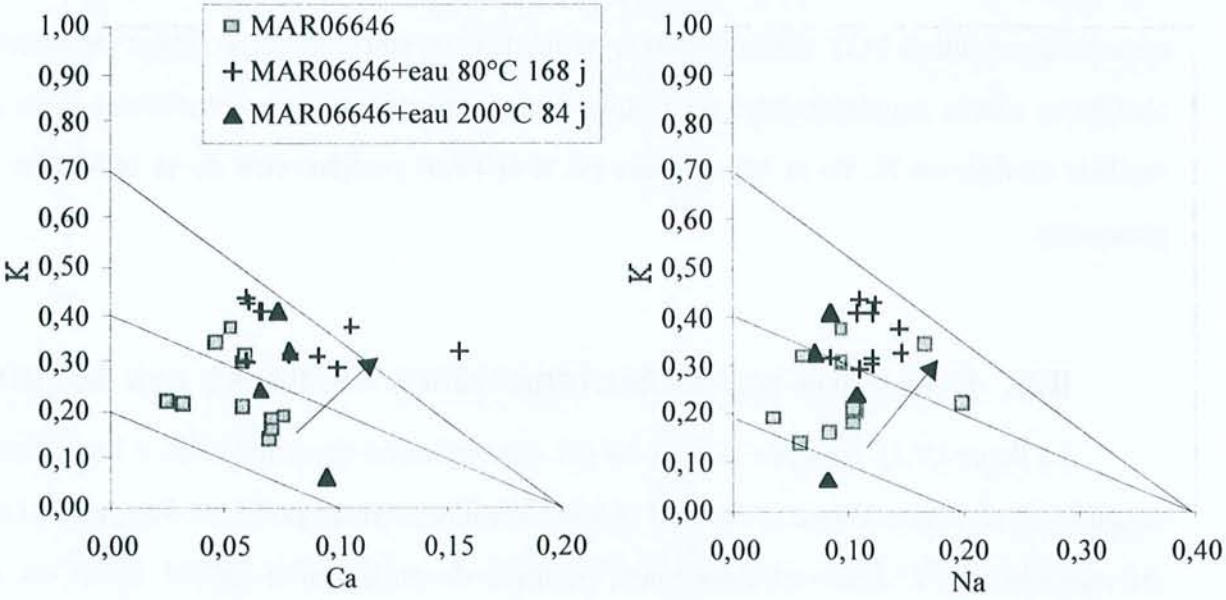


Figure IV.9. Diagrammes K/Na et K/Ca présentant la garniture interfoliaire des argiles de type I/S et G/S dans le sédiment du Gard traité à 80 et 200°C en présence d'eau pure (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-005)

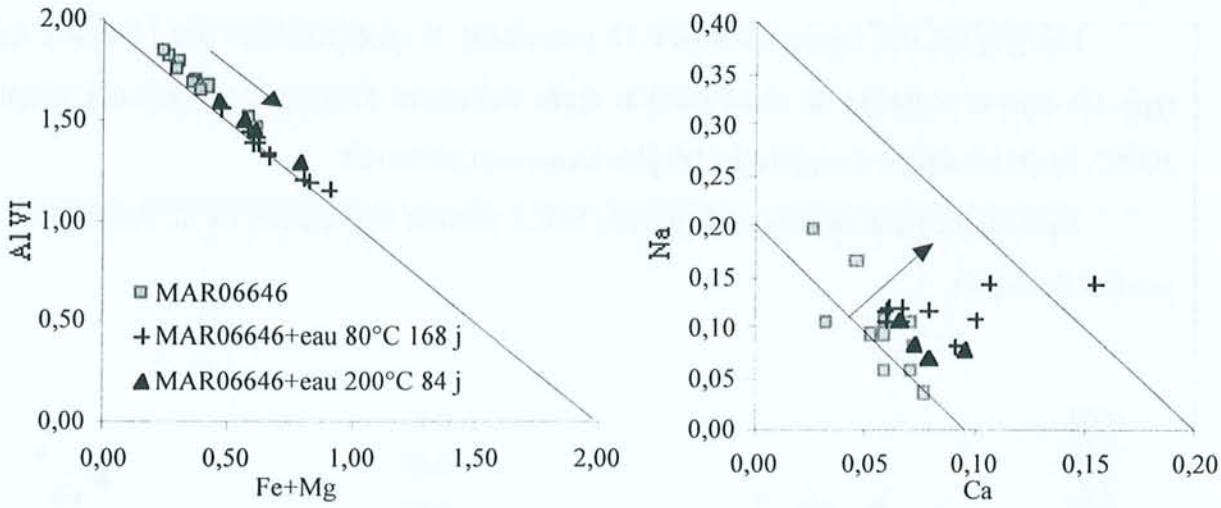


Figure IV.10. Diagrammes AlVI/(Fe+Mg) et Na/Ca présentant la cristallochimie des argiles de type I/S et G/S dans le sédiment du Gard traité à 80 et 200°C en présence d'eau pure

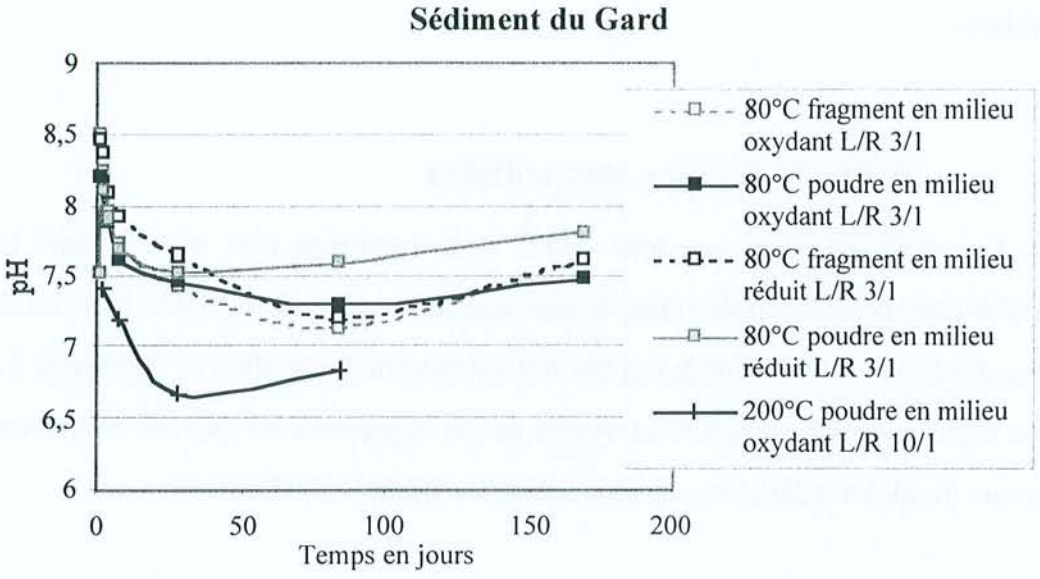
Les minéraux argileux analysés après traitement montrent des contenus plus importants en fer et magnésium. Deux hypothèses sont alors possibles : les argiles analysées sont probablement toujours des interstratifiés mais avec une proportion supérieure en feuillets plus ferromagnésiens. En se basant sur les données dont nous disposons, il est difficile voire impossible d'identifier précisément quel type d'interstratifié a été analysé. Néanmoins, nous pouvons conclure, quel que soit les minéraux, à des modifications en site octaédrique. Du magnésium se substitue à de l'aluminium, comme le montre le graphe (Fe+Mg)/Al(VI). Il y a alors augmentation de la charge négative des feuillets TOT (transformation de feuillets de smectite basse charge en smectite haute charge) et entrée supplémentaire de cations compensateurs en site interfoliaire. Ces nouveaux feuillets enrichis en K, Fe et Mg (figures IV. 8 et IV.9) peuvent être de la céladonite ou de la glauconite.

II.3. ÉVOLUTION DES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES SOLUTIONS

La figure IV.11 présente le suivi du pH des solutions expérimentales à l'équilibre avec les échantillons de Haute-Marne et du Gard traités thermiquement en présence d'eau pure. Les pH ont été mesurés à 25°C après refroidissement (le degré de préservation du pH initial est difficile à estimer).

II.3.a. Évolution du pH des solutions

Les valeurs de pH mesurées à 25°C sont assez proches de la neutralité ou légèrement basiques (en général, comprises entre 7 et 8 aux temps les plus longs). Le tampon pH exercé par les carbonates est donc prédominant.



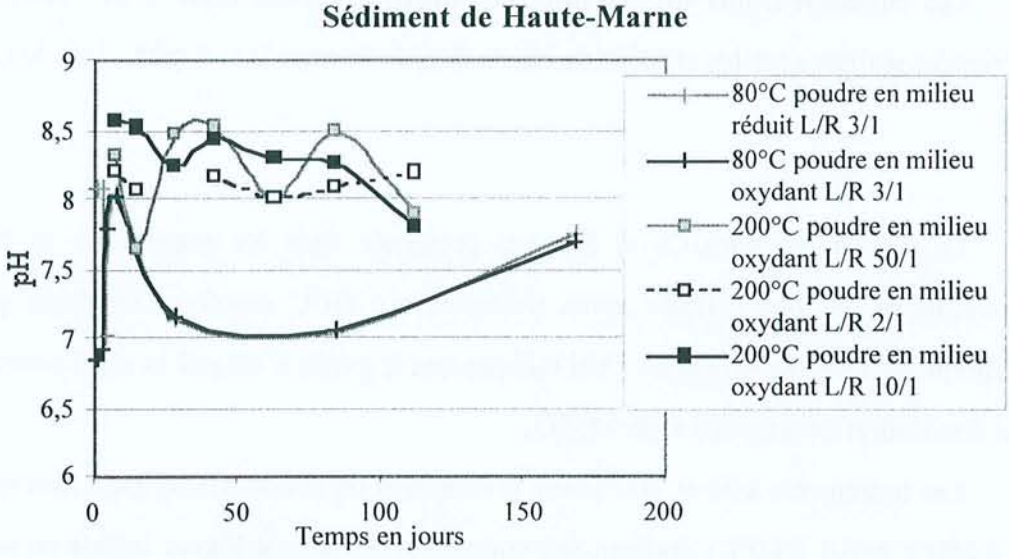


Figure IV.11. Évolution du pH des solutions à l'équilibre avec les sédiments de Haute-Marne et du Gard traités dans l'eau pure à 80 et 200°C (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-005)

Les courbes cinétiques d'évolution du pH ont une allure similaire pour les traitements thermiques à 80 et 200°C réalisés sur les siltites du Gard et les expériences à 80°C sur les argilites de Haute-Marne. Lors des premiers jours, le pH fluctue parfois rapidement jusqu'à une valeur relativement élevée (8-8,5). Il diminue ensuite progressivement puis remonte légèrement au-dessus

de 7,5. Ces variations correspondent vraisemblablement à des rééquilibrages dans le système eau-carbonate (la p_{CO2} n'est pas fixée).

Les solutions issues des expériences à 200°C sur la Haute-Marne présentent des pH plus élevés (entre 8 et 8,5) que dans le cas du Gard. L'explication de ce phénomène n'est pas encore déterminée.

II.3.b.Dissolution des sulfates

Les concentrations en ions SO_4^{2-} sont beaucoup plus élevées dans les solutions à l'équilibre avec le sédiment de Haute Marne que dans celles à l'équilibre avec les échantillons du Gard (entre 10 et 20 mM dans le cas des traitements sur les argilites et inférieures à 9 mM dans le cas des traitements des siltites). Ceci s'explique par la présence en quantité relativement importante de terriers fossiles oxydés riches en gypse dans les argilites (HTM1001).

Les concentrations du calcium en solution varient entre 0 et 5mM, dans le cas des expériences réalisées sur les argilites de Haute-Marne, et entre 2 et 8 mM, dans le cas des siltites du Gard.

La corrélation entre Ca et SO_4 est présentée dans les graphes de la figure IV.12. Les concentrations en ions sulfates après traitements à 80°C montrent un excès par rapport à la stœchiométrie Ca=SO_4 du gypse. Ceci indique que le gypse n'est pas la seule source d'ions sulfate : il y a dissolution de jarosites et de $MgSO_4$.

Les traitements à 80 et 200°C sur le sédiment de Haute-Marne pour des rapports similaires (2/1 à 200°C et 3/1 à 80°C) donnent des concentrations en calcium et sulfate en solution similaires. Un effet de dilution est ensuite nettement visible sur les concentrations en ions SO_4^{2-} issues des expérimentations à 200°C pour des rapports L/R variables car le stock de minéraux sulfatés dans HTM1001 est limité et il est très vite solubilisé.

Les expériences à 80°C sur le sédiment du Gard donnent des concentrations en sulfate supérieures à celles du traitement à 200°C. Toutefois, cette différence résulte plutôt d'un effet de dilution sur le stock d'ions sulfate à L/R distinct (L/R=3/1 à 80°C et L/R=10/1 à 200°C) que d'un effet de la température.

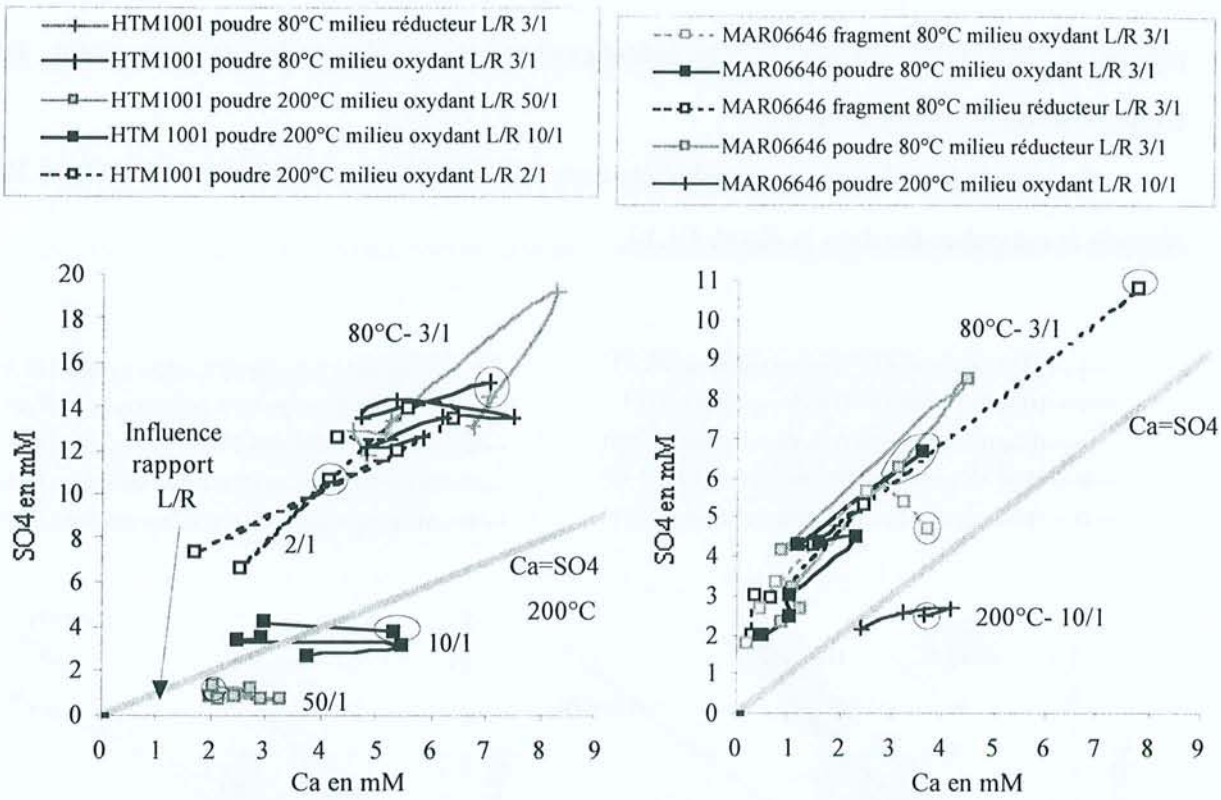


Figure IV.12. Graphes binaires corrélant les ions calcium et sulfates dans les solutions issues des traitements à 80 ou 200°C sur les sédiments de Haute-Marne et du Gard en présence d'eau pure (temps expérimentaux les plus longs encerclés)

II.3.c. Dissolution des carbonates

Les teneurs ions HCO_3^- sont élevées dans les solutions récupérées après quelques jours de traitement. Il y a donc dissolution très rapide des carbonates ce qui est cohérent avec l'évolution du pH présentée précédemment.

Les concentrations en ions HCO_3^- en solution, dans le cas du traitement du sédiment de Haute Marne, varient entre 1 et 9,5 mM. Des variations de concentration sont observées au cours du temps et corrélables aux variations de pH. À 80°C, la mise à l'équilibre de la solution est progressive. À 200°C, le système réactionnel est plus complexe avec de brusques variations de concentrations ce qui confirmerait les phénomènes de rééquilibrage dans le système eau-carbonate invoqués lors de l'étude du pH (la p_{CO2} n'est pas fixée).

Dans le cas des traitements sur le sédiment du Gard, les concentrations en ions HCO_3^- sont comprises entre 2 et 4 mM au départ. Elles augmentent ensuite de façon relativement similaire, quelle que soit l'expérience, jusqu'à des valeurs comprises entre 5 et 7 mM. Cette évolution est très

proche de l'évolution du pH décrite précédemment et semble tendre vers un point d'équilibre commun à toutes les expériences.

La calcite étant le principal carbonate dans le sédiment, une corrélation entre Ca et HCO_3 est réalisée et est présentée dans la figure IV.13.

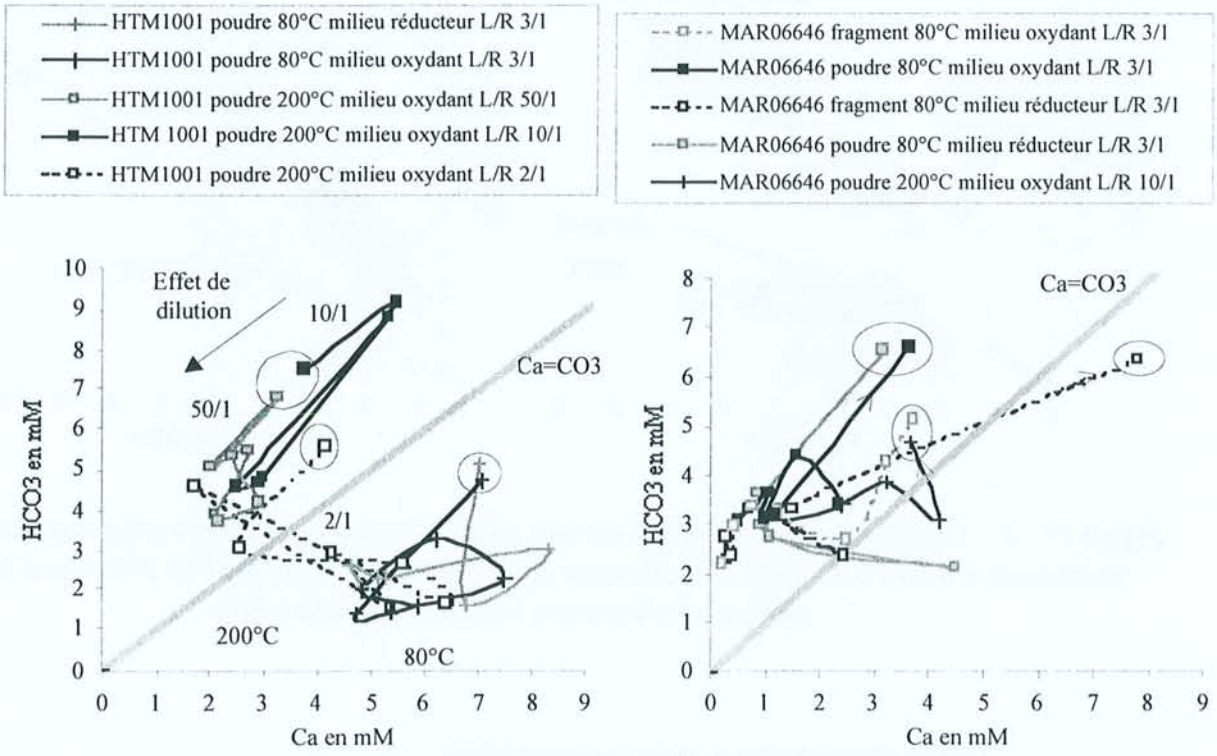


Figure IV.13. Graphes binaires corrélant les ions calcium et carbonates dans les solutions issues des traitements à 80 ou 200°C des sédiments de Haute-Marne et du Gard en présence d'eau pure (temps expérimentaux les plus longs encerclés)

Les traitements sur les siltites du Gard entraînent des concentrations en ions HCO_3 supérieures à celles qui résulteraient de la simple dissolution de la calcite (droite $Ca=CO_3$). Deux phénomènes sont possibles : soit il y a d'autres carbonates dissous, soit une partie du calcium libéré e disparaît (phénomènes d'adsorption ou d'échange…). D'autres carbonates sont évidemment présents dans les roches (dolomite, ankérite), mais, nous avons vu précédemment que le Ca était aussi issu de la dissolution du gypse et les concentrations correspondantes sont influencées par le L/R :les concentrations en Ca sont d'autant plus diluées que le rapport L/R est grand, ce qui se répercute sur le graphe par des teneurs en calcium inférieures à celles prédites par la simple dissolution de la calcite.

En ce qui concerne les expérimentations à 80°C sur les argilites de Haute-Marne, les concentrations obtenues en calcium sont supérieures à la stœchiométrie $Ca=CO_3$. Ceci met bien en évidence que les carbonates ne sont pas les seuls porteurs de calcium altérés : le gypse aussi est dissous. Les expérimentations à 200°C pour un rapport L/R de 2/1 donnent des résultats proches de ceux à 80°C (rapport L/R similaire). Pour des rapports L/R supérieurs (10/1 et 50/1) à 200°C, l'influence de l'effet de dilution est sensible sur les concentrations en calcium. Cet effet a déjà été observé lors de l'étude des sulfates (dissolution totale du stock de gypse).

Les concentrations du magnésium en solution sont relativement constantes pour une expérience donnée. Elles varient entre 1,5 et 3,2 mM pour les traitements à 80°C et entre 0 et 1,3 mM pour ceux à 200°C. Les principaux porteurs de magnésium sont le $MgSO_4$, les argiles (dans leur site octaédrique) et la dolomite (± ankérite). Les courbes obtenues sont très similaires à celles corrélant les ions calcium et carbonates ce qui est logique vu que Ca et Mg ont la même origine minéral (sulfates et carbonates). Les ions magnésium et carbonate ont donc été mis en vis-à-vis dans les graphes de la figure IV.14.

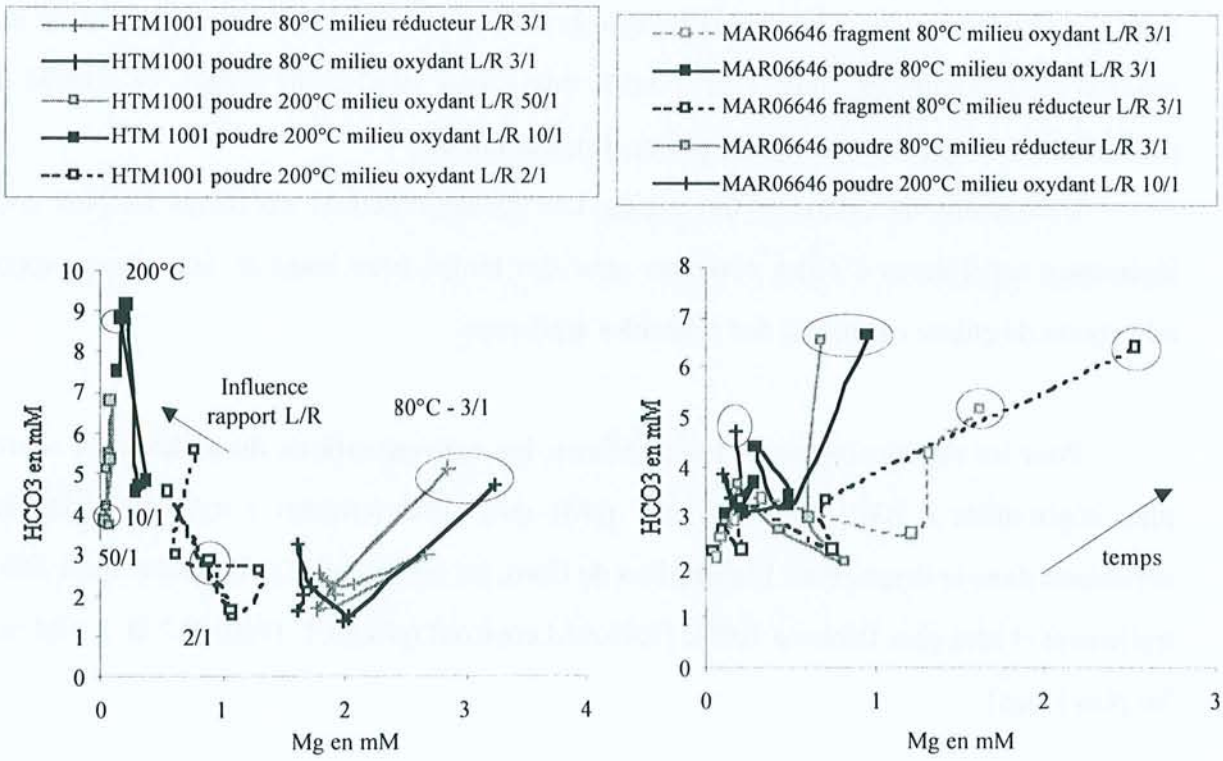


Figure IV.14. Diagrammes binaires corrélant les ions magnésium et carbonate dans les solutions issues des traitements des sédiments de Haute-Marne et du Gard avec de l'eau pure à 80 ou 200°C (temps expérimentaux les plus longs encerclés)

Aucune influence du rapport L/R, de la température ou de la texture des échantillons n'est noté pour les siltites du Gard.

Les expérimentations à 200°C sur le sédiment de Haute-Marne pour un rapport L/R de 2/1 donnent des concentrations en Mg inférieures à celles des expériences à 80°C pour un rapport L/R similaire (3/1). Ceci est à relier aux résultats de cristallochimie qui ont montré une entrée de magnésium en site octaédrique des argiles à 200°C en substitution de l'aluminium. Pour des rapports L/R supérieurs (10/1 et 50/1) à 200°C, l'influence de l'effet de dilution est sensible sur les concentrations en magnésium car cet élément est porté partiellement par des sulfates ($MgSO_4$) dont le stock limité est rapidement et totalement dissous.

II.3.d.Dissolution des chlorures KCl et NaCl

Dans les solutions à l'équilibre avec le sédiment de Haute-Marne, **les concentrations en chlore** sont nettement inférieures aux concentrations en carbonates et sulfates, en général inférieures à 1,5 mM excepté aux temps courts d'expérience à 80°C en milieu réducteur et avec un rapport L/R=3/1. Dans le cas des expérimentations sur le sédiment du Gard, les concentrations en ions Cl en solution sont comprises entre 1 et 3 mM, mis à part une valeur à plus de 11mM résultant probablement d'un problème analytique ou d'une pollution.

L'extraction du chlore est très rapide. Les teneurs obtenues aux temps les plus courts sont légèrement supérieures à celles obtenues pour des temps plus longs et font donc supposer une adsorption du chlore en surface des particules argileuses.

Pour les expériences sur la Haute-Marne, **les concentrations du sodium** en solution sont plus importantes à 200°C (entre 2 et 7 mM) qu'à 80°C (environ 1 mM) et remarquablement constantes dans le temps. Pour l'échantillon du Gard, les teneurs en Na diminuent après 100 jours de traitement et sont plus faibles à 200°C (0,40 mM environ) qu'à 80°C (entre 0,2 et 1 mM aux temps les plus longs).

Une corrélation entre Na et Cl a été tentée et est présentée dans la figure IV.15.

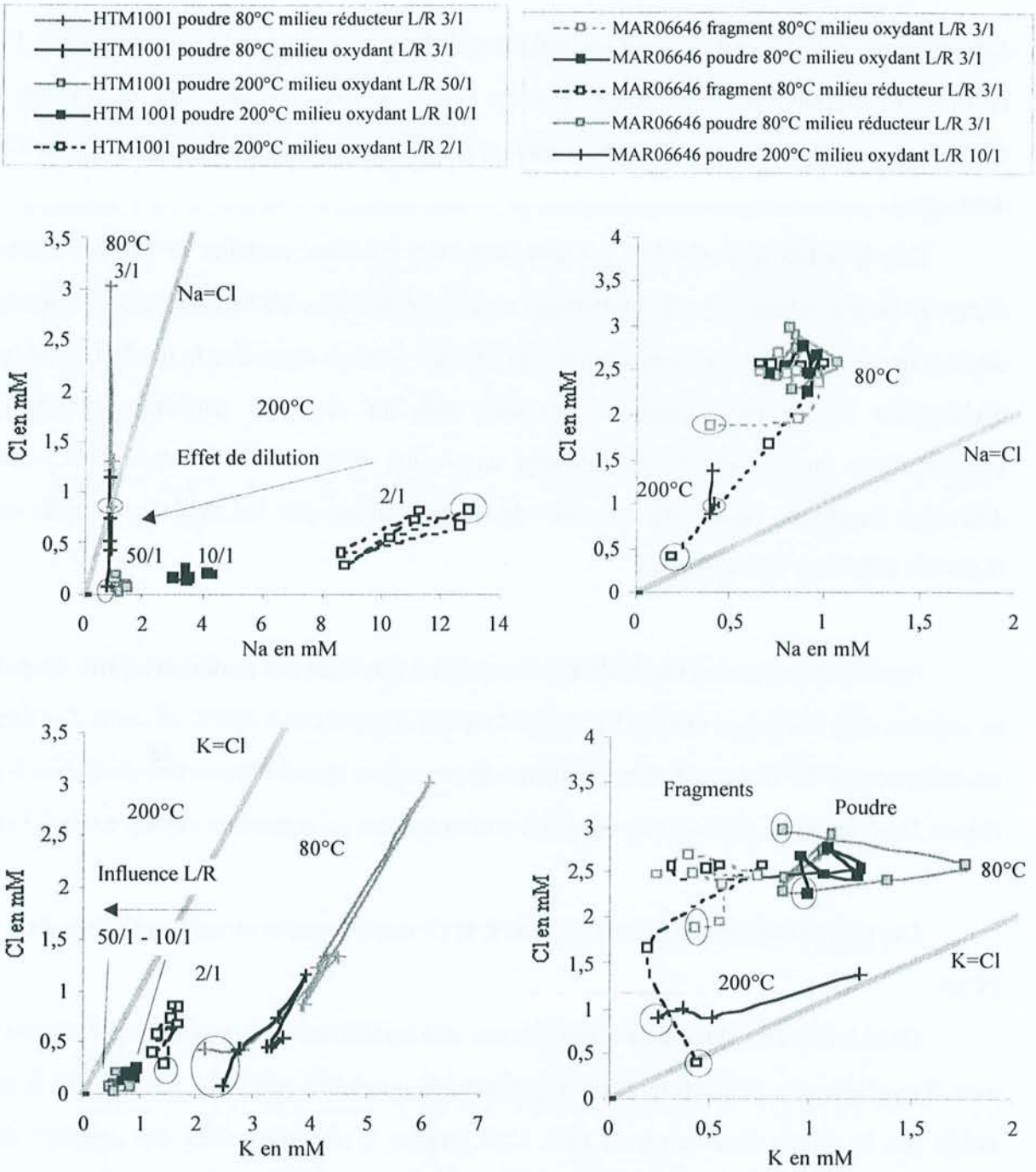


Figure IV.15. Graphes binaires corrélant les ions potassium et chlore, et, sodium et chlore dans les solutions issues des traitements à 80 ou 200°C des sédiments de Haute-Marne et du Gard en présence d'eau pure (temps expérimentaux les plus longs encerclés)

Dans le cas du sédiment de Haute-Marne, un excès en Na est généralement constaté par rapport aux concentrations qui résulteraient de la dissolution unique de NaCl. Ceci confirme la présence d'autres sources de sodium dans le sédiment : la dissolution des jarosites et le départ de Na du site interfoliaire des argiles (échanges avec le calcium en solution). L'augmentation des

concentrations à 200°C fait penser à une influence de la température sur le taux d'échange. Une forte influence du rapport liquide sur roche est aussi visible sur les concentrations en Na. Cet effet de dilution agit sur le stock de sodium provenant de la dissolution des jarosites (stock fini et totalement dissous).

Pour le sédiment du Gard, il y a dissolution des minéraux porteurs de Na, par contre, aucun départ de Na par échange en site interfoliaire n'a été constaté lors des analyses cristallochimiques. La diminution observée pour les temps longs d'expérience pourrait donc être le résultat de phénomènes d'adsorption ou de reprécipitations de NaCl lors du retour à température ambiante. Les concentrations du sodium en solution sont aussi plus faibles à 200°C qu'à 80°C, mais cette différence s'explique plutôt par un effet de dilution induit par les rapports liquide sur roche (L/R=3/1 à 80°C et 10/1 à 200°C).

Pour le sédiment de Haute-Marne, les courbes détaillant **les concentrations du potassium** en solution sont comprises entre 0,5 et 2 mM lors des expériences à 200°C et entre 2 et 6mM pour les traitements à 80°C. Les courbes évolutives du potassium sont d'ailleurs très similaires à celles du chlore. Dans le cas du sédiment du Gard, les concentrations en potassium varient entre 0,3 et 2 mM.

Des graphes binaires corrélant les ions K et Cl ont été tracés et sont présentés dans la figure IV.15.

Dans le cas du sédiment de Haute-Marne, une corrélation est nettement visible entre les deux ions. Toutefois, une proportion plus importante de potassium est noté par rapport à ce qui est prédit par la simple dissolution du KCl. Ceci indique le rôle primordial des porteurs de K très solubles (jarosites-K). La présence de concentrations en K supérieures à 80°C qu'à 200°C peut résulter de phénomènes de précipitation de chlorures ou de jarosites plus importants lors du refroidissement de 200°C à température ambiante. Une influence du rapport L/R est visible sur les concentrations en chlore à 200°C ce qui montre que le stock de chlorures dans HTM1001 est bien limité et non renouvelable (pas d'autres porteurs de chlore que les sels).

Dans le cas du sédiment du Gard traité à 80°C, un excès en ions Cl est constaté par rapport à la stœchiométrie K=Cl. Ceci montre la présence d'autres chlorures dans l'échantillon MAR06646 : principalement du NaCl. Les expériences sur poudre permettent également la libération d'une plus forte proportion de potassium que les fragments (meilleure acccessibilité de la solution dans la

porosité où sont précipités les chlorures). Les expériences réalisées à 200°C donnent des concentrations en chlore inférieures aux expériences à 80°C. Ceci peut résulter, comme dans le cas de la Haute-Marne, de phénomènes d'adsorption d'ions $CaCl^+$ (les surfaces des feuillets étant chargées négativement) ou d'une hétérogénéité dans les prises d'échantillons.

II.3.e. Dissolution des silicates

Les concentrations en Si sont faibles. Elles n'excèdent pas 1mM pour les expériences à 80°C et 7 mM pour les expériences à 200°C, échantillons du Gard et de Haute-Marne confondus.

L'aluminium et le fer (non présentées) ont été également dosés par ICP-MS. Leurs concentrations en solution sont très faibles et n'excèdent pas 0,3 mM. Ces teneurs en solution faibles sont le résultat de la précipitation de ces ions sous forme d'hydroxydes dans les conditions de pH neutre à basique des solutions.

II.3.f. Influence des paramètres d'expérience

Après 84 jours de traitement et quelles que soient les expériences, il n'y a pas de différences significatives entre les concentrations en cations et anions obtenues en milieu oxydant (autoclaves remplies sous air) et celles obtenues en milieu réduit (autoclaves remplies sous atmosphère d'argon).

Dans la plupart des cas, la texture des échantillons ne semble pas avoir, non plus, une grande influence sur les concentrations ioniques, excepté pour Ca et SO_4^{2-}. Les concentrations en solution de ces éléments sont rapidement plus élevées lorsque l'expérience a été réalisée sur des poudres car la surface " réactive" est plus importante (les particules sont de plus petite taille et plus nombreuses). Aux temps longs d'expérience (84 et 168 jours), les concentrations en solution des ions calcium et sulfate sont, néanmoins, très comparables. L'effet de surface est donc mineur et n'intervient que dans les premiers stades de la mise en contact.

L'effet de la température et du rapport L/R sur les concentrations ioniques sera discutée plus en détail dans le chapitre V.

III. ALTERATIONS A 80°C EN PRESENCE DE FLUIDES DIVERS DE SEDIMENTS ARGILEUX PRETRAITES A 25°C

Les expérimentations considérées dans ce paragraphe sont les suivantes :

- les 5 cycles d'humectation dessiccation à 25°C + un traitement à 80°C en présence :

a. d'eau pure dans un rapport L/R de 1/5,

b. d'une solution aqueuse de $NaNO_3$ 0,5 M dans un rapport L/R de 3/1,

c. d'une solution aqueuse de $BaSO_4$ 0,015 mM dans un rapport L/R de 3/1,

Ces expérimentations ont fait l'objet du contrat ANDRA "Évolution des argiles lors de leur entreposage en surface" n° DRP 0CRE 98-010 (Roubeuf et al., 1998).

- une attaque acide par une solution de H_2SO_4 pH2 + un traitement à 80°C dans une solution de H_2O-NaCl (30 mM pour les expériences sur le sédiment de Haute-Marne et 300mM pour les expériences sur le sédiment du Gard) dans un rapport L/R de 1/1.

Ces expérimentations ont fait l'objet du contrat ANDRA "Rôle de l'oxydation chimique et de l'acidification des eaux en relation avec la bio-oxydation des sulfures sur les propriétés physico-chimiques des argiles" n° DRP 0CRE 99-004 (Roubeuf et al., 1999a).

Pour ces expériences, seule l'évolution des produits de réaction solides sera présentée.

III.1. ANALYSES DES PRODUITS DE REACTION SOLIDES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

III.1.a.Cas de la Bentonite du Wyoming :

La figure IV.16 présente les spectres "normal" réalisés sur la bentonite du Wyoming ayant subit des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement thermique à 80°C en présence d'eau pure (les spectres "glycol" ne sont pas présentés). Les spectres réalisés après expérience avec des solutions aqueuses de $NaNO_3$ ou $BaSO_4$ ne sont pas présentés. La figure IV.17 présente les spectres

de diffraction X "normal" et "glycol" réalisés sur la Bentonite ayant subi une attaque acide et un traitement thermique à 80°C en présence d'un fluide de type interstitiel (H_2O-NaCl 30mM).

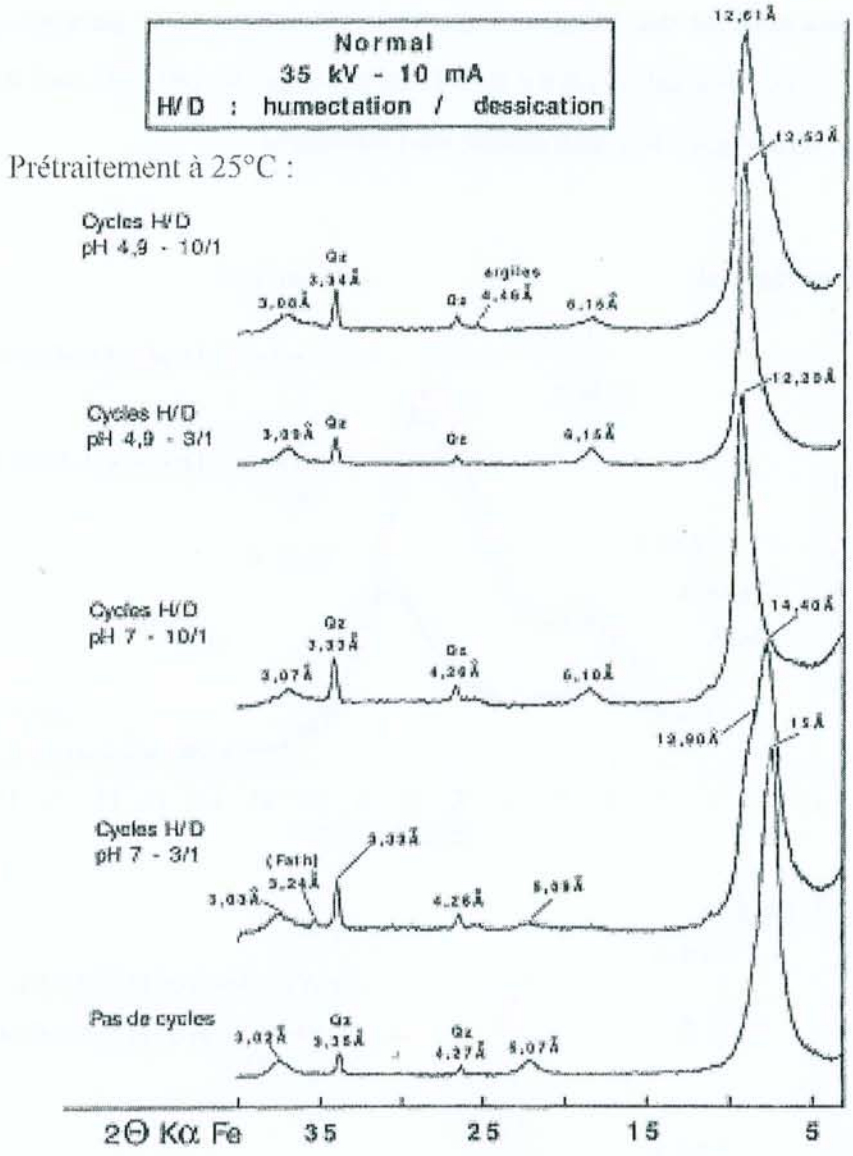


Figure IV.16. Spectres de diffraction X "normal" réalisés sur la Bentonite du Wyoming après des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement à 80°C en présence d'eau pure (L/R=1/5) (rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Dans tous les cas, la fraction grossière composée de quartz (réflexions à 4,27 Å et 3,34 Å), de calcite (réflexion à 3,02 Å) et de feldspaths (3,24 Å et 3,21 Å) est présente après le traitement thermique. La bentonite est toujours constituée essentiellement d'argiles gonflantes dont la garniture interfoliaire est probablement variable (réflexion 001 entre 12 Å et 15 Å). Le déplacement de la

réflexion principale vers des valeurs d'angle plus faibles, après traitement à 80°C, correspond à une augmentation de l'espacement interfoliaire. Cette ouverture des feuillets est liée à des modifications de la garniture interfoliaire. Si l'échantillon a préalablement subi des cycles d'humectation/dessiccation ou une attaque acide, la modification de la garniture interfoliaire est moins importante. Ceci est normal car on a à faire à des produits qui ont déjà subi des échanges lors des traitements précédents (garniture interfoliaire plus homogène).

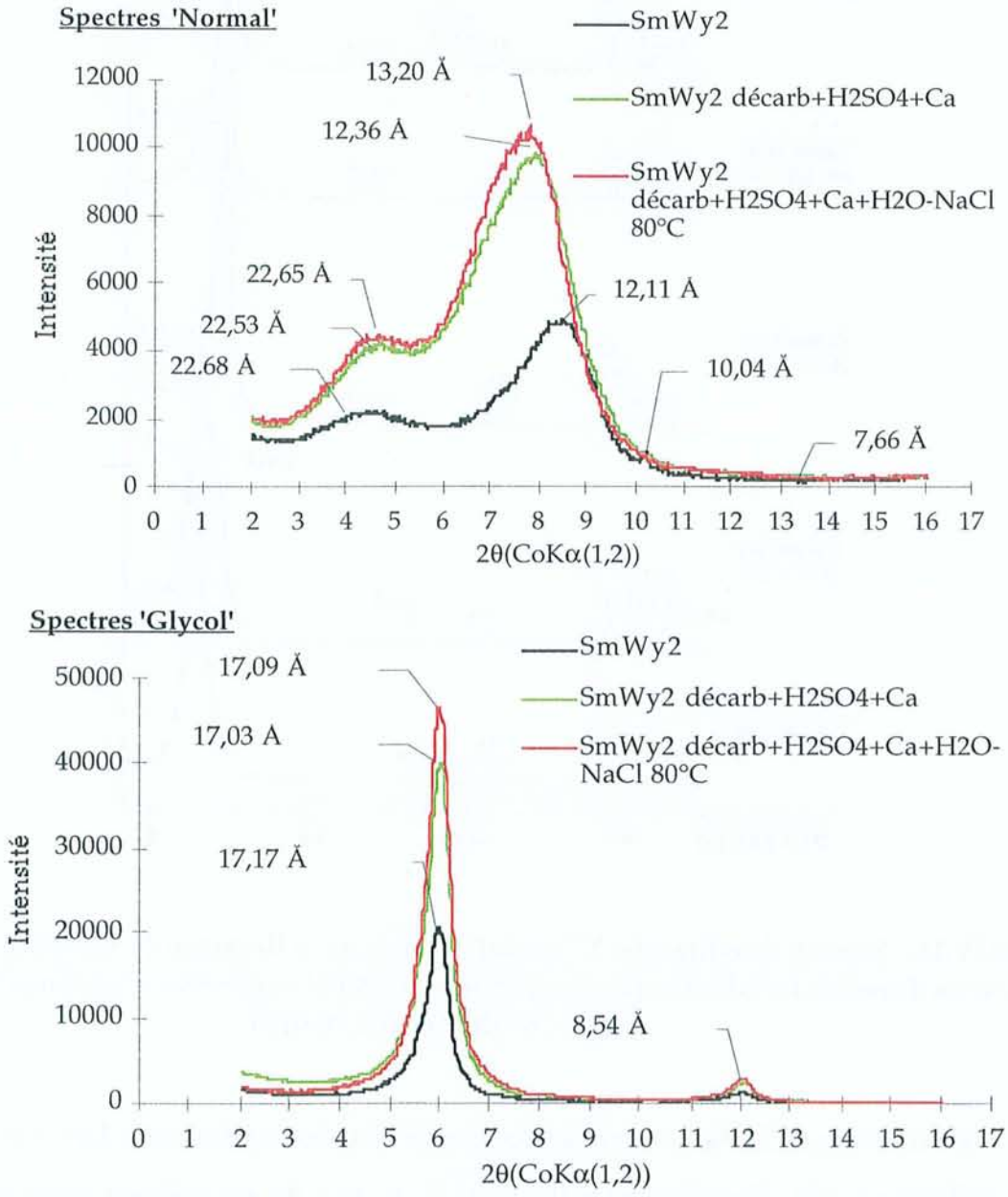


Figure IV.17. Spectres de diffraction X "normal" et "glycol" réalisés sur la Bentonite du Wyoming après attaque acide et traitement à 80°C en présence de H_2O-NaCl 30 mM (rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Les spectres glycolés montrent toujours un gonflement uniforme des feuillets autour de 17 Å. La modification de la garniture interfoliaire n'a donc pas ou très peu d'influence sur les propriétés de gonflement des smectites.

III.1.b.Cas du sédiment du Callovo-Oxfordien de l'Est :

Les diffractogrammes enregistrés sur la roche totale (non présentés) montrent que la fraction détritique, composée de quartz, calcite et feldspaths, est préservée par le traitement thermique.

Les figures IV.18 et IV.19 présentent les spectres de diffraction des rayons X ("normal" et "glycol") enregistrés sur la fraction fine (< 10 μm) décarbonatée des échantillons en poudre ayant subi les cycles d'humectation/dessication et un traitement thermique pendant 4 mois en présence d'eau pure (20%).

Par rapport aux diffractogrammes du sédiment de départ non traité et du sédiment ayant subi les différents cycles d'humectation/dessiccation, une diminution nette de l'intensité du plateau de diffraction entre 10 et 14 Å sur le spectre "normal" des échantillons est notée. Il y a donc une diminution de la proportion de feuillets gonflants encore plus importante après le traitement à 80°C. Ce phénomène semble plus important lorsque le sédiment a subi des cycles d'humectation/dessiccation avec de l'eau de pluie reconstituée (pH 4,9). Le rapport d'intensité relative des réflexions à 18 Å et 10 Å sur les diffractogrammes "glycol" des échantillons traités (réflexion des smectites par rapport à la réflexion de l'illite) est aussi plus faible que dans le cas du sédiment non traité. Cette baisse de la proportion des feuillets de type smectite dans les interstratifiés I/S peut s'expliquer par la dissolution partielle des feuillets d'argiles les plus sensibles, par la fermeture de feuillets gonflants (apparition de feuillets de smectite déshydratée ou d'illite bien que les phénomènes d'illitisation soient peu probable à 80°C).

Après un traitement thermique en présence d'une solution de H_2O-$BaSO_4$ (spectres non présentés), l'examen des diffractogrammes "normal" semble indiquer que l'échantillon n'ayant pas subi les cycles d'humectation/dessication est assez sensible au traitement à 80°C. Les rapports d'intensité des réflexions caractéristiques des smectites des I/S R0 et de l'illite s'inversent par rapport au produit de départ. La proportion d'argile gonflante par rapport à celle d'illite diminuerait

donc après traitement. Le diffractogramme de l'échantillon saturé à l'éthylène glycol confirme ce résultat.

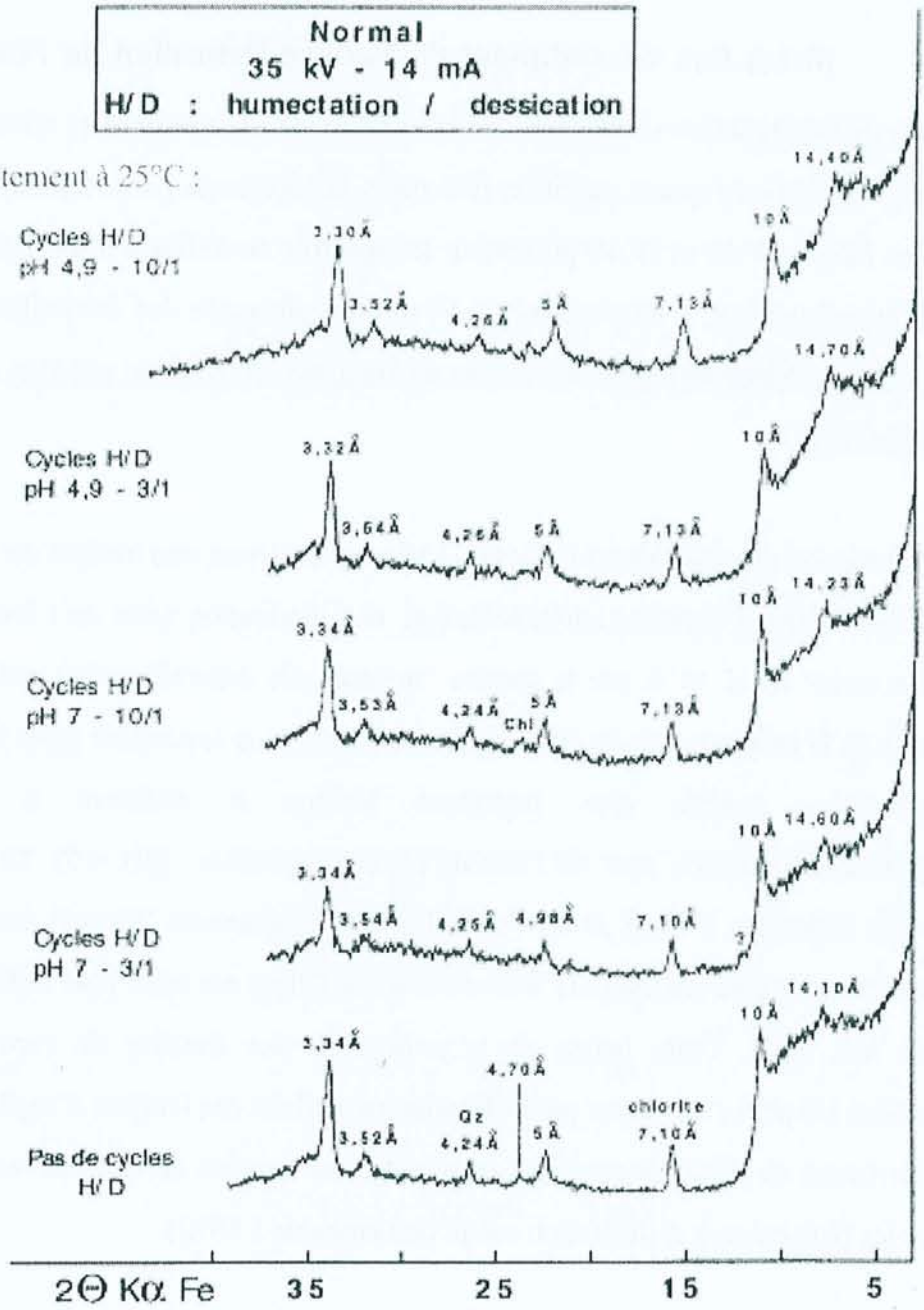


Figure IV.18. Spectres de diffraction X "normal" réalisés sur le sédiment de Haute-Marne après des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement à 80°C en présence d'eau pure (L/R=1/5) (rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Par contre, les sédiments ayant subi des cycles d'humectation/dessication (L/R=10/1, pH5,5 et pH4,9) et traités à 80°C semblent moins sensibles et conservent de bonnes capacités de

gonflement, ce qui sera confirmé, par ailleurs, par les mesures de CEC présentées plus loin dans ce chapitre. La faible concentration de la solution aqueuse de $BaSO_4$ (0,015 mM) et les effets enregistrés sur les spectres de diffraction des rayons X indiquent que ce traitement revient à un traitement dans l'eau à 80°C. Il affecte relativement peu les argiles dont la garniture interfoliaire a déjà été modifiée (homogénéisée) par des échanges lors des cycles.

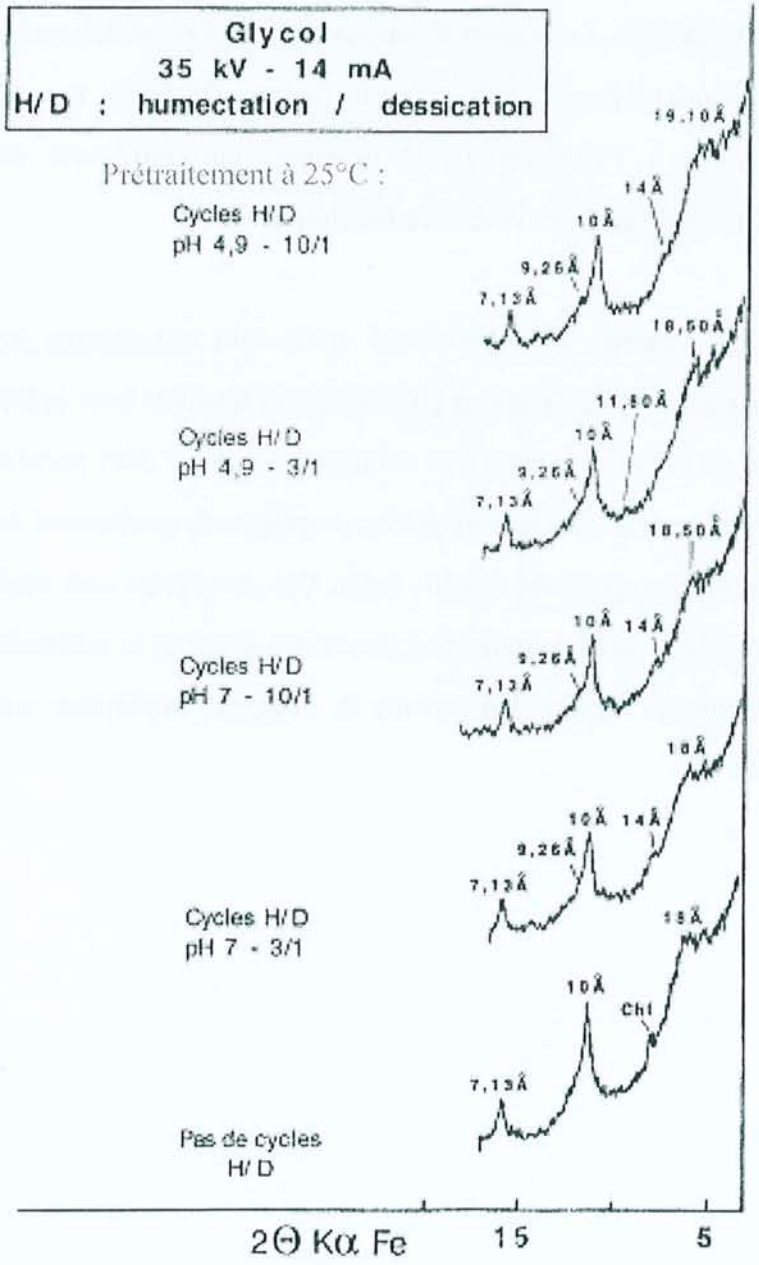
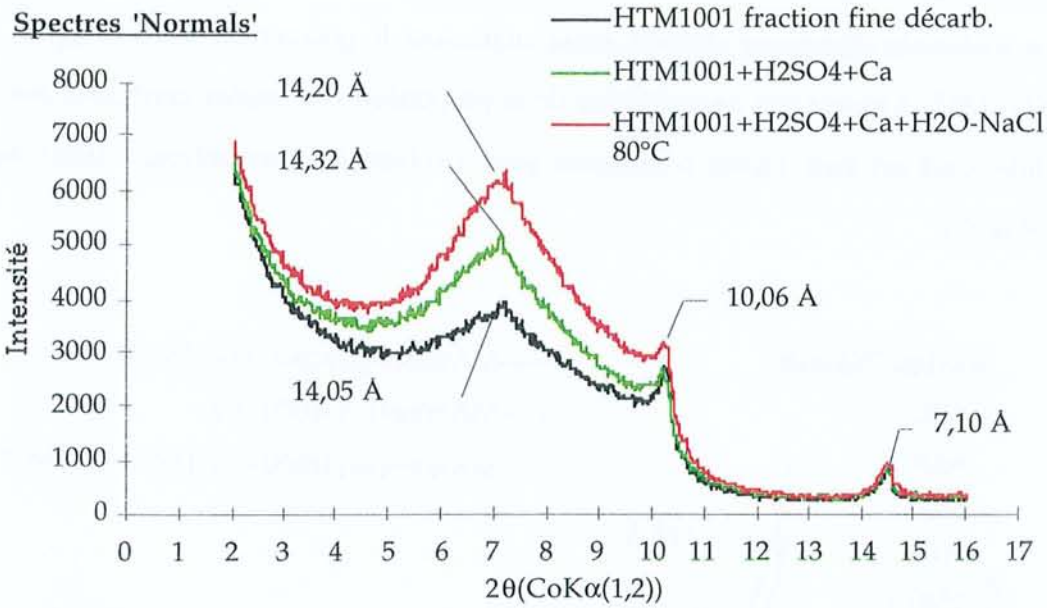


Figure IV.19. Spectres de diffraction X "glycol" réalisés sur le sédiment de Haute-Marne après des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement à 80°C en présence d'eau pure (L/R=1/5) (rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Le traitement du sédiment de Haute-Marne dans une solution aqueuse de $NaNO_3$ 0,5M (spectres non présentés) conduit à des modifications plus importantes de la fraction argileuse gonflante avec en particulier l'apparition d'états d'hydratation distincts visibles par le dédoublement des réflexions autour de 14 et 17 Å. De plus, les diffractogrammes "normal" montrent un effondrement des réflexions caractéristiques des smectites des I/S R0. Cette transformation est d'ailleurs beaucoup plus importante dans le cas du sédiment n'ayant pas subi les cycles d'humectation/dessication. Le rapport d'intensité de la réflexion des smectites des I/S R0 sur celle de l'illite est inversé par rapport à l'échantillon de départ. Toutefois, les spectres de diffraction de ces échantillons saturés à l'éthylène glycol montrent un gonflement satisfaisant des I/S encore relativement abondants après le traitement thermique.

En ce qui concerne les échantillons ayant subi une attaque acide suivie d'un traitement thermique en présence d'une solutions H_2O-NaCl, les résultats sont présentés dans la figure IV.20.

À priori, la présence de NaCl ne semble pas avoir d'effet particulier. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X indiquent que les propriétés de gonflement de l'échantillon de la Haute-Marne sont préservées après une attaque acide. Ces propriétés sont également conservées et même légèrement accentuées après un traitement thermique simulant la réintroduction du sédiment argileux sous des conditions de barrière dans un site de stockage, impliquant une élévation de température modérée (80°C).



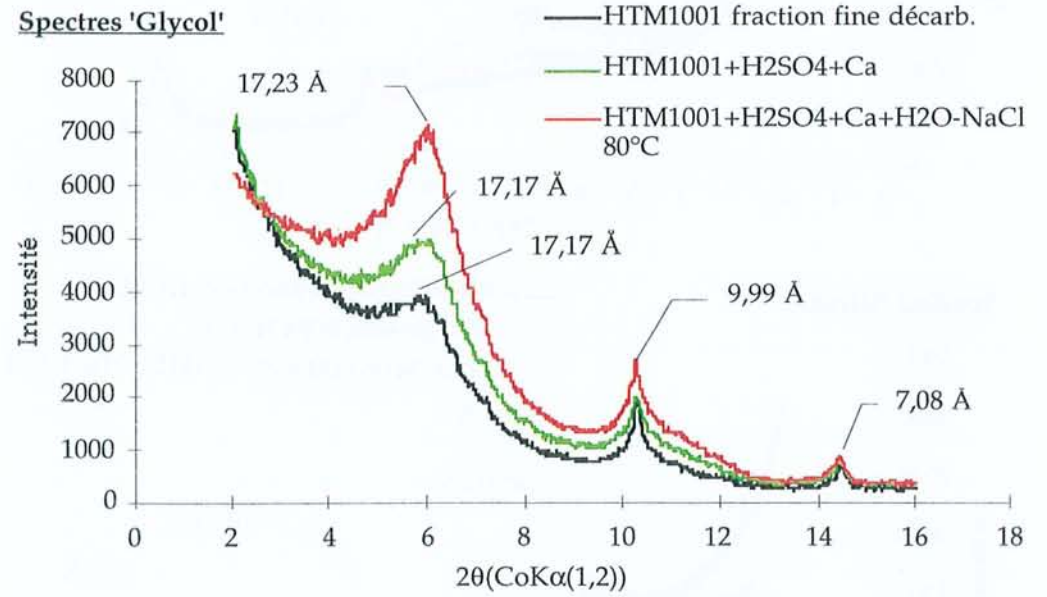


Figure IV.20. Spectres de diffraction X "normal" et "glycol" réalisés sur le sédiment de Haute-Marne après une attaque acide et un traitement à 80°C en présence de H_2O+NaCl 30 mM (rapport n° DRP 0CRE 99-004)

III.1.c.Cas du Sédiment du Gard :

La figure IV.21 présente les spectres réalisés sur les produits de réaction après attaque acide et traitement à 80°C en présence de H_2O+NaCl 300 mM.

Le traitement thermique renforce assez nettement le phénomène observé après le contact avec H_2SO_4 pH2, à savoir une augmentation de la proportion des argiles gonflantes par rapport à celle d'illite. Ceci est bien visible notamment pour l'échantillon préalablement traité dans H_2SO_4 sans ajout de Ca.

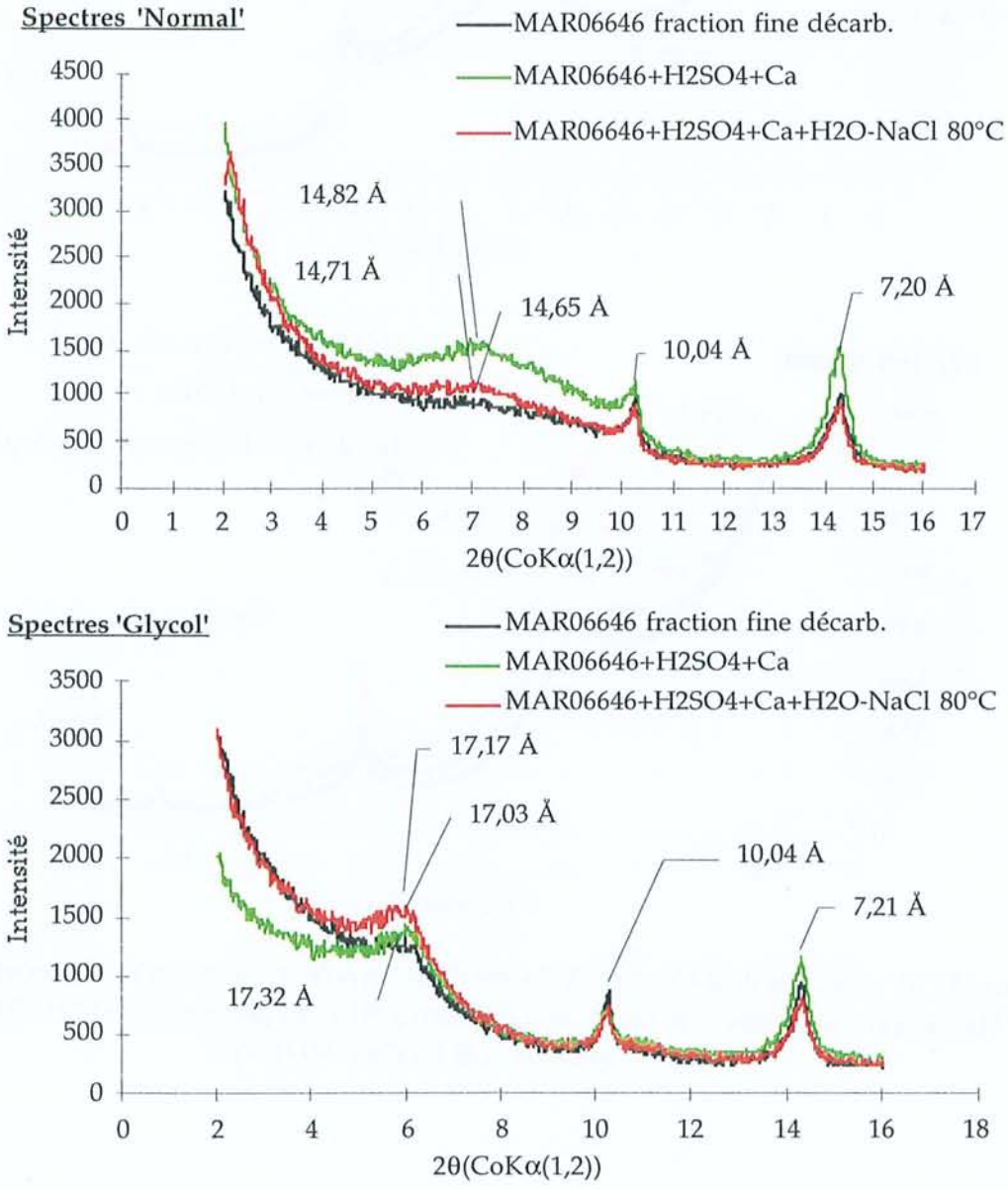


Figure IV.21. Spectres de diffraction X "normal" et "glycol" réalisés sur le sédiment du Gard après une attaque acide et un traitement à 80°C en présence de H_2O-NaCl (300 mM) (rapport n° DRP 0CRE 99-004)

III.2. ÉTUDE DE LA CRISTALLOCHIMIE DES PRODUITS DE REACTION

III.2.a.Cas de la Bentonite du Wyoming :

Les graphes des figures IV.22 à IV.24 présentent la cristallochimie (Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca) des smectites qui composent la Bentonite du Wyoming après les cycles d'humectation/dessiccation suivis d'un traitement thermique en présence d'eau pure ou d'une solution de $NaNO_3$, ou encore, après une attaque acide suivie d'un traitement thermique au NaCl. Le cas du traitement thermique en présence d'une solution de H_2O-$BaSO_4$, étant similaire au cas de l'eau pure, ne sera pas traité ici.

Après attaque acide suivie d'un traitement à 80°C dans une solution de H_2O-NaCl 30 mM (figure IV.22), la teneur en silicium ne varie ou peu. Par contre, une faible diminution de la charge interfoliaire est observée après traitement thermique.

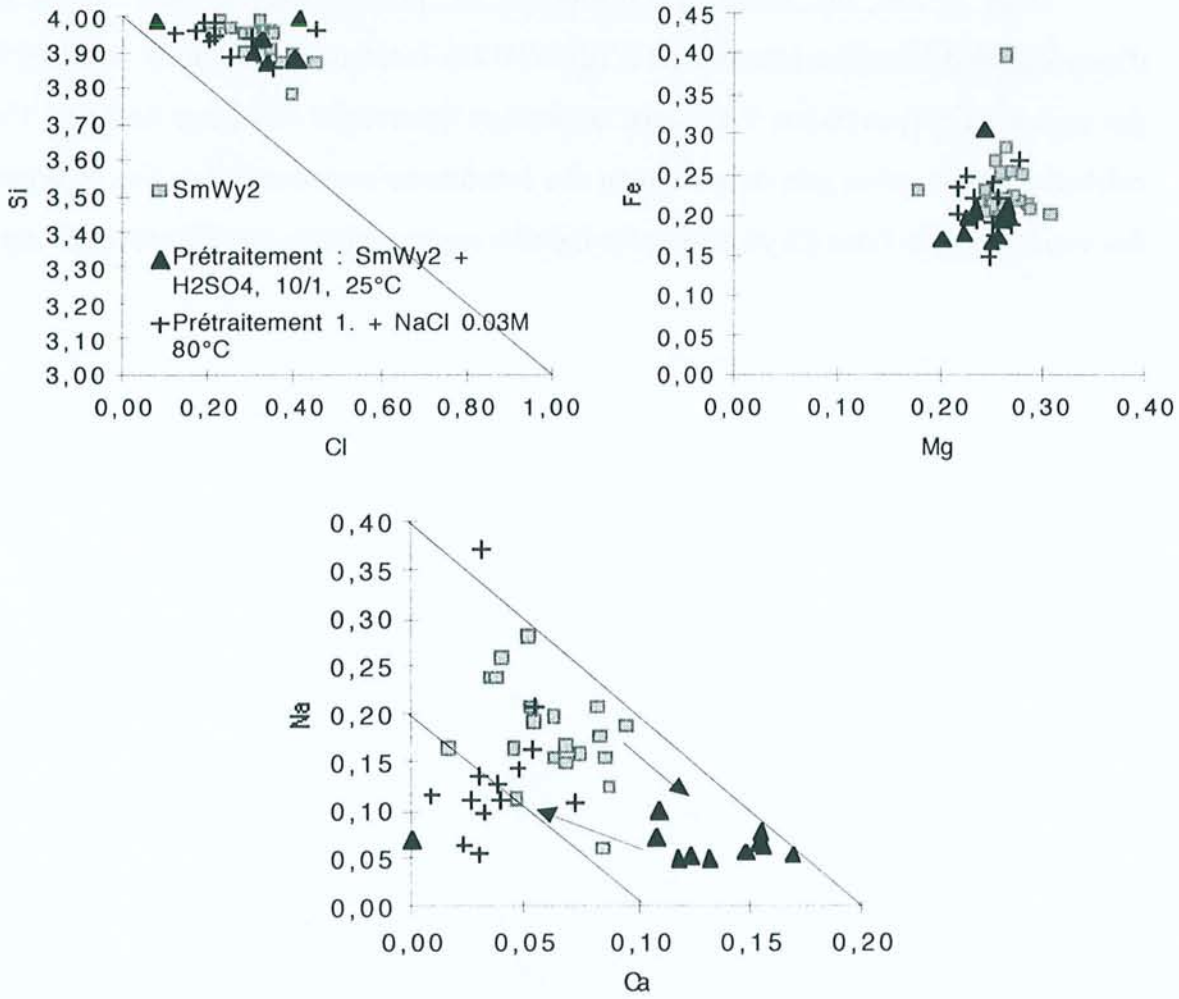


Figure IV.22. Évolution cristallochimique de la bentonite du Wyoming ayant subie une attaque acide et un traitement thermique à 80°C en présence d'une solution de H_2O-NaCl 30 mM. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Des échanges cationiques se produisent dans la garniture interfoliaire. Le graphe Na/Ca montre, en effet, le remplacement partiel du calcium par du sodium. Il est probable qu'une partie du calcium soit échangé avec des ions H^+ ou d'autres cations tels que $CaCl^+$ non dosés à la microsonde électronique ce qui expliquerait la diminution de la charge intefoliaire constatée. Cette modification de la garniture interfoliaire est en bon accord avec les résultats de la diffraction des rayons X qui montrait une variation des états d'hydratation des minéraux argileux. Les teneurs en fer et magnésium diminuent légèrement. Ceci est peut-être le signe de la dissolution de bordures de feuillets argileux, les éléments les plus sensibles à cette hydrolyse étant Mg, Fe puis Al. Toutefois, ces variations sont très faibles (moins de 0,05 atomes par demi-maille en moyenne) et on peut conclure à une bonne stabilité des structures silicatées, même à 80°C.

Dans le cas du traitement thermique en présence d'eau pure après des cycles d'humectation/dessiccation (graphes de la figure IV.23), la teneur en silicium et la charge interfoliaire des argiles varient peu ou pas. Par contre, la garniture interfoliaire est encore modifiée. Une perte en calcium ainsi que qu'un gain en sodium en site interfoliaire sont constatées. Ces échanges induisent des variations dans l'état d'hydratation des feuillets argileux visible par diffraction des rayons X.

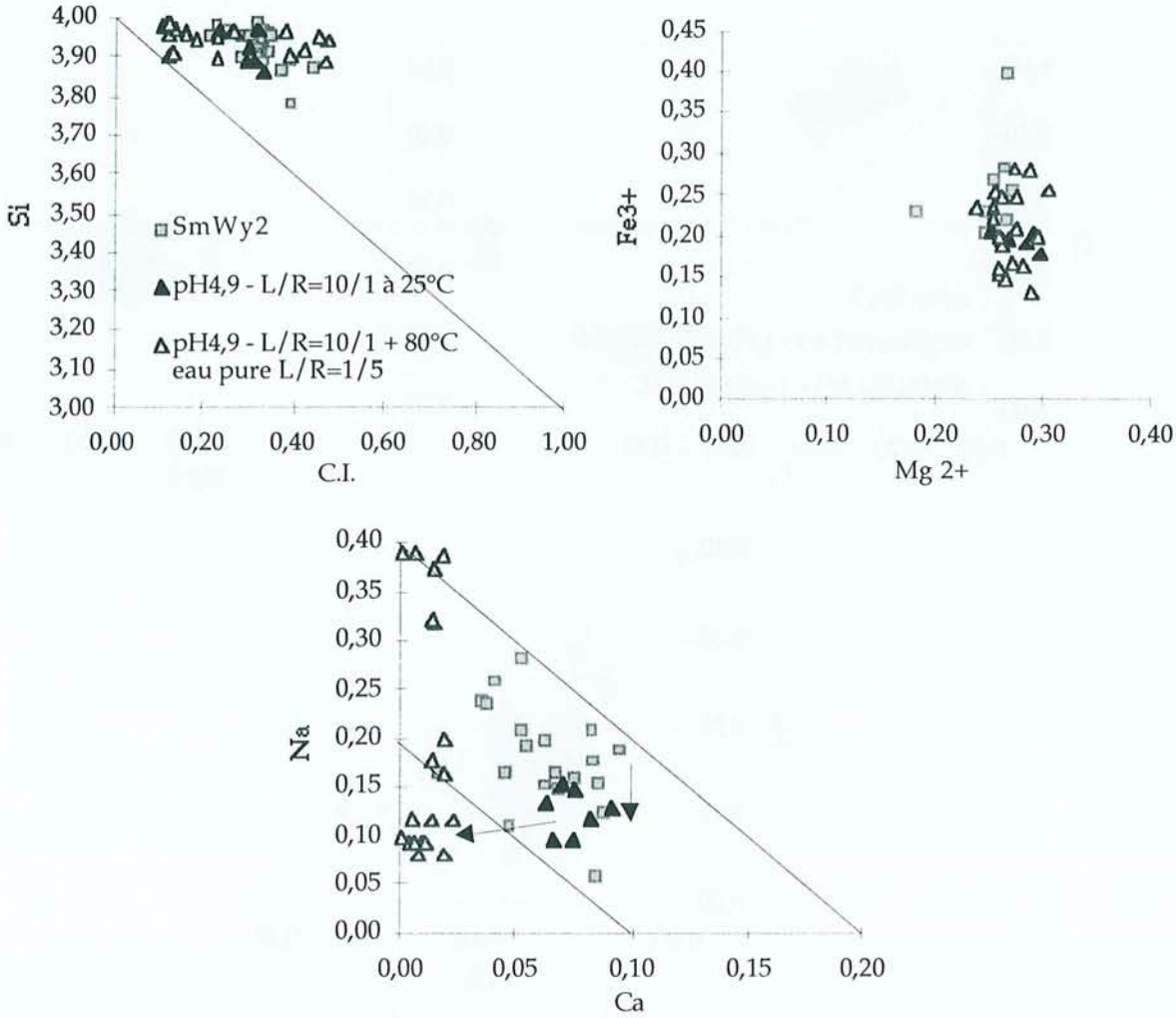


Figure IV.23. Évolution cristallochimique de la Bentonite du Wyoming après des cycles d'humectation/dessiccation (exemple cycles pH4,9 L/R 10/1) et un traitement à 80°C en présence d'eau pure. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Le traitement à 80°C en présence d'une solution H_2O-$NaNO_3$ des échantillons préalablement soumis aux cycles (figure IV.24) ne modifie pas la cristallochimie des argiles obtenues après les cycles d'humectation/dessication. Les teneurs en Si, Fe et Mg sont relativement constantes, tout comme la composition de la garniture interfoliaire. Malgré la présence en solution d'une quantité importante de sodium (11,5 ppm), les smectites restent en partie calciques. Aucun échange supplémentaire n'est constaté.

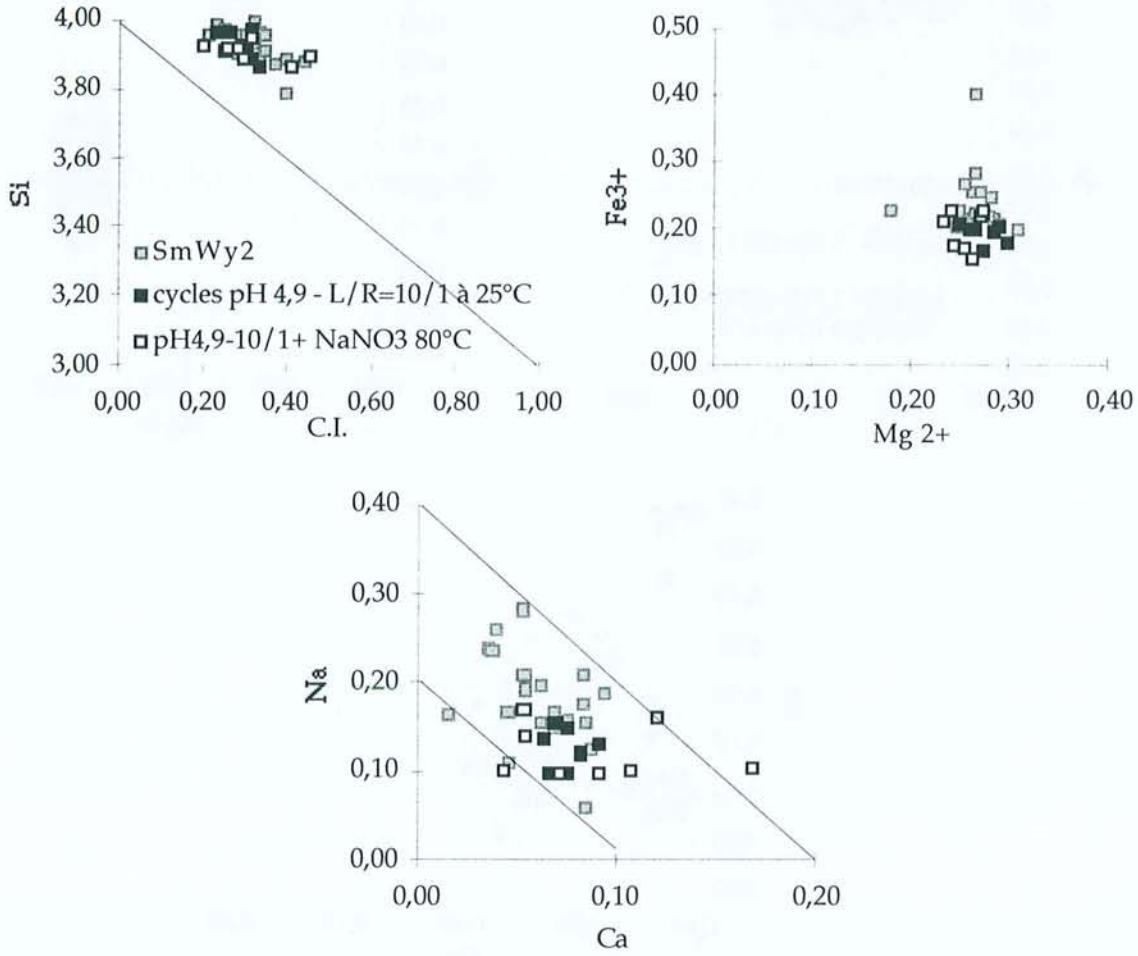


Figure IV.24. Évolution cristallochimique de la Bentonite du Wyoming après des cycles d'humectation/dessiccation (exemple cycles pH4,9 L/R 10/1) et un traitement à 80°C en présence d'une solution de H_2O-$NaNO_3$. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

III.2.b.Cas du sédiment de Haute-Marne :

Les figures IV.25 à IV.27 regroupent les graphes Si/C.I., Fe/Mg, K/Na, K/Ca et Na/Ca concernant l'évolution cristallochimique des minéraux de type I/S du sédiment de Haute-Marne après des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement à 80°C en présence d'eau ou d'une solution aqueuse de $NaNO_3$, ou après une attaque acide suivie d'un traitement à 80°C en présence d'une solution de H_2O-NaCl 30mM. Comme précédemment, le cas du traitement thermique en présence de H_2O-$BaSO_4$ ne sera pas détaillé car les résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas d'un traitement à 80°C avec de l'eau pure.

Après attaque acide et traitement thermique en présence d'une solution de H_2O-NaCl 30mM (figure IV.25), les évolutions des teneurs en silicium et de la charge interfoliaire sont limitées.

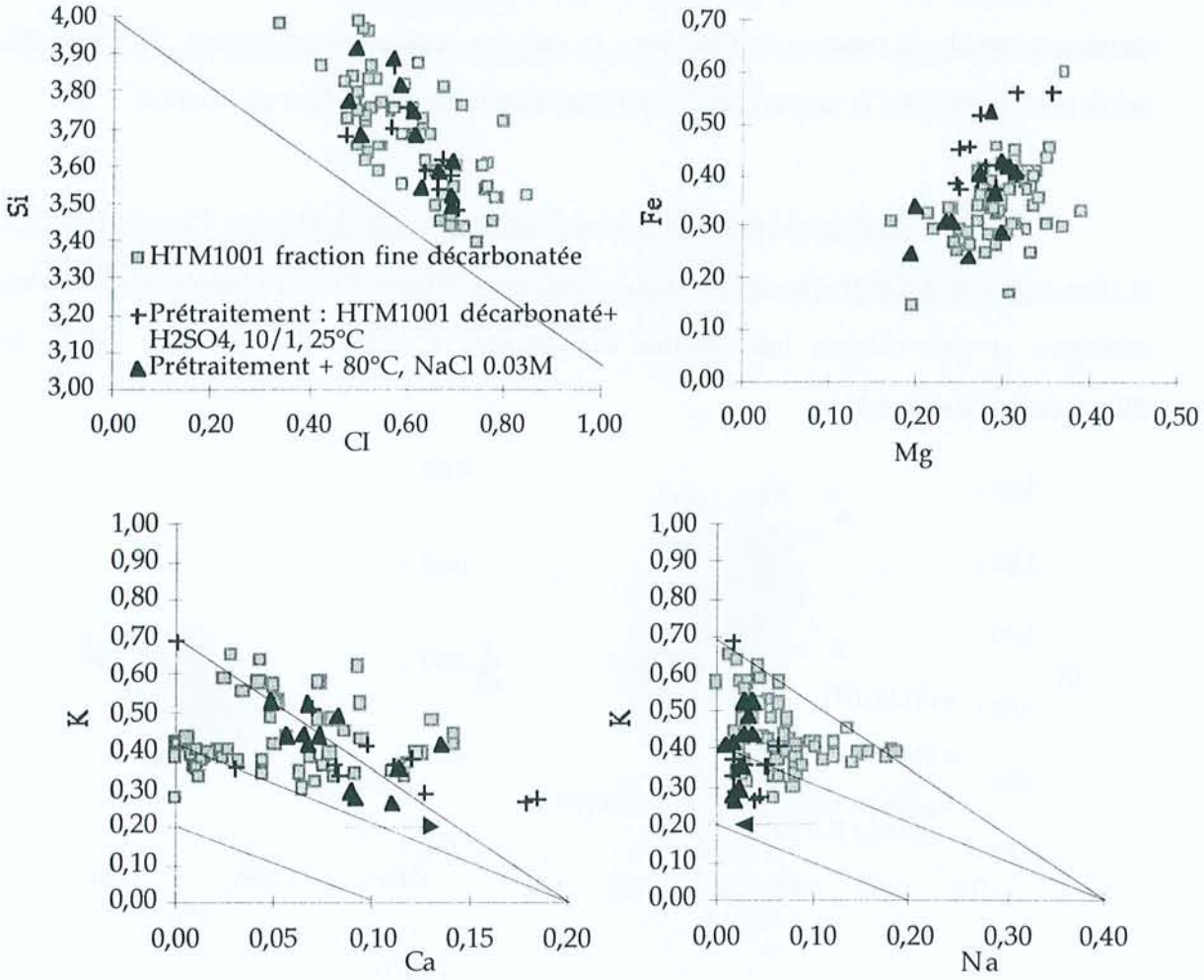


Figure IV.25. Évolutions cristallochimiques des argiles du sédiment de Haute-Marne après une attaque acide et un traitement à 80°C en présence d'une solution de H_2O- NaCl 30mM. Graphes Si/C.I., Fe/Mg, K/Na, K/Ca et Na/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Les teneurs en magnésium n'évoluent pas, non plus, de manière significative. Une légère perte en fer est toutefois constatée mais cette variation est faible ce qui témoigne encore d'une relativement bonne stabilité des feuillets argileux. En ce qui concerne les teneurs en K et Na de la garniture interfoliaire, aucune modification supplémentaire significative n'est constatée par rapport à la composition interfoliaire des I/S après attaque acide. Par contre, un léger gain en calcium est observé qui peut être à l'origine de la variation des états d'hydratation constatée pendant l'étude par diffraction des rayons X. Aucun échange n'est constaté entre le sodium de la solution de H_2O-NaCl et les cations interfoliaires.

Il y a donc un comportement différent entre les smectites pures de la Bentonite et les smectites des I/S de Haute-Marne. Les propriétés d'échange de ces dernières sont apparemment moins sensibles à la mise en présence d'une solution de H_2O-NaCl à cause de la présence de carbonates résiduels (source de Ca), dans le cas des argiles décarbonatées de Haute-Marne, qui continuent à contrôler le rapport Na/Ca qui reste favorable au calcium en solution.

Les produits de réaction issus de lixiviations par des cycles d'humectation/dessication et d'un traitement thermique en présence d'eau pure (figure IV.26) présentent des teneurs en Si similaires et des charges interfoliaires équivalentes à celles des produits après les cycles d'humectation/dessiccation.

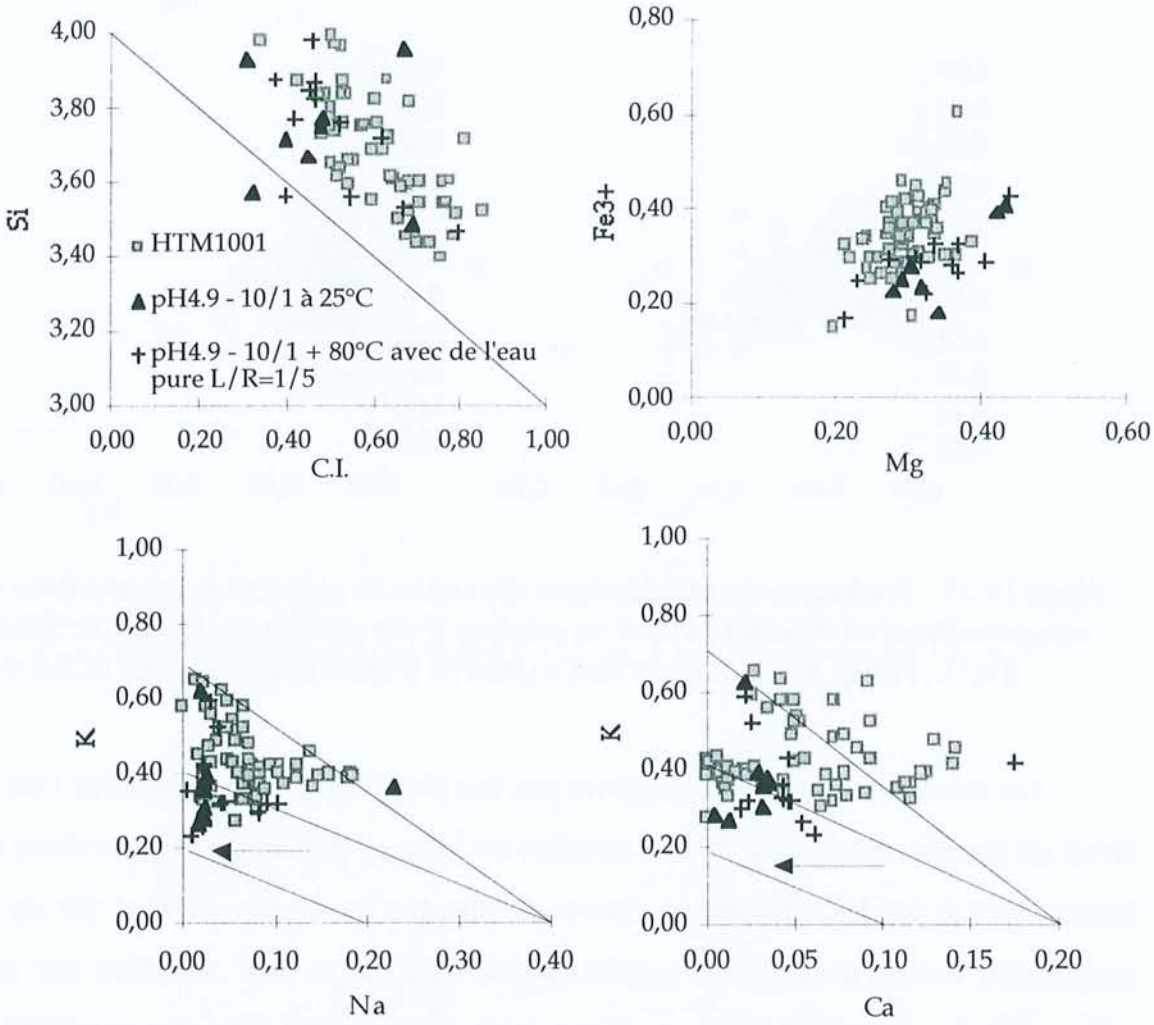


Figure IV.26. Évolutions cristallochimiques des argiles du sédiment de Haute-Marne après des cycles d'humectation/dessiccation (exemple des cycles à pH4,9 et L/R=10/1) et un traitement à 80°C en présence d'eau pure. Graphes Si/C.I., Fe/Mg, K/Na et K/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Les contenus en fer et magnésium n'évoluent pas ou peu, tout comme la garniture interfoliaire. Les caractéristiques des argiles après les cycles d'humectation/dessiccation sont donc conservées. Les modifications constatées lors de l'étude par diffraction des rayons X sont donc mineures puisqu'elles ne peuvent pas être reliées à des variations cristallochimiques.

Les résultats obtenus dans le cas où le sédiment est mis en contact avec une solution de H_2O-$NaNO_3$ 0,5 M à 80°C (figure IV.27) sont assez similaires de ceux observés dans le cas où le sédiment est traité à 80°C dans l'eau pure avec un rapport liquide/roche faible : aucune variation significative de la cristallochimique des minéraux argileux n'est observée par rapport à la composition des I/S après les cycles d'humectation/dessiccation.

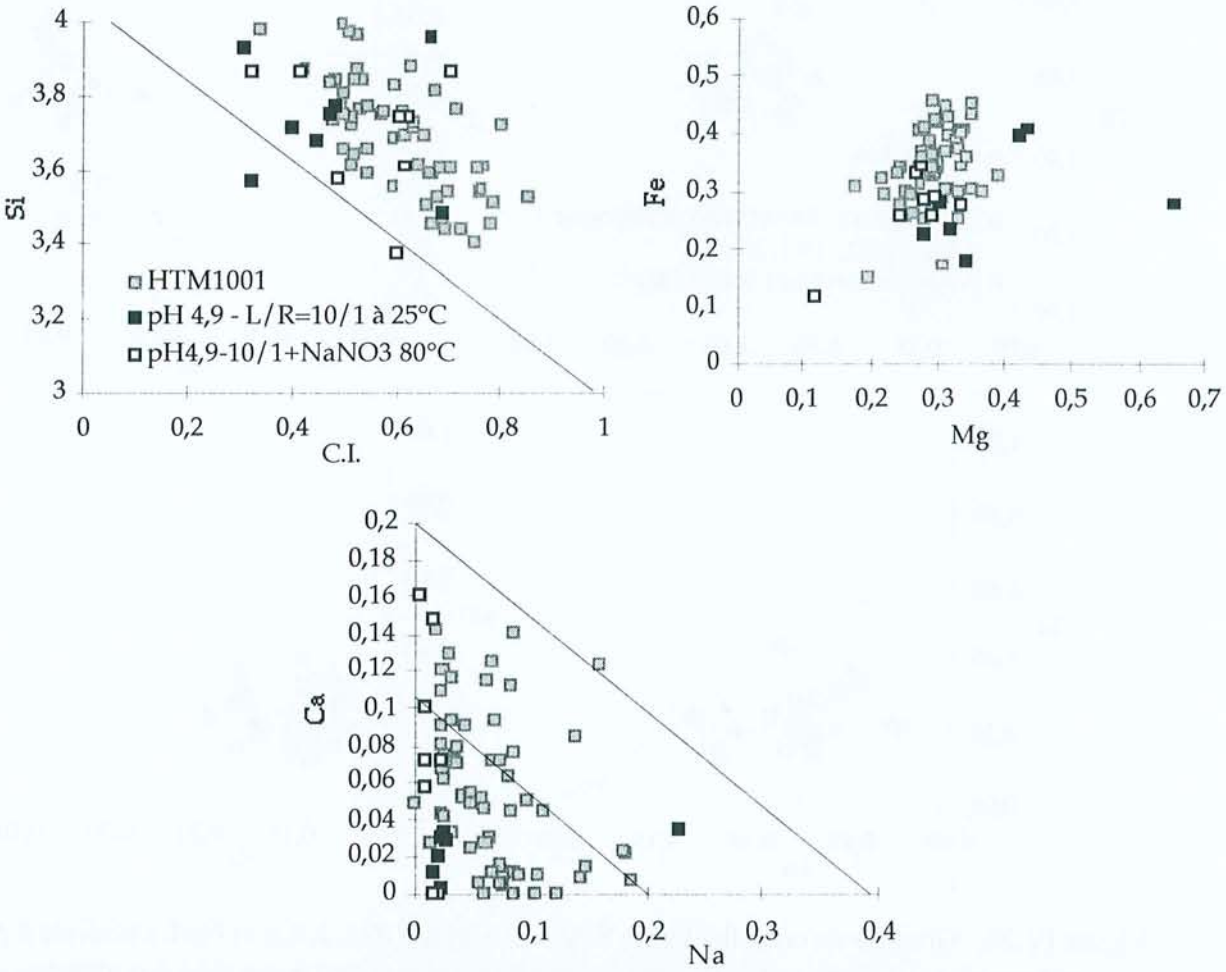


Figure IV.27. Évolutions cristallochimiques des argiles du sédiment de Haute-Marne après des cycles d'humectation/dessiccation (exemple des cycles à pH4,9 et L/R=10/1) et un traitement à 80°C en présence d'une solution aqueuse de $NaNO_3$. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

III.2.c.Cas du sédiment du Gard :

L'évolution cristallochimique des produits après attaque acide et traitement thermique en présence de H_2O-NaCl 300mM (analyse X au MET) est présentée dans la figure IV.28. Seuls les échantillons décarbonatés ont été pris en compte, comme pour le sédiment de Haute-Marne.

Le graphe Si/C.I. montre que les particules d'argiles analysées se caractérisent par une teneur en Si et une charge interfoliaire peu modifiées par rapport à la composition cristallochimique des minéraux argileux après attaque acide. L'enrichissement en fer et magnésium reste inchangé après traitement thermique.

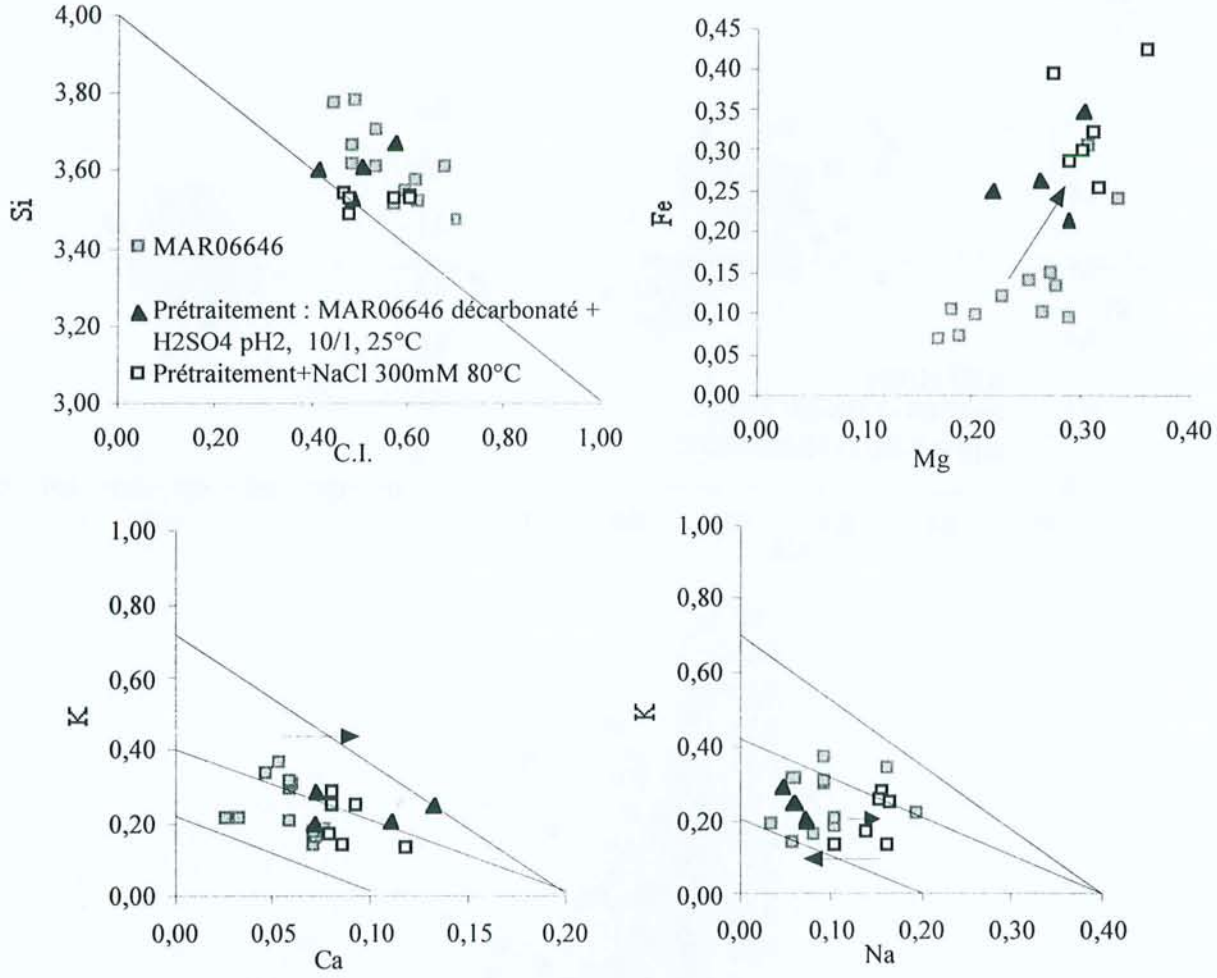


Figure IV.28. Graphes de cristallochimie Si/C.I., Fe/Mg, K/Na, K/Ca et Na/Ca réalisés à partir des analyses de microsonde électronique sur le sédiment du Gard ayant subi des attaques acides et un traitement à80°C dans une solution de H_2O-NaCl 300mM (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

Les graphes détaillant la composition interfoliaire n'indiquent pas de changement majeur après traitement thermique. Les teneurs en K et Ca sont, en effet, semblables à celles obtenues après l'attaque acide. Une légère augmentation des teneurs en sodium est constatée et pourrait résulter de phénomènes d'échange avec le sodium de la solution de départ (H_2O-NaCl 300mM).

III.3. Observations des echantillons au METHR

La Bentonite du Wyoming et le sédiment de Haute-Marne soumis à un traitement à 80°C en présence d'eau pure dans un faible rapport L/R (de1/5) durant 112 jours en atmosphère réduite ont été observés au METHR.

Une nouvelle fois, les expérimentations n'ont pas affecté la forme et la taille des particules observées.

Toutes les valeurs d'espacements moyens entre les feuillets calculés sont listées en annexe 7. Les résultats obtenus ont été divisés en plusieurs classes d'espacements et sont présentés dans les tableaux IV.5 et V.6.

	SmWy2	Après traitement à 80°C dans de l'eau pure
14 Å (smectite Ca)	0 mesure	0 mesure
12-13,9 Å (smectite Na-Ca)	10 mesures	9 mesures
11-11,9 Å (smectite Na)	3 mesures	1 mesure
10,5-10,9 Å (illite-smectite ou smectite déshydratée ou collapsée)	0 mesure	0 mesure
10-10,4 Å (illite ou smectite déshydratée ou collapsée)	0 mesure	1 mesure

Tableau IV.5. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur la Bentonite du Wyoming avant et après traitement thermique à 80°C en présence d'eau pure (L/R=1/5)

	HTM1001	Après traitement à 80°C dans de l'eau pure
14 Å (smectite)	0 mesure	0 mesure
12-13,9 Å (illite-smectite)	0 mesure	1 mesure
11-11,9 Å (illite-smectite)	4 mesures	1 mesure
10,5-10,9 Å (illite-smectite ou smectite déshydratée ou collapsée)	3 mesures	3 mesures
9,9-10,4 Å (illite ou smectite déshydratée ou collapsée)	5 mesures	2 mesures
9-9,8 Å (?)	0 mesure	6 mesures

Tableau IV.6. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur les argiles du sédiment de Haute-Marne avant et après traitement thermique à 80°C en présence d'eau pure (L/R=1/5)

La Bentonite du Wyoming après traitement thermique semble toujours posséder les mêmes types de feuillets. Quelques espacements interfeuillets plus faibles (entre 10 et 11 Å) révèlent, toutefois, la présence de smectite déshydratée. Ces observations sont tout à fait cohérentes avec les observations réalisées par diffraction des rayons X.

Dans le sédiment de Haute-Marne, les mêmes types d'espacement sont observés avant et après traitement thermique. Il est donc difficile de conclure à une influence des expérimentations, comme cela a été fait pour la Bentonite du Wyoming.

III.4. Mesure des CEC

La capacité d'échange des minéraux argileux étant une propriété très importante pour le stockage souterrain, elle a été suivie également pour les échantillons ayant subis les traitements thermiques. Les figures IV.29 à IV.31 présentent les résultats des mesures de CEC réalisées.

III.4.a.Cas des cycles d'humectation/dessiccation suivis d'un traitement à 80°C

La Bentonite du Wyoming :

Les résultats obtenus sur les produits de réaction de la bentonite lixiviée par les cycles et soumise à un traitement à 80°C montrent que, quel que soit l'échantillon traité, la valeur de CEC mesurée est très proche de celle du produit de départ (entre 71 à 76 meq/100g).

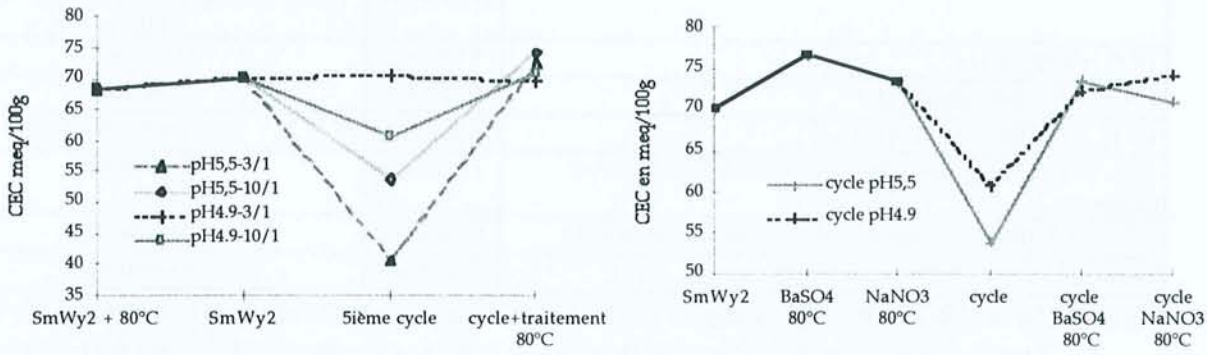


Figure IV.29. Évolution de la CEC de la Bentonite du Wyoming après des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement à 80°C en présence d'eau pure, d'une solution aqueuse de $NaNO_3$ ou de $BaSO_4$ (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

Alors que les cycles d'humectation/dessication conduisent à une baisse générale de la CEC probablement liée au colmatage par déshydratation de certains feuillets argileux qui empêchent les échanges, le traitement à 80°C de ces mêmes échantillons dans un milieu faiblement réhydraté (20%) permettrait à nouveau les échanges avec les ions de la solution de cobaltihexamine. Une réhydratation partielle de certains feuillets et l'ouverture de ces feuillets pourrait sans doute contribuer à faciliter, de nouveau, les échanges et à ré-augmenter la capacité d'échange du matériau.

Les mêmes résultats sont observés pour les expériences cumulant les cycles d'humectation/dessiccation et le traitement à 80°C en milieu aqueux $NaNO_3$ ou $BaSO_4$ sur la Bentonite du Wyoming.

Argilites de Haute-Marne :

Après les cycles et un traitement à 80°C en présence de solutions diverses (eau pure, solutions aqueuses de $NaNO_3$ ou $BaSO_4$), les valeurs de CEC sont très proches. Les fluctuations observées sont probablement liées à des hétérogénéités dans les prises d'échantillons (feuillets de smectite dilués dans le sédiment). Ce résultat confirme donc la stabilité des argiles car, comme dans le cas de la bentonite, la CEC initiale est récupérée, quelle que soit la valeur issue des cycles.

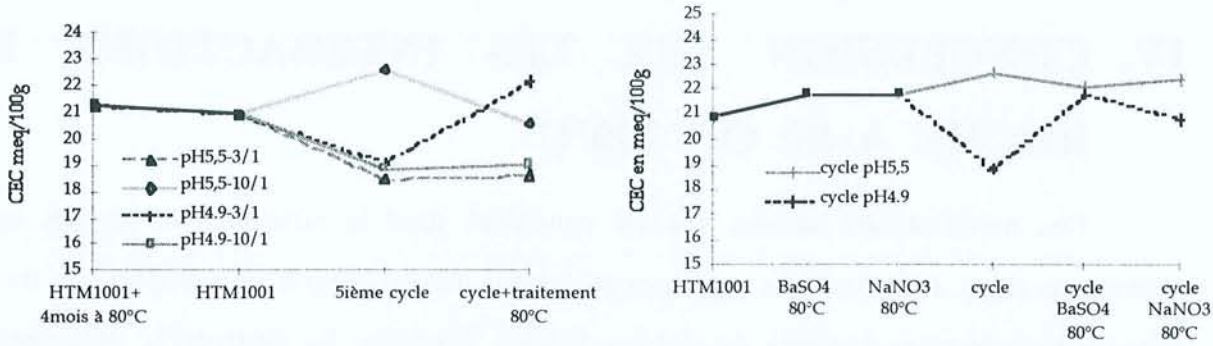


Figure IV.30. Évolution de la CEC du sédiment de l'Est après des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement à 80°C en présence d'eau pure ou d'une solution aqueuse de $NaNO_3$ ou de $BaSO_4$ (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010)

III.4.b.Cas des attaques acides suivies d'un traitement à 80°C en présence de H_2O-NaCl

Le comportement des trois échantillons est relativement semblable (figure IV.31). La Bentonite du Wyoming, qui avait une CEC initiale de 75 meq/100g, acquiert une CEC supérieure à

85 meq/100g après simulation de remise en condition de barrière ouvragée. De même, les argilites de Haute-Marne passe de 29 à 33 meq/100g et les siltites du Gard de 15 à 25 meq/100g.

Après attaque acide, la CEC augmentait, mais, après traitement thermique, on constate que ce phénomène s'accentue encore. Le traitement thermique à 80°C prolonge donc l'action de la solution acide c'est-à-dire l'ouverture probable de certains feuillets argileux initialement fermés et n'échangeant pas.

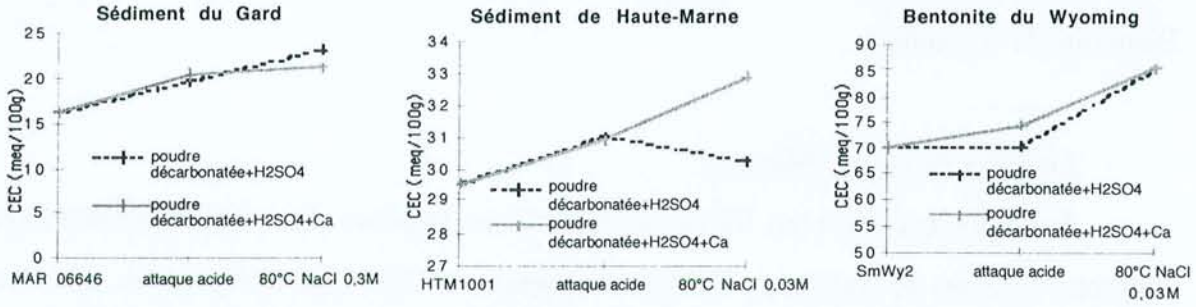


Figure IV.31. Évolution de la CEC des trois échantillons après attaque acide et traitement à 80°C en présence de H_2O-NaCl (30 mM pour les expériences sur la Bentonite du Wyoming et le sédiment de Haute-Marne et 300 mM pour les expériences sur le sédiment du Gard) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004)

IV. CONCLUSION SUR LES INTERACTIONS EAU-ROCHE A 80 OU 200°C

Des modifications limitées ont été constatées dans la structure des argiles après les traitements subis. Les particules argileuses présentent une proportion plus importante de feuillets fermés (déshydratation partielle de certains feuillets gonflants ou destruction préférentielle des feuillets de smectite par rapport à l'illite) excepté dans le cas des traitements thermiques dans H_2O-NaCl après attaque acide où la proportion relative de feuillets gonflants semble augmenter. Une augmentation du défaut de charge dans la structure cristalline a été également observée (transformation de feuillets de smectite basse charge en feuillets de smectite haute charge surtout visible à 200°C). Ceci explique, en partie, l'apparition d'une proportion relative de feuillets fermés plus importante dans les minéraux argileux. Toutefois ces nouveaux feuillets fermés ne sont pas de type illite et leur fermeture n'est pas irréversible, les propriétés de gonflement, vérifiées à l'éthylène glycol, des argiles étant, en effet, peu modifiées.

Les données de la microsonde électronique indiquent aussi que les garnitures interfoliaires sont modifiées. Un échange des cations interfoliaires et leur remplacement par des ions H^+ est probable, entraînant une possible hydrolyse de certains feuillets argileux. Quelques échanges interfoliaires sont constatés pour la bentonite du Wyoming et le sédiment du Gard en présence d'une solution de NaCl à 80°C : ces échanges consistent en un départ de calcium et un gain en sodium. Ces modifications de la garniture interfoliaire sont à l'origine des variations des états d'hydratation des feuillets constatées lors de l'étude par diffraction des rayons X.

Ces traitements ont, une nouvelle fois, mis en évidence le rôle d'un certain nombre d'autres phases minérales tels que les carbonates et les sels, présents à l'origine dans le fluide interstitiel naturel du sédiment ou précipités à partir de l'altération d'autres minéraux (sulfates formés à partir de l'altération des pyrites). La dissolution de ces minéraux très solubles va profondément modifier la chimie des fluides percolants dans le système. C'est d'ailleurs à cause de la modification de la chimie des fluides que les échanges cationiques vont pouvoir avoir lieu en site interfoliaire. Les solutions, quelles que soient leur composition de départ, vont, en effet, acquérir un caractère principalement sulfaté calcique.

CHAPITRE V :

ÉTUDE APPROFONDIE

DES INTERACTIONS FLUIDES/SEDIMENTS ARGILEUX

I. INTRODUCTION

L'acquisition des données analytiques sur les produits de réaction solides et liquides après les divers traitements présentés dans les chapitres III et IV, a montré :

- que les solutions deviennent bicarbonatées sodi-calciques avec l'augmentation du nombre de cycles d'humectation/dessiccation, et sulfatées si les traitements sont réalisés sans renouvellement de solution. Ces modifications de la chimie des solutions sont dues à la solubilisation rapide des minéraux des paragénèses d'oxydation des pyrites (gypse, jarosite) et à la dissolution des carbonates,
- la prédominance de l'échange en site interfoliaire comme modification principale des interstratifiés illite/smectite avec un départ de sodium et son remplacement par du calcium, ces échanges étant liés à l'évolution de la composition chimique des solutions.

L'objectif poursuivi dans ce chapitre est de caractériser et de quantifier plus précisément l'évolution chimique des solutions dans les systèmes d'interaction eau-roche complexes présentés dans les chapitres précédents. Pour cela, différentes approches ont été choisies :

- l'étude de l'évolution des rapports molaires des ions en solution est réalisée en fonction de différents paramètres de l'expérimentation (température, rapport L/R…),
- une composition du fluide interstitiel circulant dans la formation géologique perturbée après fermeture du stockage (phase de réhydratation) est proposée,
- une comparaison est établie entre les résultats expérimentaux et des résultats de modélisations numériques.
- le comportement des éléments en traces dans les solutions est également traité.
- les conséquences de l'évolution de la composition chimique des solutions sur la stabilité et les propriétés des argiles sont présentées à la fin de ce chapitre en comparant les résultats obtenus à des références de la littérature sur les isothermes d'échange.

II. LES ELEMENTS MAJEURS EN SOLUTION

II.1. ÉVOLUTION DES RAPPORTS MOLAIRES IONIQUES EN SOLUTION

L'évolution de la chimie des solutions expérimentales a été suivie en comparant les rapports ioniques des éléments majeurs.

Pour compléter les données acquises lors des précédents traitements, des expérimentations supplémentaires simulant des interactions eau/roche dans de nouvelles conditions (tableau V.1) ont été réalisées. La composition de l'eau de mer a également été prise en compte.

Symbole	Expérimentations (sur poudre)	Origine
●	Eau de mer	Annexe 4 – (Fontes and Matray, 1993)
	EAUX EXPÉRIMENTALES :	
■	Sédiment préservé de l'oxydation+H_2O pure, L/R=10/1, 15 jours, 25°C	Expériences supplémentaires
□	Sédiment +H_2SO_4 pH=2, L/R=10 ou 100/1, 1à 21 jours, 25°C	Attaques acides à 25°C - Chap. III
□	5 cycles : Sédiment +eau pure ou eau de pluie, L/R=10 ou 3/1, 25°C	Cycles d'humectation/dessiccation à 25°C – Chap. III
●	Sédiment +NaCl 0,03 M (Haute-Marne) ou NaCl 0,3 M (Gard), L/R=10, 0,125 à 15 jours, 25°C	Expériences supplémentaires
△	Sédiment +H_2O pure, L/R=1-3-10 et 50/1, 15 jours, 25°C	Expériences supplémentaires
●	Sédiment +H_2O pure, L/R=3/1, 1 à 168 jours, 80°C	Traitements thermiques - Chap. IV
△	Sédiment +H_2O pure, L/R=2-10 et 50/1, 2 à 112 jours, 200°C	Traitements thermiques - Chap. IV
○	Sédiment +NaCl 0,03 M (Haute-Marne) ou NaCl 0,3 M (Gard), L/R=1-3-10 et 50/1, 84 jours, 80°C	Expériences supplémentaires
■	Sédiment +prétraitement à 25°C (attaques acides) +traitement à 80°C H_2O-NaCl (0,03 M pour Haute-Marne ou 0,3 M pour Gard), L/R=1/1, 42 jours	Traitements thermiques - Chap. IV
■	Sédiment +prétraitement à 25°C (cycles) +traitement à 80°C ($NaNO_3$ ou $BaSO_4$), L/R=3/1, 112 jours	Traitements thermiques - Chap. IV

Tableau V.1. Description des expérimentations et origine des données utilisées pour l'étude des rapports ioniques en solution

Les principaux rapports ioniques considérés sont Na/Ca, Na/K, Cl/SO_4, HCO_3/SO_4. Les graphes présentant l'évolution de ces rapports dans les diverses solutions expérimentales sont regroupés dans les figures V.1 (rapports cationiques) et V.2 (rapports anioniques).

II.1.a. Modification des rapports cationiques

Les rapports cationiques (en particulier pour les principaux cations Na, Ca, K) en solution ont une grande influence pour un pH donné sur :

- la stabilité des minéraux,
- les échanges en site interfoliaire ou sur les surfaces réactives,

c'est la raison pour laquelle, on examinera ici les principales variations et leurs causes.

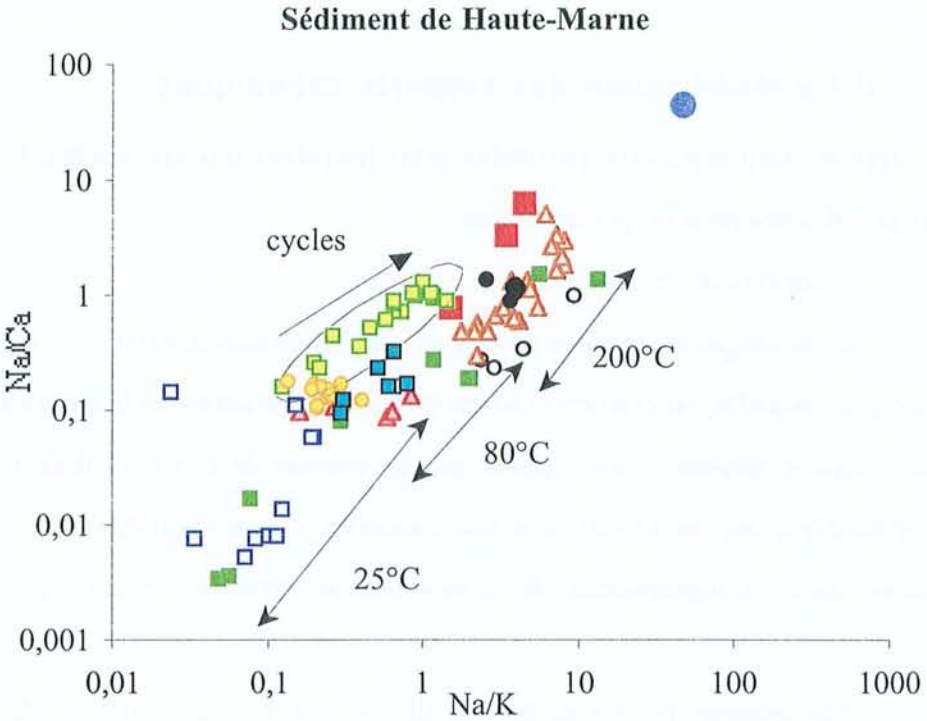
D'une manière générale, il est rappelé que la variation de la valeur d'un rapport cationique peut être attribuable à une modification de concentration d'un seul ou des deux cations concernés. Les principales causes d'augmentation des concentrations élémentaires sont, pour Na, Ca, K, les suivantes :

- Na : échange par les argiles-Na, dissolution des natrojarosites, dissolution de NaCl (sel évaporé de l'eau interstitielle),
- K : dissolution des jarosites, dissolution de KCl (sel évaporé de l'eau interstitielle), altération des silicates tels que les feldspaths-K et les feuillets d'illite,
- Ca : dissolution du gypse et des carbonates.

Les rapports molaires Na/Ca des solutions sont en général faibles et inférieurs à 2. Ils sont inférieurs au rapport Na/Ca des fluides de la formation géologique issus de pressage et de l'eau de mer. Ces faibles rapports s'expliquent par une forte augmentation des concentrations en calcium en solution liée à la dissolution des carbonates et surtout du gypse.

- C'est dans le cas des expérimentations à température ambiante en milieu non renouvelé, à Na subconstant pour un type d'expérience donné, que les rapports Na/Ca sont les plus faibles et compris entre 0,001 et 0,1. Dans le cas des cycles d'humectation/dessiccation, les rapports Na/Ca sont supérieurs à 0,1 et atteignent des valeurs de plus en plus élevées avec l'augmentation du nombre de cycles, jusqu'à 2. Ce résultat est dû à l'élimination du gypse lors du renouvellement de la

solution expérimentale à chaque nouveau cycle et à l'appauvrissement progressif du calcium dans les solutions lors des 5 cycles (extraction moindre du Ca des carbonates).



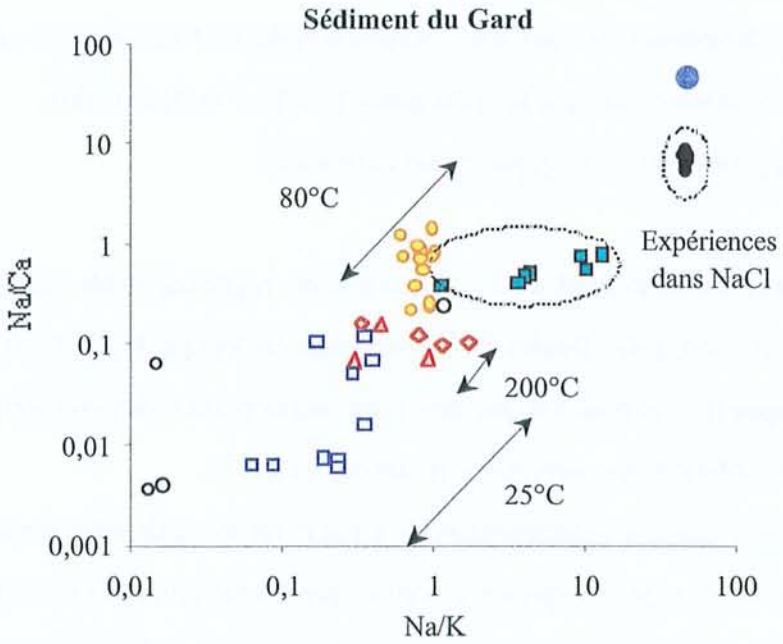


Figure V.1. Évolution des rapports molaires cationiques dans les solutions expérimentales

- A titre de tests, des lixiviations réalisées à 25°C à l'eau pure sur des sédiments (forage EST103 – échantillons prélevés à 422,4 – 479,38 et 529,57 m de profondeur) mieux préservé de l'oxydation a conduit à des rapports Na/Ca similaires à ceux des derniers cycles d'humectation/dessiccation. Dans ces deux cas, les sulfates d'altération sont beaucoup moins abondants dans les sédiments. Le rapport Na/Ca en solution est influencé de manière plus significative par la dissolution des carbonates et les échanges avec les minéraux argileux qui ont plutôt tendance à libérer du sodium par échange Na-Ca.

- Les rapports Na/Ca des solutions issues des traitements thermiques à 80°C et 200°C sont compris entre 0,1 et 1 environ. Ces valeurs, supérieures aux valeurs obtenues pour les expérimentations à température ambiante, sont liées à la fois à l'augmentation de la proportion de sodium en solution et à la diminution de la concentration du calcium. Ceci est le signe d'une augmentation des échanges cationiques dans le site interfoliaire des argiles (remplacement plus important du sodium par le calcium). Les traitements à 200°C, notamment celui du sédiment de Haute-Marne, conduisent à des rapports Na/Ca en solution supérieurs à 1. Ces valeurs correspondent aux expériences où le rapport liquide sur roche est élevé (50/1). La présence du stock limité du gypse est, en partie, responsable de cela : les concentrations en calcium et sulfates sont d'autant plus diluées que le rapport L/R est grand.

Les rapports molaires Na/K des solutions sont très variables et compris entre 0,01 et 10. Toutefois, ces rapports sont inférieurs au rapport Na/K de l'eau de mer. Ces rapports expérimentaux plus faibles sont liées à des concentrations supérieures en K. À cela s'ajoute un biais expérimental : le stock de NaCl de la roche est largement dilué pour des rapports L/R qui sont très supérieurs à ceux qui existent dans la formation profonde. Ceci provoque une diminution artificielle de la quantité de NaCl en solution. C'est cette constatation qui a amené à réintroduire, dans certaines expériences, une solution saline de même concentration en NaCl que l'eau interstitielle.

- Les expérimentations à température ambiante sans renouvellement de solution conduisent aux rapports Na/K en solution les plus faibles, entre 0,01 et 1. Les solutions issues des cycles d'humectation/dessiccation (avec renouvellement de la solution) présentent des rapports Na/K supérieurs à 0,1 et augmentant jusqu'à presque 10 avec le nombre de cycles. Ce résultat s'explique par la dissolution des minéraux des paragenèses d'oxydation des pyrites (jarosites) pendant les

premiers cycles et à leur appauvrissement progressif. De plus, comme il l'a déjà été mentionné, les échanges en site interfoliaire des minéraux argileux sont une source relativement constante de sodium en solution, d'où l'augmentation du rapport Na/K.

- Les traitements thermiques à 80°C et 200°C conduisent à des rapports Na/K en solution compris entre 0,1 et 10 environ. Ces valeurs, supérieures aux valeurs obtenues dans le cas des expérimentations à température ambiante, sont probablement liées à l'augmentation du taux d'échange cationique en site interfoliaire des argiles. L'augmentation de la température serait donc favorable aux échanges cationiques entre les argiles et les fluides. Les traitements du sédiment de Haute-Marne à 200°C et pour un rapport liquide sur roche élevé (50/1) conduisent à des rapports Na/K en solution proche de 10 et donc supérieurs à ceux des autres expériences. Dans ce cas, l'effet de dilution agit sur les concentrations en potassium provenant des stocks finis de jarosites (±KCl). Les rapports Na/K sont également proches de 10 pour les traitements du sédiment du Gard en présence de NaCl. Le sodium introduit dans la solution expérimentale de départ, à la concentration de 0,3 M typique de celle du site, est à l'origine d'un rapport Na/K plus élevé (de l'ordre de 50) surtout dans le cas des sédiments non prétraités qui ont donc une capacité maximale des I/S à échanger leur sodium.

- Les lixiviations à 25°C dans l'eau pure du sédiment préservé de Haute-Marne de l'oxydation entraînent un rapport Na/K en solution similaire à celui des solutions issues des derniers cycles d'humectation/dessiccation (entre 1 et 10), ce qui confirme indirectement que la source majeure en K dans les sédiments oxydés est la jarosite-K.

<u>Une corrélation entre les rapports Na/Ca et Na/K</u> est mise en évidence. Les deux rapports augmentent avec la température. Ceci semble pouvoir être lié à l'augmentation du taux d'échange entre le calcium de la solution et le sodium des sites interfoliaires des minéraux argileux.

II.1.b.Modification des rapports anioniques

Il est rappelé que, sauf ajout de chlore pour reproduire la chlorinité de l'eau interstitielle, le chlore en solution n'est lié qu'à la dissolution des sels issus de l'évaporation de l'eau interstitielle. Les concentrations en chlore sont donc dépendantes du rapport L/R : de l'ordre de 40 fois (si on considère 7 % d'eau dans la roche naturelle et si L/R=3/1, on a (100/7)*3=42,85) à 140 fois (si on considère 7 % d'eau dans la roche naturelle et si L/R=10/1, on a (100/7)*10=142,85) plus faible que celles de l'eau interstitielle.

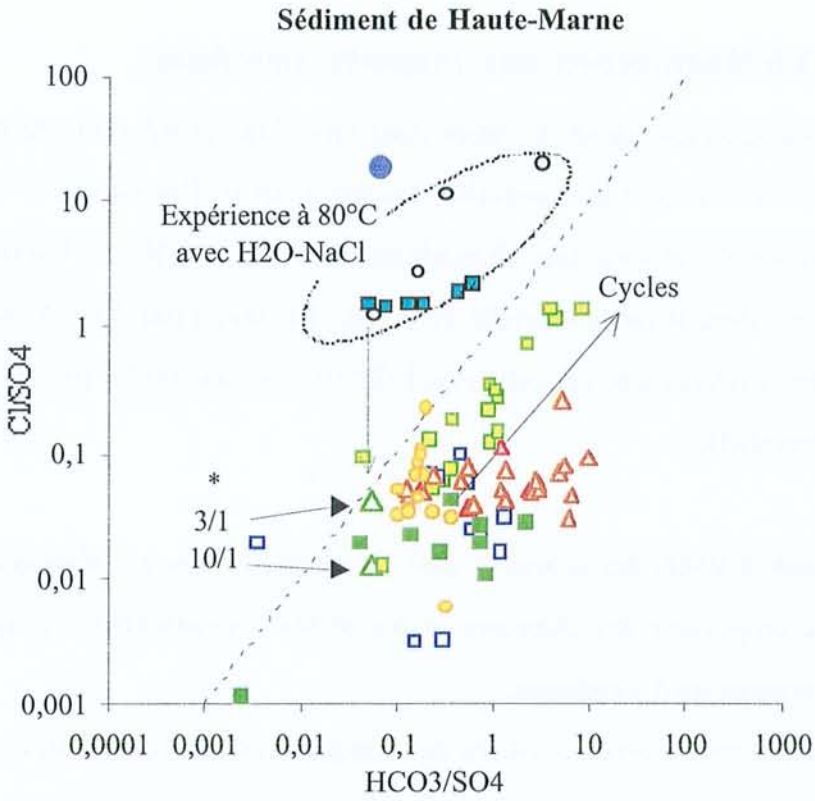
Les rapports Cl/SO_4 des solutions sont en général faibles et inférieurs à 1 ce qui met en évidence la faible proportion des chlorures et les fortes concentrations en sulfates issues de la dissolution des paragenèses d'oxydation.

- Les solutions expérimentales issues des attaques acides à température ambiante présentent les rapports Cl/SO_4 les plus faibles, entre 1 et 0,001, car la solution de départ est composée d'acide sulfurique.

- Dans le cas des premiers cycles d'humectation/dessiccation, le rapport Cl/SO_4 est proche de 0,01 puis, avec l'augmentation du nombre de cycles, il augmente jusqu'à 1. Cette modification du rapport, initialement faible, résulte de la dissolution et de l'épuisement du stock sulfaté (ce qui est le cas des cycles), le chlore n'étant pas ajouté au système.

- Les lixiviations à l'eau pure et à température ambiante induisent des rapports Cl/SO_4 en solution proches de ceux des solutions issues des premiers cycles d'humectation/dessiccation (entre 0,1 et 0,01 pour les expériences sur le sédiment de Haute-Marne et entre 0,1 et 1 pour le sédiment du Gard). La solution n'étant pas renouvelée, ceci confirme que les minéraux sulfatés et chlorés sont totalement dissous dès les premiers temps d'expérience et dès les premiers cycles.

- Les traitements thermiques à 80°C et 200°C dans l'eau pure conduisent à des valeurs du rapport Cl/SO_4 similaires comprises entre 0,1 et 0,5 pour le sédiment de Haute-Marne et entre 0,5 et 1 pour les expériences sur le sédiment du Gard (présence plus importante de chlorures dans les siltites). La température n'a donc pas d'influence sur les valeurs du rapport Cl/SO_4. Le rapport ne varie pas, non plus, en fonction du rapport L/R car ce facteur influe sur les concentrations en chlore et en sulfates de la même manière (stock de chlorures et de sulfates finis et totalement dissous).



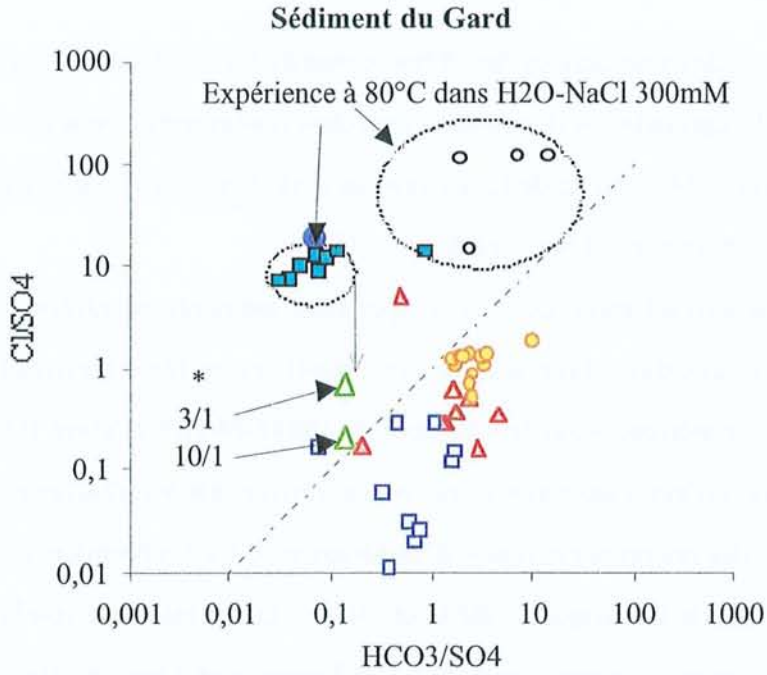


Figure V.2. Évolution des rapports molaires anioniques dans les solutions expérimentales - **L'étoile** * indique l'effet, à SO_4 constant, du rapport L/R choisi sur la concentration en chlore de la solution expérimentale lorsque tout le stock de chlore initial est dissout en présence d'eau pure avec L/R=3/1 ou 10/1 – **La ligne en pointillés** donne l'évolution des rapports si, à Cl et HCO_3 constants, la concentration en sulfate varie

- Les solutions issues des traitements à 80°C dans NaCl entraînent des rapports Cl/SO_4 proches de celui des fluides de la formation géologique obtenus par pressage. Ces rapports sont logiquement supérieurs aux rapports des autres types d'expérimentation en raison de la quantité de chlore introduite par la solution de NaCl initiale dont la concentration a été choisie pour être compatible avec les fluides existant dans la formation géologique.

Les rapports HCO_3/SO_4 des solutions sont compris entre 0,01 et 100. Ces rapports sont du même ordre de grandeur ou supérieurs au rapport HCO_3/SO_4 de l'eau de mer.

- Les solutions issues des attaques acides à température ambiante ont des rapports HCO_3/SO_4 variables, compris entre 0,001et 10. La plupart des valeurs sont toutefois, inférieures à 1 ce qui montre la prédominance du caractère sulfaté induit non seulement par l'ajout initial en sulfate (solution d'acide sulfurique de départ) mais aussi par la solubilisation des minéraux des paragenèses d'oxydation.

- Lors des premiers cycles d'humectation/dessiccation, les valeurs du rapport HCO_3/SO_4 en solution sont proches de 0,01, puis, le rapport augmente avec l'augmentation du nombre de cycles jusqu'à 10. L'explication est la même que pour l'évolution du rapport Na/Ca et Cl/SO_4 : il y a élimination des sulfates d'altération du fait du renouvellement de la solution expérimentale à chaque nouveau cycle ce qui entraîne un appauvrissement progressif des ions sulfate en solution lors des 5 cycles alors que les concentrations en ions HCO_3^- restent relativement constantes. Dans les derniers cycles, il y a alors prédominance du caractère bicarbonaté (rapport HCO_3/SO_4 voisin de 10 lors des derniers cycles).

- Les lixiviations à l'eau à température ambiante induisent des rapports HCO_3/SO_4 en solution proches de ceux des solutions issues des premiers cycles (entre 0,01 et 1 pour les expériences sur le sédiment de Haute-Marne et entre 0,1 et 10 pour le sédiment du Gard). L'équivalence des deux systèmes n'est possible que parce qu'il y a dissolution des sulfates lors des premiers cycles et que la solution tend toujours vers l'équilibre avec les carbonates de la roche.

- Les traitements thermiques à 80°C et 200°C donnent des rapports HCO_3/SO_4 compris entre 0,1 et 50 pour les expériences sur HTM1001 et entre 1 et 3 pour celles sur MAR06646. Le rapport L/R n'a pas d'influence évidente sur les rapports car ils sont principalement dominés par la concentration des ions carbonates non sensibles à l'effet de dilution. Cette prédominance du caractère bicarbonaté, plus marqué lors des expériences à 200°C sur les argilites, pourrait résulter

d'une dissolution accrue des carbonates ou alors d'une solubilité rétrograde du gypse à plus haute température (ce qui reste à vérifier).

- Les solutions issues des traitements à 80°C dans une solution de H_2O-NaCl ont des rapports HCO_3/SO_4 équivalents à ceux des solutions des autres traitements thermiques (entre 1 et 10 sur les siltites du Gard et entre 0,01 et 10 pour les argilites du Gard).

Une corrélation entre les rapport Cl/SO_4 et HCO_3/SO_4 est mise en évidence dans le cas des expérimentations réalisées sur le sédiment de Haute-Marne. Les expériences à température ambiante ont des rapports anioniques proches des rapports correspondant à la simple dilution du stock de chlore initial (présent dans l'eau interstitielle) lors de la mise en contact avec des solutions dans des rapports L/R supérieurs (10/1 ou 3/1) à l'état d'hydratation de la formation géologique (7 % d'hydratation). L'évolution des rapports anioniques au cours des expérimentations résulte principalement de l'évolution de la concentration des ions sulfates en solution : les chemins évolutifs des rapports anioniques expérimentaux sont, en effet, parallèles à la droite représentant la pente à concentration en sulfate variable (à Cl et HCO_3 constants).

II.2. INFLUENCE DU RAPPORT LIQUIDE SUR ROCHE ET DE LA TEMPERATURE SUR LA COMPOSITION DES SOLUTIONS EXPERIMENTALES

Les solutions expérimentales ont un caractère sulfaté marqué avec des rapports ioniques Cl/SO_4 et HCO_3/SO_4 variables. Ceci est dû à la compétition entre l'effet de dilution (augmentation du rapport L/R) sur un stock élémentaire fini (cas des sulfates) et l'approche de l'équilibre vis-à-vis de certains minéraux (stock "infini" dans le cas des carbonates). L'influence du rapport liquide sur roche et de la température sur les concentrations ioniques a donc été étudiée. Cette étude a également permis une estimation de la composition du fluide dans la formation géologique perturbée pour un très faible rapport liquide sur roche.

Les expérimentations considérées sont :

- les interactions du sédiment avec de l'eau pure pour divers rapports L/R et diverses températures.

- les traitements dans NaCl, simulant le contact avec un fluide interstitiel, également pour divers rapports L/R et diverses valeurs de température.

Pour compléter les données acquises lors des précédents traitements, des expérimentations supplémentaires ont été réalisées (tableau V.2).

Symboles	Expérimentations (sur poudre)	Origine
	Expériences dans l'eau pure :	
▲	Sédiment +H_2O pure, L/R=1-3-10 et 50/1, 15 jours, 25°C	Expériences supplémentaires
▲	Sédiment +H_2O pure, L/R=10 et 100/1, 15 jours, 25°C	Attaques acides à 25°C - Chap. III
△	Sédiment +H_2O pure, L/R=3/1, 1 à 168 jours, 80°C	Traitements thermiques - Chap. IV
□	Sédiment +H_2O pure, L/R=2-10 et 50/1, 2 à 112 jours, 200°C	Traitements thermiques - Chap. IV
	Expériences dans des solutions de NaCl:	
■	Sédiment +NaCl 0,03 M (Haute-Marne) ou NaCl 0,3 M (Gard), L/R=10, 15 jours, 25°C	Expériences supplémentaires
*	Sédiment +NaCl 0,03 M (Haute-Marne) ou NaCl 0,3 M (Gard), L/R=1-3-10 et 50/1, 84 jours, 80°C	Expériences supplémentaires

Tableau V.2. Description des expérimentations utilisées pour l'étude de l'influence du rapport L/R sur les concentrations ioniques

II.2.a. Étude de l'effet du rapport L/R – Cas des interactions dans l'eau pure

Les figures V.3 à V.5 présentent les concentrations en cations et anions dans les solutions expérimentales après interaction entre sédiment et eau pure. La pente présentant un effet de dilution pur est modélisée sur chaque graphe par un trait en pointillé reliant la concentration maximale à un rapport L/R faible (en général L/R=1) et la concentration correspondant à la même quantité d'ions diluée dans un volume de liquide plus important (rapport L/R fort, en général, de 10000).

À 25°C, la diminution **des concentrations en sodium** s'apparente à un effet dominant de dilution. Après linéarisation des données, la droite a, en effet, une pente proche de celle symbolisant l'effet strict de dilution. Ce phénomène est le résultat de la dissolution rapide et totale des natro-

jarosites. Le stock des éléments contenus dans ces sulfates d'altération est fini, la concentration de ces éléments est alors d'autant plus faible que le rapport L/R est grand.

À 200°C, les pentes (expérimentale et de l'effet de dilution) ne sont pas parfaitement similaires. L'écart entre les deux droites diminue avec l'augmentation du rapport liquide sur roche. Ce résultat est dû à l'augmentation du taux d'échange en site interfoliaire des minéraux argileux. Ces taux d'échange sont beaucoup plus importants à 200°C qu'à 25°C (concentrations en Na supérieures à 200°C) et ne sont pas influencés par le rapport liquide sur roche.

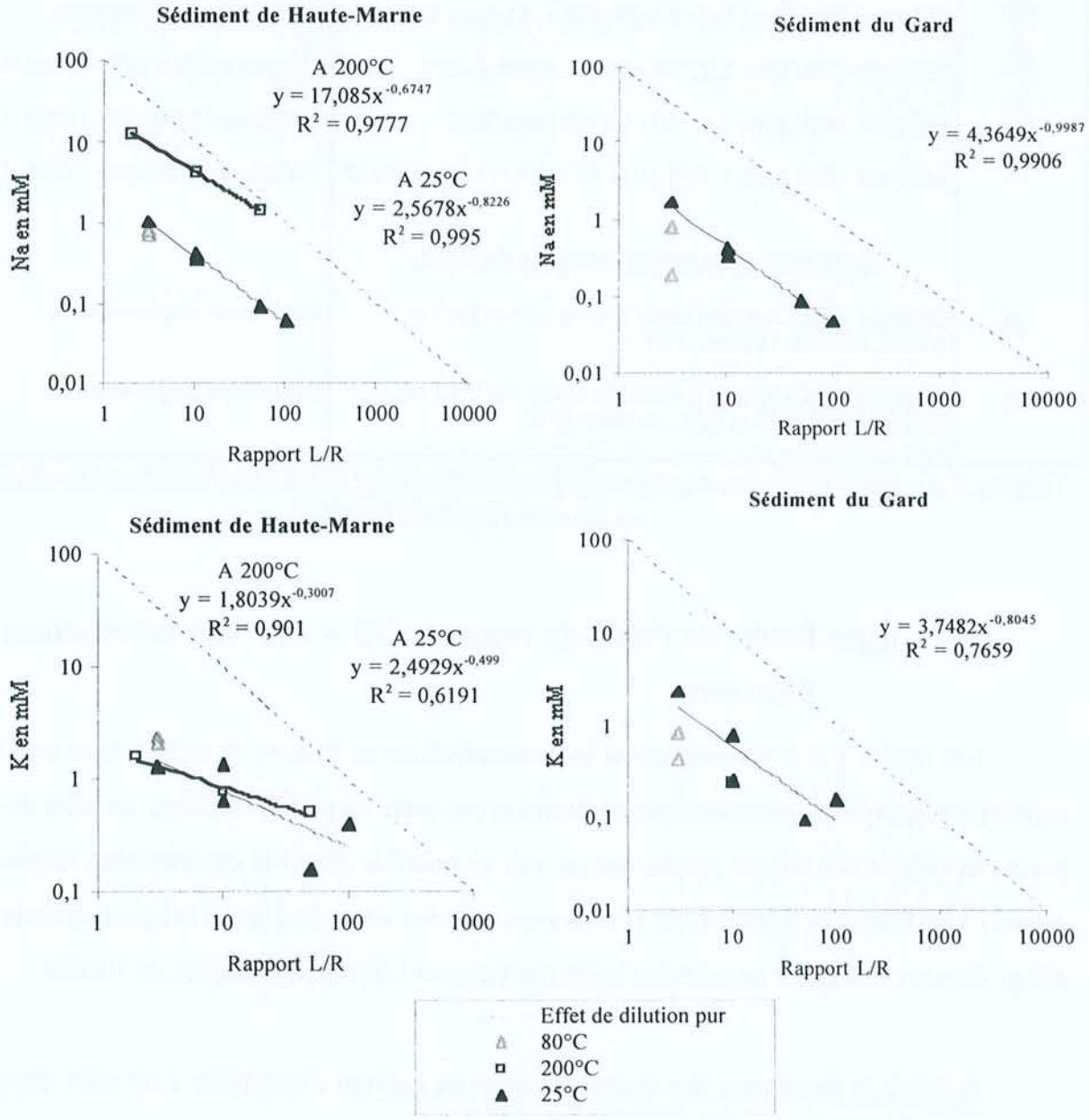


Figure V.3. Évolution des concentrations en cations majeurs Na et K (en mM) en fonction du rapport liquide sur roche lors des interactions des sédiments naturels avec de l'eau pure

À 25°C, la diminution de **la quantité de potassium** en solution s'apparente à un effet de dilution (droite des expérimentations parallèle à la pente symbolisant la dilution pure en pointillés). La majorité du potassium en solution provient de la dissolution totale des sels KCl et des jarosites dont les stocks dans la roche sont finis.

À 200°C, les deux pentes ne sont pas parfaitement identiques. Ceci indique qu'une partie du potassium libéré a une autre source qui peut être l'altération des feldspaths. Les concentrations en potassium sont toutefois similaires à celles obtenues à 25°C, ce qui implique que l'altération des feldspaths envisagée est un phénomène ténu.

Les concentrations du calcium en solution, quelle que soit la température, sont très dépendantes du rapport L/R (dissolution totale du gypse dès les premiers temps d'expérience). Cependant, il y a un écart entre la pente du seul effet du rapport L/R et la droite expérimentale, ce qui est le signe d'autres phénomènes :

- la dissolution des carbonates comme autre source de calcium. Le stock de ces minéraux étant considéré comme infini, il ne devrait pas y avoir une influence du rapport L/R trop importante, si les concentrations des autres éléments ne varient pas (à pH et p_{CO2} similaires),
- l'incorporation d'une partie du calcium en solution dans le site interfoliaire des minéraux argileux (en remplacement de Na). Ce processus est aussi indépendant du rapport liquide sur roche.

Quelles que soient les températures d'expérience, la diminution **des concentrations du magnésium** en solution marque un effet de dilution pur (droite expérimentale et pente de l'effet de dilution parallèles). Le magnésium provient, en effet, de la dissolution des dolomites et des ankérites et des sulfates de magnésium et ces minéraux sont, à priori, présents en quantité limitée dans les sédiments et probablement totalement dissous.

À 200°C, les concentrations en Mg sont nettement plus faibles que lors des traitements à 80 ou 25°C. Ce phénomène est corrélé à l'augmentation du magnésium en site octaédrique des minéraux de type I/S constaté lors de l'étude cristallochimique des produits de réaction (chapitre IV).

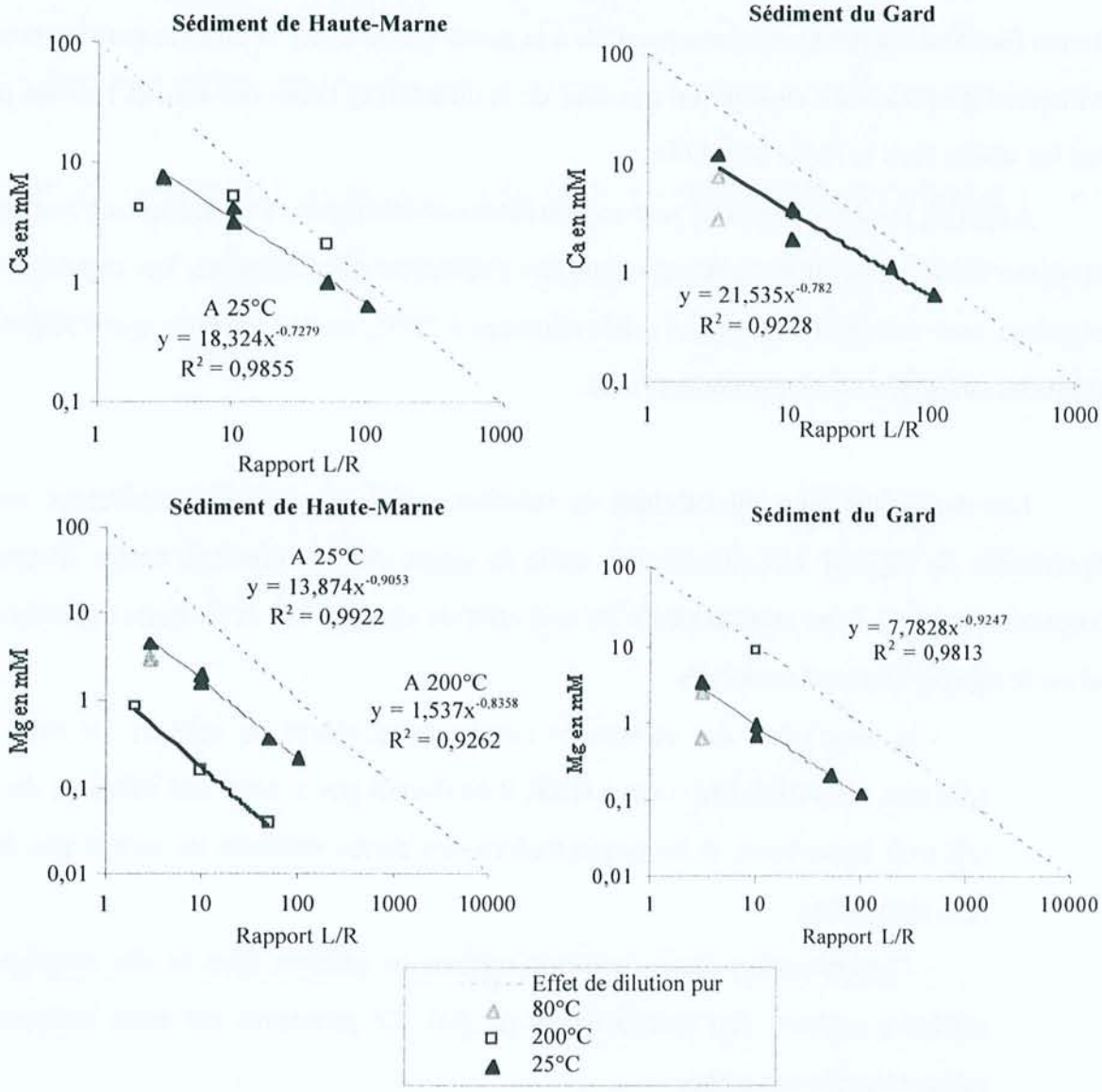


Figure V.4. Évolution des concentrations en cations majeurs Ca et Mg (en mM) en fonction du rapport liquide sur roche lors des interactions des sédiments naturels avec de l'eau pure

Les concentrations en carbonates ne montrent aucune influence du rapport liquide sur roche. Ceci vient du fait que la composition de la solution tend vers l'équilibre avec les carbonates de la roche. Les concentrations en solution sont donc comparables quel que soit le rapport L/R de l'expérience. Aucune influence de la température n'est, non plus, nettement visible.

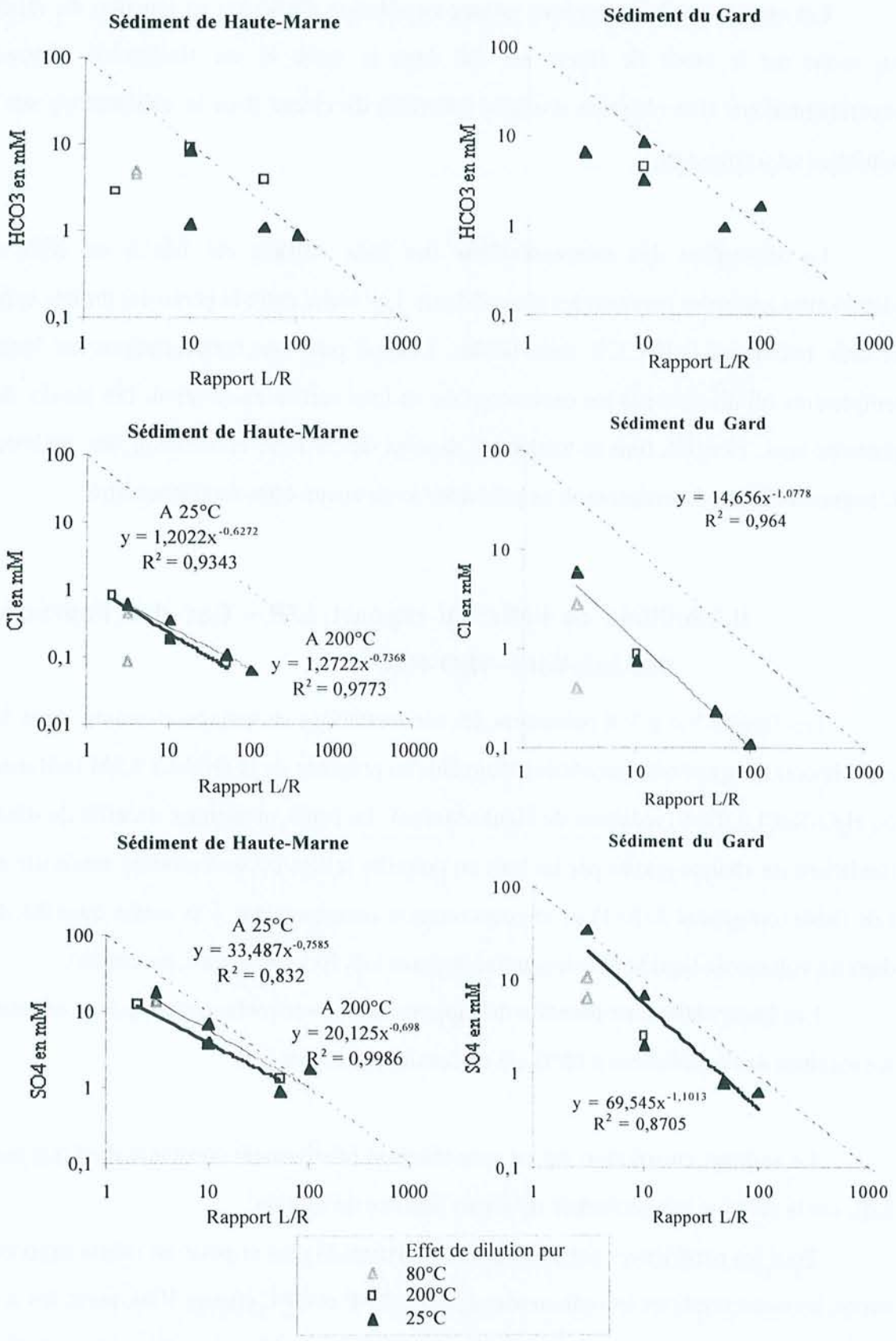


Figure V.5. Évolution des concentrations en cations majeurs HCO_3, SO_4 et Cl (en mM) en fonction du rapport liquide sur roche lors des interactions des sédiments naturels avec de l'eau pure

Les concentrations des ions chlore en solution diminuent en fonction du rapport liquide sur roche car le stock de chlore est fini dans la roche et est totalement dissous lors des expérimentations. Une rétention d'origine inconnue du chlore dans le sédiment ou sur les phases minérales est à envisager.

La diminution **des concentrations des ions sulfate** est liée à un effet de dilution (dissolution totale des paragenèses d'oxydation). Les écarts entre la pente des droites expérimentales et celle traduisant l'effet L/R sont faibles. Comme pour les concentrations en ions chlore, la température n'influence pas les concentrations en ions sulfate en solution. Les stocks des minéraux porteurs sont, en effet, finis et totalement dissous dès la mise en solution des sédiments à 25°C. L'augmentation de la température ne peut donc avoir aucun effet supplémentaire.

II.2.b.Étude de l'effet du rapport L/R – Cas des interactions dans des solutions H_2O-NaCl

Les figures V.6 à V.8 présentent les concentrations en cations et anions dans les solutions expérimentales après traitements des sédiments en présence de H_2O-NaCl 0,3M (sédiment du Gard) ou H_2O-NaCl 0,03M (sédiment de Haute-Marne). La pente présentant un effet de dilution pur est modélisée sur chaque graphe par un trait en pointillé reliant la concentration maximale à un rapport L/R faible (en général L/R=1) et la concentration correspondant à la même quantité d'ions diluée dans un volume de liquide plus important (rapport L/R fort, en général, de 10000).

Les linéarisations en fonction du rapport liquide sur roche n'ont pu être effectuées que sur les résultats des expériences à 80°C qui comptaient plusieurs L/R.

Le sodium en solution est en concentration relativement constante <u>quel que soit le rapport L/R</u>, car la solution expérimentale de départ contient du sodium.

<u>Pour les expériences sur le sédiment de Haute-Marne</u> et pour un même rapport liquide sur roche, les concentrations en sodium sont égales à 25°C et 80°C (figure V.6), mais, les concentrations analysées après expérimentations sont nettement inférieures à la concentration en NaCl de départ. Il est possible que des processus d'échange, d'adsorption du sodium sur les particules argileuses et/ou la précipitation de NaCl soient à l'origine de ces faibles concentrations.

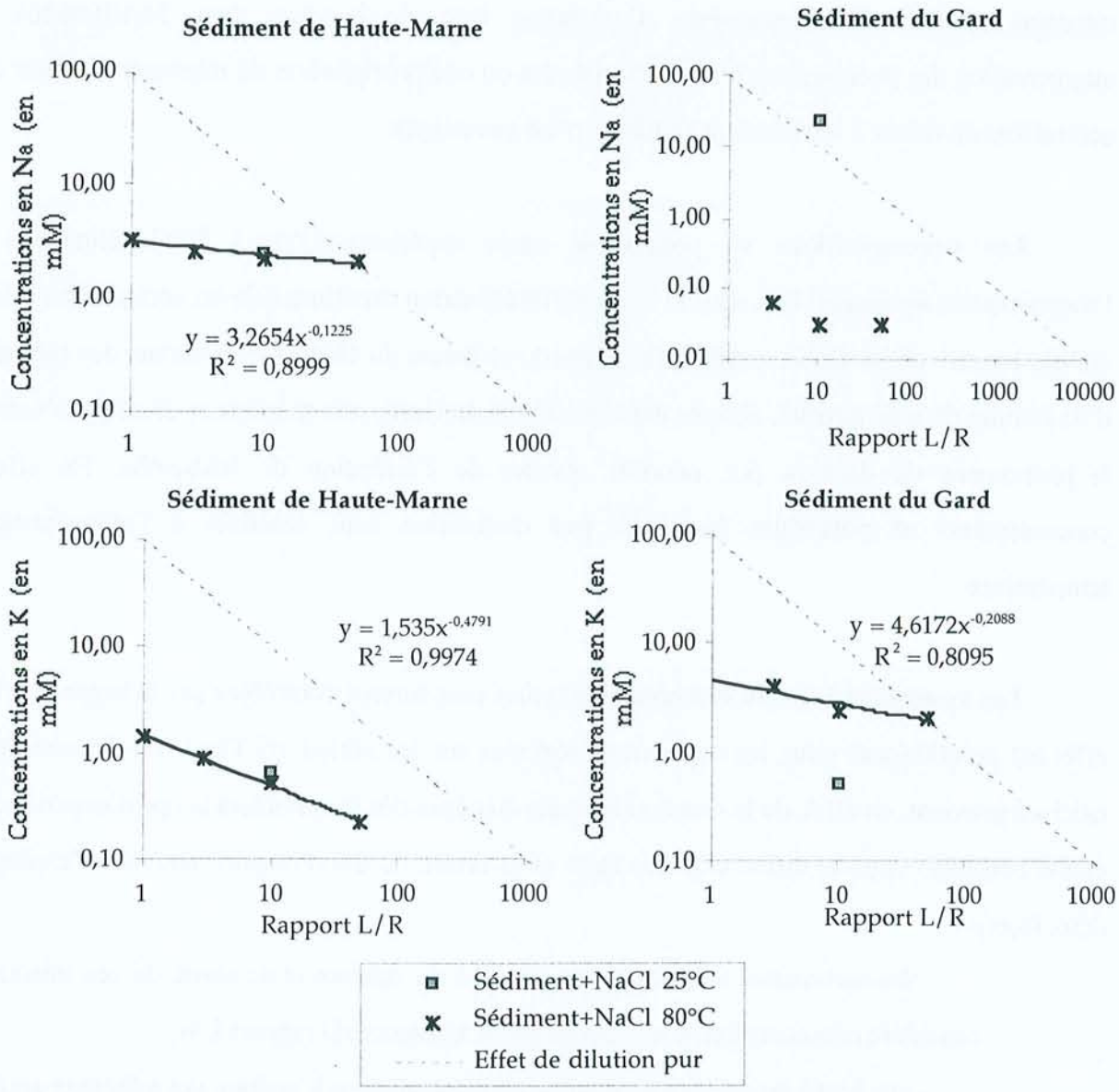


Figure V.6. Évolution des concentrations en cations majeurs Na et K (mM) en fonction du rapport liquide sur roche. Traitements des sédiments naturels en présence de NaCl

Dans le cas des siltites du Gard, les concentrations analysées après expérimentations sont inférieures à la concentration en NaCl de départ. Des processus d'échange ou d'adsorption du sodium sur les particules argileuses sont donc envisageables, comme pour les expériences sur HTM1001. Les concentrations en sodium obtenues à 80°C sont de plus inférieures à la concentration issue de l'expérience à 25°C. La comparaison des résultats expérimentaux issus des traitements à 80°C à une seule valeur (une seule expérience à 25°C) est délicate, mais, ce résultat semble cohérent avec l'augmentation de la proportion des échanges à 80°C. Ce processus serait dominant dans les expériences sur le sédiment du Gard car cet échantillon contient moins de

minéraux sulfatés des paragenèses d'oxydation (pas de jarosites dans MAR06646). Une augmentation des phénomènes d'adsorption du Na ou une précipitation de minéraux porteurs de Na accrue lors du retour à température ambiante n'est pas écartée.

Les concentrations en potassium, après expérimentations à 80°C, diminuent avec l'augmentation du rapport L/R mais la droite de linéarisation expérimentale est sécante avec la droite de dilution stricte théorique, surtout dans le cas du sédiment du Gard. Les minéraux des paragénèses d'oxydation de type jarosite, absents dans les siltites du Gard, sont totalement dissous. L'écart avec le phénomène de dilution pur pourrait résulter de l'altération de feldspaths. En effet, les concentrations en potassium issues de leur dissolution sont sensibles à l'augmentation de température.

Les concentrations du calcium en solution sont surtout contrôlées par le rapport L/R. Cet effet est prédominant pour les expériences réalisées sur les siltites du Gard. La concentration en calcium provient, en effet, de la dissolution totale du gypse dès les premiers temps d'expérience. Les écarts constatés entre la droite expérimentale et la droite de dilution pure peuvent s'expliquer de deux façons :

- les carbonates sont aussi des sources du calcium et le stock de ces minéraux est considéré comme infini, il n'y a donc pas d'influence du rapport L/R,
- une partie du calcium en solution est échangé avec le sodium des minéraux argileux et ce processus est indépendant du rapport liquide sur roche (ceci est beaucoup plus marqué pour l'argilite de Haute-Marne qui est riche en I/S R0).

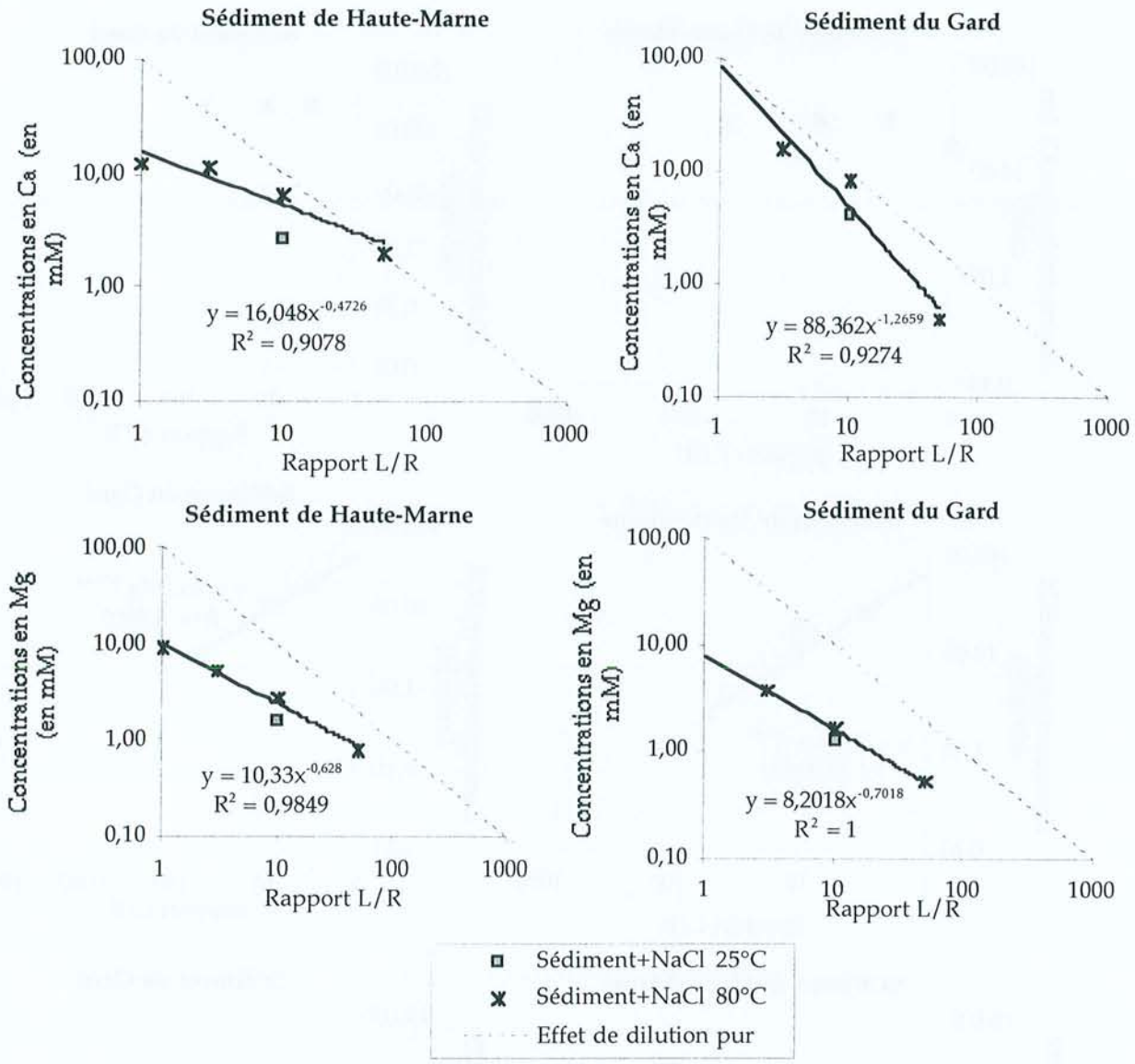


Figure V.7. Évolution des concentrations en cations majeurs Ca et Mg (mM) en fonction du rapport liquide sur roche. Cas des interactions des sédiments naturels avec NaCl

Les concentrations en magnésium diminuent avec l'augmentation du rapport L/R. Les concentrations en Mg sont liées à la dissolution totale des sulfates de type $MgSO_4$ dès les premiers temps d'expérience mais le magnésium peut aussi provenir de la dissolution des dolomites et des ankérites. Dans le cas des interactions avec NaCl, ces minéraux sont dissous pendant toute la durée des expérimentations. L'évolution du rapport L/R n'a donc pas d'influence sur les concentrations en magnésium issues des carbonates, ce qui entraîne un faible écart des résultats par rapport à la pente de l'effet de dilution pur.

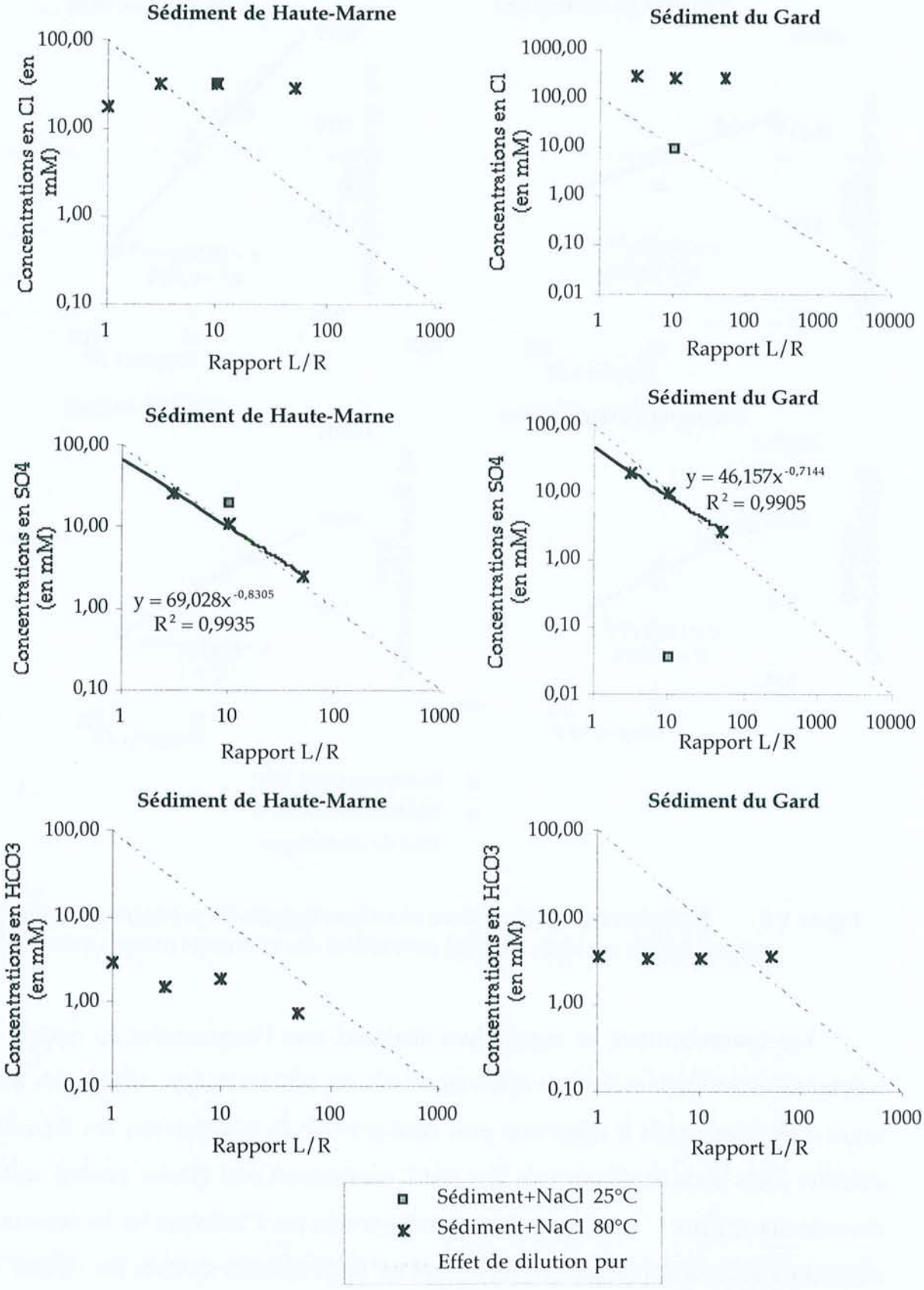


Figure V.8. Évolution des concentrations en cations majeurs HCO_3, SO_4 et Cl (mM) en fonction du rapport liquide sur roche. Cas des interactions des sédiments naturels avec NaCl

Comme pour le cas des expérimentations réalisées dans l'eau pure, le rapport L/R n'a pas d'influence sur l'évolution **des concentrations en carbonate** car la composition de la solution tend vers l'équilibre avec les minéraux carbonatés de la roche. Les concentrations en solution sont donc comparables quel que soit le rapport L/R employé lors des expériences.

Les concentrations en ions chlore sont constantes quel que soit le rapport liquide sur roche. Elles sont égales à la concentration de la solution initiale.

Enfin **les concentrations en sulfate** diminuent en fonction du rapport L/R suivant un effet de dilution pur. Ce résultat est lié à la dissolution totale des sulfates d'altération dès les premiers temps d'expérience.

Conclusion :

En résumé, le rapport liquide sur roche a une influence importante sur les ions Ca, K, Na, Mg, Cl et SO_4 car ces éléments sont portés par des minéraux à stock fini dans les sédiments (chlorures et sulfates). Ces derniers sont, en général, totalement solubilisés dès le début des expérimentations et l'augmentation du L/R ne fait que diluer les concentrations en solution. D'autres processus mettant en jeux d'autres minéraux porteurs de ces éléments (dissolution de minéraux à stock "infini" comme les carbonates, précipitation de NaCl, adsorption d'ions sur les argiles, échanges en site interfolaire des minéraux argileux...) existent et induisent un écart par rapport à l'effet de dilution pur.

La température a une influence sur la concentration du sodium en solution. Le taux d'échange semble augmenter avec la température (libération de plus de sodium en solution), mais, d'autre part, le refroidissement des solutions expérimentales peut entraîner des phénomènes d'adsorption de Na sur les argiles et des précipitations de NaCl. Les concentrations en potassium dans les expériences sur les siltites du Gard, semblent également sensibles à la température. Il pourrait s'agir d'une dissolution plus importante des feldspaths à plus haute température.

Enfin, la présence initiale de NaCl dans les solutions expérimentales ne semble pas avoir d'influence particulière sur les concentrations en solution, excepté pour Na et Cl.

II.2.c. Extrapolation des résultats à de faibles rapports L/R

Les graphes des figures V.3 à V.8 ont montré que la linéarisation des données analytiques dans des graphes logarithmiques était possible dès l'instant où il y avait plusieurs rapports L/R disponibles pour un type d'expérience donné. Les équations correspondant aux courbes obtenues sont indiquées sur ces graphes.

Dans le stockage souterrain comme dans la formation géologique non perturbée, le rapport liquide sur roche est faible : 0,06 à 0,08. Pour estimer la composition du fluide interstitiel après les perturbations liées au contact des sédiments avec l'air (apparition des paragenèses d'oxydation), nous avons extrapolé mathématiquement les courbes obtenues à de faibles rapports liquide sur roche (L/R=0,07), typiques de la formation géologique. Les calculs permettent d'avoir une composition approchante de l'eau interstitielle à l'équilibre avec le sédiment oxydé pour un faible rapport L/R. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures V.9 pour les argilites de l'Est et V.10 pour les siltites du Gard. La composition théorique, calculée pour un très faible rapport L/R (0,07), est comparée à la composition de l'eau issue de pressage (obtenue sur échantillons perturbés – données compilées par l'ANDRA rap. DNT A HYG 97-002).

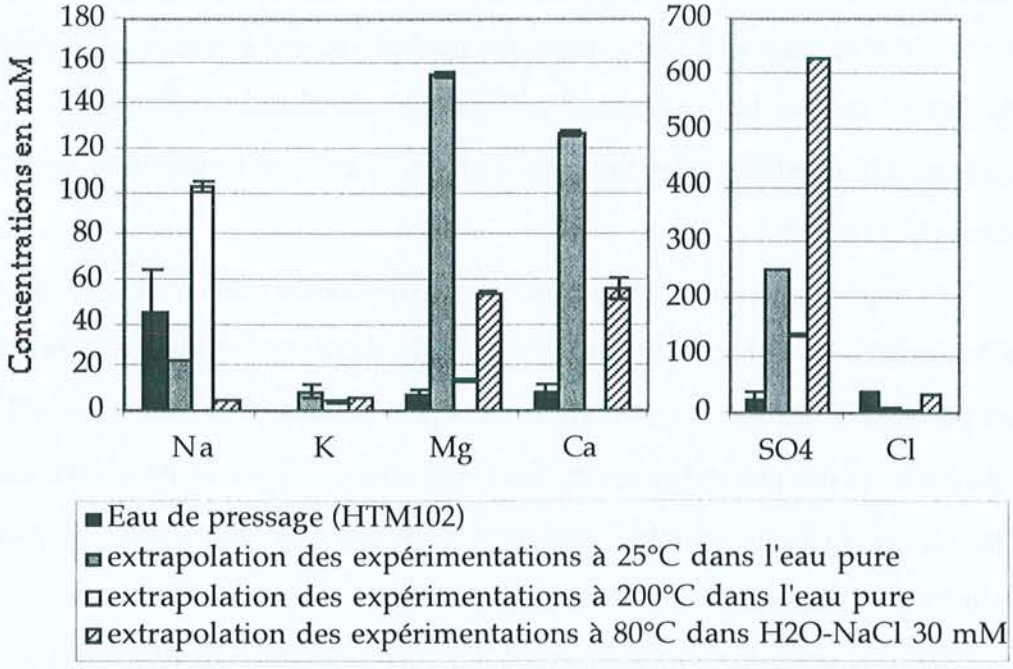


Figure V.9. Comparaison des concentrations en éléments majeurs des eaux interstitielles du forage HTM102 obtenues par pressage avec les concentrations calculées pour un rapport L/R=0,07 à partir des expérimentations réalisées sur le sédiment de Haute-Marne dans l'eau pure à 25 et 200°C et dans une solution de H_2O-NaCl 30 mM à 80°C

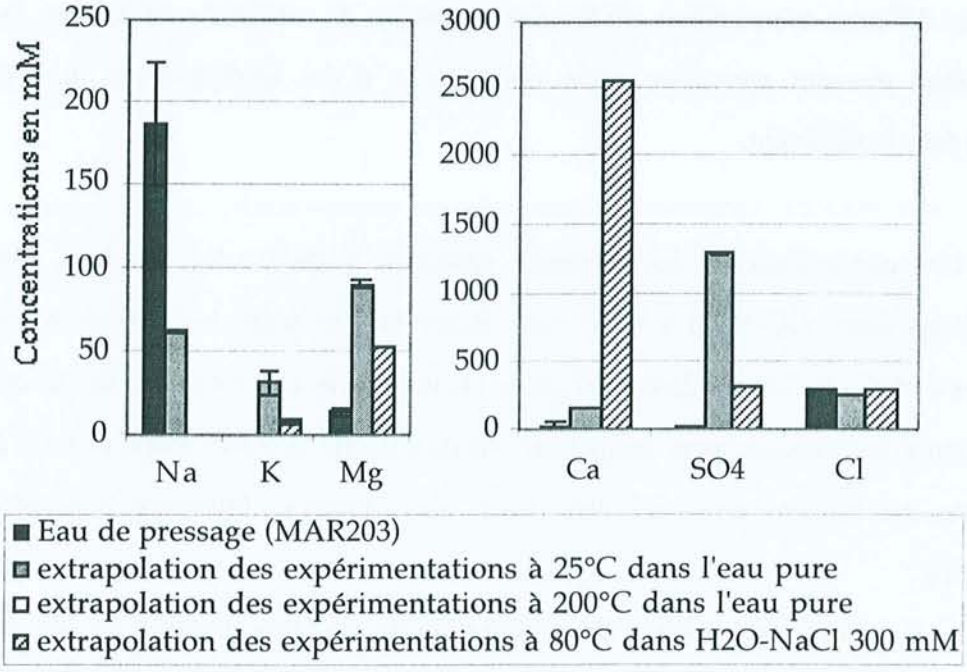


Figure V.10. Comparaison des concentrations en éléments majeurs des eaux interstitielles du forage MAR203 obtenues par pressage avec les concentrations calculées pour un rapport L/R=0,07 à partir des expérimentations réalisées sur le sédiment du Gard dans l'eau pure à 25 et 200°C et dans une solution de H_2O-NaCl 300 mM à 80°C

Les concentrations des éléments calculées à partir des résultats obtenus après des interactions sédiments oxydés/eau pure sont en général supérieures à celles du fluide obtenu par pressage.

Les concentrations importantes en Mg, K et SO_4 sont essentiellement la conséquence de l'apparition, dans les roches, des paragenèses d'oxydation composées de minéraux sulfatés. Il est à noter que l'augmentation des concentrations en SO_4^{2-} atteignent des valeurs proches de celles à l'équilibre avec les sulfates (voir paragraphe suivant) sans toutefois les dépasser.

L'augmentation du calcium est liée à la dissolution du gypse. Ceci entraîne un accroissement des échanges avec les minéraux argileux et une forte augmentation du sodium en solution constatée dans le cas du sédiment de Haute-Marne à 200°C (augmentation de la proportion d'échange à 200°C).

Les concentrations en sodium, excepté celles issues des expériences à 200°C dans de l'eau pure, **et en chlore** sont généralement plus faibles que celles du fluide de la formation géologique obtenu après pressage car les chlorures ont un stock limité dans le sédiment qui est totalement dissous, même dans le cas des roches non oxydées. Les variations des concentrations en chlore sont

toutefois délicates à interpréter car les concentrations en solution sont faibles. Des variations non négligeables peuvent apparaître suite, uniquement, à des hétérogénéités de répartition des sels chlorés dans le sédiment.

Les concentrations des éléments calculées à partir des résultats obtenus après des interactions avec H_2O-NaCl à 80°C sont intermédiaires entre les teneurs calculées à partir des données à 25°C et à 200°C, dans le cas de la Haute-Marne. Deux exceptions : le cas du sodium dont la concentration, calculée pour un rapport L/R de 0,07, devient très faible et celui du calcium qui, au contraire, est présent avec une très forte concentration. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées :

- des phénomènes de précipitation de minéraux porteurs de Na ou d'adsorption du Na sur les silicates seraient à l'origine des très faibles concentrations en sodium relevées,
- des échanges entre le sodium de la solution et le calcium interfoliaire qui ont été confirmés par l'étude cristallochimique (non présentée). Ces échanges sont étudiés dans le paragraphe IV.2. de ce chapitre.

II.3. SIMULATIONS DES EXPERIMENTATIONS PAR DES MODELISATIONS NUMERIQUES

L'étude des systèmes d'interaction fluides/sédiments naturels mis en place a montré d'importantes variations de la composition des solutions à l'équilibre. L'évolution des rapports ioniques constatée est essentiellement due à la solubilité plus ou moins importante des diverses phases minérales présentes dans le sédiment et de la proportion de ces dernières dans la roche. Grâce au code de calcul du programme EQ3 de Wolery (1992), l'interaction entre H_2O-NaCl 30 mM et le sédiment de Haute-Marne présentant les paragenèses d'oxydation gypse et jarosite (quartz, calcite, dolomite, illite, montmorillonite-Ca pour les I/S R0, clinochlore et daphnite (des chlorites), gypse, jarosite) a été modélisée à 25°C, sous 1 bar et avec une pression partielle d'oxygène de 0,2 (log p_{O2} =-0,68). Les résultats de cette modélisation numérique ont été ensuite comparés aux résultats des expérimentations.

Le pH des solutions expérimentales (figure V.11) est similaire aux pH obtenus par la modélisation (pH entre 7,5 et 8,5). Seuls quelques points correspondant aux attaques acides montrent des pH inférieurs à 7,5 et sont représentatifs de solutions en contact avec des fragments (accessibilité réduite aux diverses phases minérales). La modélisation recrée donc parfaitement l'effet tampon sur le pH de la dissolution des carbonates.

En ce qui concerne le potentiel d'oxydo-réduction, la simulation a été réalisée avec une fO_2 atmosphérique imposée qui ne peut pas varier, toute comparaison avec les résultats expérimentaux n'a donc pas de signification.

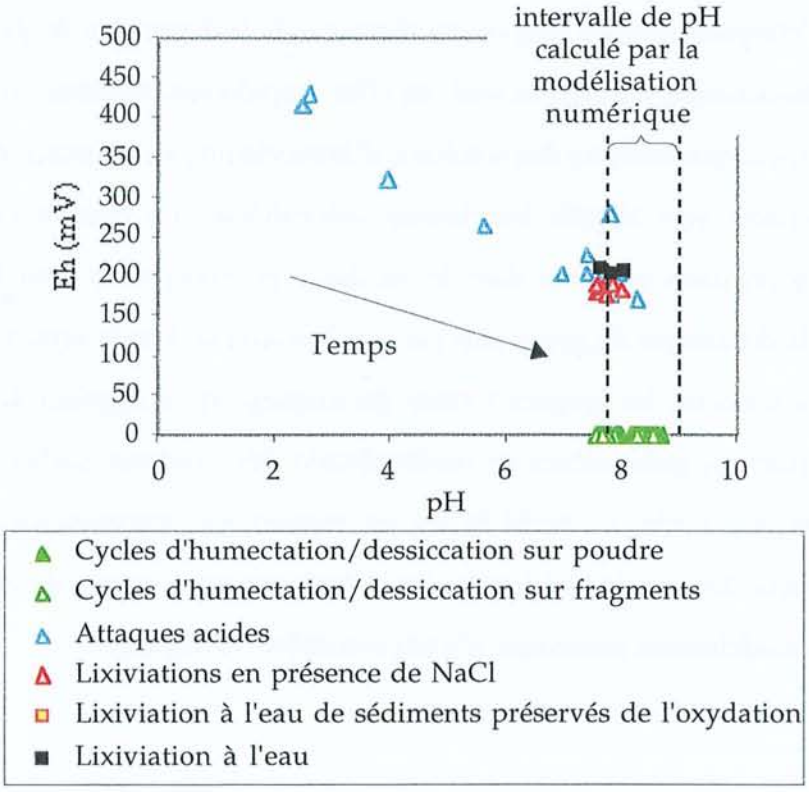


Figure V.11. Évolution du potentiel d'oxydo-réduction en fonction du pH des solutions. Comparaison entre expérience et simulation numérique

L'évolution des concentrations des cations et anions majeurs en solution est présentée dans la figure V.12.

En général, les concentrations en ions calcium et carbonate simulées sont similaires à celles obtenues lors des expérimentations. Toutefois, des teneurs en ions HCO_3^- supérieures pour les expériences sur poudre et lors des attaque acides sont constatées ce qui met en évidence des phénomènes de sursaturation dans ces ceux cas. Les teneurs en carbonates sont aussi légèrement

plus faibles que prévues par la modélisation lors des cycles d'humectation/dessiccation sur fragments. Cela résulte de cinétique de dissolution plus lente (moins d'accessibilité de la solution aux minéraux porteurs). Lorsque l'évolution des concentrations dans les solutions en fonction du nombre de cycles d'humectation/dessiccation est considérée, une diminution de la concentration en calcium est considérée à teneur très légèrement variable en carbonates (équilibre avec la calcite).

Pour expliquer ce comportement, il faut étudier l'évolution de la concentration en ions calcium en fonction de la concentration en ions SO_4^{2-}. Les traitements où la solution expérimentale n'est pas renouvelée et les premiers cycles d'humectation produisent des fluides proches de la sursaturation par rapport au gypse. Au fur et à mesure des lixiviations (cycles), les points expérimentaux s'éloignent de cette zone ce qui témoigne de la disparition de gypse. Lors des cycles d'humectation/dessiccation, les sulfates sont, en effet, rapidement éliminés avec le renouvellement de la solution et les caractéristiques des solutions d'humectation, en l'absence de renouvellement du stock sulfaté, tendent vers le pôle bicarbonaté sodi-calcique. Le calcium en solution est donc contrôlé, lors des premiers cycles et dans le cas des expérimentations dont la solution n'est pas renouvelée, par la dissolution du gypse puis par son épuisement dans le système.

En ce qui concerne les graphes traitant du magnésium en fonction des ions carbonates et sulfates, en écartant les phénomènes de surdissolution des minéraux carbonatés dans le cas des poudres et des attaques acides, un excès de Mg par rapport aux concentrations prédites par le code de calcul est observé. En plus de la dolomite, il y a donc une autre source de magnésium en solution que l'input de la modélisation numérique n'a pas considéré : le $MgSO_4$.

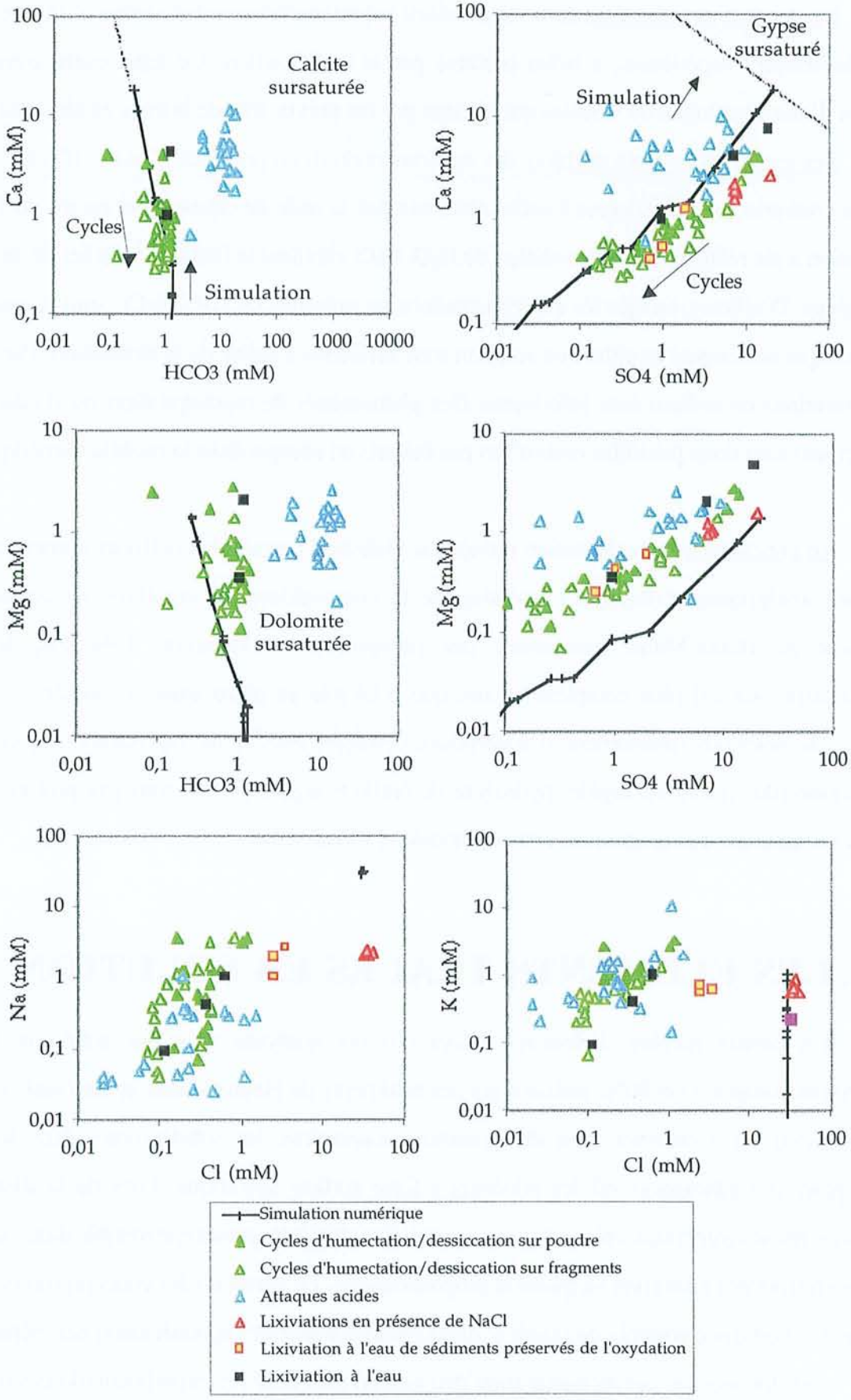


Figure V.12. Évolution des concentrations en anions et cations majeurs principaux dans les solutions expérimentales et simulées numériquement

Les teneurs en potassium dans les solutions expérimentales sont du même ordre de grandeur, voire légèrement supérieures, à celles prédites par la modélisation. Ce léger excès constaté peut résulter d'une dissolution de silicates qui n'aurait pas été prévue lors de la mise en place du modèle.

Les teneurs en sodium et chlore des expérimentations en présence d'eau et d'acide sulfurique sont, à contrario, très inférieures à celles obtenues par le code de calcul. Ceci est dû au fait que la simulation a été réalisée avec une solution de H_2O-NaCl simulant le fluide interstitiel de la formation géologique. D'ailleurs, lorsque les expérimentations en présence de H_2O-NaCl sont considérées, on constate que les teneurs en chlore en solution sont similaires à celles de la simulation. Par contre les concentrations en sodium sont inférieures. Des phénomènes de reprécipitation ou d'adsorption de cet élément sont donc possibles mais n'ont pas été pris en compte dans le modèle numérique.

En conclusion, la modélisation numérique réalisée a permis de confirmer numériquement les résultats analytiques concernant l'évolution de la composition des solutions en contact avec le sédiment de Haute-Marne présentant des paragenèses d'oxydation. Toutefois, le système d'interaction réel est plus complexe encore que celui mis en place dans le modèle et un certain nombre de réactions (phénomène d'adsorption, échanges Na/Ca, de reprécipitation, cinétique de dissolution plus ou moins rapide, hydrolyse de feuillets argileux...) ne sont pas pris en compte et sont à l'origine des écarts observés entre le modèle et l'expérience.

III. LES ELEMENTS TRACES EN SOLUTION

Un certain nombre d'éléments traces ont été analysés dans les solutions issues des expérimentations à 25 et 80°C réalisées sur les sédiments de Haute-Marne et du Gard. L'origine de ces éléments est à chercher dans des minéraux accessoires, les substitutions dans les minéraux principaux et l'adsorption sur les minéraux à forte surface spécifique. Lors de la dissolution de certaines phases minérales, éléments majeurs et éléments traces présents ensemble dans ces minéraux vont se retrouver en solution en quantité proportionnelle. En corrélant les concentrations de certains éléments, il est donc possible de savoir à quelles phases minérales appartiennent ces éléments traces.

Les données sur ces éléments étant peu nombreuses pour les expérimentations sur les siltites du Gard, seules celles obtenues pour les expériences sur les argilites de Haute-Marne sont présentées.

Les évolutions des concentrations en éléments traces sont plus délicates à interpréter que les évolutions des éléments majeurs car les concentrations sont faibles et fluctuantes. Les concentrations maximales rencontrées en solution sont, pour chaque élément, présentées dans la figure V.13.

La majorité des éléments ont des concentrations inférieures à 100 ppb. Le strontium et le plomb sont les éléments traces les plus abondants en solution. Toutefois, leurs concentrations restent inférieures à 10000 ppb. Ensuite, par ordre décroissant des concentrations, viennent les ions Co, P et Ni dont les teneurs maximales varient entre 100 et 1000 ppb.

Les solutions issues des cycles d'humectation/dessiccation et des attaques acides présentent globalement des résultats similaires, excepté pour Pb, Zn, La, Cu, Cr et Ce qui sont en quantités plus importantes dans les solutions d'humectation.

Pour vérifier si certains éléments sont corrélés et appartiennent à la même phase minérale, des graphes binaires entre éléments traces et éléments traces et majeurs ont été réalisés et sont présentés dans les figures V.14 à V.16.

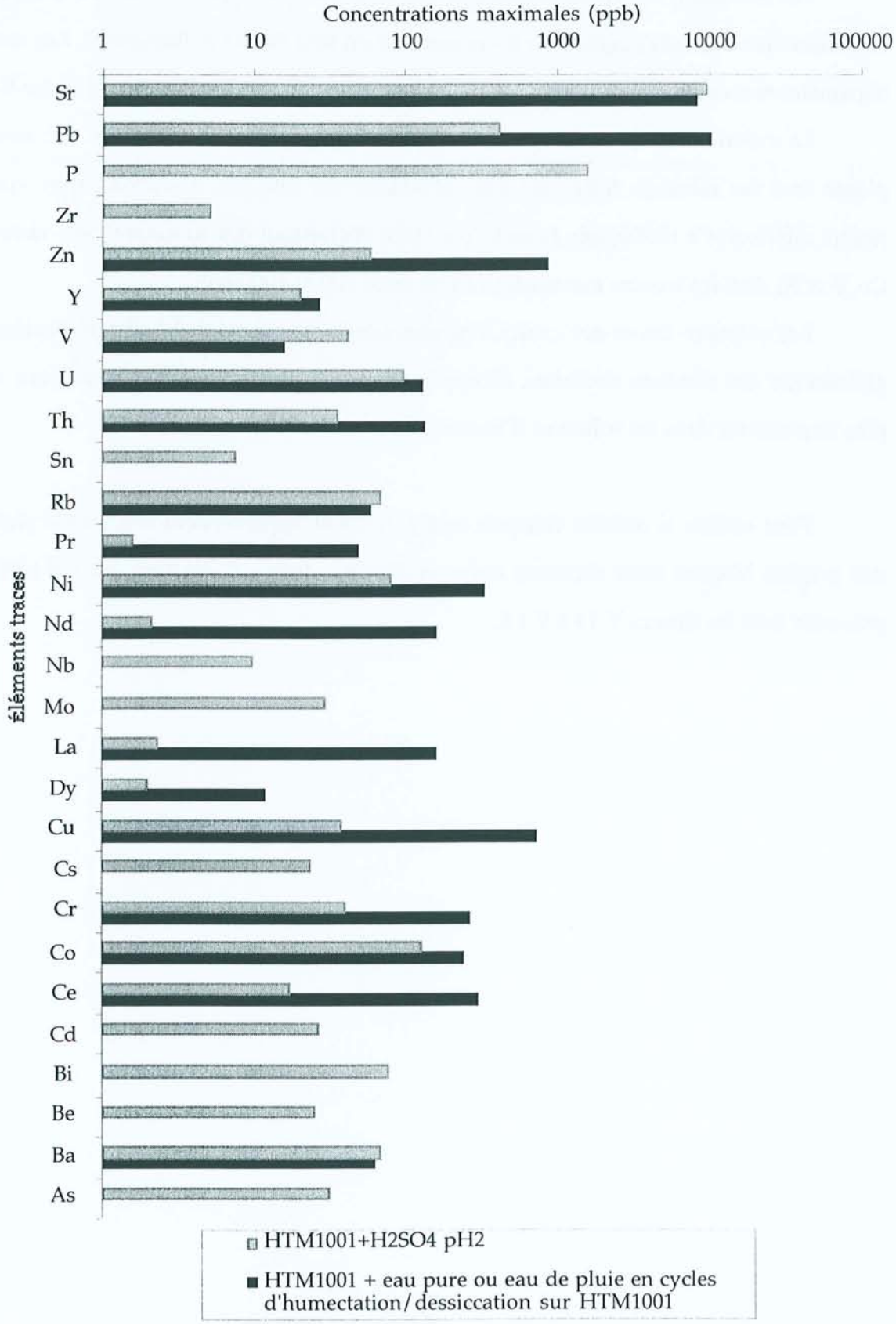


Figure V.13. Concentrations maximales des éléments traces mesurées dans les solutions d'humectation ou après attaques acides

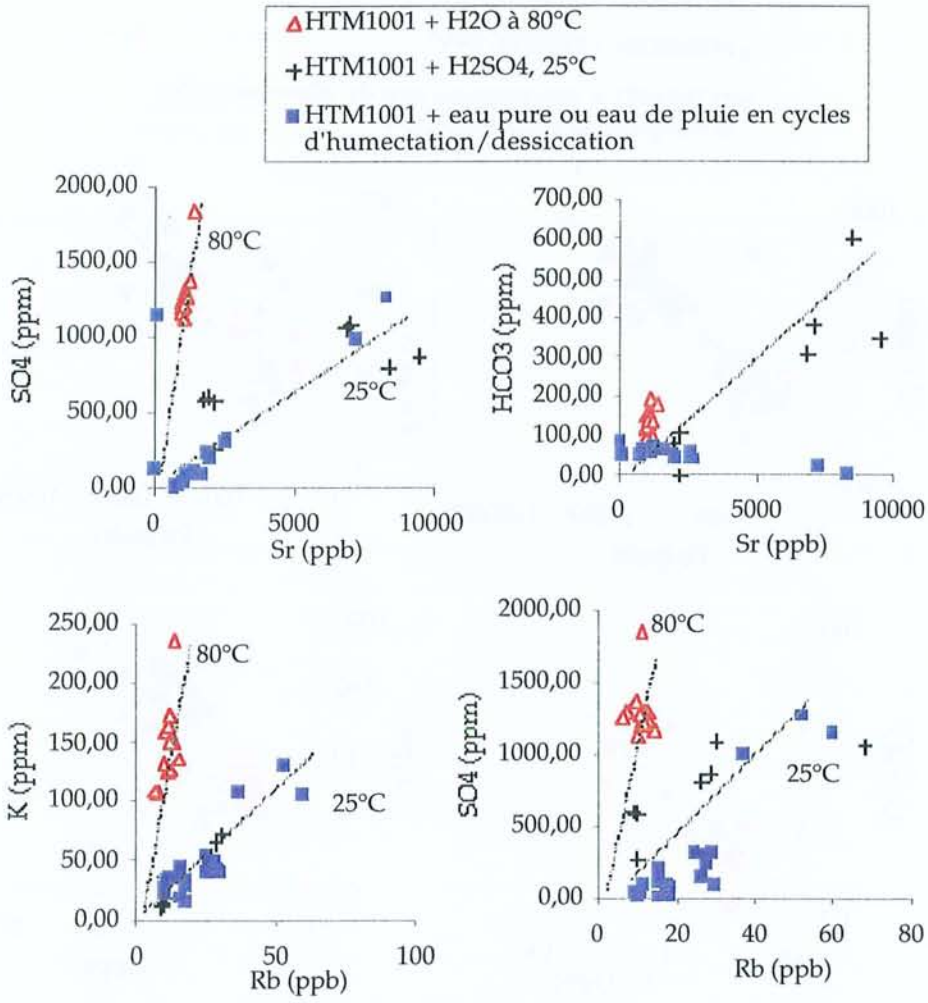


Figure V.14. Corrélation entre les éléments traces Sr et Rb et les éléments majeurs SO_4, HCO_3 et K

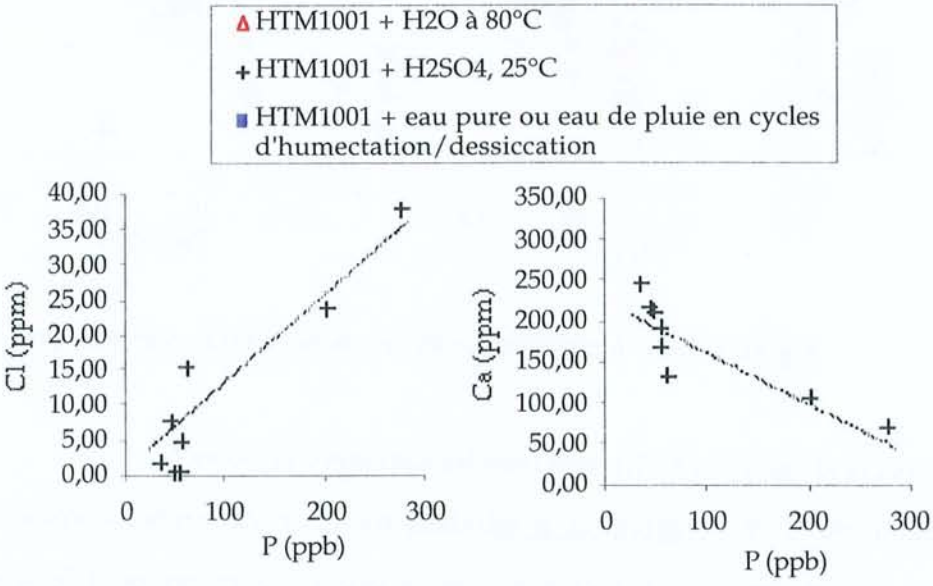


Figure V.15. Corrélation entre les éléments traces et les éléments majeurs présents dans les phosphates

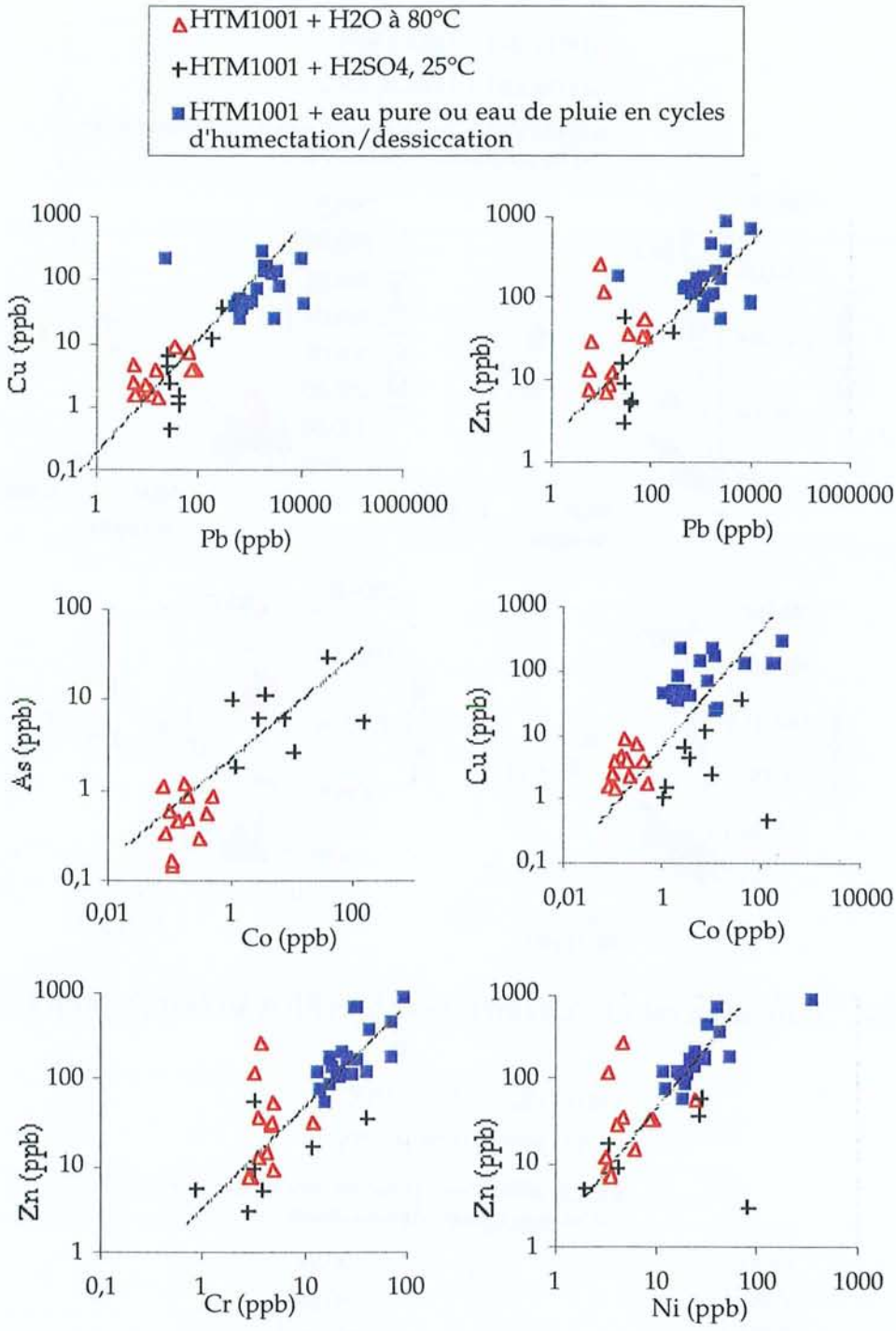


Figure V.16. Corrélation entre les éléments traces métalliques

Trois grands groupes d'éléments corrélés sont mis en évidence.

Tout d'abord, le strontium et le rubidium montrent de bonnes corrélations avec les ions sulfates et carbonates pour le premier et les ions sulfates et potassium pour le second. Le strontium se trouve probablement en traces dans les carbonates et sous forme de sulfates. De la célestine avait d'ailleurs été observée par microscopie électronique à balayage dans l'échantillon de Haute-Marne

HTM1001 (chapitre II). En ce qui concerne le rubidium, il semble lié à des phases sulfates et des minéraux porteurs de potassium. La libération de Rb et de K pourrait attester de la dissolution partielle des I/S ou des illites.

Les ions phosphate sont bien corrélés aux ions calcium et chlore. Ceci pourrait mettre en évidence une source mineure de chlore : des chloro-apatites. Les Terres Rares (non présentées graphiquement ici) sont bien évidemment corrélées entre elles et proviennent très certainement de la dissolution des carbonates mais surtout d'autres porteurs plus riches comme l'apatite et la monazite. Toutefois, aucune corrélation avec les ions phosphate n'a été mise en évidence, ceci peut s'expliquer par la faible abondance ou la présence occasionnelle de ce type de minéral dans les sédiments (hétérogénéité liée à la prise d'échantillon).

Enfin, les éléments traces métalliques (As, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn) sont corrélés entre eux. L'origine minérale de ces éléments est très probablement les sulfures. L'extraction maximale de ces éléments est réalisée pendant les cycles d'humectation/dessiccation. Les attaques acides et les traitements thermiques dans l'eau conduisent, par contre, à des concentrations plus faibles.

IV. ECHANGES CATIONIQUES DANS LES ARGILES

La propriété qu'ont les argiles à pouvoir échanger certains de leurs éléments a été introduite dans le chapitre I. Pour rappel, les minéraux argileux de type smectite sont constitués de feuillets comportant trois couches : une couche plane de tétraèdres (SiO_4) centrés sur un silicium et portant un oxygène à chaque sommet est liée par des atomes d'oxygène à une autre couche plane d'octaèdres $AlO_4(OH)_2$ centrés sur un atome d'aluminium qui est liée à son tour à une couche de tétraèdres (SiO_4). Certains ions silicium de la couche tétraédrique sont remplacés par des ions aluminium et/ou certains ions aluminium de la couche octaédrique sont remplacés par des ions Fe^{2+}, Fe^{3+} ou Mg^{2+}, dans le cas le plus général. Ces substitutions isomorphes entraînent alors un déficit de charge positive à l'intérieur des feuillets qui est compensé par la présence entre ces feuillets d'ions alcalins ou alcalino-terreux associés à des molécules d'eau (Michard, 1989). Ces cations peuvent ensuite être échangés suivant les conditions d'expérience.

Des échanges ont été constatés entre les cations des sites interfoliaires des minéraux argileux de type I/S et les cations des solutions mises en contact pendant les attaques acides, les cycles d'humectation/dessiccation ou encore les traitements thermiques. Dans la littérature, les échanges avec les minéraux argileux ont été bien étudiés mais dans le cas de systèmes relativement simples en général (Huertas et al., 1995; Martin et Laudelout, 1963; Sawhney, 1972; Shainberg et al., 1987; Shainberg et al., 1980; Sposito et al., 1983b; Sposito et al., 1983a). Une comparaison entre les données expérimentales obtenues et les résultats de la littérature est donc réalisée pour examiner si, dans des systèmes complexes d'interaction fluides/roche, les minéraux argileux présentent des comportements similaires à ceux décrits dans des systèmes simples.

IV.1. THEORIE DES ECHANGES

Les réactions d'échange décrivant le remplacement stoechiométrique des ions sur la surface d'un solide ou un échangeur de charge fixe (Sm : smectite) sont les suivantes :

$A^+_{aq} + SmB^+ \leftrightarrow B^+_{aq} + SmA^+$ si l'échange concerne des ions monovalents (5.1)

$2C^+_{aq} + SmD^{2+} \leftrightarrow D^{2+}_{aq} + 2SmC^+$ si l'échange concerne des ions hétérovalents (5.2)

Les constantes thermodynamiques d'équilibre de ces deux réactions sont :

$$K_{A/B} = \frac{(B^+)_{aq}(A^+)_{Sm}}{(A^+)_{aq}(B^+)_{Sm}} \qquad K_{C/D} = \frac{(D^{2+})_{aq}(C^+)^2_{Sm}}{(C^+)^2_{aq}(D^{2+})_{Sm}} \qquad (5.3)$$

ou $(X^{n+})_{aq}$ représente l'activité de l'ion en solution :

$(X^{n+})_{aq} = \gamma_X \cdot [X^{n+}]_{sol}$ avec γ_X : le coefficient d'activité de l'ion X en solution (5.4)

$[X^{n+}]_{sol}$: la molalité de l'ion X en solution.

et $(Y^{m+})_{Sm}$ représente l'activité de l'ion sur l'échangeur :

$(Y^{m+})_{Sm} = f_Y \cdot [Y^{m+}]_{Sm}$ avec f_Y : le coefficient d'activité de l'ion Y sur l'échangeur (valeur fixée à 1 en général)

$[Y^{m+}]_{Sm}$: la fraction molaire de l'ion Y sur la

phase solide échangeuse. (5.5)

On obtient des courbes de partage dite isotherme d'échange des ions (X,Y) en traçant la fraction molaire d'un ion X (X/(X+Y), convention de Vanselow) ou son équivalent en charge (X/(X+2Y) si $Y=Ca^{2+}$, convention de Gapon) dans l'échangeur en fonction de la même quantité dans la solution à l'équilibre. L'une ou l'autre des méthodes conduit à la même constante thermodynamique d'équilibre (Sposito, 1977).

Cas de l'échange entre ions de même charge : (Michard, 1989)

Si on considère que les échangeurs sont des solutions solides $SmA_{1-x}B_x$ dans lesquelles tous les ions A^+ et B^+ sont au contact de l'eau et peuvent être échangés et si $C_0(1-z)$ et C_0z sont les concentrations des ions A^+ et B^+ dans la solution aqueuse, alors l'expression caractérisant l'échange est :

$$x/(1-x) = D(z/(1-z)) \qquad \text{avec} \quad D = K_{B/A}.\ \frac{\gamma_{A^+}}{\gamma_{B^+}} \qquad (5.6)$$

= coefficient de partage

En pratique, le coefficient de partage D n'est pas constant, mais les courbes expérimentales différent assez peu des isothermes d'échange théoriques (figure V.17). On obtient des courbes à concavité tournée vers le haut si D<1 et vers le bas si D>1. Le cas où D=1 correspond à la première bissectrice.

Cas de l'échange entre ions de charges différentes : (Michard, 1989)

De la même manière, en considèrant que les échangeurs sont des solutions solides $SmD_{1-x}C_x$ dans lesquelles tous les ions D^{2+} et C^+ sont au contact de l'eau et peuvent être échangés et si $C_0(1-z)$ et C_0z sont les concentrations des ions D^{2+} et C^+dans la solution aqueuse, alors l'expression caractérisant l'échange est :

$$x^2/(1-x) = D'C_0(z^2/(1-z) \qquad \text{avec} \quad D' = K_{C/D}.\ \frac{\gamma_{C^+}^2}{\gamma_{D^{2+}}} \qquad (5.7)$$

= coefficient de partage

Contrairement à l'échange d'ions de même charge, la répartition des ions sur l'échangeur dépendra de la concentration totale des ions en solution et non pas seulement de leur rapport

d'activité. Le même type de représentation que précédemment peut être utilisé et donne des courbes semblables à celles représentées figure V.18.

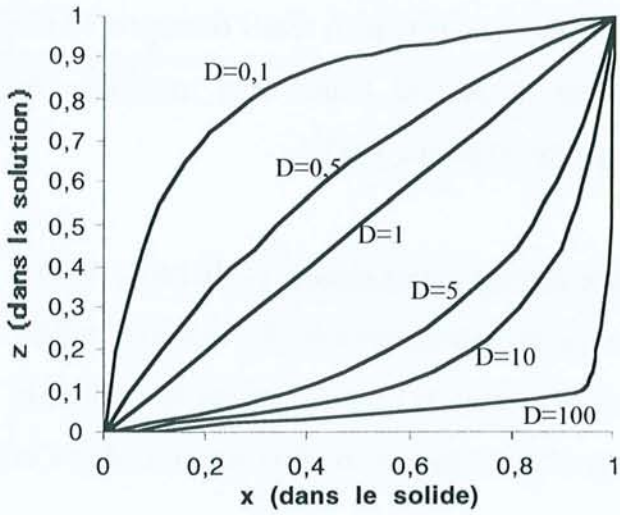


Figure V.17. Courbe de partage d'un couple d'ions de même charge sur un échangeur selon le coefficient de partage D

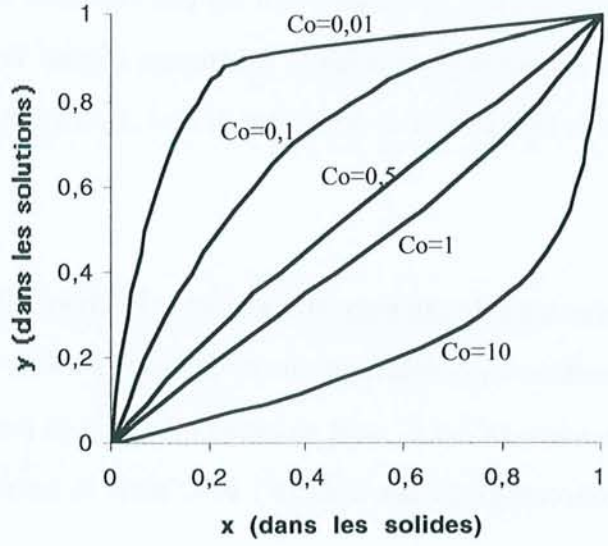


Figure V.18. Courbe de partage d'un ion bivalent et d'un ion monovalent sur un échangeur selon la concentration totale de la solution et pour un coefficient de partage D'=1

IV.2. APPLICATION AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

Deux types d'échange sont considérés pour les interactions à température ambiante :

- le remplacement de Na par Ca qui a été constaté dans de nombreuses expérimentations (chapitre III et IV). La réaction correspondante est :

$$Ca^{2+}_{aq} + 2\ SmNa^{+} \leftrightarrow 2\ Na^{+}_{aq} + SmCa^{2+} \qquad (5.8)$$

avec la constante d'échange correspondante $K_{Ca/Na} = \dfrac{\gamma^2_{Na^+}(Na^+)^2_{aq}(Ca^{2+})_{Sm}}{\gamma_{Ca^{2+}}(Ca^{2+})_{aq}(Na^+)^2_{Sm}}$

- le remplacement de K par Na. La réaction correspondante est :

$$Na^{+}_{aq} + SmK^{+} \leftrightarrow K^{+}_{aq} + SmNa^{+} \qquad (5.9)$$

avec la constante d'échange correspondante $K_{Na/K} = \dfrac{\gamma_{K^+}(K^+)_{aq}(Na^+)_{Sm}}{\gamma_{Na^+}(Na^+)_{aq}(K^+)_{Sm}}$

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHEQUE

IV.2.a. Évolution des rapports ioniques dans les argiles en fonction de la composition des solutions expérimentales

Cas des smectites de la Bentonite du Wyoming :

L'évolution des fractions molaires en Na dans les solutions expérimentales en fonction des mêmes fractions dans les smectites de la Bentonite du Wyoming est présentée dans la figure V.19. Seul le cas du remplacement du sodium par du calcium a été considéré : les teneurs en potassium dans les montmorillonites constituant la Bentonite du Wyoming étant faibles, l'échange Na/K n'a pas été étudié.

Au cours des cycles d'humectation/dessiccation, il y a une diminution du rapport Na/(Na+2Ca) dans les argiles tandis que le rapport en solution reste constant. Cette diminution est faible puisque le rapport varie de 0,6 à 0,45 et reste dans l'intervalle de composition des smectites de la Bentonite de départ, représenté sur le graphe par les lignes verticales en pointillés. Toutefois, cette diminution pourrait correspondre à une modification légère de la garniture interfoliaire des smectites. Un départ du sodium remplacé par du calcium en site interfoliaire des argiles a d'ailleurs été constaté grâce aux analyses cristallochimiques (chapitre III).

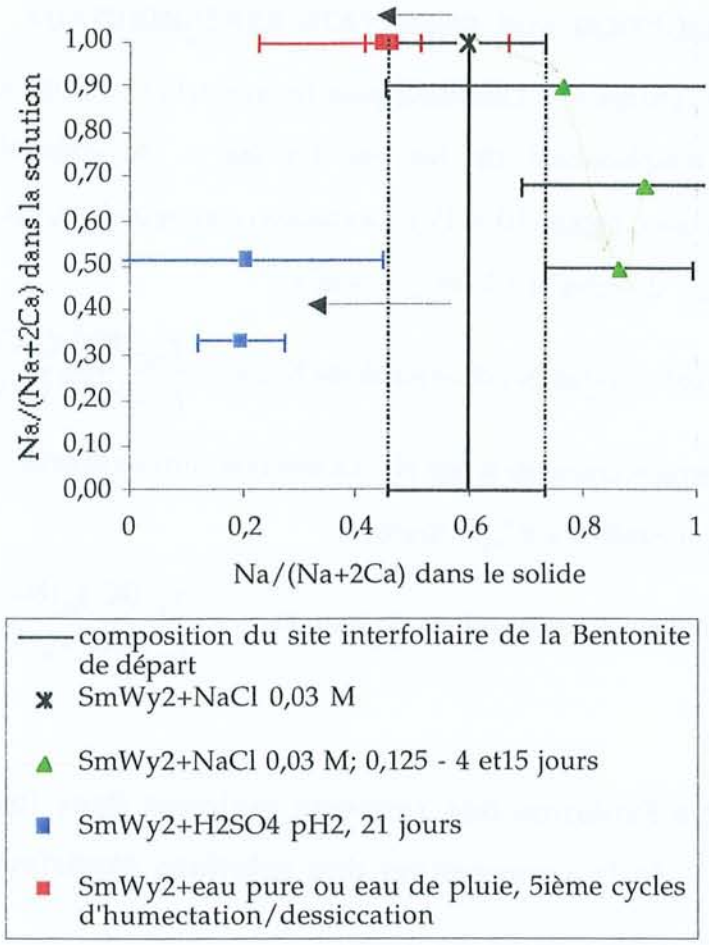


Figure V.19. Évolution des fractions molaires en sodium (équivalents en charge) dans les solides et les solutions à l'équilibre après interactions à température ambiante avec la Bentonite du Wyoming

Au cours des attaques acides, la diminution du rapport Na/(Na+2Ca) dans les argiles est beaucoup plus significative. Les solutions de H_2SO_4 à pH2 ont fortement altéré la calcite présente en faible quantité dans la Bentonite. La solution n'étant pas renouvelée, elle s'enrichit en calcium d'où un rapport Na/(Na+2Ca) en solution plus faible (entre 0,3 et 0,5). Les échanges en site interfoliaire (substitution du sodium du calcium) sont plus importants que dans le cas précédent, d'où une diminution du rapport Na/(Na+2Ca) observé dans les argiles.

Dans le cas des traitements en présence de H_2O-NaCl, le rapport Na/(Na+2Ca) diminue en solution (de 1 à 0,5) et augmente dans les smectites (de 0,6 à 0,95 environ). Quelle que soit la nature de la solution, il y a toujours dissolution de la calcite présente en faible proportion dans la Bentonite du Wyoming. Cette dissolution suffit à diminuer le rapport Na/(Na+2Ca) en solution.

L'augmentation de ce même rapport dans les argiles indique l'augmentation de la proportion de sodium en site interfoliaire.

Cas des argiles du sédiment de Haute-Marne:

L'évolution des fractions molaires de Na et K en solution en fonction des mêmes fractions dans les argiles est présentée figure V.20.

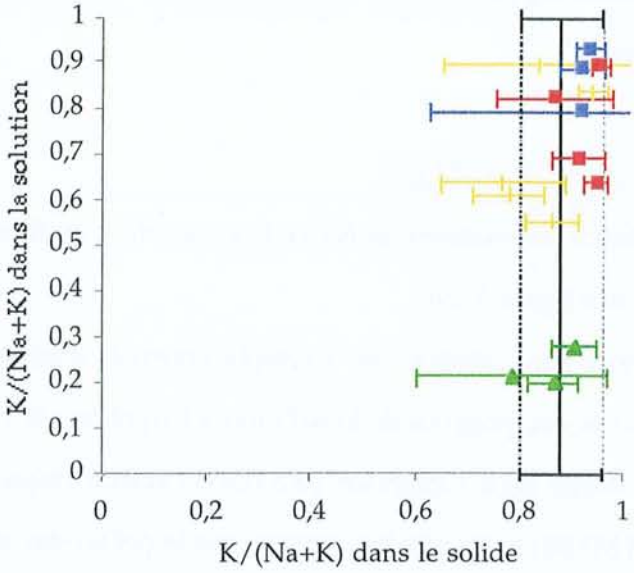
L'étude de l'échange Na-K montre que le remplacement du potassium par du sodium est peu probable. Quelle que soit la composition de la solution à l'équilibre, le rapport K/(K+Na) dans les argiles est constant et contenu dans l'intervalle (0,8-0,95) caractéristique des argiles analysées dans le produit de départ (HTM1001). Ce résultat montre que le potassium est essentiellement dans les feuillets d'illite et, par conséquent, non échangeable.

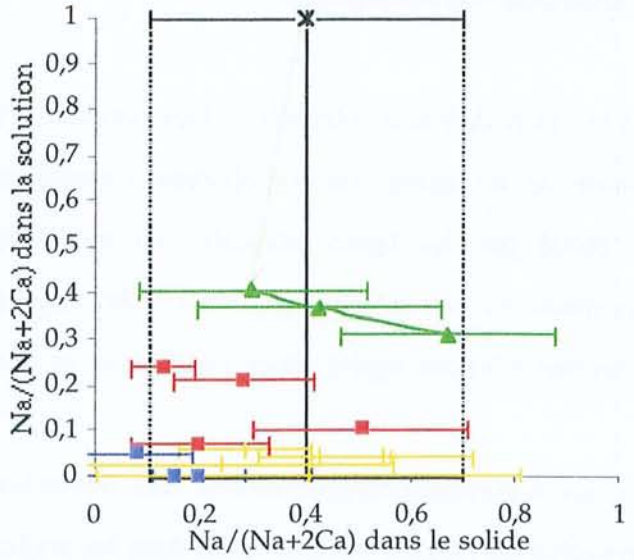
L'échange Na-Ca est plus délicat à interpréter. Des résultats très similaires à ceux décrits dans le cas de la Bentonite du Wyoming, ont été obtenus. Cependant, l'intervalle de valeur du rapport Na/(Na+2Ca), limité par les lignes verticales en pointillés, indique une dispersion importante de la composition du site interfoliaire des I/S du sédiment de Haute-Marne et les variations du rapport Na/(Na+2Ca) des argiles après traitements se retrouvent à l'intérieur de cet intervalle.

Au cours des cycles d'humectation/dessiccation, des interactions dans l'eau pure et des attaques acides, une diminution du rapport Na/(Na+2Ca) dans les argiles est constatée. Ceci résulte des échanges en site interfoliaire des smectites des I/S mis en évidence grâce aux analyses cristallochimiques (remplacement de Na par Ca). Le rapport Na/(Na+2Ca) en solution est faible (entre 0 et 0,2). Ce résultat est lié à la dissolution importante du gypse et des carbonates.

Concernant les traitements en présence de H_2O-NaCl, le rapport Na/(Na+2Ca) diminue en solution (de 1 à 0,3) et augmente dans les smectites (de 0,4 à 0,65 environ). Quelle que soit la nature de la solution, il y a toujours dissolution des carbonates et du gypse ce qui explique la diminution du rapport Na/(Na+2Ca) en solution. L'augmentation de ce même rapport dans les argiles indique l'augmentation de la proportion de sodium en site interfoliaire.

La grande similitude des résultats constatés dans les cas de la Bentonite du Wyoming et du sédiment de Haute-Marne peut signifier que les feuillets de smectites dans les I/S du sédiment de Haute-Marne ont un comportement similaire aux smectites de la Bentonite.





Composition du site interfoliaire des I/S dans HTM1001

HTM1001+NaCl 0,03 M au départ

HTM1001+NaCl 0,03 M; 0,125 - 4 et 15 jours

HTM1001+Eau pure L/R=3-10 ou 50/1, 15jours

HTM1001+H2SO4 pH2, 15jours

HTM1001+eau pure ou eau de pluie; 5ième cycle d'humectation/dessiccation

Figure V.20. Évolution des fractions molaires en sodium et potassium (équivalents en charge) dans les solides et les solutions à l'équilibre après interactions à température ambiante avec le sédiment de Haute-Marne

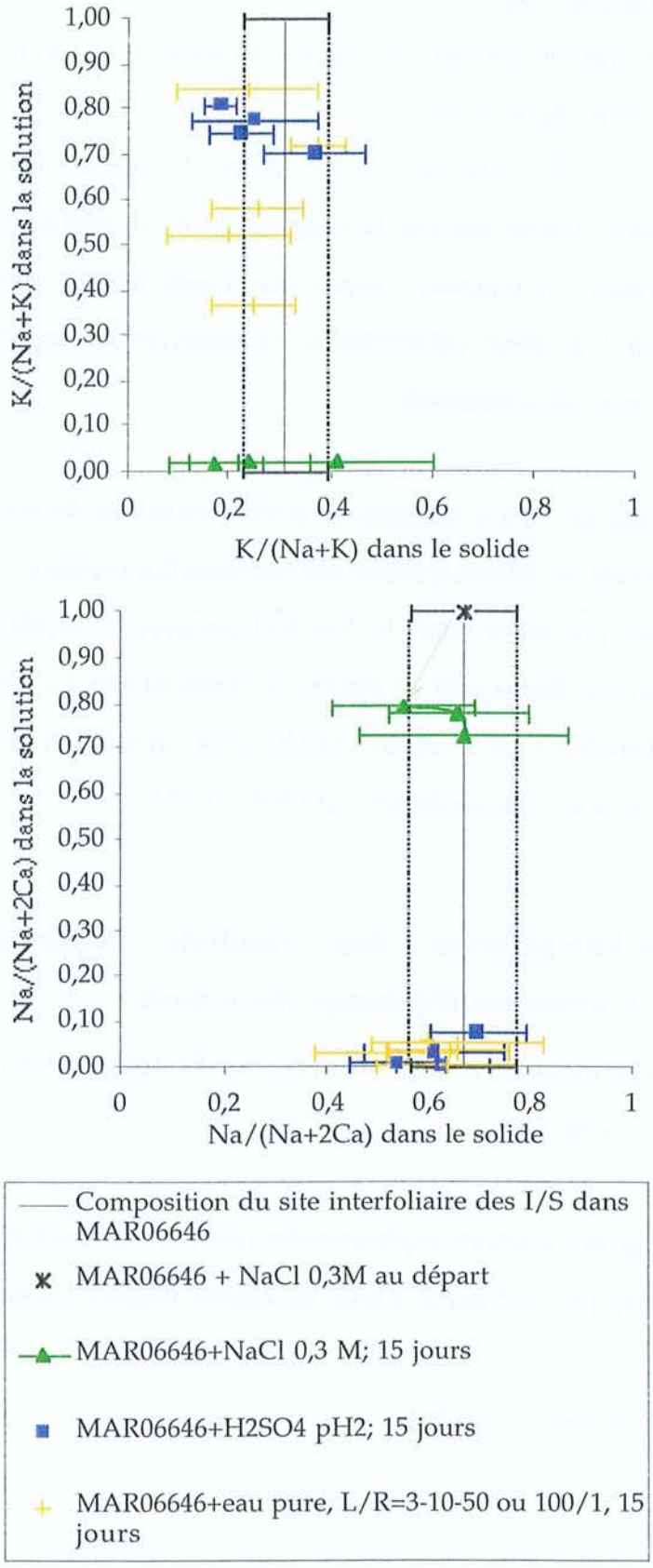


Figure V.21. Évolution des fractions molaires en sodium et potassium (équivalents en charge) dans les solides et les solutions à l'équilibre après interactions à température ambiante avec le sédiment du Gard

Cas des argiles des siltites du Gard :

L'évolution des fractions molaires de Na et K en solution en fonction des mêmes fractions dans les argiles est présentée figure V.21.

Comme dans le cas du sédiment de Haute-Marne, le remplacement du potassium par du sodium est peu probable. Quelle que soit la composition de la solution à l'équilibre, le rapport K/(K+Na) dans les argiles, est similaire, compris dans l'intervalle de valeurs (0,2-0,4) des argiles analysées dans le produit de départ (MAR06646). Le potassium, essentiellement présent dans les feuillets d'illite, n'est donc pas échangeable.

L'étude de l'échange Na-Ca témoigne de petites variations du rapport Na/(Na+2Ca) mais contenues dans l'intervalle de valeurs typiques des interstratifiés présents dans le produit de départ (MAR06646) d'ailleurs plus étroit (entre 0,55 et 0,8) que pour HTM1001. Les résultats de cette étude sont similaires à ceux décrits pour les argilites de Haute-Marne. La seule différence concerne le cas des traitements dans NaCl, où le rapport Na/(Na+2Ca) en solution est plus fort à cause de la concentration élevée de la solution de départ (H_2O-NaCl 0,3 M).

IV.2.b.Comparaison des résultats expérimentaux avec des isothermes d'échange théoriques

Les équations permettant d'obtenir les isothermes d'échange théoriques ont été rappelées au paragraphe IV.2.a de ce chapitre.

La force ionique des solutions expérimentales (tableau V.4) a été calculée en faisant la demi-somme des produits $z_i^2.[A_i^{zi+}]$ étendue à tous les cations majeurs présents en solution (Michard, 1989):

$$I=0,5*\Sigma\ z_i^2.[A_i^{zi+}] \qquad (5.10)$$

N°	Expérimentations (sur poudre)	Origine
1	Sédiment +H_2O pure, L/R=1-3-10 et 50/1, 15 jours, 25°C	Expériences supplémentaires
2	Sédiment +H_2O pure, L/R=10 et 100/1, 15 jours, 25°C	Attaques acides à 25°C - Chap. III
3	Sédiment +H_2SO_4 pH2, L/R=10 et 100/1, 15 jours, 25°C	Attaques acides à 25°C - Chap. III
4	Sédiment + H_2O pure ou eau de pluie, 5ième cycle d'humectation/dessiccation , 25°C	Cycles d'humectation/dessiccation à 25°C - Chap. III
5	Sédiment +NaCl 0,03 M (Haute-Marne) ou NaCl 0,3 M (Gard), L/R=10, 15 jours, 25°C	Expériences supplémentaires

Tableau V.3. Description des expérimentations concernées par l'étude des échanges

Expériences	Co (M)	I mole/kg	$\gamma_{Na+ \text{ ou } K+}$	γ_{Ca2+}	D' (Na/Ca)
SmWy2 + expérience 4	0,0031	0,0025	0,947	0,804	1,65
	0,0026	0,0024	0,948	0,808	1,65
HTM1001 + expérience 4	0,0034	0,0057	0,924	0,728	1,73
	0,0074	0,0111	0,898	0,650	1,84
	0,0037	0,0039	0,935	0,767	1,69
	0,0066	0,0091	0,906	0,675	1,80
HTM1001 + expérience 3	0,0264	0,0430	0,824	0,461	2,18
	0,0154	0,0430	0,839	0,496	2,10
HTM1001 + expérience 2	0,0207	0,0288	0,849	0,520	2,05
	0,0191	0,0191	0,872	0,579	1,94
HTM1001 + expérience 3	0,0500	0,0500	0,814	0,439	2,23
	0,0562	0,0562	0,806	0,422	2,28
MAR06646 + expérience 3	0,0262	0,0411	0,827	0,468	2,16
	0,0172	0,0379	0,832	0,480	2,13
MAR06646 + expérience 2	0,0171	0,0194	0,871	0,576	1,95
	0,0046	0,0115	0,896	0,646	1,84
MAR06646 + expérience 3	0,0251	0,0420	0,825	0,465	2,17
	0,0349	0,0621	0,799	0,407	2,32
SmWy2 + expérience 3	0,0154	0,0307	0,845	0,511	2,07
	0,0298	0,0512	0,812	0,435	2,24
SmWy2 + expérience 5	0,0595	0,0391	0,830	0,475	2,14
	0,0596	0,0855	0,775	0,361	2,46
	0,0513	0,0438	0,823	0,459	2,18
HTM1001 + expérience 5	0,0611	0,0472	0,818	0,448	2,21
	0,0488	0,0412	0,827	0,468	2,16
	0,0194	0,0293	0,848	0,517	2,05
MAR06646 + expérience 5	0,3595	0,1938	0,664*	0,194*	3,35
	0,3739	0,2026	0,658*	0,188*	3,41
	0,3756	0,2014	0,659*	0,189*	3,40
HTM1001 + expérience 1	0,0005	0,0160	0,881	0,603	190
	0,0175	0,0384	0,831	0,478	2,14
	0,0351	0,0700	0,790	0,390	2,37
MAR06646 + expérience 1	0,0044	0,0110	0,898	0,651	1,83
	0,0534	0,0909	0,770	0,352	2,49
	0,0667	0,0698	0,790	0,390	2,37

Tableau V.4. Résultats des calculs de la concentration Co, de la force ionique I, des coefficients d'activités γ des ions calcium, potassium et sodium et des coefficients de partage pour l'échange Na/Ca dans les solutions expérimentales étudiées

Deux formules partiellement empiriques ont été ensuite utilisées pour calculer les coefficients d'activités :

- la formule de Güntelberg qui donne des résultats satisfaisants pour I<0,1mole/kg et qui sera généralement employée :

$$\log \gamma_i = -(A.z_i.I^{1/2})/(1+ I^{1/2}) \qquad (5.11)$$

- la formule de Davies pour les forces ioniques jusqu'à environ 1 mole/kg (les coefficients calculés à partir de cette formule sont signalés par un astérisque dans le tableau V.4.) :

$$\log \gamma_i = -A.z_i.((I^{1/2})/(1+ I^{1/2})-0,31) \qquad (5.12)$$

(le coefficient A, de ces formules, ne dépend que de la température et est égal à 0,4882 à 25°C et 1bar (Michard, 1989).)

Les coefficients de partage pour l'échange Na/Ca (tableau V.4) et Na/K ont été également calculés pour le tracé des isothermes.

$$D_{(Na/K)}=K_{Na/K}.(\gamma_K/\gamma_{Na}) \qquad D_{(Na/Ca)}=K_{Na/Ca}.(\gamma_{Na}^2/\gamma_{Ca}) \qquad (5.13)$$

Les constantes d'échanges sont donnés par (Fletcher and Sposito, 1989) :

$$K^+ + NaX \Leftrightarrow KX + Na^+ \qquad K_a = 1,80 \qquad (5.14)$$

$$Ca^{2+} + 2\ NaX \Leftrightarrow CaX_2 + 2\ Na^+ \qquad K_a = 1,48 \qquad (5.15)$$

Les coefficients d'activité étant identiques pour Na^+ et K^+, le coefficient de partage $D_{(Na/K)}$ sera toujours le même et égal à 1,8 (la constante d'échange).

Les résultats expérimentaux et les isothermes d'échange théoriques sont comparés dans les graphes des figures IV.22 à IV.24. Les isothermes dépendant des concentrations Co des solutions et des coefficients de partage D, et ces deux paramètres variant constamment au cours des expérimentations (pas de présence, en général, d'un sel très dominant), seules les isothermes se basant sur des valeurs de Co et D (tableau V.4) extrêmes ont été tracées.

Cas de la Bentonite du Wyoming :

Les points représentatifs des résultats obtenus après attaques acides sont relativement bien corrélés avec les isothermes. Par contre, dans le cas des cycles d'humectation/dessiccation, les

rapports Na/(Na+2Ca) sont élevés et éloignés des isothermes théoriques. Le sodium échangé n'est donc pas remplacé par du calcium dans les proportions prédites par les isothermes. Une partie du sodium interfoliaire est, peut être, remplacé par des protons (peu problable dans les conditions de pH des solutions) ou alors il s'agit d'un phénomène d'extraction du Na (sans remplacement), visant à rééquilibrer la concentration de sodium en solution à chaque renouvellement de celle-ci. Enfin dans le cas de l'interaction de la Bentonite avec une solution aqueuse de NaCl 30 mM, les points expérimentaux tendent plutôt à s'éloigner de l'isotherme d'échange théorique. Ce phénomène n'est pas, pour l'instant, expliqué.

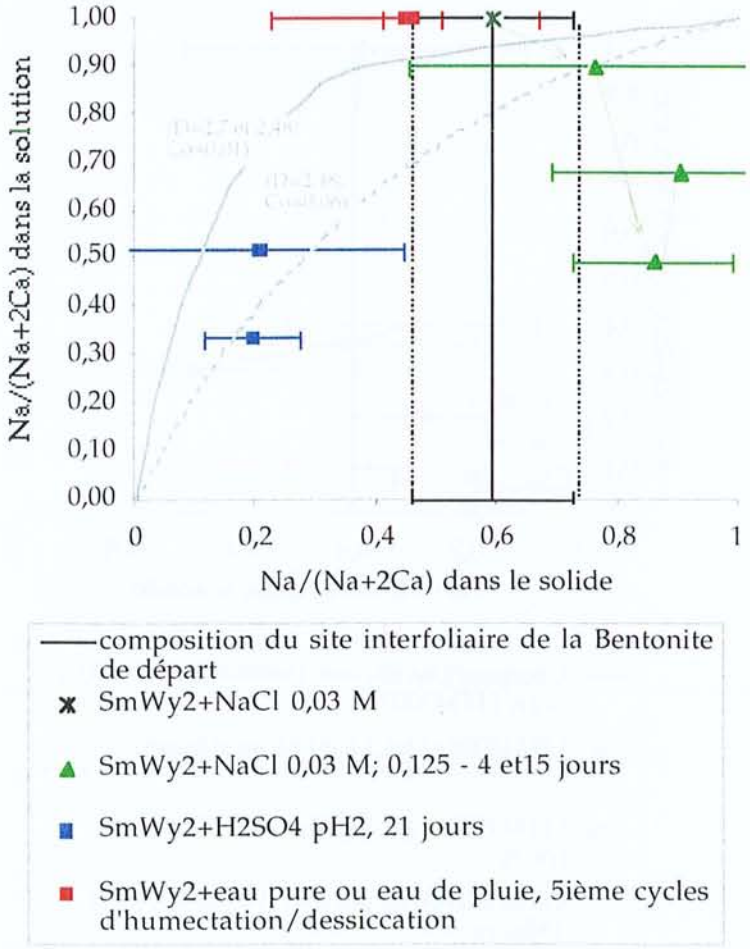


Figure V.22. Échange Na-Ca : comparaison entre les isothermes d'échanges théoriques et les données expérimentales obtenues après traitements à température ambiante de la Bentonite du Wyoming

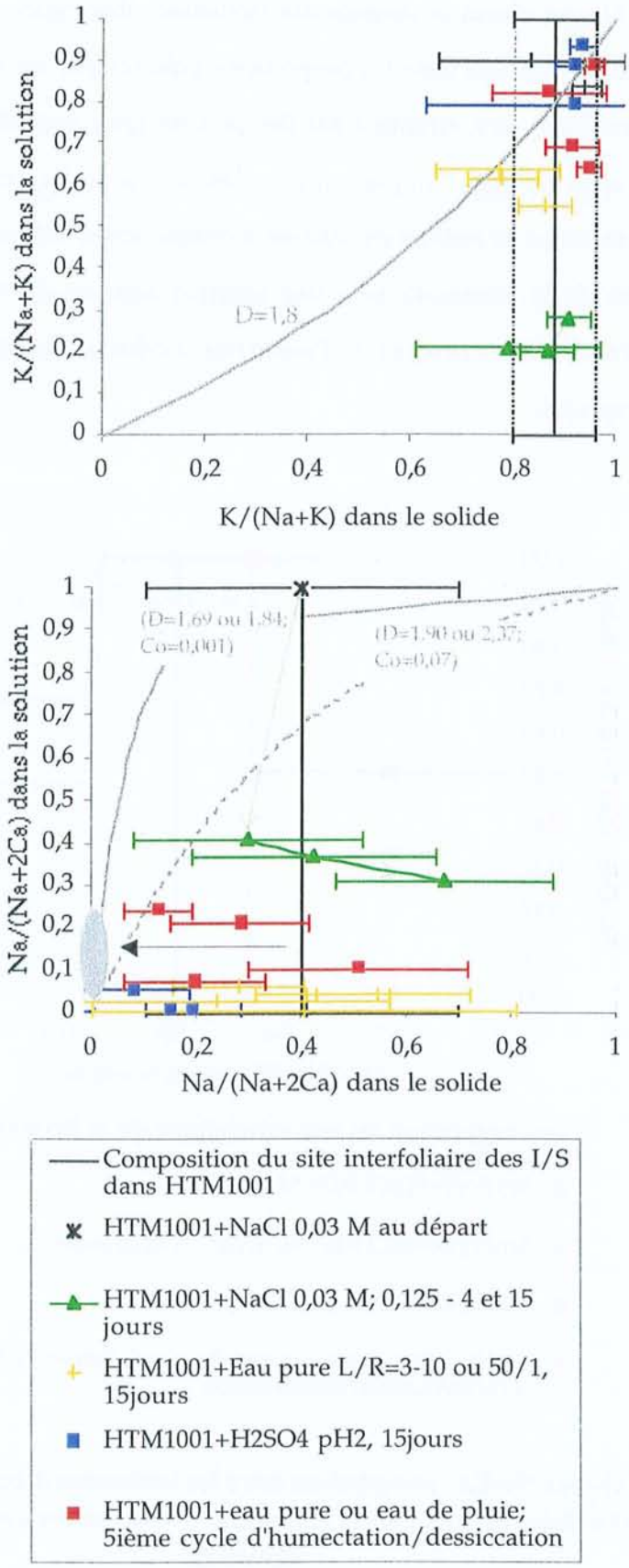


Figure V.23. Échange Na-Ca et Na-K : comparaison entre les isothermes d'échanges théoriques et les données expérimentales obtenues après traitements à température ambiante du sédiment de Haute-Marne

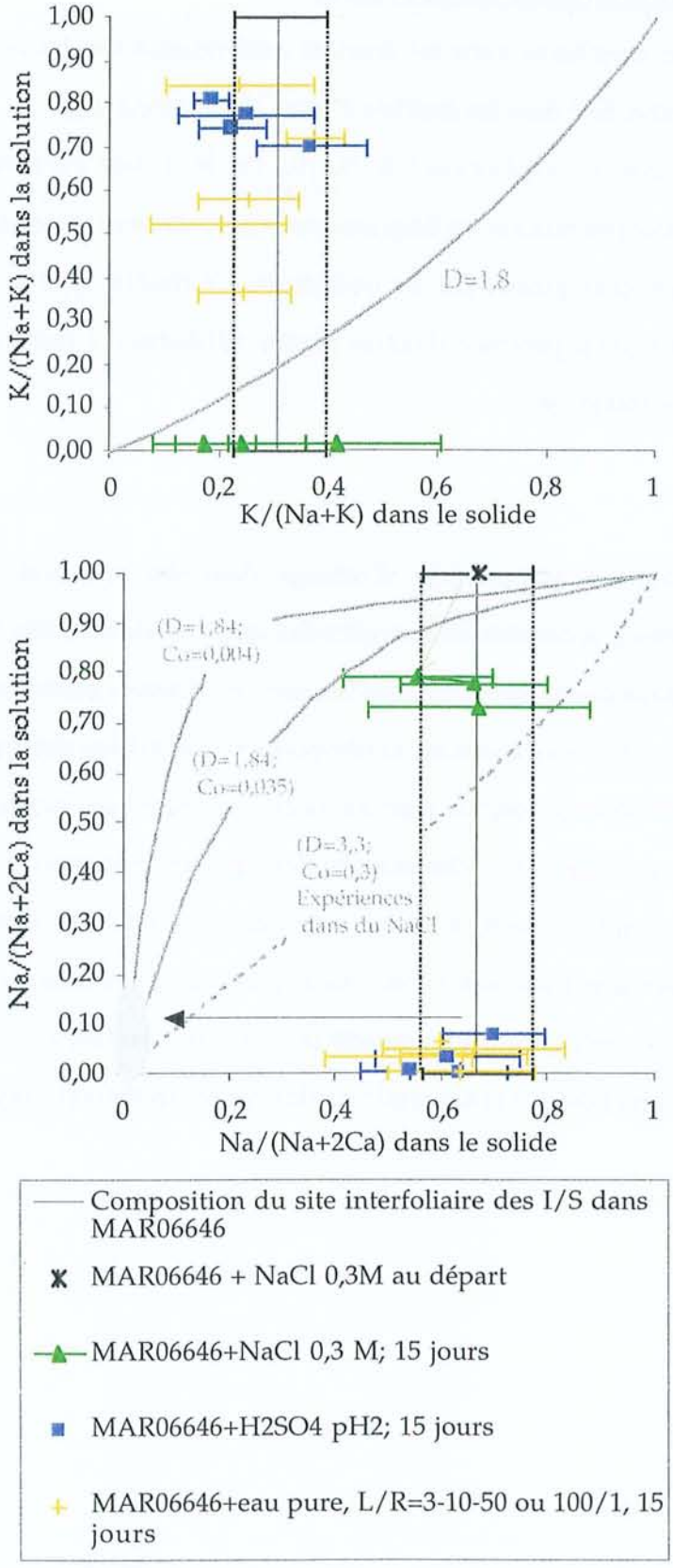


Figure V.24. Échanges Na-Ca et Na-K : comparaison entre les isothermes théoriques et les données expérimentales obtenues après traitements à température ambiante du sédiment du Gard

Cas des sédiments naturels (Haute-Marne et Gard) :

Il n'y a aucune corrélation entre les données expérimentales et les isothermes d'échanges K-Na puisque le potassium, fixé dans les feuillets d'illite, n'est pas échangé.

En ce qui concerne le remplacement de Na par Ca, les points expérimentaux ne sont pas sur les isothermes mais leur position sur les diagrammes montre une évolution des rapports Na/Ca dans les argiles qui tend vers ceux prédits par les isothermes. Ce résultat montre que l'échange n'est pas total, peut être à cause de la présence d'autres phases minérales qui peuvent retarder l'échange ou protéger les particules (blindage).

Conclusion :

L'interprétation des phénomènes d'échange dans des systèmes naturels complexes est délicate. Des problèmes d'accessibilité aux argiles des ions en solution, liés à la présence de ciments microcristallins, expliqueraient les écarts observés entre les données expérimentales et les isothermes d'échange théoriques. Des incertitudes sur la composition interfoliaire des argiles et sur le dosage des ions en faible concentration en solution peuvent aussi contribuer à ces écarts.

Cependant, cette étude des échanges a montré que les processus d'interaction fluides/roche dans ces systèmes complexes sont de même type que ceux observés dans des systèmes simples (bentonite + eau chlorée par exemple). Par ailleurs, dans le cas des argilites de Haute-Marne, les données obtenues expérimentalement permettent d'évaluer la tendance évolutive des rapports cationiques en solution et dans la phase argileuse des sédiments naturels oxydés.

CONCLUSION

Cette thèse avait pour but de tester le comportement de matériaux argileux dans des conditions physico-chimiques proches de celles d'un stockage souterrain de déchets. Les diverses phases de la création et de la mise en place d'un stockage en milieu profond ont été simulées avec :

- une oxydation à température et taux d'humidité ambiants simulant l'effet de l'entrée de l'air à hygrométrie normale dans les galeries,
- une altération liée à une exposition aux intempéries climatiques (cycles d'humectation/dessiccation) simulant l'effet d'un entreposage en surface des sédiments avant une éventuelle réintroduction dans le site de stockage,
- enfin, une altération due au stress thermique subi par les sédiments lors de la mise en place des colis radioactifs dans le stockage (phase de réhydratation sous stress thermique).

Les diverses simulations ont mis en évidence des comportements similaires des minéraux composant les sédiments étudiés et une évolution commune des caractéristiques des solutions en contact.

Les argiles sont peu affectées, du point de vue de leur structure silicatée dans la plupart des expériences qui ont été réalisées sur des temps d'expériences de 6 mois maximum avec aucune évidence de néoformation. Le tableau C.1 dresse le bilan des observations réalisées sur les minéraux argileux après les différentes expérimentations.

L'analyse par diffraction des rayons X montre systématiquement des variations de l'espacement interfoliaire des minéraux argileux traduisant des états d'hydratation modifiés. Ceux-ci sont induits par des modifications de la garniture interfoliaire des argiles suite à des échanges cationiques qui ont été caractérisés lors des analyses cristallochimiques.

La plupart des traitements appliqués aux sédiments entraînent l'apparition d'une plus grande proportion relative de feuillets diffractant à 10 Å. Leur nature n'est pas déterminée précisément mais les analyses cristallochimiques semblent indiquer qu'il ne s'agit pas d'illite sensus-stricto. Il pourrait s'agir de feuillets de smectite déshydratée ou de feuillets de smectite haute charge.

L'exception concerne les attaques acides à 25°C où les échantillons contiendraient une plus grande proportion de feuillets gonflants après interaction. Ce phénomène pourrait être attribué à la réhydratation de feuillets de smectite déshydratée ou à la formation de feuillets gonflants à partir des feuillets fermés (illite) des I/S.

	Expériences	Analyse par DRX	Cristallochimie	CEC
1.	**Attaques acides à 25°C (H_2SO_4 pH2)**	- États d'hydratation variables - Augmentation de la proportion relative de feuillets de smectites par rapport aux illites	- Si et K constants - Légère augmentation du contenu en Fe - Légère diminution de Mg pour la Bentonite du Wyoming - Perte de Na et gain de Ca en site interfoliaire	Augmentation de la CEC
2.	**Cycles d'humectation/ dessiccation à 25°C**	- États d'hydratation variables - Augmentation de la proportion relative de feuillets diffractant à 10 Å	- Si, Mg et K constants - Légère diminution du Fe - Perte de Na et gain de Ca en site interfoliaire	Diminution de la CEC
3.	**Traitements à 80 et 200°C dans de l'eau pure**		- Si, Fe, et K constants - Mg constant à 80°C et augmentant à 200°C - Perte de Na et gain de Ca en site interfoliaire	Uniquement mesurée après traitement à 80°C avec un faible rapport L/R (1/5) : CEC constante
4	**Prétraitement à 25°C (1 ou 2) suivi d'un traitement à 80°C**	**Traitement à 80°C après prétraitement 1 :** - États d'hydratation variables - Augmentation de la proportion relative de feuillets de smectites par rapport aux illites **Traitement à 80°C après prétraitement 2 :** - États d'hydratation variables - Augmentation de la proportion relative de feuillets diffractant à 10 Å	Cas de la Bentonite du Wyoming : - Si, Fe, Mg et K invariant par rapport à l'état obtenu après prétraitement (1 ou 2) - perte de Ca et léger gain en Na Cas des argilites de Haute-Marne: - Si, Fe, Mg, Ca, Na et K invariant par rapport à l'état obtenu après prétraitement (1 ou 2) Cas des siltites du Gard : - Si, Fe, Mg, Ca et K invariant par rapport à l'état obtenu après prétraitement (1 ou 2) - légère augmentation du Na	**Traitement à 80°C après prétraitement 1 :** Augmentation de la CEC en général **Traitement à 80°C après prétraitement 2 :** - Cas de la Bentonite du Wyoming : Augmentation de la CEC par rapport à celle obtenue après prétraitement - Cas des argilites de Haute-Marne: CEC similaire à celle obtenue après des cycles à l'eau pure, CEC très variable par rapport à celle obtenue après des cycles à l'eau de pluie

Tableau C.1. Évolution des caractéristiques des minéraux argileux après expérimentations

La cristallochimie des minéraux de type I/S montre en général peu de variations significatives de la composition des feuillets silicatés (Si, Fe, Mg) ce qui témoigne de la relativement bonne stabilité des structures cristallines. Seule une légère augmentation de la teneur en magnésium (et en fer dans les I/S du Gard) en site octaédrique, après les traitements dans l'eau pure à 200°C, est remarquée. La formation de feuillets fermés plus riches en Mg (ou en Fe dans les I/S du Gard) est possible. La nature de ces feuillets est difficile à évaluer car les transformations restent limitées. La

formation de feuillets de smectite haute charge est envisagée pour expliquer la plus forte proportion de feuillets diffractant à 10 Å observée par diffraction des rayons X.

Quels que soient le traitement et la température appliquée, la principale modification de la cristallochimie des minéraux argileux consiste en des échanges cationiques en sites interfoliaires. Le sodium est remplacé par du calcium contenu dans les solutions et issu de la dissolution des carbonates et du gypse présents au départ dans les échantillons. En général, les échanges en site interfoliaire des argiles, observés à température ambiante, sont très limités par rapport à ce qui est prévu par les isothermes d'échange décrivant des systèmes simples. Les écarts notés sont liés à des problèmes de cinétique d'échange ou d'accessibilité des cations en solution aux feuillets argileux (présence de minéraux détritiques enrobant les particules argileuses). L'ajout d'un traitement thermique après un prétraitement à 25°C (cycles d'humectation/dessiccation ou attaques acides) n'a pas d'impact évident sur la cristallochimie des produits de réaction.

L'observation au METHR est une approche différente et à petite échelle des transformations argileuses des sédiments étudiés. Dans le sédiment de Haute-Marne, cette étude a mis en évidence la présence de smectites isolées et des interstratifiés illite/smectite avec des proportions variables en illite ce qui confirme les résultats de l'analyse cristallochimique (chapitre II). La détection de feuillets de smectite sensus-stricto est nouvelle dans le sédiment de Haute-Marne. Si la proportion de ces feuillets de smectite est probablement faible, elle confirme les observations de Pellenard et al. (1999) qui décrit un niveau centimétrique de bentonite à 351,42m dans le forage HTM102. De telles observations indiquent que smectites et I/S R0 coexistent et sont bien des minéraux détritiques préservés de toute diagenèse thermique. Dans le sédiment du Gard, des interstratifiés illite/kaolinite ont été repérés et, dans la Bentonite du Wyoming après traitements, certains feuillets avec un espacement proche de celui des illites ont été observés qui pourraient être des feuillets de smectite déshydratés ou collapsés.

Les propriétés des roches naturelles étudiées ont également été suivies. Ce fut principalement le cas de la capacité d'échange des argiles car c'est la propriété la plus importante de ces minéraux. La CEC varie de diverses manières suivant les traitements appliqués.

Après les attaques acides, l'augmentation de la CEC peut être reliée à la plus forte proportion relative de feuillets gonflants mise en évidence dans les échantillons par diffraction des

rayons X. Un traitement thermique supplémentaire en présence de NaCl confirme l'augmentation de la CEC.

Après les cycles d'humectation/dessiccation, une diminution de la capacité d'échange des roches est, en général, observée. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par diffraction des rayons X mettant en évidence une proportion plus importante de feuillets diffractant à 10 Å. Des traitements thermiques supplémentaires à 80°C n'entraînent pas ou peu de variations additionnelles des valeurs de CEC. Ces données sont aussi en accord avec les analyses cristallochimiques (tableau C.1.).

Globalement la capacité d'échange des sédiments argileux étudiés varie donc peu. Après les cycles d'humectation/dessiccation sur le sédiment de Haute-Marne, les argilites ont perdu au maximum 20% de leur CEC. Après les attaques acides, la CEC des trois types d'échantillons (Bentonite du Wyoming, argilites de Haute-Marne et siltites du Gard) a, généralement, augmenté. Les traitements appliqués n'ont donc pas d'effets significativement néfastes sur les propriétés globales des sédiments naturels étudiés.

Les solutions expérimentales issues d'interaction avec des sédiments oxydés (non préservés) acquièrent, quelle que soit leur composition de départ, un caractère sulfaté calcique accompagné d'une perturbation notable du rapport Na/K qui chute jusqu'à des valeurs souvent inférieures à 1. Le caractère sulfaté est lié à la dissolution des sulfates de type gypse et jarosite appartenant aux paragenèses d'oxydation des sédiments (altération des pyrites). Ces sulfates ne sont pas présents en très forte proportion dans les sédiments naturels oxydés mais sont solubilisés rapidement et parfois totalement dissous. Le calcium en solution provient du gypse et des carbonates (calcite ou de la dolomite). L'enrichissement de la solution en calcium favorise d'ailleurs les processus d'échange avec les cations des sites interfoliaires des feuillets de smectite. Le caractère bicarbonaté est le résultat de la dissolution des carbonates de type calcite et dolomite. Ces derniers sont présents en forte quantité dans les roches étudiées et, par conséquent, leur taux de dissolution reste faible. Les teneurs en ions carbonate et calcium en solution tendent assez rapidement vers les concentrations à l'équilibre avec les minéraux carbonatés de la roche, à des pH compris généralement entre 7,5 et 8,5. Les solutions sont tamponnées grâce à la dissolution des minéraux carbonatés. En condition naturelle, la dissolution de feuillets argileux est donc limitée à l'environnement proche du

microsite d'altération. En condition expérimentale, les solutions à pH2 sont rapidement neutralisées et il n'y a pas d'effet notable sur les silicates.

Le rapport liquide sur roche des expérimentations a une influence sensible sur la concentration des éléments issus des minéraux néoformés par l'oxydation, en stock fini dans la roche, tels que les sulfates. Par contre, il est presque sans effet sur les concentrations en solution des ions portés par des minéraux à stock quasi infini, tels que les carbonates, ou à très faible solubilité comme les silicates. L'extrapolation des concentrations ioniques en solution pour des rapports liquide sur roche faibles et typiques du milieu géologique conduit à des fluides très chargés en sulfate, calcium et magnésium. Les concentrations en sulfate, calcium et magnésium obtenues sont nettement supérieures à celles du fluide interstitiel des formations géologiques obtenues par pressage et sont la conséquence de la dissolution totale et rapide des sulfates d'altération.

Perspectives :

Les minéraux argileux des sédiments étudiés sont peu affectés par les traitements imposés et sur des temps d'expérience relativement courts (6 mois au maximum). Ils gardent de bonnes capacités de gonflement et d'échange ou d'adsorption. Dans les systèmes expérimentaux d'interactions eau/roche mis en place, la solution est, par contre, significativement modifiée. Sa composition change à cause d'une dissolution des minéraux de la roche et surtout des minéraux des paragenèses d'oxydation.

Toutefois, les temps d'expérimentation ont été relativement courts (par exemple 168 jours pour les traitements thermiques). L'altération climatique n'a, également, été simulée qu'avec 5 cycles d'humectation/dessiccation, ce qui est peu comparé à ce qui pourrait réellement se passer lors d'un long entreposage en surface des matériaux d'excavation. Des compléments d'étude sont donc nécessaires :

1. Pour évaluer les effets cinétiques : des expériences avec des temps d'expérience plus longs (une ou plusieurs années) sont envisageables. La compensation des cinétiques lentes (entre 30 et 80°) pourrait se faire à travers des expériences longues à des températures supérieures (200 – 300°C). Il restera, dans tous les cas, un problème difficile à résoudre : la validation des extrapolations cinétiques aux faibles températures (extrapolation sur plusieurs milliers d'années à des températures faibles (< 80°C)). Les expériences à 200°C n'ont pas révélé de transformations

facilement identifiables pour les deux sédiments naturels ce qui incite à envisager des temps relativement longs d'expérience (plusieurs années).

2. L'utilisation de plusieurs rapports liquide sur roche semble très intéressante pour cerner les modifications de la phase fluide aux faibles rapports L/R. Cette approche devrait être amplifiée.

3. Il est nécessaire également de tenir compte de l'évaluation des concepts du stockage et de l'évolution des conditions rédox lors des phases de réhydratation. Pour cela il sera intéressant de mettre en place des expériences en atmosphère non seulement réduite mais réductrice. La corrosion des fûts en acier dans le stockage peut engendrer la formation d'une quantité importante d'hydrogène. L'atmosphère du stockage deviendra alors réductrice et pourraient entraîner la réduction des sulfates en sulfures, ce qui reste à étudier.

4. Enfin des expériences sur des roches préservées de l'oxydation sont indispensables. Il est, en effet, nécessaire d'avoir un point de comparaison de ce type pour les expérimentations afin d'évaluer plus précisément l'impact de l'oxydation.

Les côtés novateurs d'une telle étude :

Alors que la majorité des travaux sur les argiles s'intéressent soit aux transformations haute température de ces minéraux pour comprendre les processus diagenétiques (et notamment, la transformation smectite/illite), soit au contact de solutions peu "géologiques" à plus basse température, pour comprendre les comportements des boues de forage par exemple, l'étude réalisée dans cette thèse est centrée sur le comportement des barrières argileuses naturelles dans des conditions proches de celles de l'ouverture du site d'étude puis du stockage souterrain.

De plus, la méthodologie choisie pour mener à bien ce travail est basée sur l'analyse et la caractérisation multi-techniques à la fois des produits de réaction solides et des fluides à l'équilibre. L'accent a été mis sur la caractérisation cristallochimique fine des argiles (MET, microsonde électronique) par des méthodes analytiques souvent sous-employées par rapport à la diffraction des rayons X.

Malgré le côté limitatif des traitements courts appliqués en laboratoire, des modifications du système eau-roche sont maintenant évalués pour la barrière géologique oxydée, ainsi que la composition des solutions probablement proches de l'équilibre avec les sédiments présentant des paragenèses d'oxydation. La connaissance de la composition des fluides a une grande importance car elle permet de fournir des contraintes aux problèmes posés par les interactions eau-barrière ouvragée

et eau-conteneur. De plus, les diverses données acquises constituent une base de données pour l'application de différents codes géochimiques de calcul, comme EQ3/6 ou DISSOL, qui permettent de modéliser les équilibres physico-chimiques entre minéraux et solution.

Bibliographie

AFNOR. (1985a.) Norme AFNOR NF X31-130. , .

AFNOR. (b.) Norme AFNOR NF X11-621. , .

Ahn J. O. and Peacor D. R. (1986b.) Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition. *Clays and clay minerals* **34**, (2), 165-179.

Amouric M. and Olives J. (1991) Illitization of smectite as seen by high-resolution transmission electron microscopy. *Eur. J. Mineral.* **3**, , 831-835.

Bailey S. W. (1984) Review of cation ordering in micas. *Clays and clay minerals* **32**, (2), 81-92.

Bar-On P. and Shainberg I. (1970) Hydrolysis and decomposition of Na-montmorillonite in distilled water. *Soil Science* **109**, (4), 241-246.

Bardon C. (1983) Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **38**, (5), 621-626.

Barnes H. L. Chap 9 : The solubility and occurence of non-ore minerals. In *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (ed. H. L. Barnes), pp. 461-501. John Wiley and sons - Wiley/Interscience publication.

Bauer-Plaindoux C., Tessier D., and Ghoreychi M. (1998) Importance de l'organisation texturale dans le comportement mécanique des roches argileuses profondes. *C. R. Acad. Sci Paris, Sciences de la Terre et des Planètes* **326**, , 231-237.

Ben Rhaiem H., Tessier D., and Pons C. H. (1986) Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation : partie I. cas des montmorillonites calciques. *Clay minerals* **21**, , 9-29.

Ben Rhaiem H., Tessier D., Pons C. H., and Ben Haj Amara A. (1998) Evolution of the microstructure of intertratified Ca-saturated clays during dehydration : SAXS and HRTEM analysis. *Clay minerals* **33**, , 619-628.

Bérend I. (1991) Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0,95, INPL, 310.

Bolt G. H. (1987) Cation adsorption in aqueous clay systems : an introductory review. *The International Clay Conference*, 301-304.

Bouchet A. (1995a) Caractérisation d'échantillons d'argiles du forage HTM102, pp. 242. Rapport final, 6BH RR ERM 95-001, E.R.M.

Bouchet A. (1995c) Gard Rhodanien - Reconnaissance géologique Forage MAR203 - Composition minéralogique de la couche argileuse, pp. 194. Rapport final, B RP 0ERM 95-009, E.R.M.

Bouchet A., Rassineux F., and Patrier P. (1995b) Étude minéralogique approfondie d'échantillons d'argiles du forage HTM102 (Haute-Marne, France), pp. 85. Rapport final, B RP 0ERM 95-007, E.R.M.

Bower C. A. (1959) Cation-exchange equilibria in soils affected by sodium salts. *Soil Sci.* **88**, , 32-35.

Brumauer S., Emmet P. H., and Teller E. (1938) *Journal of American Society* **60**, , 309.

Buschaert S., Roubeuf V., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Brulhet J., and Aranyossy J. F. (1999) Néoformations argileuses ante-à syn cimentation carbonatée dans les siltites albiennes de Marcoule (Gard). *7ième congrès français de sédimentologie*, Palais des Congrès de Nancy, **Livre des résumés 33**, 61-62.

Cathelineau M., Guerci A., Ahamdach N., Cuney M., Mustin C., and Milville G. (1995) Smectite-goethite-Fe, U, Ca and Ba sulfate assemblage resulting from bio-oxidation derived acid drainage in mine tailings : an analytical, experimental and numerical approach. *Third biennal SGA meeting*, 647-649.

Cathelineau M. and Mosser-Ruck R. (1998) Recherches sur la stabilité thermique des formations argileuses de la Haute-Marne et silteuses du Gard, pp. 107. Rapport final, DRP 0CRE 98-005, CREGU.

Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Roubeuf V., and Trouiller A. (1998a) Cristallochimie détaillée des siltites du Gard et argilites de la Haute-Marne : Implications sur la diagenèse des sédiments. *Réunion spécialisée ASF-SGF "Argiles : Sédimentaologie, Diagenèse, Environnement de Lille*, Lille, P. Publication ASF, **livre des résumés 30**, 15.

Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Élie M., Landais P., Roubeuf V., Buschaert S., Trouiller A., and Vigneron V. (1999a) Origine sédimentologique des transitions minéralogiques et géochimiques observées dans les argilites Callovo-Oxfordiennes du Bassin de Paris. *7ième congrès français de sédimentologie*, Palais des Congrès de Nancy, **Livre des résumés 33**, 61-62.

Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Roubeuf V., Buschaert S., Fleck S., Landais P., and Boiron M. C. (1999b) Pétrographie, géochimie et cristallochimie détaillée d'échantillons représentatifs des siltites du Gard : synthèse et implications géochimiques sur la diagenèse du Gard, pp. 68. Rapport final, D RP 0CRE 99-011/A, CREGU.

Cathelineau M. and Elie M. (2000) Hierarchisation des phénomènes impliqués dans la perturbation oxydante : construction du premier modèle conceptuel à l'aide de l'acquis sur l'argilite de l'Est, pp. 82. Rapport Final, D RP 00-002, CREGU.

Chivot J. (1995) Identification et solubilité des produits de corrosion des conteneurs ou surconteneurs métalliques, pp. 78. Note technique ANDRA, C NT 5CEA 95-001, CEA DTA/CEREM/DECM/SCECF.

Données ASTM. Fichiers ASTM de diffraction de rayons X. .

Dubessy J., Charpentier D., Cathelineau M., Mosser-Ruck R., and Roubeuf V. (1999) Évaluation de l'évolution des argiles de B.O., pp. 105. Rapport final, B RP 0CRE 99-005, CREGU.

Dunoyer de Segonzac G. (1970) The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism : a review. *Sedimentology* **15**, , 281-346.

Essarraj S., Ruck R., and Cathelineau M. (1993) Stabilités physico-chimiques et mécaniques des argiles en présence de solutions chargées en électrolytes, pp. 151. Rapport bibliographique ELF ARTEP, CREGU.

Ferry S. (1997) Apport des forages ANDRA de Marcoule à la connaissance de la marge crétacé rhodanienne. *Journées Scientifiques CNRS/ANDRA*, 63-91.

Fleck S., Michels R., Elion P., Mansuy L., and Landais P. (1999) Corrélations entre géochimie organique moléculaire et stratigraphie séquentielle : un exemple dans le crétacé du Gard. *7ième congrès français de sédimentologie*, 151-152.

Fletcher P. and Sposito G. (1989) The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay minerals* **24**, , 375-391.

Fontes J. C. and Matray J. M. (1993) Geochemistry and origin of formation brines from Paris Basin, France : 1. Brines associated with Triassic salts. *Chem. Geol.* **109**, , 149-175.

Fournier R. O. (1981) Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. In *Geothermal Systems : Principles and Case Histories*, pp. 109-143. Rybach L. and Muffler L.J.P. (eds.), John Wiley and Sons, New-York.

Fournier R. O. (1985) Chapter 3: The behavior of silica in hydrothermal solutions. In *Reviews in Economic Geology : Geology and Geochemistry of Epithermal Systems*, Vol. 2, pp. 45-61. Sociaty of economic geologists, B.R. Berger & P.M. Bethke editors.

Giffaut E. Calculs de spéciation des radionucléides prioritaires pour la sureté d'un stockage en formation géologique profonde, (communication personnelle).

Gilbert M. and Laudelout H. (1965) Exchange properties of hydrogen ions in clays. *Soil Science* **100**, (3), 157-162.

Glaeser R. and Mering J. (1967) Note sur l'effet de chauffage sur les montmorillonites saturées de cations de petit rayon. *C.R. Acad. Sci. Paris - Série D* **265**, (12), 833-835.

Gregg S. J. and Sing K. W. (1982) Adsorption, surface area and porosity. *Academic Press, London, **2nd edition,*** 303.

Guthrie G. D. and Veblen D. R. (1989) High resolution transmission electron microscopy of mixed-layer illite/smectite : Computer simulations. *Clays and clay minerals* **37**, (1), 1-11.

Hendricks S. B. and Ross C. S. (1941) Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite. *American mineralogist* **26**, , 683-708.

Holtzappfel T. (1985) Les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique, détermination. *Société géologique du Nord,* 136.

Hower J. and Mowatt T. C. (1966) The mineralogy of illites and mixed-layer illite-montmorillonites. *The american mineralogist* **51**, , 825-857.

Huertas F. J., Cuadros J., and Linares J. (1995) Modelling of potassium exchange in a natural, polyionic montmorillonite under hydrothermal conditions. *Applied geochemistry* **10**, , 347-355.

Jousselin D. (1998) Le stockage des déchets radioactifs issus de démantèlement des installations nucléaires. *RGN ANDRA*, (4), 48-52.

Lancelot J. (1997) Perspectives pour le site du Gard. *Journées Scientifiques CNRS/ANDRA*, 139-164.

Landais P. and Élie M. (1997) Utilisation de la géochimie organique pour la déterminétion du paléoenvironement et de la paléothermicité dans le Callovo-Oxfordien du site de l'Est de la France. *Journées Scientifiques CNRS/ANDRA*, 35-58.

Laszlo P. (1987) Chemical reactions on clays. *Science* **235**, , 1473-1477.

Leclerc S. (1999) Contribution de la méthode Rb/Sr à la démonstration de la qualité de confinement de la couche silteuse de Marcoule (Gard Rhodanien). Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, .

Marcenac F. (1988) Notes pédagogiques : la chromatographie ionique. *Analysis* **16**, (1).

Martin H. and Laudelout H. (1963) Thermodynamique de l'échange des cations dans les argiles. *J. Chim. Phys.* **60**, , 1086-1099.

Mering J. and Glaeser R. (1954) Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.* **77**, , 519-530.

Meunier A. and Velde B. (1989) Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *American mineralogist* **24**, , 1106-1112.

Meunier A., Velde B., and Griffault L. (1998) The reactivity of bentonites : a review. An application to clay barrier stability for nuclear waste storage. *Clay minerals* **33**, , 187-196.

Michard G. (1989) Équilibres chimiques dans les eaux naturelles. *Publisud,* 357.

Millot G. (1964) Géologie des argiles. *Masson et Cie,* 499.

Mise au point collective. (1978) Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction de rayons X, pp. 33. Notes technique, Institut de géologie.

Morel F. M. M. (1983) Principles of aquatic chemistry. *Wiley Interscience New York,* ***1st eds.,***

Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Roubeuf V., and Trouiller A. (1998) Stabilité des sédiments Callovo-Oxfordien du bassinde Paris : comportement des argiles. *Réunion spécialisée ASF-SGF "Argiles : Sédimentaologie, Diagenèse, Environnement de Lille*, Lille, P. Publication ASF, **Livre des résumés 30**, 65.

Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Elie M., Landais P., Boiron M. C., and Roubeuf V. (1999a) Pétrographie, géochimie et cristallochimie détaillée d'échantillons représentatifs des argilites

de la Haute-Marne : synthèse des données et implications géochimiques sur la diagénèse des sédiements, pp. 80. Rapport final, D RP 0CRE 99-008, CREGU.

Mouroux B. and Brulhet J. (1997) La démarche scientifique de l'ANDRA : site du Gard. *Journées Scientifiques CNRS/ANDRA*, 13-33.

Mulder T., Berend I., Yvon J., and Tisot J. P. (1992) Analyse du gonflement d'un matériau argileux à base d'interstratifié irrégulier kaolinite beidellite. Aspects cinétiques et influence de la compaction initiale et de la salinité. *C.R. Acad. Sci. Paris - Série II* **315**, , 453-459.

Mustin C. (1992) Approche physico-chimique et modélisation de l'oxydation bactérienne de la pyrite par thiobacillus ferooxidans : rôle déterminant de la phase minérale. géomicrobiologie, Université Nancy I, 222.

Orsini L., Remy J. C., and Henon P. (1976) Utilisation de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du sol* **4**, , 269-275.

Ouzounian G. (1998) Les déchets radioactifs en France : situation et perspective. *RGN ANDRA*, (4), 71-80.

Pellenard P., Deconinck J. F., Marchand D., Thierry J., Fortwengler D., and Vigneron G. (1999) Contrôle géodynamique de la sédimentation argileuse du Callovo-Oxfordien moyen dans l'Est du bassin de Paris : influence eustatique et volcanique. *C. R. Acad. Sci Paris, Sciences de la Terre et des Planètes* **328**, , 807-813.

Ransom B. and Helgeson H. C. (1989) On the correlation of expandability with mineralogy and layering in mixed-layer clays. *Clays and clay minerals* **37**, (2), 189-191.

Reynolds R. C. (1980) Chapter 4 : Interstratified clay minerals. In *Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification*, pp. 249-303. Mineralogical society - London.

Reynolds R. C. and Hower J. (1970) The nature of interlayering in mixed layer illite-montmorillonites. *Clays and clay minerals* **18**, , 25-36.

Roubeuf V., Mosser-Ruck R., and Cathelineau M. (1998) Évolution des argiles lors de leur entreposage en surface, pp. 131. Rapport final, ANDRA DRP 0CRE 98-010, CREGU.

Roubeuf V., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Buschaert S., Élie M., Boiron M. C., and Vigneron G. (1999) Caractéristiques minéralogiques et cristallochimiques des argilites callovo-oxfordiennes de la Haute-Marne. *7ième congrès français de sédimentologie*, Palais des Congrès de Nancy, **Livre des résumés 33**, 261-262.

Roubeuf V., Mosser-Ruck R., and Cathelineau M. (1999a) Role de l'oxydation chimique et de l'acidification des eaux en relation avec la bio-oxydation des sulfures sur les propriétés physico-chimiques des argiles, pp. 135. Rapport final, ANDRA DRP 0CRE 99-004, CREGU.

Roubeuf V., Mosser-Ruck R., and Cathelineau M. (1999b) Réactivité de matériaux soumis à des cycles d'humectation/dessiccation. *Journées scientifiques ANDRA, 1999*, Palais des congrès de Nancy, Publication ANDRA, **Livre des résumés des conférences et des communications par affiches**, 173.

Roubeuf V., Mosser-Ruck R., and Cathelineau M. (1999c) Réactivité d'un matériau argileux lors du creusement de galeries profondes : Role de l'oxydation. *Journées scientifiques ANDRA, 1999*, Palais des congrès de Nancy, Publication ANDRA, **Livre des résumés des conférences et des communications par affiches**, 175.

Roubeuf V., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., and Giffaut E. (1999d) Simulation expérimentale d'interactions entre sédiment argileux et eau de pluie. *Journées interactions fluides-minéraux de la croûte*, ENS Paris, **Bulletin de liaison de la SFMC 11**, 100-101.

Roubeuf V., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., and Giffaut E. (1999e) Simulation expérimentale d'interactions entre sédiment argileux et eau de pluie. *Réunion d'Automne du Groupe Français des Argiles*, Paris,

Roubeuf V., Mosser-Ruck R., and Cathelineau M. (2000) Interactions entre fluides et sédiment argileux en condition de stockage : approche expérimentale. *Réunion des Sciences de la Terre - RST 2000*, Cité des Sciences et de l'Industrie - La Villette Paris, **Livre des résumés**, 226.

Sawhney B. L. (1972) Selective sorption and fixation of cations by clay minerals : a review. *Clays and clay minerals* **20**, , 93-100.

Shainberg I., Alperovitch N. I., and Keren R. (1987) Charge density and Na-K-Ca exchange on smectites. *Clays and clay minerals* **35**, (1), 68-73.

Shainberg I., Oster J. D., and Wood J. D. (1980) Sodium/calcium exchange in montmorillonite and illite suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, , 960-964.

Sigg L., Stumm W., and Behra P. (1994) Chimie des milieux aquatiques - Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. *Masson éditeur,* ***2nd edition,*** 391.

Sposito G. (1977) The Gapon and the Vanselow selectivity coefficients. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, , 1205-1206.

Sposito G., Holtzclaw K. M., Jouany C., and Charlet L. (1983a) Cation selectivity in sodium-calcium, sodium-magnésium and calcium-magnésium exchange on Wyoming Bentonite at 298 K. *Soil Sci. Am. J.* **47**, , 917-921.

Sposito G., Holtzclaw K. M., Charlet L., Jouany C., and Page L. (1983b) Sodium-calcium and sodium-magnesium exchange on Wyoming Bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, , 51-56.

Talandier J. Calculs d'ordres de grandeur de flux d'eau autour d'une alvéole de stockage, (communication personnelle).

Tessier D. (1978) Etude de l'organisation des argiles calciques - Evolution au cours de la dessiccation. *Ann. Agron.* **29**, (4), 319-355.

Tessier D. (1990) Réorganisation du sol sous l'effet de contraintes; importance de la texture des argiles et des paramètres géochimiques. *Séminaire ORSTOM 90 : "Organisation et fonctionnement des altérites et des sols"*, 323-324.

Tessier D. and Pedro G. (1976) Les modalités de l'organisation des particules dans les matériaux argileux - Evolution des principales argiles Ca au cours du phénomène de retrait. *Bulletin de l'association française pour l'étude du sol - Science du sol*, (2), 85-100.

Thorez J. (1975) Phyllosilicates and clay minerals - a laboratory handbook for their X-ray diffraction analysis. ***G. Lelotte,*** 579.

Touret O. (1988) Structure des argiles hydratées. Thermodynamique de la déshydratation et de la compaction des smectites. Thèse doct., Université L. Pasteur, 172.

Touret O., Pons C. H., Tessier D., and Tardy Y. (1990) Étude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg2+ aux fortes teneurs en eau. *Clay minerals* **25**, , 217-233.

Trouiller A. and Lebon P. (1997) La démarche scientifique de l'ANDRA dans l'Est de la France. *Journées Scientifiques CNRS/ANDRA*, 3-26.

Turkelson V. T. and Richards M. (1978) Separation of the citric acid cycle by liquid chromatography. *Analytical chemistry* **50**, , 1420.

Vali H. and Koster H. M. (1986) Expanding behaviour, structural disorder, regular and random irregular interstratification of 2:1 layer-silicates studied by high-resolution images of transmission electron microscopy. *Clay minerals* **21**, , 827-859.

Veblen D. R., Guthrie G. D., Liv i. K. J. T., and Reynolds R. C. (1990) High-resolution transmission electron microscopy and electron diffraction of mixed-layer illite/smectite : experimental results. *Clays and clay minerals* **38**, (1), 1-13.

Velde B. (1985) Clays minerals. A physical-chemical explanation of their occurence. *Elsevier,* 40.

Wei H., Roaldset E., and Bjoroy M. (1996) Parallel reaction kinetics of smectite to illite conversion. *Clay minerals* **31**, , 365-376.

Wheaton R. W. and Bauman W. C. (1953) Ion exclusion : an unique operation utilizing ion exchange material. *Ind. Eng. Chem.* **45**, , 22.

Whitney G. and Northrop H. R. (1988) Experimental investigation of the smectite to illite reaction: Dual mechanisms and oxygen-isotope systematics. *American mineralogist* **73**, , 77-90.

Wolery T. J. (1992) EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations : theoritical manual user's guide and related documentation (version 7.0). *Lawrence Livermore National Laboratory. University of California. Livermore - California 94551,* 246.

Autres ouvrages consultés :

ANDRA. (1995) Haute-Marne - Reconnaissance géologique, pp. 20. Rapport, .

ANDRA. (1996a.) Gard - Les laboratoires de recherche souterrains, pp. 15. résumé non technique, .

ANDRA. (1996b.) Compilation de données géologiques - Site du Gard. Mémoire extrait de la DAIE, .

ANDRA. (1996c) Compilations de données géologiques - Site de l'Est. Mémoire extrait de la DAIE, .

ANDRA. (1997a) Gard - Etat des connaissances et programme d'expérimentation, pp. 34. .

ANDRA. (1997b.) Est - Les laboratoires de recherche souterrains, pp. 15. Résumé non technique, .

ANDRA. (1997c.) Est - Etat des connaissances et programme d'expérimentation, pp. 34. .

ANDRA. (1997d) Étude du Gard Rhodanien. *Journées Scientifiques CNRS/ANDRA*, 223.

ANDRA. (1997e) Étude de l'Est du Bassin Parisien. *Journées Scientifiques CNRS/ANDRA*, 134.

Annexes

ANNEXE 1

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

L'identification des argiles est délicate du fait de leur petite taille, de leur dureté très faible (manipulation et préparation difficiles) et aussi parce qu'il s'agit souvent de mélanges (analyse globale difficile à interpréter). C'est pourquoi des techniques très variées sont souvent employées pour tenter de les caractériser.

I. LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES SOLIDES

I.1. LA DIFFRACTION DE RAYONS X

Les spectres de diffraction ont été réalisés dans différents laboratoires :

- Le CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) de Vandœuvre-Lès-Nancy
  - Diffractomètre CGR
  - Goniomètre
  - Générateur à haute tension stabilisée
  - Compteur à flux gazeux
  - Enregistreur SERVOGOR
  - Tube RX : anticathode au cobalt (rayonnement Kα1)
  - Baie de contrôle Joblin-Yvon

- Le Laboratoire d'Analyse par Diffraction de Rayons X de l'Institut de Géologie de Strasbourg,
  - Chaîne analytique automatisée et informatisée
  - Diffractomètre PHILIPS
  - Générateur de haute tension
  - Goniomètre
  - Passeur d'échantillon automatique
  - Enregistreur SIEMENS
  - Tube anticathode au cobalt rayonnement Kα1 et Kα2
  - Baie de contrôle PW3710 MPD-Control reliée à un microordinateur Digital 590 chargé des logiciels PC.APD et Xantro

- Le Laboratoire de la Géologie des Ensembles Sédimentaires à l'Université de Nancy I.
  - Diffractomètre SIEMENS type F sans monochromateur
  - Générateur de haute tension
  - Goniomètre
  - Compteur à scintillation Siemens K4S
  - Enregistreur Siemens
  - Tube RX anticathode au Fer rayonnement Kα1
  - Baie de contrôle Zoll

- Le Laboratoire ERM (Etudes Recherches Matériaux) de Poitiers

Diffractomètre Philips PW1729
Goniomètre vertical PW1050
Détecteur à scintillation
Tube RX : anticathode au cobalt (rayonnement Kα)
Dispositif d'acquisition DACO-MP (SOCABIM)

Trois types de spectres sont réalisés sur les argiles (fraction fine de différentes granulométrie) :

- *Spectre Normal (N) :* réalisé sur l'argile brute donne le diagramme RX de référence,
- *Spectre Chauffé (Ch):* obtenu après chauffage des argiles à 490°C pendant 4h et permet la destruction des kaolinites et la déshydratation irréversible des vermiculites et smectites tout en respectant les chlorites,
- *Spectre Glycolé (G) :* obtenu après traitement à l'éthylène glycol induisant le gonflement des smectites.

	Paramètres	1. CRPG	2. CGS	3. Nancy I	4. ERM
SOURCE λ_{Co} = 1,78892 Å λ_{Fe} = 1,93597 Å	Anticathode	Cobalt	Cobalt	Fer	Cobalt
	Intensité	20 mA	20 mA	20 mA	40 mA
	Tension	38 kV	40 kV	35 kV	40 kV
	Puissance	760 W	800 W	700 W	1600 W
MONTAGE GONIOMETRIQUE	Distance source échantillon et échantillon fente de divergence	350 mm		174 mm	
	Fente FD1	3 mm	1°	2°	
	Ouverture fente F	1.5 mm	0.2°	0.2°	
	Fente FD2	3 mm	1°	2°	
	Vitesse de rotation	0.5°/min	1°/min	1°/min	0.375°/min
	Secteur angulaire analysé	de 2° à 18 ° ou +	jusqu'à 35° 2θ	de 1.5° à 19°	de 2° à 16° 2θ
SYSTEME D'ENREGISTREMENT	Vitesse de défilement	1cm/mm		1cm/° 2θ	

Tableau 1 : Réglages diffractométriques utilisés en routine pour l'analyse des agrégats orientés argileux

I.2. La Microscopie Electronique a Balayage (MEB)

I.2.a. Intérêt de la technique

En microscopie électronique à balayage, il est possible d'observer n'importe quel échantillon métallique, minéral ou organique, sous réserve qu'il ne se modifie pas sous vide et sous un échauffement lié à l'impact du faisceau primaire. L'étude au MEB permet :

- d'observer la morphologie des minéraux (aspect de surface, clivage...) et de suivre l'évolution texturale des échantillons (minéraux argileux et phases annexes) pendant les expériences effectuées,

- de réaliser des analyses qualitatives et semi-quantitatives et ainsi identifier les phases.

Les échantillons sont déposés sur des supports conducteurs mais (pas de pics parasites sur les spectres X). Parfois, les cristaux ou fragments de roches sont collés directement sur un support en laiton. L'échantillon est ensuite métallisé par un dépôt d'un film de carbone d'environ 20 nm d'épaisseur.

I.2.b. Appareillage et principe

Le microscope électronique à balayage utilisé se situe au service commun d'analyses de l'Université de Nancy I. Il est de marque HITACHI S2500 FEVEX et est équipé d'une pointe LAB6 (faisceau d'électrons très intense) et d'une fenêtre super quantum. Au niveau du canon, le pompage conduit à un vide de 10^{-8} Torr et au niveau de la chambre à 10^{-6} Torr. Pour l'observation, la résolution maximale est de 2,5 Å, correspondant à un grandissement de 200000. Le dispositif permettant l'analyse X comprend un détecteur à semi-conducteur (diode SiLi), un système d'amplification, un convertisseur analogique numérique et un dispositif de visualisation des données. Cet appareil détecte les éléments légers à partir du Bore.

Le principe du MEB se résume en la focalisation d'électrons sur l'objet à étudier. Par un dispositif approprié, ce faisceau d'électrons, généré par un canon puis accéléré par une haute tension réglable de 1 à 40kV, peut balayer suivant deux directions la surface de l'objet. La production des signaux, à l'impact du faisceau est liée à la diffusion des électrons incidents dans la cible. En effet, un échantillon de matière excité par un faisceau d'électrons est le siège de plusieurs types d'émissions secondaires : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusant dans la cible et formant alors un courant absorbé, électrons transmis dans le cas d'un échantillon peu épais, électron Auger, photons X. Ces diffusions modifient la trajectoire et/ou l'énergie de ces électrons.

La détection des signaux électroniques (électrons secondaires et rétrodifusés) est réalisée grâce à des détecteurs placés dans la chambre au-dessus de l'échantillon. Le signal détecté en chaque point est transmis à un écran vidéo dont le balayage est synchrone de celui du faisceau.

Les contrastes de composition sont dus à la variation de l'émission des électrons rétrodiffusés en fonction du nombre atomique Z. Les contrastes topographiques sont observables en électrons secondaires et en rétrodiffusés. Ils sont dûs aux variations locales de l'angle d'incidence du faisceau sur les échantillons présentant du relief ou des irrégularités de surface.

Pour les analyses qualitatives et quantitatives, c'est le rayonnement X qui est exploité. Les rayons émis par le volume de matière excitée sont caractérisés par leur longueur d'onde ou leur énergie. Le spectre de rayons X obtenu permet ainsi de définir la composition atomique élémentaire de l'échantillon. Seules les analyses qualitatives sont possibles car aucun programme de calcul utilisant une calibration sur des standards adapté à nos besoins n'est actuellement couplé au MEB, c'est par contre le cas à la microsonde électronique.

I.3. ÉTUDE DE LA CRISTALLOCHIMIE DES MINERAUX

La cristallochimie des argiles a été étudiée par microsonde électronique pour les échantillons de Haute-Marne et de bentonite du Wyoming et par microscopie électronique à

transmission pour les échantillons du Gard.

Le choix de techniques d'analyses différentes a été guidé par la finesse des mélanges de phases des échantillons. Les siltites du Gard étant composées d'une fraction argileuse très fine et mélangée intimement avec des carbonates et de la silice, c'est le MET qui s'est révélé le plus apte à fournir une composition cristallochimique représentative de la fraction argileuse. La bentonite du Wyoming étant essentiellement composée de smectites sodi-calciques et les argilites de Haute-Marne possédant une fraction argileuse plus importante que dans les siltites du Gard, la microsonde électronique a suffi pour déterminer la cristallochimie des smectites et interstratifiés. Pour l'ensemble de ces méthodes, le choix des particules analysées se fait au hasard sur la préparation qui consiste en un dépôt de particules argileuses dispersées sur un support (lame de carbone pur pour la microsonde électronique, grille pour le MET). Le principe de fonctionnement de ces deux techniques est similaire au principe de fonctionnement du MEB.

I.3.a. La microsonde électronique

Les analyses sont réalisées au Service Commun d'Analyses de l'Université de Nancy I. L'appareillage utilisé est une microsonde électronique CAMECA SX50 c'est-à-dire un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (4 détecteurs composés de monochromateurs et positionnés sur certaines longueurs d'ondes). Les conditions analytiques courantes à la microsonde sont en général de 15kV pour la tension (valeur deux fois supérieure à l'énergie de liaison du fer : 7,4kV) et 10nA pour le courant échantillon (valeur adéquate permettant d'obtenir une taille de sonde raisonnable et une réponse raisonnable sans créer de dommages sur l'échantillon). Dans le cas des argiles, la taille et l'épaisseur des minéraux sont très faibles et en petite quantité (quelques mg). Il est donc nécessaire d'adapter les conditions d'analyse : 10kV pour la tension et de 6nA pour le courant échantillon ont été choisis. Pour ces valeurs, la régulation du courant est encore bonne et le diamètre de sonde est d'environ 0,5 μm.

La microanalyse X quantitative, en particulier les concentrations massiques, sont obtenues à partir des intensités X mesurées avec les mêmes conditions opératoires dans les échantillons et dans le standard. Ces rapports d'intensité, appelés intensités relatives, dans le cas de l'analyse de raies d'énergie assez élevée, sont une approximation raisonnable des concentrations réelles en éléments. Le calcul de ces concentrations devra toutefois prendre en compte certaines interactions entre électrons incidents et photons générés, d'une part, et la matière , d'autre part, appelées effet de matrice. Pour cela, le programme de correction utilisé est le programme PAP.

Les temps de comptage réalisés pour chaque élément sont les suivants :

$Na^{+} \rightarrow$ 20 s	$Si^{4+} \rightarrow$ 20 s	$Ti^{4+} \rightarrow$ 10 s
$Mg^{2+} \rightarrow$ 20 s	$K^{+} \rightarrow$ 20 s	$Mn^{2+} \rightarrow$ 10 s
$Al^{3+} \rightarrow$ 20 s	$Ca^{2+} \rightarrow$ 10 s	$Fe^{2+} \rightarrow$ 40 s

En routine, les erreurs relatives sont comprises entre 1 et 5% pour les éléments analysés sauf pour les éléments mobilisés par exposition au faisceau électronique, comme, par exemple, les alcalins et en particulier le sodium (migrations d'alcalins sous l'effet du courant employé), pour lesquels des précautions particulières sont à prendre. La reproductibilité des analyses et les dérives analytiques sont contrôlées par l'analyse régulière de standards effectuées par le laboratoire chargé de veiller à la qualité des analyses.

Les résultats sont obtenus en poids d'oxydes ($\%X_nO_m$). En général, les analyses (somme des pourcentages poids d'oxydes) ne bouclent pas à 100 % car les particules argileuses sont très fines et contiennent de l'eau en site interfoliaire. Du carbone du support et des molécules d'eau sont donc analysés mais non comptabilisés dans les résultats. Une analyse n'est donc conservée que si la somme des pourcentages poids d'oxyde de la mesure est supérieure à 60 %. Les formules structurales sont calculées grâce aux calculs suivants :

- nombre de cations X — $X_{cat} = \%X_nO_m*1000*n$
- nombre d'oxygènes correspondants au cation X dosé — $X_{oxy} = X_{cat}*m/n$
- nombre total d'oxygènes précédents — Nb d'oxy = ΣX_{oxy}
- nombre d'oxygènes dans une demi maille — Nb d'oxygènes = 11 ou 14 selon les minéraux
- teneur en élément X dans une demi maille :

$$X = (X_{cat} * \text{Nb d'oxygènes}) / \text{Nb d'oxy}$$

Répartition de l'aluminium dans les différents feuillets :

- aluminium tétraèdrique : $Al_{IV} = 4 - Si$
- aluminium octaédrique : $Al_{VI} = Al - Al_{IV}$

Bilan du site octaédrique :

Σ octaèdre = $Al_{VI} + Fe + Mg + Mn + Ti$ — si Σ octaèdre > 2,10 le point est éliminé.

Charge tétraédrique CT :

$CT = 3\ Al_{IV}$ — déficit de CT = $4 - Si = Al_{IV}$

Charge octaédrique CO :

$CO = 3\ Al_{VI} + 3\ Fe + 2\ Mg\ (+2Mn + 4\ Ti)$ — déficit de CO = 6 - CO

Charge interfoliaire CI :

CI = déficit de CO + déficit de CT = K + Na + 2 Ca

Le calcul des formules structurales des phases non argileuses se fait de la même manière que pour des minéraux argileux sauf que seuls sont pris en compte, dans la formule structurale, les éléments constitutifs du minéral analysé et que le nombre d'oxygène par feuillet dépend aussi du minéral analysé.

I.3.b. La Microscopie Electronique à Transmission (MET)

I.3.b.1. L'analyse X

L'étude par microscopie électronique à transmission permet de connaître la composition chimique des particules argileuses à une échelle d'observation et d'analyse plus petite afin de minimiser au mieux les écarts à la stœchiométrie dûs aux mélanges.

Les analyses sont réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique par Transmission de l'Université de Nancy I. L'appareillage utilisé est un Microscope Electronique à Transmission PHILIPS CM20. Les analyses sont réalisées à 10eV et 200kV.

Des exemples de spectres obtenus sont présentés figure 1. L'intégration des pic de chacun des éléments permet d'obtenir les résultats en pourcentage poids d'oxyde massique de chacun des

éléments. Les formules structurales sont calculées de la même manière qu'à la microsonde électronique.

Une étude comparative, présentée chapitre II, a été réalisée entre la microsonde électronique et le microscope électronique à transmission sur des minéraux standards (Bentonite du Wyoming, sédiments HTM1001 et MAR06646) afin de connaître les avantages et les limites de chacune de ces méthodes pour l'analyse et la comparaison des résultats expérimentaux obtenus sur les sédiments argileux. Une surestimation de la teneur en magnésium a été d'ailleurs systématiquement constatée lors des analyses au MET et résulte du relèvement de la raie du magnésium située à la base de celle de l'aluminium.

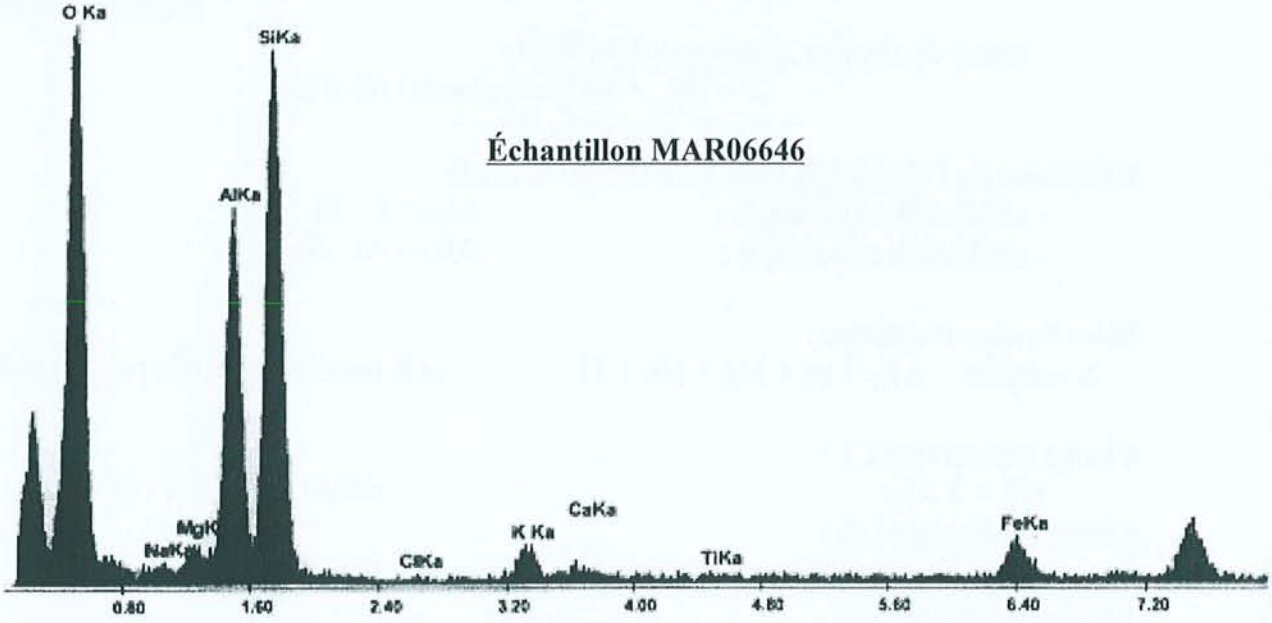


Figure 1 : Exemple de spectre obtenu lors de l'analyse X au MET – Échantillon MAR06646

I.3.b.2. L'imagerie haute-résolution

Lorsque le matériel argileux s'y prête bien (faible épaisseur des particules et bonne orientation des plans cristallographiques) des clichés de diffraction ainsi que des essais d'image haute résolution peuvent être réalisés. Toutefois, si les échantillons ne font pas l'objet d'une préparation spéciale, les feuillets argileux collapsent à 10 Å sous l'effet du vide et les observations sont inutiles. Afin de préserver l'intégrité des feuillets argileux, les échantillons à étudier doivent donc être enrobés dans une résine (Annexe 4).

Les photos en haute résolution et les clichés de diffraction sont réalisés à 200kV avec une résolution de 136.

I.4. MESURES DES CAPACITES D'ECHANGE CATIONIQUE

(AFNOR, 1985a.; Bardon, 1983; Orsini, 1976)

Les feuillets argileux ont généralement une charge superficielle négative due à :

- des substitutions isomorphes dans le réseau cristallin (remplacement du Si(IV) par du Al(III) ou remplacement de l'aluminium trivalent par des ions divalents tels que Mg(II) ou Fe(II),

- des phénomènes de bordure.

La neutralité du système est rétablie par des ions positifs appelés cations compensateurs qui ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations. C'est cette propriété qui est quantifiée par la mesure de la Capacité d'Échange Cationique, cette CEC étant caractéristique de chaque type d'argile.

Le principe de la mesure de Capacité d'Echange Cationique à la cobaltihexamine est le suivant. Les ions échangeables (c'est à dire les ions compensateurs) des argiles situés principalement dans l'espace interfoliaire sont déplacés par l'ion $(Co(NH_3)_6)^{3+}$ d'une solution colorée (orange) de cobaltihexamine 0,05N grâce à sa qualité de potentiel ionique élevé en solution faiblement concentrée. Ce cation étant trivalent, l'échange d'ions sera quasi-total dès le premier contact en raison d'une forte affinité.

Orsini (1976), lors de la mise en place de la méthode d'analyse à la cobaltihexamine, ont déterminé les conditions optimales de l'échange. Ils ont ainsi montré que l'échange total était pratiquement atteint, aux erreurs d'analyse près, dès que l'on met en présence du sol ou du sédiment étudié une quantité Q d'ions échangeurs supérieure ou égale à trois fois la CEC de ce sol ou sédiment. Par contre, au-delà de 8 à 10 fois, la précision du dosage de l'excès diminue fortement. La CEC doit donc représenter au minimum 15 % de la quantité Q d'ions échangeurs. D'où la formule qui permet de déterminer la prise d'échantillons E en gramme :

$$15.\frac{Q}{E} \leq CEC \leq 33.\frac{Q}{E}$$

Q : quantité d'ions échangeables dans 100 ml de solution initiale en meq

E : prise d'essai de l'échantillon en gramme

La CEC des échantillons étudiés a été préalablement estimée en se basant sur les proportions et la CEC de matériaux argileux tels que les illites et les smectites afin de déterminer les prises d'essai optimales.

I.4.a. Dosage par colorimétrie

La technique de dosage de l'ion Cobalt employée est la colorimétrie.

L'absorbance de la solution avant et après échanges est mesurée par spectrométrie U.V.-visible sur une longueur d'onde de 4700Å, le spectromètre utilisé étant le SHIMADZU UV-2100 du LEM (Laboratoire Environnement et Minéralogie). Ces absorbances sont reliées aux concentrations (en meq/ml) en ions $(Co(NH_3)_6)^{3+}$ restants dans les solutions après l'échange (Cfinal) grâce à une courbe d'étalonnage (figure 8).

Afin d'obtenir une gamme étalon, la solution mère à 0,05N est diluée successivement. Chacune des solutions étalons est analysée au spectromètre UV-visible où leur absorbance est mesurée. Il est ensuite possible de tracer une droite étalon (figure 2) dont l'équation permettra par la suite de déterminer les concentrations en Co des solutions résultant des échanges avec les argiles.

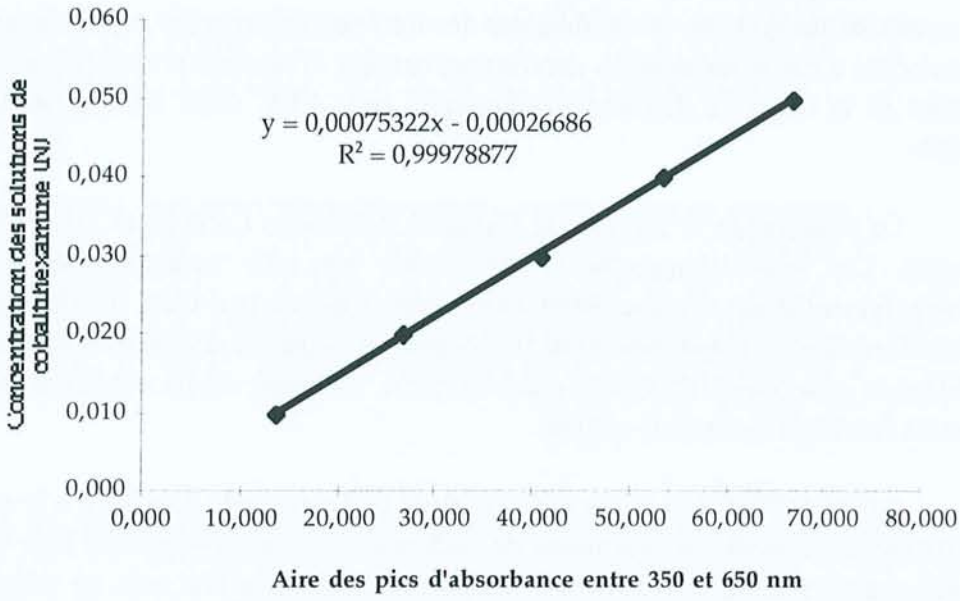


Figure 2 : Exemple de droite d'étalonnage et sa régression linéaire pour le calcul des CEC

La CEC est obtenue par la formule suivante :

$$CEC(meq/100g) = \frac{(Cinitiale - Cfinal) \times vol(ml) \times 100}{poids.échantillon(g)}$$

C'est la **CEC globale**. Les concentrations des différents ions échangés ne sont pas déterminées.

I.4.b. Dosage par spectrométrie atomique

(AFNOR, 1985a.; Orsini, 1976)

La spectrométrie atomique permet un dosage des cations en solution avant et après échange. Les cations concernés étant principalement les cations interfoliaires, les dosages réalisés vont être ceux des ions K^+, Na^+, Ca^{2+} et Mg^{2+}. **La CEC effective** est calculée grâce à la formule suivante :

$$CEC'(meq/100g) = \frac{\sum cations(meq/ml) \times vol(ml) \times 100}{poids.échantillon(g)}$$

Cette méthode permet une vérification de la CEC déterminée directement par colorimétrie. Toutefois elle nécessite une grande quantité de solution, c'est la raison pour laquelle elle n'a été employée que pour la détermination de la CEC des échantillons argileux non traités.

I.4.c. Avantages et limites de la méthode

(AFNOR, 1985a.; Bardon, 1983; Orsini, 1976)

De nombreuses techniques de mesure de la CEC existent. Elles se différencient en particulier par la concentration et la nature de l'ion échangeur mais aussi par le pH et le pouvoir tampon de la solution employée. Une des méthodes les plus répandues est celle utilisant l'acétate d'ammonium. Toutefois, sa mise en œuvre est longue est délicate.

La méthode au chlorure de cobaltihexamine présente donc l'avantage d'être simple, précise et rapide (Annexe 4). Les solutions sont également faciles à préparer et la mesure ne nécessite pas

des quantités trop importantes d'échantillons. L'ion $(Co(NH_3)_6)^{3+}$ étant trivalent, il a un pouvoir de remplacement élevé sur les colloïdes argileux ce qui permet l'utilisation d'un réactif dilué et rend l'échange d'ions quasi-total dès le premier contact.

Dans certains cas cependant, une dérive de la mesure au cours du temps peut s'effectuer. Elle est attribuée à une évolution des argiles lors de temps de contact supérieur à 24 heures ce qui nécessite alors un contrôle régulier de la stabilité de la mesure. Cela n'a pas concerné nos analyses, étant donné que les temps de contact réalisés n'ont pas excédé trois heures.

De plus la solution de cobaltihexamine réagissant à la lumière, il convient de la conserver durant un temps limité dans des conditions appropriées (conservation avec protection par du papier aluminium au frigo durant moins d'une semaine).

I.5. SURFACES SPECIFIQUES

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées au LEM par F. Villiéras et M. François grâce aux méthodes suivantes.

I.5.a. Volumétrie d'adsorption-désorption point par point

Les isothermes d'adsorption-désorption de gaz sont réalisées à l'aide d'un adsorbomètre automatique conçu et réalisé au LEM-GRESD. Il est équipé d'un groupe à vide turbomoléculaire afin d'assurer un vide dynamique de l'ordre de 10^{-6} mbar. La mesure de pression est réalisée à l'aide de deux capteurs absolus 0-10 mbar et 0-1000 mbar Edwards. La mesure de pression de saturation de l'azote à 77K est mesurée par un capteur 0-1000 mbar Edwards indépendant. Les échantillons ont été dégazés à 120°C pendant 18h.

I.5.b. Détermination de la surface par la méthode BET

Les surfaces spécifiques sont été calculées à l'aide de la méthode BET (AFNOR, b.). Cette méthode consiste à modéliser la portion de l'isotherme qui correspond à la fin de l'adsorption de la première couche de gaz ($0,05 < P/Po < 0,2$) par une isotherme théorique d'adsorption multicouche proposée par Brunauer, Emmett et Teller (Brumauer, 1938) linéarisée sous la forme :

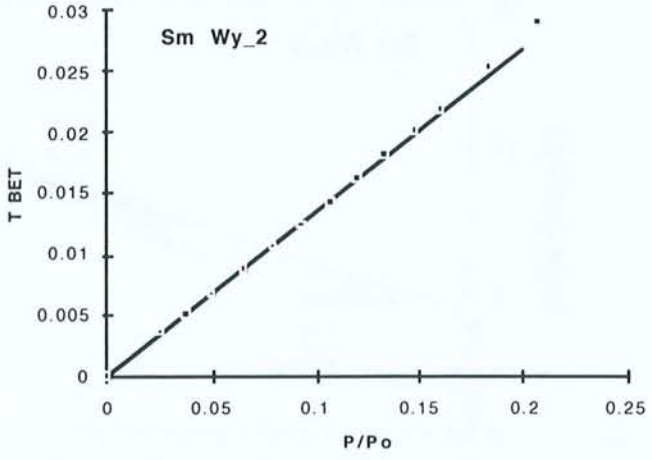


Figure 3 : Transformée BET obtenue pour l'échantillon SmWy2.

Transformée BET : $$\frac{P/P_0}{(1-P/P_0).Vads} = \frac{1}{Vm.C} + \frac{C-1}{Vm.C}.P/P_0$$

avec Vm = volume adsorbé à la monocouche et C = constante énergétique.

Ainsi, en traçant $\frac{P/P_0}{(1-P/P_0).Vads}$ en fonction de P/Po (figure 3), on calcule par régression linéaire les valeurs de $\frac{1}{Vm.C}$ et $\frac{C-1}{Vm.C}$ d'où l'on déduit le volume adsorbé à la monocouche et la constante énergétique qui donne une image de l'affinité de l'azote pour la surface de l'échantillon. La surface spécifique est déterminée en considérant l'encombrement de la molécule utilisée :

Azote :	16.3Å^2	S = 4.37 x Vm
Krypton :	14.3Å^2	S = 3.84 x Vm
Argon :	13.8Å^2	S = 3.71 x Vm

I.5.c. Détermination de la surface par la méthode t-plot

La méthode du t-plot (Gregg, 1982) permet de détecter la présence de micropores en comparant l'isotherme expérimentale avec une isotherme obtenue sur un échantillon non poreux. Différentes isothermes de référence peuvent être utilisées. Dans le cas du t-plot, l'isotherme de référence est exprimée sous la forme de l'épaisseur statistique de la couche adsorbée en fonction de la pression relative.

Divers comportements peuvent être alors observés (Exemple figure 4) :

• si l'échantillon est non microporeux, le t-plot se présente sous la forme d'une droite passant par l'origine et dont la pente est proportionnelle à la surface spécifique.

• si l'échantillon est microporeux (ouverture < 20 Å) la droite précédente est décalée selon l'axe des Y d'une quantité correspondant au volume adsorbé dans les micropores. Ainsi, l'intersection de la droite avec l'axe des Y donne le volume adsorbé dans les micropores et la pente la surface hors micropores.

• si l'échantillon est mésoporeux (ouverture comprise entre 20 et 400Å), l'évolution du t-plot aux fortes pressions relatives donne des informations sur les mésopores et éventuellement sur la surface hors mésopores.

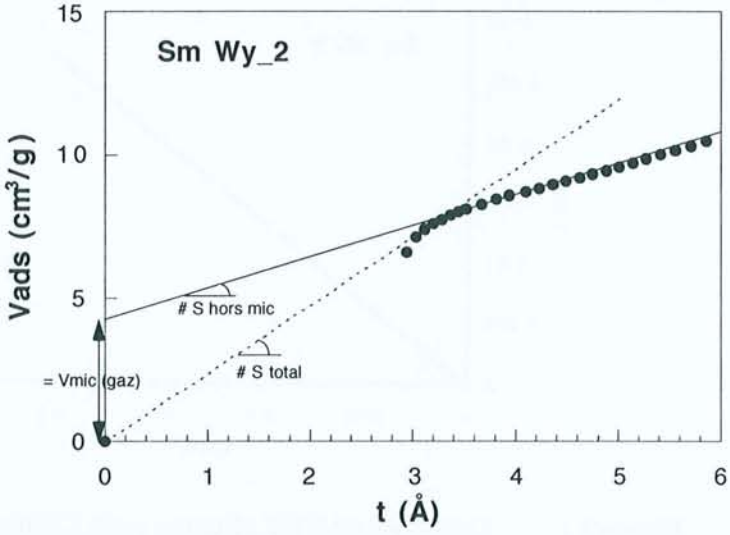


Figure 4 : T-plot obtenue pour l'échantillon SmWy2

I.6. GRANULOMETRIE

Les distributions granulométriques ont été déterminées par diffraction laser à l'aide du granulomètre MasterSizer (Malvern) du LEM (Laboratoire Environnement et Minéralogie). Une faible quantité de poudre (< 1g) est dispersée dans un litre d'eau.

Divers tests (figure 5) ont été préalablement réalisés sur des échantillons de produit de départ non traités (GARD06646 et HTM1001) afin de déterminer les conditions d'optimale dispersion des particules. Pour cela, l'action plus ou moins longue de l'ultrasonnage reliée à l'emploi ou non de dispersant a été étudiée. Les deux dispersants utilisés sont :

- une solution de butylamine 0,2%. Cette molécule plutôt chargée négativement est déjà employée pour disperser les particules argileuses lors des préparations de lames destinées à l'analyse en microsonde électronique.

- un polyacrylate concentré. Ce polymère plutôt chargé négativement est plus employé lors des analyses granulométriques pour disperser les agrégats mais risque d'interagir, de part sa polarité, avec les argiles.

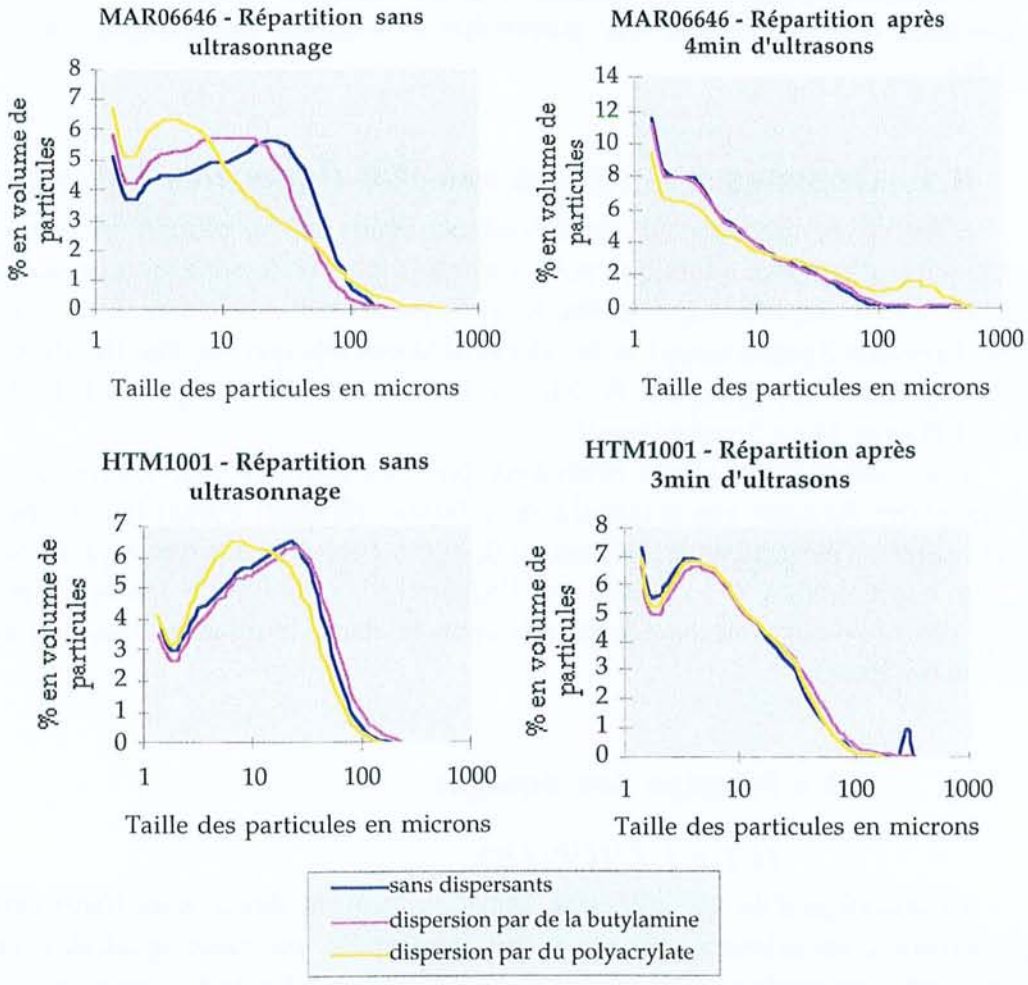


Figure 5 : Comparaison des actions des dispersants lors des analyses granulométriques

Les résultats sont obtenus sous la forme d'une distribution volumique (volume de sphère équivalente) des tailles de particules résumées à l 'aide de trois paramètres :

- d90 (taille pour laquelle 90%, en volume, ont un diamètre inférieur à d90);
- d50 (taille pour laquelle 50%, en volume, ont un diamètre inférieur à d50);

- d10 (taille pour laquelle 10%, en volume, ont un diamètre inférieur à d10).

Au bout de 3 à 4 minutes d'ultrasonnage, les courbes granulométriques n'évoluent plus ou quasiment plus ; la dispersion, dans les conditions établies, ne peut donc être améliorées. C'est l'efficacité des dispersants qui va être comparée.

Avec ou sans butylamine, les courbes sont relativement semblables. Une différence est sensible lorqu'on ajoute du polyacrylate. Son action de dispersant est nettement visible lorque les ultrasons ne sont pas utilisés mais, dès que l'ultrasonnage est réalisé, la dispersion est moins bonne que dans les deux autres cas.

Les conditions expérimentales employées sont les suivantes : pas d'utilisation de dispersant et ultrasonnage jusqu'à une obtention optimale de dispersion.

II. TECHNIQUES DE DOSAGE DES ELEMENTS EN SOLUTION

L'analyse des fluides à l'équilibre avec les minéraux permet de suivre l'évolution des compositions des solutions et leur potentialité à dissoudre ou précipiter les autres phases minérales.

II.1. DOSAGES D'ELEMENTS PAR ICP (INDUCTIVE COUPLED PLASMA)

L'énergie de rayonnement caractéristique, émise par les atomes excités, est utilisée en spectrométrie d'émission atomique pour l'identification et la mesure quantitative de certains éléments : Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, et Sr pour l'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) et les éléments traces tels que As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sn, U, V, Y, Zn, Zr et P pour l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy).

Les volumes de solutions nécessaires pour les analyses sont faibles (8 à 10 cm^3) mais impliquent des dilutions vue la quantité de solutions récoltées durant les expériences. En ICP-MS, les dilutions permettent de s'affranchir de la présence d'ions majeurs qui ne sont pas tolérés en forte concentration (> 1 mg/l) par l'appareil. Le dosage de traces dans les solutions concentrées nécessite donc un compromis entre les taux de dilution (majeurs) et les seuils de détection des traces.

II.1.a. Principe des dosages

II.1.a.1. L'ICP-AES

Le chauffage d'un gaz rare dans lequel se trouvent des atomes libres isolés produit un rayonnement caractéristique qui peut être décomposé en raies spectrales séparées. Cette décomposition spectrale s'effectue dans un spectrographe à l'aide d'un prisme ou d'un réseau. Si la source lumineuse est elle aussi focalisée sous forme de pinceau, les longueurs d'ondes individuelles apparaissent sous forme de raies spectrales formant un spectre de raies qui peut être représenté, par exemple, sur une plaque photographique. La spectrométrie d'émission optique utilise comme source d'énergie une flamme, une décharge électrique, un arc électrique, un plasma et également un laser.

II.1.a.2. L'ICP-MS

Une torche à plasma est couplée à un spectromètre de masse. La torche est constituée d'un gaz (argon) ionisé à 6000-7000°C. La solution à analyser est vaporisée dans ce flux pour obtenir tous les ions. Ce faisceau d'ions est rendu rectiligne grâce à un jeu de cônes (cônes « sampler » et « skimmer ») et à une série de lentilles. Un quadrupôle dirige ce faisceau d'ions sur le détecteur du spectromètre de masse. Ce détecteur mesure le rapport charge/masse pour l'isotope de l'élément sélectionné. Tous les éléments sont analysés 5 fois. Le temps d'intégration de chaque analyse est de 5 secondes par élément.

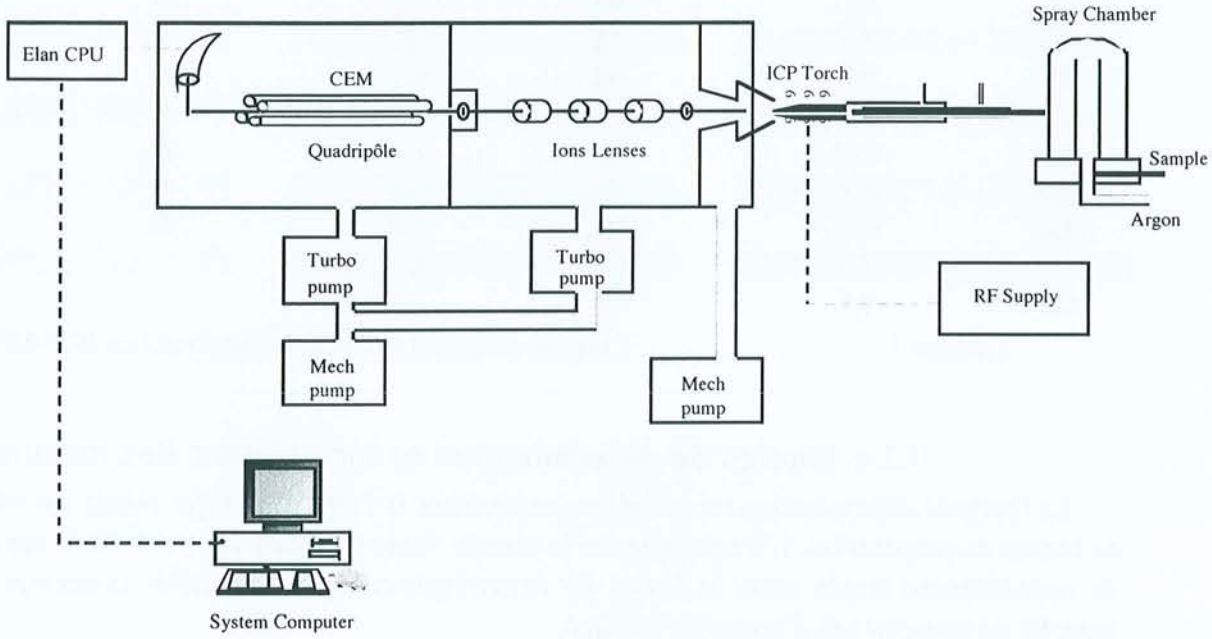


Figure 6 : Schéma de principe de l'ICP-MS ELAN 500

II.1.a.3. L'analyse de solides par ICP

Le principe de cette technique est la fusion de l'échantillon en poudre après dissolution dans un mélange $LiBO_2$ et HNO_3. L'analyse se déroule ensuite comme une analyse classique en ICP-AES et ICP-MS sur les solutions.

II.1.b. Limites de détection :

Oxydes	Limites de détection %	Oxydes	Limites de détection %
SiO_2	0,2	CaO	0,05
Al_2O_3	0,1	Na_2O	0,05
Fe_2O_3	0,1	K_2O	0,05
MnO	0,01	TiO_2	0,01
MgO	0,05	P_2O_5	0,05

Tableau 2 : Limites de détection pour les analyses en ICP-émission

Eléments	Limites de détection ppm	Eléments	Limites de détection ppm	Eléments	Limites de détection ppm
As	0,1	Ge	0,1	Sn	0,5
Ba	1,0	Hf	0,1	Sr	2,0
Be	0,2	Ho	0,03	Ta	0,1
Bi	0,1	In	0,05	Tb	0,03
Cd	0,1	La	0,1	Th	0,5
Ce	0,1	Lu	0,01	Tm	0,03
Co	0,5	Mo	0,2	U	0,5
Cr	1,0	Nb	0,2	V	2,0
Cs	0,1	Nd	0,1	W	0,1
Cu	1,0	Ni	1,0	Y	0,1
Dy	0,05	Pb	1,0	Yb	0,1
Er	0,05	Pr	0,03	Zn	1,0
Eu	0,01	Rb	1,0	Zr	0,5
Ga	1,0	Sb	0,5		
Gd	0,1	Sm	0,1		

Tableau 3 : Limites de détection pour les analyses en ICP-MS

II.1.c. Limites de détermination et incertitudes des mesures

La limite de détermination est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 60 mesures de blancs de préparation. L'incertitude sur la mesure devient importante (>15-20%) sur une plage de concentration située entre la limite de détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué.

Oxydes %	Incertitudes							Limite de détermination %
	>20%	>10%	>5%	>1%	>0,5%	>0,2%	>0,1%	
SiO_2	<1%			<10%				0,8
Al_2O_3		<1%	<3%		<10%			0,3
Fe_2O_3			<1%		<5%			0,1
MnO						<2%	<5%	0,03
MgO			<1%		<10%			0,4
CaO			<2%	<10%				0,5
Na_2O				<2%			<10%	0,08
K_2O					<2%		<10%	0,05
TiO_2				<2%			<20%	0,09
P_2O_5				<5%		<20%		0,2

Tableau 4 : Limites de détermination et incertitudes des mesures en ICP-émission

	Incertitudes					Limite de détermi-nation %		Incertitudes					Limite de détermi-nation %
	>100 ppm	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm			>100 ppm	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	
As			<7%	<20%		0,23	**Ni**	<5%	<10%				8,00
Ba		<5%	<10%			5,00	**Pb**			<10%	<20%		0,60
Be		<5%	<10%	<20%		0,90	**Pr**				<5%	<15%	0,02
Bi			<5%	<10%		0,05	**Rb**			<8%			0,80
Cd			<6%	<20%		0,15	**Sb**				<5%		0,10
Ce			<5%	<10%	<15%	0,05	**Sm**			<5%	<10%	<15%	0,06
Co		<5%	<10%	<15%		0,30	**Sn**			<5%	<10%		0,30
Cr		<5%	<15%			5,00	**Sr**	<5%		<10%			4,00
Cs		<5%	<10%	<15%		0,10	**Ta**				<5%	<10%	0,01
Cu	<5%	<10%	<15%			5,00	**Tb**				<5%	<10%	0,01
Dy				<7%	<20%	0,03	**Th**				<7%		0,05
Er				<5%	<10%	0,02	**Tm**				<5%	<10%	0,01
Eu				<5%	<12%	0,02	**U**			<5%	<8%		0,05
Ga			<5%	<10%		0,13	**V**		<5%	<10%			1,50
Gd				<6%	<15%	0,07	**W**			<10%	<15%		0,10
Hf				<5%	<10%	0,04	**Y**				<5%		0,05
Ho				<5%	<10%	0,01	**Yb**				<5%	<10%	0,03
La			<5%	<10%	<15%	0,05	**Zn**		<5%	<10%			4,00
Lu				<5%	<10%	0,01	**Zr**		<5%	<10%	<15%		0,50
Mo			<5%	<15%		0,15	**In**				<5%	<20%	0,09
Nb				<5%		0,05	**Ge**			<5%	<15%	<20%	0,08
Nd			<5%	<10%	<15%	0,15							

Tableau 5 : Limites de détermination et d'incertitudes des mesures en ICP-MS

II.2. LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Née il y a plus de 20 ans, la chromatographie ionique englobe toutes les méthodes de séparation et de dosage par chromatographie en phase liquide des ions tant organiques qu'inorganiques et cela quel que soient les modes de séparation et de détection mis en jeu.

II.2.a. Principe de fonctionnement

Un appareil de chromatographie ionique comprend :

1 - un réservoir de solvant contenant l'éluant,

2 - une pompe alimentant en permanence la colonne de séparation,

3 - un système d'injection permettant l'introduction des échantillons dans la colonne de séparation,

4 - une colonne de séparation servant à séparer les ions pour les analyser suivant la technique choisie,

5 - un suppresseur c'est-à-dire un échangeur d'ions destiné à diminuer le bruit de fond dû aux ions de l'éluant et à augmenter le signal des ions à doser,

6 - un détecteur conductimétrique,

7 - un intégrateur qui trace le chromatogramme.

L' appareillage est représenté sur le schéma de la figure 7.

Le chromatographe utilisé est un chromatographe ionique série 4500i de DIONEX avec des colonnes chromatographiques AG12-A/AS12-A. L'éluant utilisé est une solution de Na_2CO_3 2,7 mM-$NaHCO_3$ 0,3 mM avec un débit de 1,5 ml/min.

À la sortie de l'intégrateur, on obtient un chromatogramme composé d'une succession de pics résultant de l'élution progressive des différents ions. Un exemple de chromatogramme est présenté dans la figure 8 avec la séparation par échange d'ions d'un standard (Marcenac, 1988).

Trois techniques de séparation d'ions sont possibles et seront décrites dans ce paragraphe, toutefois seules les méthodes de séparation par chromatographie d'échange d'ions et d'exclusion ionique seront utilisées pour l'analyse des échantillons aqueux.

II.2.a.1. Séparation par chromatographie à échange d'ions

Ce mode de séparation est couramment utilisé pour doser les ions organiques ou inorganiques hydrophiles solubilisés en phase aqueuse. Toutefois la phase stationnaire se dégradant très rapidement en présence de solvants organiques, cette technique ne sera pas utilisée dans le cas d'utilisation de tels solvants.

La colonne de séparation contient une phase stationnaire qui est en fait une résine pelliculaire échangeuse d'ions. L'éluant contient des ions de charge opposée aux groupements fixés sur la résine. Ces ions sont en équilibre avec les sites échangeables de la phase stationnaire sous forme de paire d'ions. L'arrivée, au niveau des sites échangeurs, d'un ion à doser modifie cet équilibre. Tout au long de la colonne, il y a alors échange entre les ions de l'éluant et les ions de l'échantillon à analyser. L'affinité d'un ion pour le site échangeur dépend de la charge et de la taille de cet ion ainsi que de la force ionique, du pH de l'éluant et de la nature de la résine. Les ions de l'échantillon ayant donc des affinités différentes pour les sites échangeurs de la colonne, ils sortent de la colonne séparés les uns des autres.

II.2.a.2. Séparation par chromatographie d'exclusion

Cette technique repose sur les travaux de Wheaton (1953) et Turkelson (1978), mettant en jeu l'exclusion sur membrane de Donnan, l'exclusion stérique, les processus d'adsorption et les interactions de Van der Waals polaires entre les solutés et la phase stationnaire.

Cette dernière implique une résine dérivant des copolymères polystyrène / divinylbenzène, de type cationique et de forte capacité comportant des groupements sulfonates en surface. Les acides minéraux forts ne peuvent pas être retenus par la phase stationnaire et par conséquent éluent près du volume mort de la colonne en un seul pic. Les autres éléments, affectés par l'exclusion de Donnan, entrent dans les sphères d'hydratation de la phase stationnaire et sont élués plus tard.

Cette technique est donc tout particulièrement adaptée pour la séparation d'acides organiques faibles et totalement dissociés.

II.2.a.3. Séparation par chromatographie d'appariement d'ions :

La séparation par appariement d'ions permet le dosage d'ions hydrophiles en milieu organique et d'ions hydrophobes en milieux aqueux et organiques.

L'appariement d'ions ou formation de paires d'ions consiste en une association entre l'ion à doser et un contre ion ou agent d'appariement de charge opposée ajouté à la phase mobile. Le complexe ainsi formé se comporte comme une espèce électriquement neutre et hydrophobe.

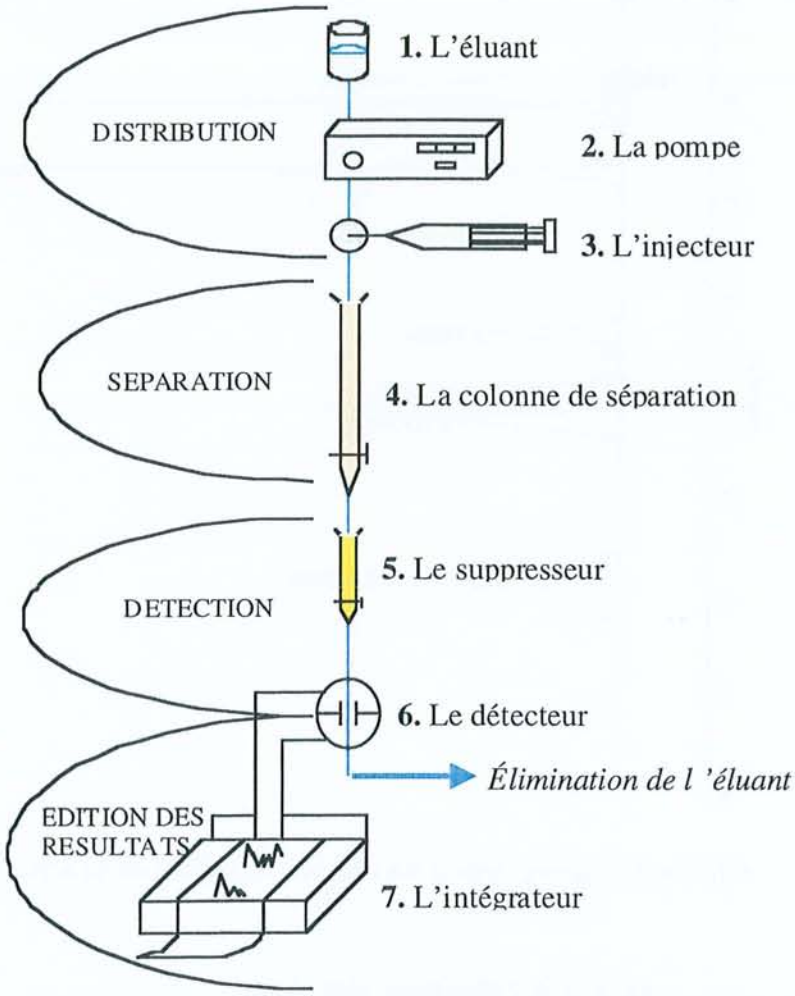


Figure 7 : Schéma de principe de l'appareillage de chromatographie ionique

Les supports des colonnes de séparation sont inertes et sont constitués uniquement d'une résine de copolymère styrène-di-vinyl-benzène. Une même colonne, dans des conditions chromatographiques différentes peut permettre la séparation soit des cations soit des anions.

Deux hypothèses sont avancées pour interpréter les mécanismes intervenant lors de séparations par appariement d'ions :

- Le contre ion ayant une ou plusieurs chaînes hydrophobes s'adsorbe sur la résine qui devient alors équivalente à un échangeur d'ions.
- Le soluté et le contre ion forment une paire d'ions électriquement neutre qui est adsorbée sur la résine.

La rétention est sous l'influence d'un mécanisme d'échange d'ions et d'un mécanisme d'adsorption. La part relative des deux phénomènes dépend des caractères hydrophobes du contre ion, du soluté et de la phase mobile. Les séparations par appariement d'ions peuvent être modulées par la nature et la concentration de l'ion d'appariement, par le type et la composition des phases mobiles et stationnaire.

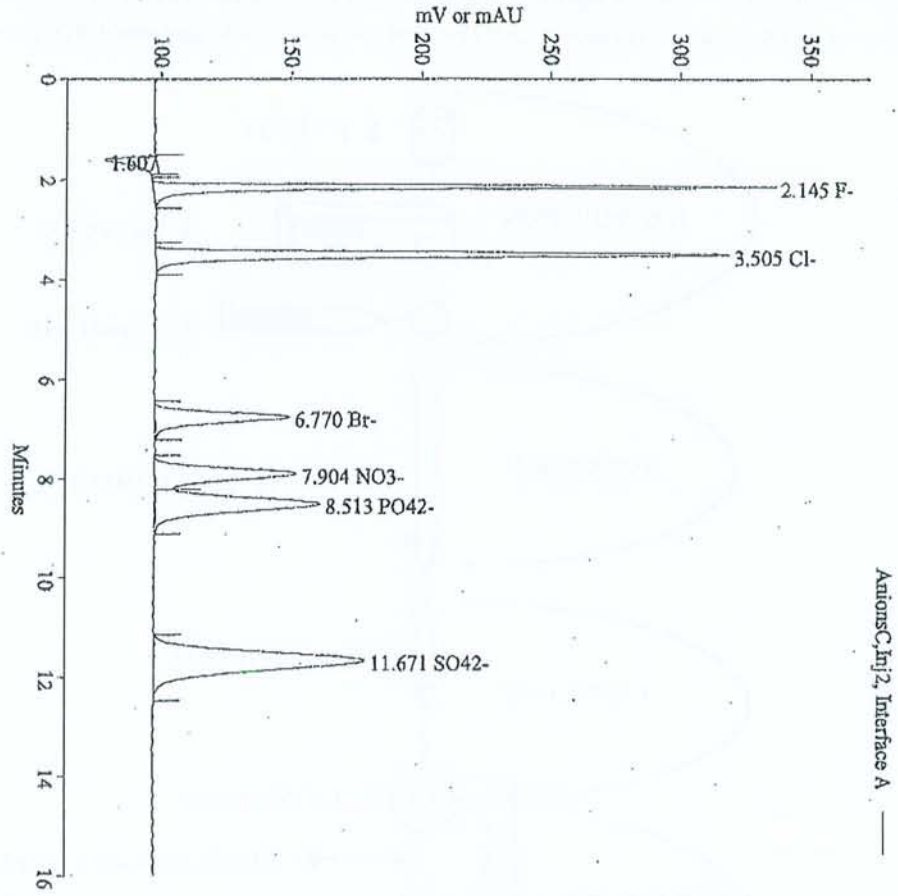


Figure 8 : Chromatogramme type d'un standard résultant de la séparation par échange d'ions

II.2.a.4. Détection des ions

Cette opération est réalisée dans le suppresseur. La détection des ions se fait par conductimétrie. Par la neutralisation chimique de l'éluant, on amplifie le signal dû aux ions à doser tout en diminuant le bruit de fond dû à l'éluant. Cette neutralisation s'effectue par remplacement de l'ions échangeable de l'éluant par un proton (cas du dosage d'un anions) ou par un OH^- (cas du dosage d'un cations). Ces échanges permettent de diminuer la conductivité de l'éluant et d'augmenter celle de l'ion à doser ce qui le rend donc détectable.

Dans le cas de séparation par appariement d'ions, les mécanismes de neutralisation de l'éluant sont voisins de ceux mis en jeu lors de la séparation par échange d'ions et les suppresseurs sont de même nature. Ils sont simplement conçus pour résister à des solvants tels que l'acétonitrile ou le méthanol.

II.2.b.Limites et précision de la technique de dosage

Le dosage d'anions ou de cations par conductimétrie se limite à l'analyse d'ions dont le pKa est inférieur à 6 pour les anions et supérieur à 8 pour les cations. Au-delà de ces valeurs, l'ionisation des solutés est trop faible.

Éléments	Limite de dosabilité	Méthode de dosage
F^-	10 ppb	Séparation par échange d'ions
Cl^-	20 ppb	
NO_3^-	20 ppb	
SO_4^{2-}	30 ppb	
PO_4^-	50 à 100 ppb	
CO_3^{2-}	50 ppb	Séparation par exclusion ionique

Tableau 6 : Limite de dosabilité des ions analysés par chromatographie ionique

Durant notre étude, les ions en solution qui seront dosés par chromatographie ionique sont : HCO_3^-, SO_4^{2-}, NO_3^- ou NH_4^+, F^- et Cl^-.

Les sulfates, nitrates, ions fluors et chlores sont dosés par la méthode d'échange d'ions.

En ce qui concerne les carbonates la technique utilisée est l'exclusion ionique

La détection conductimétrique à suppression chimique possède une sensibilité de 10 µS.

Les limites de dosabilité (cinq fois la limité de détection de l'appareil) pour chacun des éléments de notre étude sont regroupées dans le tableau 6.

ANNEXE 2

PREPARATION DES ECHANTILLONS EN VUE DE LEUR CARACTERISATION

REALISATION DES EXPERIMENTATIONS :

Les expériences sont réalisées en mettant en contact les solutions avec les échantillons, en poudre ou en fragment, décarbonatés ou non, dans un rapport L/R massique fixé. Les expériences sur les fragments se réalisent en milieu non agité et celles sur les poudres en milieu agité, de manière à réaliser deux types d'expériences contrastées, l'agitation augmentant la surface réactive du solide en contact avec la solution et accélérant ainsi la cinétique des réactions. Cependant, les fragments issus du sédiment de la Haute-Marne, plus riches en argiles que ceux du Gard, se désagrègent facilement au contact des solutions, on se retrouve alors dans le cas d'expériences sur poudre en milieu non agité.

Après chaque expérience, les solutions et les solides sont récupérés pour analyse. Les échantillons en poudre sont centrifugés à 5000 tr/min pendant 20 min de manière à séparer le solide de la solution. Les solutions sont ensuite filtrées et le pH et le Eh sont mesurés avant conservation au réfrigérateur. Les poudres sont lavées aux ultrasons avec de l'eau distillée et centrifugées à 5000 tr/min pendant 30 min. Les fragments encore entiers (cas du Gard) sont, quant à eux, rincés à l'eau distillée. Les solides récupérés sont séchés à l'étuve pendant 24h à 40°C puis analysés pluridisciplinairement.

Les techniques analytiques utilisées pour caractériser les produits de réaction solides et liquides nécessitent ensuite une préparation particulière pour chacune des techniques utilisées.

ANALYSE DES SOLUTIONS :

Préparation des solutions pour les dosages en ICP-MS et AES

Chaque analyse des solutions récupérées est assortie de l'analyse de deux solutions particulières (le "blanc" et l'"étalon") afin de s'assurer de la fiabilité des résultats.

Les blancs sont constitués d'une eau pure acidifiée à 5 % avec de l'acide nitrique. L'eau pure (annexe 6) utilisée dans les expérimentations ou préparations des solutions est obtenue grâce à un système MILLIQ-R4 de chez Millipore, composé d'un osmoseur et de cinq filtres permettant notamment l'élimination des matières organiques et des carbonates dissous. Un litre d'eau acidifiée est réalisé avec 950 ml d'eau pure et 50 ml d'acide nitrique 70 % redistillé à 99%.

L'étalon est fonction de la nature des solutions analysées et pour lesquelles des pré-estimations des éléments ont été faites. Cet étalon est réalisé avec la même eau acidifiée qui a été utilisée pour préparer les blancs et sa composition en éléments est présentée dans le tableau ci-dessous.

Les solutions expérimentales sont également diluées avec l'eau acidifiée à 5 %, pour éviter les excès de concentrations éventuels et pour être dans mêmes conditions d'analyse que les blancs et l'étalon. L'acidification permet également une meilleure conservation des échantillons et la dilution est souvent indispensable pour obtenir le volume nécessaire pour l'analyse (8 à 10 ml

par échantillon pour chacune des techniques). Le dosage des solutions inconnues est précédé systématiquement des analyses suivantes :

- analyse des concentrations dans l'étalon,
- analyse de plusieurs blancs réajustés avec les « blancs » évaluant le bruit de fond.

Ainsi ces analyses successives permettent de minorer la dérive de l'appareil en se calant sur des solutions références.

		Concentrations
SOLUTION 1 Pour l'ICP-AES		
	Na, Ca, K, Mg, Si, Fe, Al, Sr et Mn	10ppm
	Ba, Ti, P, Be, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Y, U, Th Cd, Zr, Ge, Cs, Mo, Nb, W, As, Bi, Ga, Ce, Hg, In, Sn, Ta	1ppm
	La, Eu, Gd, Dy, Tb, Pr, Er, Lu, Nd, Sm, Yb	100 ppb
SOLUTION 2 Pour l'ICP-Ms		
	Na, Ca, K, Mg, Si, Fe, Al, Sr et Mn	1ppm
Résultat de la dilution par 10 de la solution 1	Ba, Ti, P, Be, Co, Cr, Cu, Ni, Rb, Zn, V, Y, Th, Zr, Cd, Ce, Cs, Mo, Nb, Pb, As, Bi, Hg, In, Sn et U	100 ppb
	La, Eu, Gd, Dy, Tb, Pr, Er, Lu, Nd, Sm, Yb	10 ppb

Préparation des échantillons pour le dosage en chromatographie ionique

Seule une dilution des échantillons est nécessaire pour obtenir le volume nécessaire aux dosages (au minimum 1 ml par échantillon).

L'acidification des solutions à analyser a été réalisée dans les cas où l'analyse chromatographique ne pouvait pas avoir lieu rapidement. Dans ce cas, l'analyse des carbonates n'a pas été possible.

ANALYSE DES SOLIDES :

Préparation des échantillons et réalisation des spectres de diffraction

Afin de suivre l'évolution du matériel global d'une part et des minéraux argileux d'autre part, une partie des échantillons subit une décarbonatation avec HCl N/5 (Holtzappfel, 1985) puis une séparation de la fraction fine qui sera déposée sur lame de verre.

La décarbonatation préalable des échantillons consiste en une attaque progressive des carbonates par de l'acide chlorhydrique. Afin de ne pas détruire les argiles et de les conserver intactes pour la suite des expériences, le pH de la solution d'attaque est contrôlé et reste supérieur à 4 durant la décarbonatation. Le protocole suivi est le suivant : 30g de sédiment en poudre sont placés dans un bêcher contenant 100 ml d'eau distillée. De l'acide chlorhydrique 0,2N est versé goutte-à-goutte dans chacune des suspensions qui sont constamment agitées afin d'éviter les surconcentrations locales. Le pH est contrôlé pendant l'attaque à l'aide d'un pH-mètre. L'addition de l'acide a pour effet d'abaisser instantanément le pH, mais ce phénomène est annulé par la dissolution des carbonates (effet tampon). Le pH remonte jusqu'à des valeurs proches de 7. Tant que les carbonates ne sont pas entièrement détruits, le phénomène se répète. Lorsque le pH se stabilise autour de 4-5, on peut considérer que la totalité des carbonates est dissoute et le protocole d'attaque est stoppé.

Le sédiment est ensuite lavé afin de le débarrasser de l'acide excédentaire et permettre la défloculation des argiles. Pour cela, on centrifuge les suspensions à 5000 tr/min durant environ 30 min. Après chaque centrifugation, le surnageant est éliminé et le culot est remis en suspension dans de l'eau distillée. En général, six à sept cycles de centrifugation/remise en suspension sont nécessaires. La suspension est considérée comme défloculée lorsqu'un trouble persiste dans l'eau surnageant après centrifugation. La qualité du lavage est aussi vérifiée par un test au nitrate d'argent. Les solides sont ensuite séchés à l'étuve à 40°C pendant 48 heures. L'analyse par diffraction des rayons X de ces solides ainsi traités a permis de vérifier si la décarbonatation était totale. Les résultats ont cependant montré que les échantillons de Haute-Marne et du Gard décarbonatés comportaient encore des traces de carbonates résiduels, principalement de la dolomite (estimation semi-quantitative : environ 3 % dans le Gard et 1,5 % dans la Haute-Marne). La calcite est éliminée à plus de 95% .

Le prélèvement de la fraction fine s'effectue par décantation suivant le procédé mis en place dans les Universités de Lille et Strasbourg (Holtzappfel, 1985; Mise au point collective, 1978). Une petite quantité d'argiles est mise en suspension par ultrasonnage pendant une demi-heure dans un bécher rempli d'eau. Après décantation pendant 47min, on récupère le premier centimètre de solution qui contient les particules inférieures à 2μm. Cette suspension est centrifugée 20min à 5000 tours/min afin d'éliminer l'excès d'eau et ainsi obtenir un concentré de particules inférieures à 2μm. Après remise en suspension par ultrasonnage des particules argileuses fines, ces dernières sont déposées sur lame de verre et séchées. Le même type de dépôt orienté est effectué sur les argiles n'ayant pas subi de décarbonatation et de séparation.

Préparation des échantillons pour l'analyse microsonde

Les lames minces de roche sont réalisées au CRPG de Nancy. Toutefois en raison de la présence d'au moins 50 % d'argiles, certains échantillons se désagrègent rapidement au contact de l'eau et présentent donc une faible cohésion. Il en résulte des difficultés importantes pour la réalisation et l'étude de ces lames minces à la microsonde électronique.

Il est possible de préparer des dépôts de particules orientées et dispersées sur lames de carbone qui sont ensuite analysables à la microsonde. L'échantillon en poudre, dilué dans de l'eau, est centrifugé à 4000 tours/min pendant 20 min. La partie supérieure du culot qui correspond aux argiles les plus fines est récupérée et placée dans 2 ml d'eau. Cette suspension est ultrasonnée avant et après addition de 2 ml de butylamine à 0,2 % qui joue le rôle de dispersant. Une goutte de cette suspension est ensuite prélevée et déposée sur la lame de carbone pur préalablement polie à l'alumine.

Les minéraux détritiques sont quant à eux triés grâce à des liqueurs denses et enfermés dans des plots. Les minéraux de densité supérieure à 2,89 sont séparés au bromoforme. Dans chaque classe de densité, les minéraux magnétiques ont été séparés des non-magnétiques grâce à un séparateur magnétique (Frantz) en faisant varier l'ampérage de l'appareil de 0 à 2 A. Les minéraux ainsi triés sont enfermés dans des résines dont la surface est ensuite polie.

Avant toute analyse, l'échantillon est métallisé en surface par dépôt sous vide d'une couche conductrice d'environ 20nm d'épaisseur de carbone en l'occurrence.

Préparation des échantillons pour l'observation au microscope électronique à balayage

Les échantillons sont simplement déposés ou collés sur un support adapté (plot en laiton, lame de carbone ou de verre) et métallisé en surface par dépôt sous vide d'une couche conductrice de carbone d'environ 20nm d'épaisseur comme pour l'analyse à la microsonde électronique.

Préparation pour la Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La préparation des échantillons pour l'analyse X est la suivante. L'échantillon en poudre est broyé dans de l'éthanol jusqu'à obtenir une suspension fine et homogène. Une petite fraction de cette solution est ensuite prélevée et déposée sur une grille de Ni (200 mesh) recouverte d'un film de carbone. Avant analyse, la dispersion des particules sur la grille est vérifiée au microscope optique.

Pour l'étude par haute résolution, des enrobages d'échantillons ont été effectués au service de microscopie électronique de la faculté de médecine de Nancy pour éviter la fermeture des feuillets argileux lors de l'observation au MET Haute Résolution. La poudre est d'abord été mélangée à de la gélatine à 2% pour pouvoir être manipulée. Lorsque le mélange poudre-gélatine est solidifié, il est découpé en petits cubes de 0,5 à 1 mm de côté. Les échantillons sont ensuite déshydratés par trempage dans plusieurs bains d'alcool de plus en plus concentrés (de 30 à 100°). La déshydratation est ensuite poursuivie lors d'une pré-imprégnation par du propylène oxyde. Cette phase de pré-imprégnation se déroule en plusieurs étapes. La première consiste en un trempage avec agitation pendant quelques heures (5 à 6 heures) des échantillons dans un mélange 1/3 résine épon - 2/3 propylène oxyde. La deuxième étape est un bain dans un mélange moitié résine - moitié propylène oxyde durant une nuit entière. Le lendemain, les échantillons passent quelques heures dans un mélange 2/3 résine épon - 1/3 propylène oxyde puis une nuit entière dans de la résine pure. La phase d'imprégnation continue ensuite par trempage des échantillons dans un nouveau bain de résine pure. Enfin, le mélange est mis à polymériser à 56 °C pendant 2 jours dans des capsules appropriées. Le moulage obtenu est ensuite sectionné par la pointe de diamant d'un ultramicrotome. Les coupes réalisées ont une épaisseur de 100 nm et sont déposées sur des grilles de Ni comme pour l'analyse X.

Préparation des échantillons avant mesure de la CEC

Les échantillons à caractériser sont réduits en poudre et mis en contact avec la solution de cobaltihexamine 0,05 N. L'échange entre les argiles et cette solution dure deux heures à 30°C. Puis le mélange est centrifugé pendant une heure à 19000 tours/min afin de séparer les argiles de la solution. La solution est dosée par spectrométrie U.V. visible (annexe3).

ANNEXE 3

IDENTIFICATION DES MINERAUX

(Données ASTM, ; Holtzappfel, 1985; Millot, 1964; Reynolds, 1980; Thorez, 1975)

IDENTIFICATION DES MINERAUX NON GONFLANTS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Le tableau suivant regroupe les principales raies de diffraction des minéraux non gonflants couramment rencontrés dans les sédiments étudiés.

Nom du minéral	2 Å	3 Å	4 Å	5 Å	6 Å	7 Å	8 Å +
Albite, Anorthite		3,19	4,03				
Orthoclase		3,18	4,02				
Microcline		3,24	4,21				
Gypse		3,06	4,27			7,56	
Calcite		3,03	3,86				
Quartz		3,34	4,26				
Kaolinite		3,57				7,15	
Illite				5			10
Chlorite		3,52		4,72		7,07	14,1
Glauconite		3,33		4,53			10,1

IDENTIFICATION DES MINERAUX GONFLANTS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Le tableau suivant regroupe les principales raies de diffraction de divers minéraux gonflants rencontrés dans nos échantillons :

Minéraux	Spectre Normal	Spectre Glycolé	Spectre Chauffé
Smectite (Montmorillonite)	12 - 14 Å 6 - 7.5 Å 4 - 5 Å 3 - 3.7 Å 2.4 - 3 Å	17 Å 8.5 Å 5.7 Å 4.2 Å 3.4 Å	10 Å 5 Å 5 Å ..... 3.3 Å
Chlorite gonflante	14.1 Å 7.02 Å	16 - 17 Å 8.5 Å	14.1 Å 7.02 Å
Vermiculite	14 Å	14 Å	10 Å

IDENTIFICATION DES INTERSTRATIFIES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Cette expression désigne les minéraux formés par empilement, régulier ou non, de feuillets de minéraux argileux différents. Les combinaisons possibles (nature et proportion des feuillets) sont considérables. Leur comportement aux rayons X est intermédiaire entre celui des différents feuillets qui les composent. La position des réflexions basales dépend donc à la fois de celle des réflexions propres à chaque composant et de l'abondance relative de ces derniers.

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 (00l). La réflexion de premier ordre (001), qui n'est pas toujours observable, correspond à la somme des deux équidistances naturelles des minéraux qui composent l'édifice interstratifié. Les réflexions suivantes correspondent aux harmoniques successives de cette réflexion.

Minéraux	Spectre Normal	Spectre Glycolé	Spectre Chauffé
Illite / Chlorite	12 Å	12 Å	12 Å
Illite / Chlorite gonflante	12 Å	14 Å	12 Å
Illite / Vermiculite	12 Å	12 Å	10 Å
Illite / Smectite	13 - 14.5 Å	16 Å	10 Å
Chlorite / Vermiculite	14 Å	14 Å	12 Å
Chlorite / Smectite	13 - 14.5 Å	16 Å	12 Å
Chlorite / Chlorite gonflante	14 Å	14.8 - 16 Å	14 Å
Vermiculite / Smectite	12.8 - 14.2 Å	16 Å	10 Å
Vermiculite / Chlorite gonflante	14 Å	16 Å	12 Å

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 en général qu'une réflexion de base, dont la forme, variée (dôme, épaulement, palier), est directement relié au taux d'interstratification des deux composés. Pour ce qui est de la position, elle est toujours intermédiaire entre celles des feuillets élémentaires qui les composent. Les interstratifiés irréguliers présentent parfois des réflexions harmoniques, mais leur position est irrationnelle. Elles correspondent en fait à un effet de pointe entre les deux réflexions harmoniques les plus proches de chaque constituant, sans que ces harmoniques soient de même ordre.

	interstratifié Illite/Smectite					interstratifié Illite/Chlorite					
%	désordonné		ordonné		%	désordonné			ordonné		
d'illite	d en Å	d en Å	d en Å	d en Å	d'illite	d en Å	d en Å	d en Å	d en Å	d en Å	d en Å
0	8.52	5.62	8.52	5.62	0	14.20	4.75	3.55	14.20	4.75	3.55
10	8.60	5.59	8.60	5.59	10	14.10	4.76	3.54	13.80	4.76	3.54
20	8.67	5.57	8.71	5.55	20	14.00	4.77	3.52	13.40	4.77	3.52
30	8.76	5.54	8.82	5.50	30	13.70	4.8	3.5	13.10	4.80	3.50
40	8.90	5.50	8.93	5.44	40	13.40	4.82	3.48	12.60	4.82	3.48
50	9.06	5.44	9.03	5.39	50	12.90	4.85	3.46	12.30	4.85	3.46
60	9.26	5.37	9.21	5.34	60	12.50	4.87	3.44	11.90	4.87	3.44
70	9.52	5.28	9.40	5.28	70	11.40	4.90	3.41	11.60	4.90	3.41
80	9.83	5.16	9.66	5.22	80	10.80	4.93	3.38	11.20	4.93	3.39

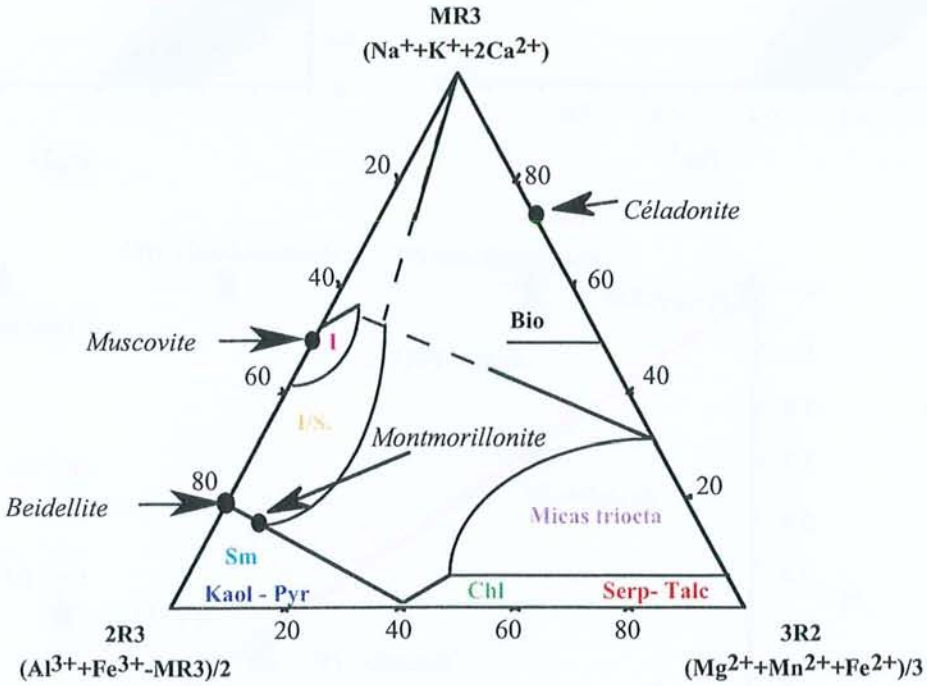
	interstratifié Illite/Smectite					interstratifié Illite/Chlorite					
%	désordonné		ordonné		%	désordonné			ordonné		
d'illite	d en Å	d en Å	d en Å	d en Å	d'illite	d en Å	d en Å	d en Å	d en Å	d en Å	d en Å
90	10.00	5.07	9.99	5.09	**90**	10.40	4.97	3.36	10.70	4.97	3.36
100	10.16	5.01	10.16	5.01	**100**	10.16	5.01	3.34	10.16	5.01	3.34

LES GRAPHES DE REPRESENTATION DES DONNEES CRISTALLOCHIMIQUES SUR MINERAUX ARGILEUX

Cas des argiles sur 14 oxygènes :

a. Graphe binaire principal : Fe / (Fe + Mg)

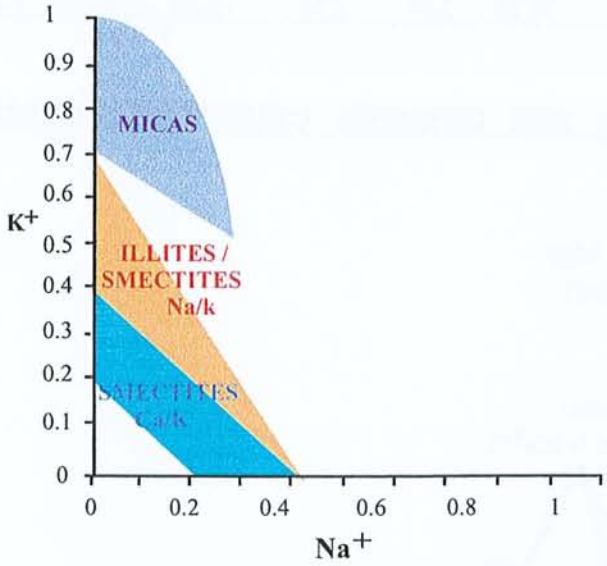
b. Diagramme triangulaire de Velde (1985)

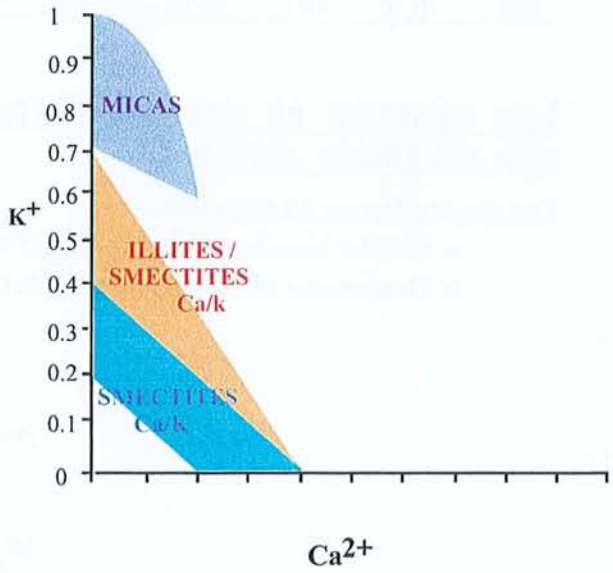


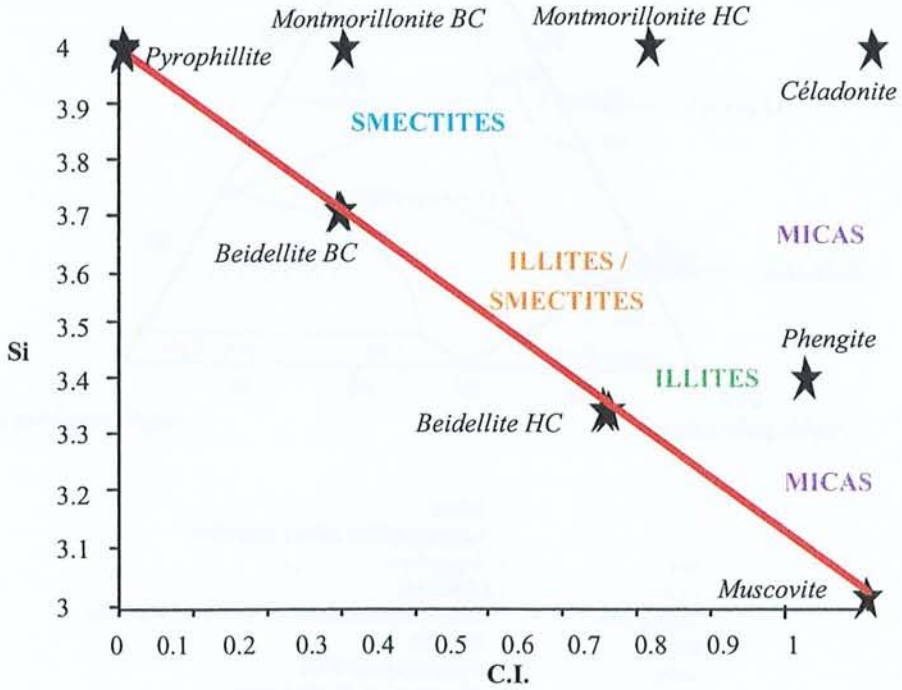
I	: Illites
I/S.	: Interstratifiés illite / smectite
Sm	: Smectites
Chl	: Chlorites
Micas trioctа	: Micas trioctaédriques tels que Saponite
Bio	: Biotites
Serp- Talc	: Serpentine et Talc
Kaol - Pyr	: Kaolinite et Pyrophyllite

Ces des argiles sur 11 oxygènes :

a. Graphes binaires principaux :



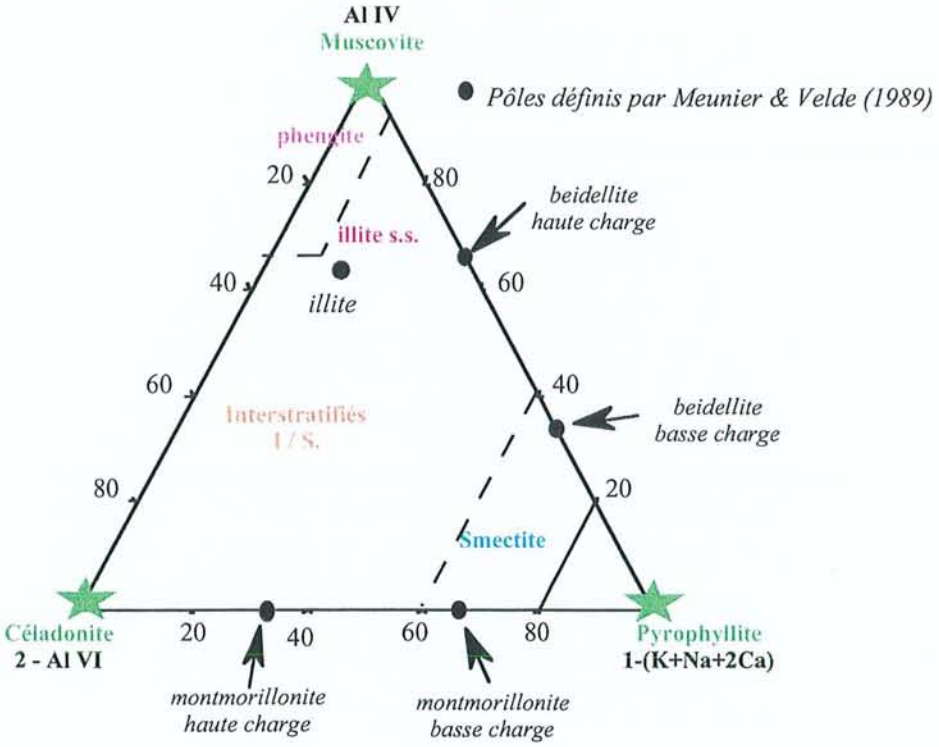




b. Autres graphes utilisés pour suivre les évolutions minéralogiques :

$Fe / Mg_{octaédrique}$ $Al_{VI} / (Fe + Mg)$ $Si / Mg_{octaédrique}$

d. Diagramme CMP de Hower and Mowatt (1966)



ANNEXE 4

CHIMIE DES EAUX

COMPOSITION DE L'EAU PURE UTILISEE DURANT LES EXPERIMENTATIONS :

Composition en éléments majeurs (en ppm) par ICP :

Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti
0,18	0	0,06	$2,27.10^{-3}$	0	0	$41,26.10^{-3}$	0	0

Composition en éléments traces (en ppb) par ICP :

As (75)	0,2761	**Dy (161)**	0,0196	**Nb (93)**	0	**U (238)**	0,2508
Ba (137)	0,9511	**Er (166)**	0,0349	**Nd (145)**	0	**V (51)**	0,1739
Be (9)	0,1147	**Eu (151)**	0,0158	**Ni (60)**	0,3235	**W (184)**	0,4336
Bi (209)	1,085	**Ga (71)**	0,2794	**Pr (141)**	0,0327	**Y (89)**	0,2178
Cd (111)	0,0243	**Gd (157)**	0,0574	**Sm (147)**	0,0173	**Yb (174)**	0,0237
Ce (140)	0,3641	**Ge (74)**	0,0788	**Sn (118)**	0,5747	**Zn (66)**	0,4452
Co (59)	0,1096	**In (115)**	0,2615	**Sr (86)**	0,9466	**Zr (90)**	0,4907
Cr (53)	0,6681	**La (139)**	0,0243	**Ta (181)**	0,1385	**P (31)**	11,342
Cs (133)	0,1047	**Lu (175)**	0,0156	**Tb (159)**	0,0334	**Pb (total)**	0,5097
Cu (63)	0,5473	**Mo (98)**	0,1979	**Th (232)**	0,4654	**Sr**	0

Composition en anions (en ppm) par Chromatographie Ionique :

Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{2}	F^-
0,35	0,40	0,41	0	0

COMPOSITION DE L'EAU DE PLUIE :

La composition des eaux de pluie varie fortement suivant les localisations (marines ou continentales) et le degré de pollution de ces localisations. Voici quelques compositions d'eaux de pluie recueillies dans la littérature ainsi que la composition d'une eau de pluie recueillie au mois de mai 1997 en Lorraine à quelques kilomètres du futur laboratoire souterrain de l'ANDRA en Meuse et analysée par nos soins

$mmol/kg^{-1}$	HCO_3	SO_4	Cl	Ca	Mg	Na	H_2SiO_3	K	NH_4	NO_3	pH
(Sigg, 1994)	0,04	0,03	0,10	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	-	-	-
Analyse d'une eau de pluie prélevée en mai 1997 en Lorraine	0,06	0,006	0,02	0,008	0,002	0,01	0,003	0,005	-	0,01	6,16

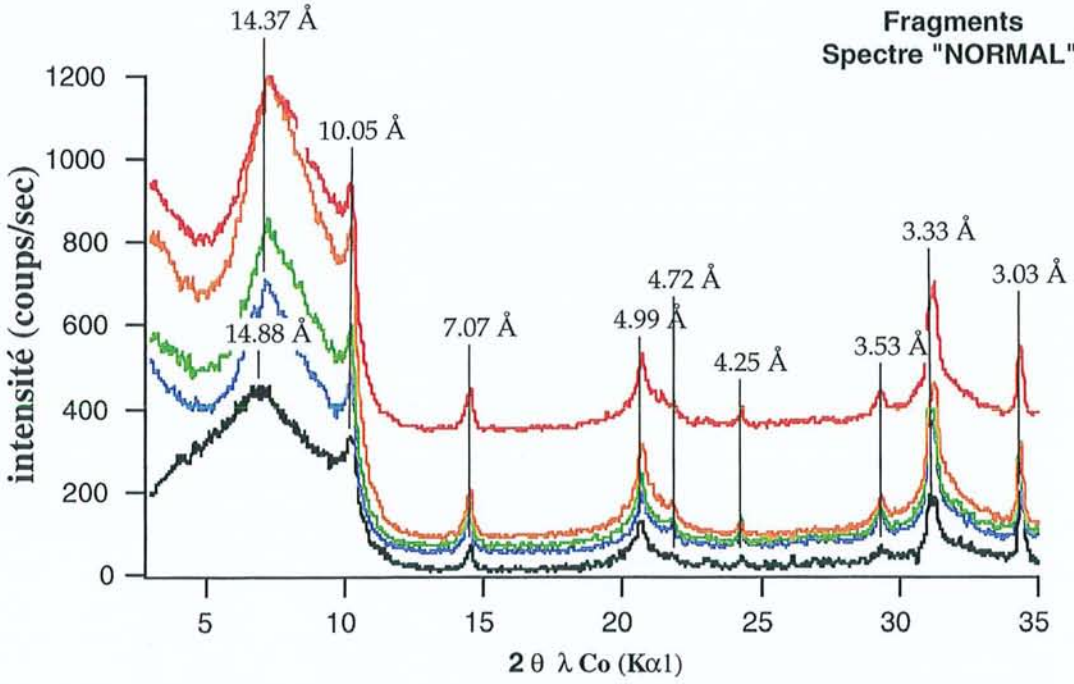
COMPOSITION DE L'EAU DE MER SERVANT DE REFERENCE DANS CERTAINS DIAGRAMMES :

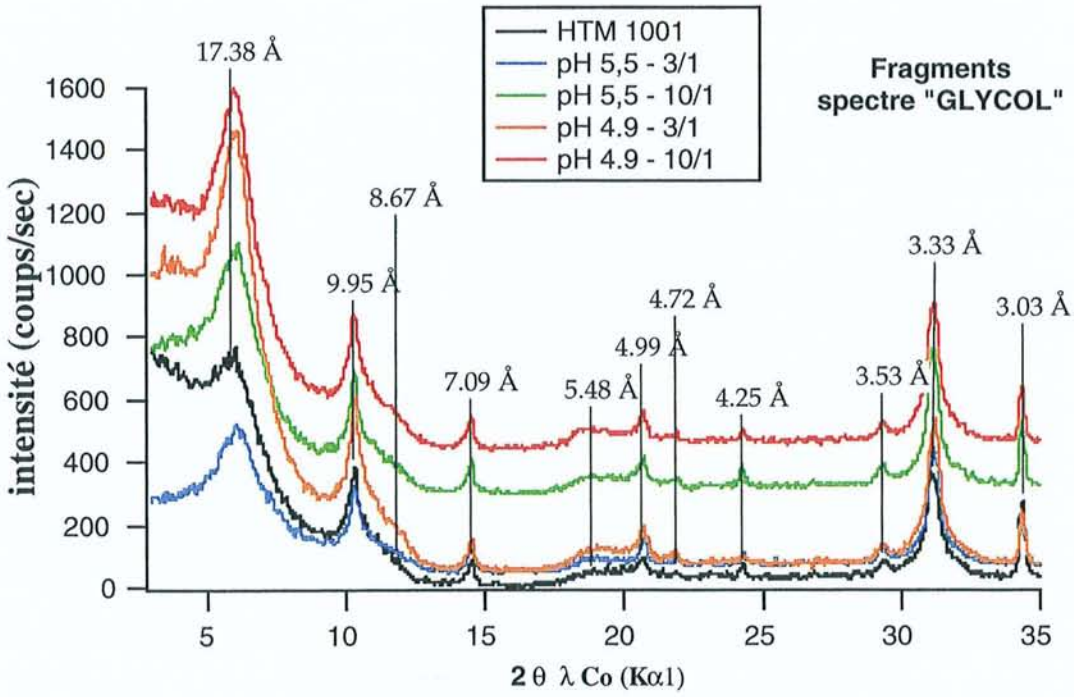
$mmol/kg^{-1}$	Cl	SO_4	Br	B	Na	K	Rb	Mg	Ca	HCO_3	Sr	pH
(Fontes, 1993)	565,7	29,2	0,86	0,43	485,2	10,6	0,0014	55,1	10,6		0,0947	-
(Morel, 1983)	545,0	28,2	-	-	468,0	10,2	-	53,2	10,2	2,38	-	-
(Sigg, 1994)	501,2	-	-	-	501,2	-	-	50,1	10,0	2,5	-	8,1
(Michard, 1989)	550	28	0,84	0,42	470	10	-	53	11	2	0,09	-

ANNEXE 5

SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X REALISES SUR LE SEDIMENT DE HAUTE-MARNE EN FRAGMENT APRES LES CYCLES D'HUMECTATION/DESSICCATION

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHEQUE

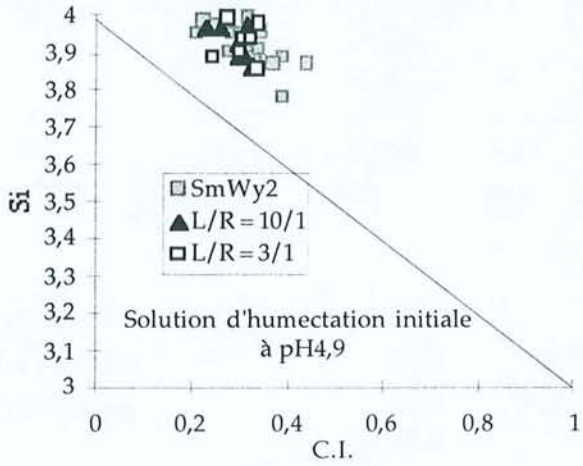


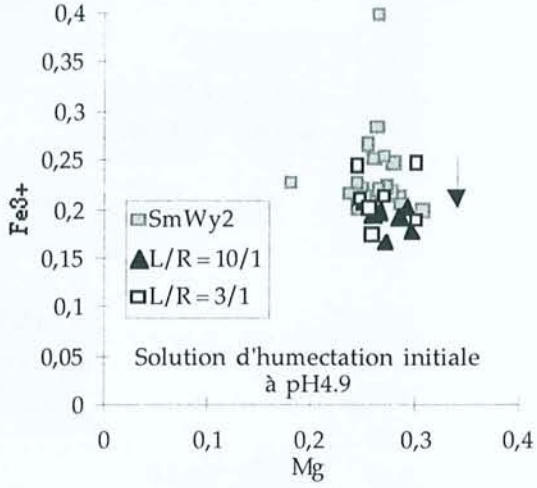


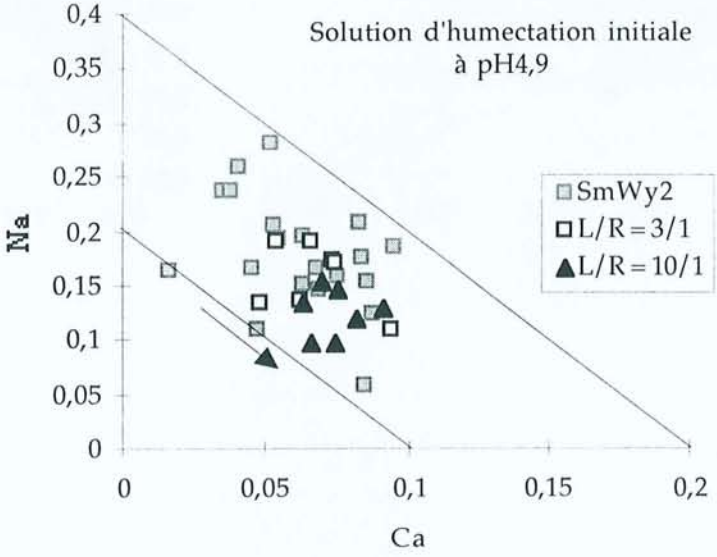
ANNEXE 6

GRAPHES DE CRISTALLOCHIMIE OBTENUS A PARTIR DES ANALYSES DE MICROSONDE REALISEES APRES LES CYCLES D'HUMECTATION/DESSICCATION A pH 4,9

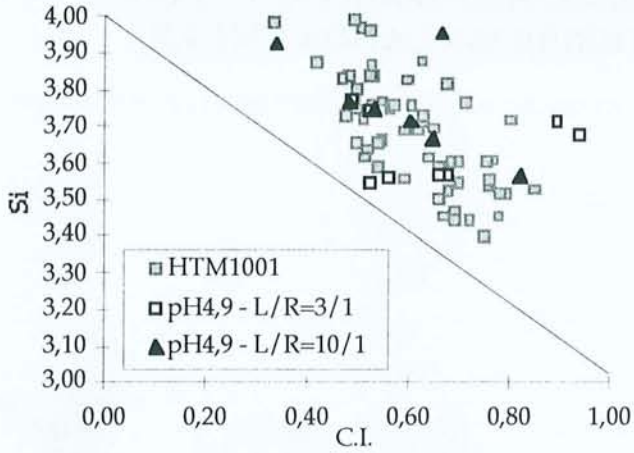
BENTONITE DU WYOMING :

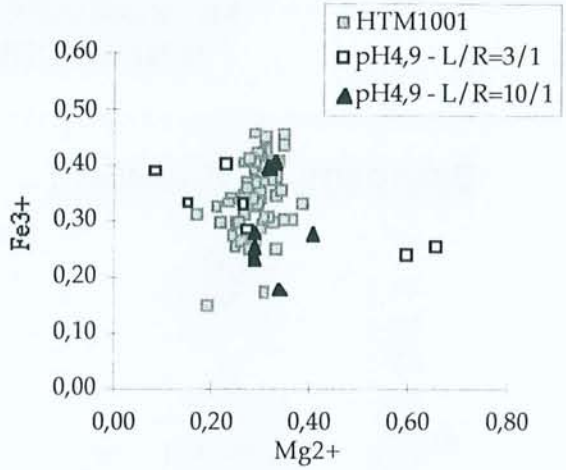


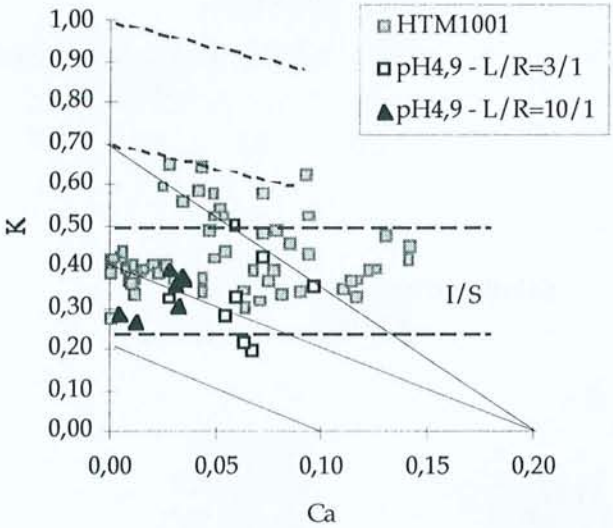


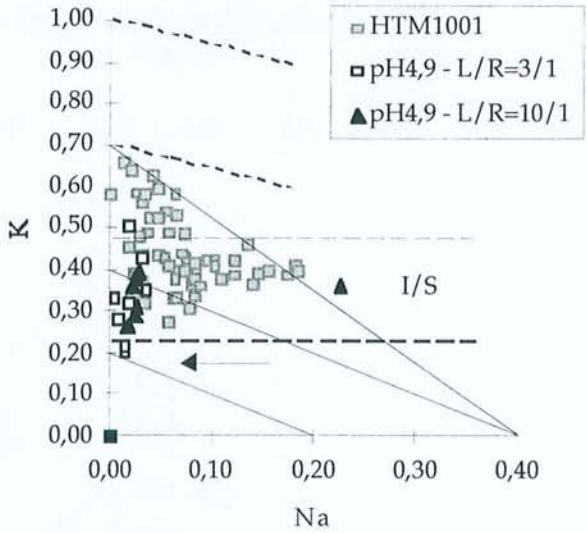


SEDIMENT DE HAUTE- MARNE :









ANNEXE 7

VALEURS DES ESPACEMENTS INTERFOLIAIRES OBTENUS PAR METHR

Notations des échantillons :

- échantillons de départ

la Bentonite du Wyoming	SmWy2
le sédiment de Haute-Marne	HTM1001
le sédiment du Gard	MAR06646

- après attaque par une solution d'acide sulfurique pH2 dans un rapport 10/1 pendant 21 jours

la Bentonite du Wyoming $+H_2SO_4$ pH2	Bent1
le sédiment de Haute-Marne décarbonaté $+H_2SO_4$ pH2	HTM19
le sédiment du Gard décarbonaté $+H_2SO_4$ pH2	Gard19

- après 5 cycles d'humectation/dessiccation

la Bentonite du Wyoming +eau pure	H10.5
la Bentonite du Wyoming + une eau de pluie	H12.5
le sédiment de Haute-Marne +eau pure	H6.5
le sédiment de Haute-Marne + une eau de pluie	H8.5

- après traitement à 80°C en présence d'eau pure

la Bentonite du Wyoming +eau pure 80°C	Bent97.1
le sédiment de Haute-Marne +eau pure 80°C	HTM97.34

Mesures obtenues (en Å) :

SmWy2	Bent1	H12.5	H10.5	Bent97.1	HTM1001	HTM19	H8.5	H6.5	HTM97.34	MAR06646	Gard19
Espacements calculés à partir des images haute résolution											
11,8	13,2	11,7	12,5	12,0	10,7	10,9	9,8	11,3	9,7	13,0	10,7
11,0	11,2	11,7	11,5	12,6	11,8	11,4	10,6	13,9	8,7	10,4	10,5
13,8	10,8	10,4	12,4	12,0	10,5	9,6	11,4	11,1	9,3	11,7	10,5
13,5	12,3	11,3	11,9	11,3	11,8	11,2	8,0	14,6	10,7	10,9	10,4
12,8	11,8	11,7	11,9	10,3	9,8	10,6	11,9	11,6	9,6	11,7	10,1
11,8	11,4	10,4	12,4	13,4	11,0	9,6	10,0	9,1	10,0	12,5	11,0
13,1	11,0	11,7	12,4	12,1	10,2	9,3	9,3	11,9	9,6	9,8	9,6
13,1	12,4	13,1	10,0	13,8	11,8	9,8	11,9	11,1	11,2	9,1	11,0
13,7	11,8		11,1			10,0	10,9	9,6	9,6	9,8	10,4
12,2			10,6				10,6		10,7	10,9	
			10,6				13,2			10,0	
										10,4	
										7,8	
										7,8	
										10,4	
										11,7	
Espacements calculés à partir des clichés de diffraction											
13,11	13,11	12,5	12,5	13,3	10	10	13,3	14,3	12,5	7,14	10,3
13,3	13,3		13,3	12,5	10,5	10,5	14,3	13,15	10,5	7,31	10
13,0			13,6	13,1	10,3	10,3	14,5	13,44	10,3		10,5
					10,2	10,2	15,5				10,2

Table des figures et des tableaux

Liste des figures :

Figure I.1. Quatre départements sélectionnés, trois sites envisagés. 18
Figure I.2. Schématisation des perturbations occasionnées par l'ouverture des galeries (rapport n° D RP 00-002) 23
Figure I.3. Schématisation des phases de remplissage et de fermeture du stockage souterrain (rapport n° D RP 00-002) 24

Figure II.1. Carte géologique simplifiée Meuse/Haute-Marne - Localisation des forages ANDRA (ANDRA, 1995; ANDRA, 1997c.) 30
Figure II.2. Site de Haute-Marne - Coupes Ouest - Est et Nord-Ouest – Sud-Est (Trouiller et Lebon, 1997) 31
Figure II.3. Description lithologique du forage HTM102 (ANDRA, 1995) 32
Figure II.4. Localisation des différents forages dans le secteur de Marcoule (ANDRA, 1997a) 35
Figure II.5. Coupe géologique schématique nord-sud du secteur de Marcoule (Mouroux et Brulhet, 1997) 36
Figure II.6. Description lithologique du forage MAR203 (d'après ANDRA, 1996b) 37
Figure II.7. Spectres de diffraction des rayons X de la Bentonite du Wyoming 39
Figure II.8. Analyses à la microsonde électronique sur l'échantillon SmWy2 - Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca 40
Figure II.9. Observation au microscope optique en lumière naturelle de l'argilite de Haute-Marne. Présence de travées plus riches en quartz (forage HTM102 - échantillon HTM1001) 42
Figure II.10. Observation macroscopique des franges d'altération à gypse -jarosite des terriers fossiles oxydés (forage HTM102 - échantillon HTM1001) (rapport n° D RP 0CRE 99-008) 43
Figure II.11. Observation microscopique des terriers fossiles oxydés : a. association de pyrite (petits cristaux) et de natrojarosite (grands cristaux) - b. développement de gypse sur la pyrite (forage HTM102 - échantillon HTM1001) (rapport n° D RP 0CRE 99-008) 43
Figure II.12. Observations au Microscope Electronique à Balayage de fossiles à test carbonaté remplis de pyrite (échantillon HTM1001 - forage HTM102) 44
Figure II.13. Observations au Microscope Electronique à Balayage d'une calcite avec figures de dissolution et zonations (B : calcite et A : calcite enrichie en fer) (échantillon HTM1001 - forage HTM102) 45
Figure II.14. Diagramme représentant la composition des carbonates répertoriés dans HTM1001 avec agrandissement pour les calcites (modifié d'après rapport n° D RP 0CRE 99-008) 46
Figure II.15. Observations au Microscope Electronique à Balayage de a. pyrites framboïdales - b. cristaux de célestine (échantillon HTM1001 - forage HTM102) 47
Figure II.16. Spectres de diffraction des rayons X sur l'échantillon HTM1001 - Fraction fine inférieure à 10 mm (rapport n° D RP 0CRE 99-008) 48
Figure II.17. Diagrammes Si/C.I., Fe/Mg, (Na+2Ca)/K, Na/K et Ca/K sur les argiles fines de l'échantillon HTM1001 50

Figure II.18. Diagramme CMP de Hower and Mowatt (1966) représentant les familles argileuses de l'échantillon HTM1001 52
Figure II.19. Garniture interfoliaire des biotites chloritisées et autres interstratifiés analysés dans HTM1001 52
Figure II.20. Diagramme de Velde (1985) représentant les familles argileuses de l'échantillon HTM1001 53
Figure II.21. Observation macroscopique des siltites bioturbées (forage MAR203 - échantillon MAR06646) (rapport n° D RP 0CRE 99-011/A) 54
Figure II.22. Observation macroscopique des siltites : présence abondante de grains verts de glauconite (forage MAR203 - échantillon MAR06646) 55
Figure II.23. Observation microscopique des tests de fossiles carbonatés remplis de pyrites (forage MAR203 - échantillon MAR06646) 56
Figure II.24. Observation microscopique des calcites zonées et avec des figures de dissolution (forage MAR203 - échantillon MAR06646) 57
Figure II.25. Diagrammes représentant les carbonates répertoriés dans MAR06646 avec agrandissement pour les calcites (modifié d'après rapport n° D RP 0CRE 99-011/A) 58
Figure II.26. Observation microscopique a. d'amas de pyrites framboïdales à l'intérieur d'un bioclaste - b. d'un amas de pyrites octaédriques (forage MAR203 - échantillon MAR06646) (rapport n° D RP 0CRE 99-011/A) 59
Figure II.27. Observation microscopique d'un feldspath corrodé (forage MAR203 - échantillon MAR06646) 60
Figure II.28. Observation microscopique de feuillets argileux de muscovite dans le sédiment (forage MAR203 - échantillon MAR06646) 61
Figure II.29. Observation microscopique de glauconites dans le sédiment (forage MAR203 - échantillon MAR06646) - a. vue d'ensemble - b. détail de surface (rapport n° D RP 0CRE 99-011/A) 61
Figure II.30. Spectre de diffraction des rayons X sur l'échantillon MAR06646 – Poudre orientée de la fraction fine (< 2 mm) (rapport n° D RP 0CRE 99-011/A) 62
Figure II.31. Diagrammes Si-C.I., Fe/Mg, Na/K et Ca/K sur les argiles fines de l'échantillon MAR06646 (modifié d'après rapport n° D RP 0CRE 99-011/A) 64
Figure II.32. Diagramme CMP de Hower and Mowatt (1966) des familles argileuses de l'échantillon MAR06646 66
Figure II.33. Observation au MET des smectites de la Bentonite du Wyoming à partir d'échantillons enrobés 68
Figure II.34. Observation au MET du sédiment de Haute-Marne (a) à partir des préparations classiques (b) à partir d'échantillons enrobés 69
Figure II.35. Observation au MET du sédiment du Gard (a) à partir des préparations classiques (b) à partir d'échantillons enrobés 70
Figure II.36. Cliché de diffraction X réalisés sur les smectites de la Bentonite du Wyoming 71
Figure II.37. Observation au METHR d'empilements de feuillets dans des illites et des I/S R0 et d'un cliché de diffraction X réalisé sur un interstratifié I/S riche en illite dans le sédiment de Haute-Marne 72
Figure II.38. Observation de l'interstratification de feuillets de kaolinite et de feuillets d'illite dans le sédiment du Gard (observation au METHR et cliché de diffraction X sur un feuillet de kaolinite) 73
Figure II.39. Répartitions granulométriques des particules dans les trois échantillons étudiés 76

Figure III.1. Modification de la composition du fluide dans la formation géologique liée aux phénomènes d'oxydation 81
Figure III.2. Variation de la teneur en pyrites le long du forage HTM102 (données fournies par Bouchet (1995a)) 82
Figure III.3. Oxydation des pyrites et cycle biogéochimique du fer et du soufre, avec intervention des différents types de bactéries (d'après Mustin, 1992) 87
Figure III.4. Domaine de stabilité des oxydes et hydroxydes de fer superposé aux espèces du fer en solution (pour une concentration en Fe2O3 dans les sédiments de 0,024 mM=3,87 ppm : donnée acquise par analyse globale par ICP sur HTM1001 présentée chapitre II) 88
Figure III.5. Insertion de nos expérimentations dans les processus réactionnels de la barrière géologique (B.G.) influencés par l'oxydation des pyrites des sédiments 91
Figure III.6. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les échantillons de Bentonite du Wyoming avant et après attaque acide par une solution de H2SO4 pH2 (± Ca) (rapport n° DRP 0CRE 99-004) 92
Figure III.7. Spectres de diffraction de rayons X réalisés sur les échantillons du Gard décarbonaté avant et après attaque acide par une solution de H2SO4 pH2 (± Ca) (rapport n° DRP 0CRE 99-004) 94
Figure III.8. Spectres de diffraction de rayons X réalisés sur les échantillons de Haute-Marne décarbonaté avant et après attaque acide par une solution de H2SO4 pH2 (± Ca) (rapport n° DRP 0CRE 99-004) 95
Figure III.9. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca tracés à partir des analyses obtenues à la microsonde électronique sur la bentonite avant et après attaque par une solution de H2SO4 pH2 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 97
Figure III.10. Graphes Si/C.I. et Fe/Mg tracés à partir des analyses obtenues au MET sur échantillons décarbonatés du Gard avant et après attaque par une solution de H2SO4 pH2 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 98
Figure III.11. Graphes Na/K, Ca/K et Na/Ca tracés à partir des analyses obtenues au MET sur échantillons décarbonatés du Gard avant et après attaque par une solution de H2SO4 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 98
Figure III.12. Graphes Si/C.I. et Fe/Mg tracés à partir des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les échantillons décarbonatés de Haute-Marne avant et après attaque par une solution de H2SO4 pH2 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 100
Figure III.13. Graphes Ca/K, Na/K et Na/Ca tracés à partir des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les échantillons décarbonatés de Haute-Marne avant et après attaque par une solution de H2SO4 pH2 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 100
Figure III.14. Évolution de la CEC de la bentonite du Wyoming, de l'argilite de Haute-Marne et de la siltite du Gard décarbonatés avant et après attaque acide par une solution de H2SO4 pH2 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 103
Figure III.15. Courbes cinétiques théoriques de concentration des ions en solution 105
Figure III.16. Évolution du pH et du Eh des solutions expérimentales après contact avec une solution d'acide sulfurique pH2 et de l'eau sur les sédiments de Haute-Marne et du Gard (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 108
Figure III.17. Corrélation entre pH et Eh des solutions expérimentales après contact des échantillons avec de l'acide sulfurique à pH2 ou de l'eau (diagrammes de stabilité tracés pour une teneur en Fe2O3 dans les sédiments de 0,024 mM=3,87 ppm : donnée acquise par analyse globale par ICP sur HTM1001 présentée chapitre II) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 110

Figure III.18. Évolution du pH lors de la mise en contact du sédiment de Haute-Marne avec de l'acide sulfurique pH2 dans un rapport L/R = 800/1 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 112
Figure III.19. Concentrations en anions majeurs des solutions expérimentales après mises en contact du sédiment de Haute-Marne avec de l'acide sulfurique pH2 ou de l'eau (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 114
Figure III.20. Concentrations en cations majeurs des solutions expérimentales après mises en contact du sédiment de Haute-Marne avec de l'acide sulfurique pH2 ou de l'eau (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 115
Figure III.21. Concentrations en cations majeurs des solutions expérimentales après mises en contact du sédiment du Gard avec de l'acide sulfurique pH2 ou de l'eau (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 116
Figure III.22. Concentrations en anions majeurs des solutions expérimentales après mises en contact du sédiment du Gard avec de l'acide sulfurique pH2 ou de l'eau (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 117
Figure III.23. Diagrammes binaires corrélant carbonate et magnésium dans les solutions issues des attaques acides sur les sédiments naturels (temps les plus longs entourés) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 118
Figure III.24. Diagrammes binaires corrélant carbonate et calcium dans les solutions issues des attaques acides sur les sédiments naturels (la droite tracée présente la stœchiométrie de la calcite) (temps les plus longs entourés) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 120
Figure III.25. Figures de dissolution observées sur une dolomite ou des tests carbonatés de fossiles - Observation au MEB après attaque acide du sédiment de Haute-Marne en poudre (L/R 100/1, 15 jours) 121
Figure III.26. Diagrammes binaires corrélant sulfate et calcium dans les solutions issues des attaques acides sur les sédiments naturels (temps les plus longs entourés) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 122
Figure III.27. Diagrammes binaires corrélant chlore et sodium dans les solutions issues des attaques acides sur les sédiments naturels (temps les plus longs en tourés) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 124
Figure III.28. Diagrammes binaires corrélant chlore et potassium dans les solutions issues des attaques acides sur les sédiments naturels (temps les plus longs en tourés) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 125
Figure III.29. Spectres de diffraction des rayons X obtenus sur la bentonite du Wyoming avant et après cycles d'humectation/dessiccation (rapport n° DRP 0CRE 98-010) 131
Figure III.30. Spectres de diffraction des rayons X enregistrés sur la fraction fine (<10µm) du sédiment de Haute-Marne (traitement des poudres) avant et après cycles d'humectation/dessiccation (rapport n° DRP 0CRE 98-010) 133
Figure III.31. Variations cristallochimiques de la bentonite du Wyoming après 5 cycles d'humectation/dessiccation à pH=5,5 - Graphes Si/C.I. - Na/Ca et Fe/Mg (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 134
Figure III.32. Variations cristllochimiques des minéraux argileux de type I/S du sédiment de Haute-Marne en poudre après 5 cycles d'humectation/dessiccation à pH 5,5 - Graphes Si/C.I. - Fe/Mg - K/Na et K/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 136
Figure III.33. Résultats des mesures de surface spécifique et de microporosité sur la bentonite du Wyoming avant et après des cycles d'humectation/dessication (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 138
Figure III.34. Résultats des mesures de surface spécifique et de microporosité sur le sédiment de Haute-Marne traité en fragment et en poudre, avant et après les cycles d'humectation/dessication (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 139

Figure III.35. Évolution des Capacités d'Echange Cationique (CEC) après 5 cycles d'humectation/dessiccation sur les échantillons de la Haute-Marne et de la Bentonite du Wyoming en poudre (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 140
Figure III.36. Calcul de la perte ou du gain (en %) de CEC corrigée de la concentration en feuillets gonflants. Cas des échantillons de la Haute-Marne et de la Bentonite du Wyoming en poudre ayant subi des cycles d'humectation/dessiccation. 142
Figure III.37. Évolution du pH des solutions d'humectation lors des cycles d'humectation/dessiccation sur le sédiment de Haute-Marne (rapport n° DRP 0CRE 98-010) 143
Figure III.38. Concentrations en anions majeurs dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne en fragment et en poudre (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 145
Figure III.39. Concentrations en cations majeurs dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne (fragments et poudre) (rapport n° DRP 0CRE 98-010) 146
Figure III.40. Diagrammes binaires corrélant les ions calcium et carbonates dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne ((1) donne la position de la solution issue du 1er cycle et la flèche l'évolution des compositions au cours des 5 cycles) 148
Figure III.41. Diagrammes binaires corrélant les ions magnésium et carbonates dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne ((1) donne la position de la solution issue du 1er cycle et la flèche l'évolution des compositions au cours des 5 cycles) 149
Figure III.42. Diagrammes binaires corrélant les concentrations en ions "calcium+magnésium" avec celles en ion carbonate dans les solutions d'humectation des deux derniers cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne 150
Figure III.43. Diagrammes binaires corrélant les ions potassium et chlore dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne 151
Figure III.44. Diagrammes binaires corrélant sodium et chlore dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne 151
Figure III.45. Diagrammes binaires corrélant les ions calcium et sulfate dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne 153
Figure III.46. Diagrammes binaires corrélant les concentrations en sodium, potassium, calcium et magnésium liées aux sulfates et les ions sulfates dans les solutions d'humectation des cycles réalisés sur le sédiment de Haute-Marne 153
Figure III.47. Évolution globale des concentrations en anions dans les solutions d'humectation des cinq cycles sur le sédiment de Haute-Marne (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 154
Figure III.48. Évolution globale des concentrations en cations dans les solutions d'humectation des cinq cycles sur le sédiment de Haute-Marne (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 155

Figure IV.1. Schémas des autoclaves utilisés lors des expériences de traitement thermique 163
Figure IV.2. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur la fraction fine (F < 2mm) du sédiment de Haute-Marne traité en poudre à 80°C sous argon et en présence d'eau (L/R=3/1) (rapport n° DRP 0CRE 98-005) 166
Figure IV.3. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur la fraction fine (F < 2mm) décarbonatée du sédiment de Haute-Marne traité en poudre à 200°C sous argon et en présence d'eau (L/R=2/1) (rapport n° DRP 0CRE 98-005) 167

Figure IV.4. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur la fraction fine (F < 10mm) du sédiment du Gard traité en poudre à 80°C sous argon et en présence d'eau pure (L/R=3/1) (rapport n° DRP 0CRE 98-005) 169
Figure IV.5. Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur la fraction fine (F < 10mm) du sédiment du Gard traité en poudre à 200°C en atmosphère oxydante et en présence d'eau pure (L/R=10/1) (rapport n° DRP 0CRE 98-005) 170
Figure IV.6. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et AlVI/(Fe+Mg) présentant la cristallochimie des argiles de type I/S dans le sédiment de Haute-Marne traité à 80 et 200°C en présence d'eau pure (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-005) 172
Figure IV.7. Graphes Na/K et Ca/K présentant la garniture interfoliaire des argiles de type I/S dans le sédiment de Haute-Marne traité à 80 et 200°C en présence d'eau pure (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-005) 172
Figure IV.8. Diagrammes Si/C.I. et Fe/Mg présentant la cristallochimie des argiles de type I/S et G/S dans le sédiment du Gard traité à 80 et 200°C en présence d'eau pure (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-005) 173
Figure IV.9. Diagrammes K/Na et K/Ca présentant la garniture interfoliaire des argiles de type I/S et G/S dans le sédiment du Gard traité à 80 et 200°C en présence d'eau pure (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-005) 173
Figure IV.10. Diagrammes AlVI/(Fe+Mg) et Na/Ca présentant la cristallochimie des argiles de type I/S et G/S dans le sédiment du Gard traité à 80 et 200°C en présence d'eau pure 174
Figure IV.11. Évolution du pH des solutions à l'équilibre avec les sédiments de Haute-Marne et du Gard traités dans l'eau pure à 80 et 200°C (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-005) 175
Figure IV.12. Graphes binaires corrélant les ions calcium et sulfates dans les solutions issues des traitements à 80 ou 200°C sur les sédiments de Haute-Marne et du Gard en présence d'eau pure (temps expérimentaux les plus longs encerclés) 177
Figure IV.13. Graphes binaires corrélant les ions calcium et carbonates dans les solutions issues des traitements à 80 ou 200°C des sédiments de Haute-Marne et du Gard en présence d'eau pure (temps expérimentaux les plus longs encerclés) 178
Figure IV.14. Diagrammes binaires corrélant les ions magnésium et carbonate dans les solutions issues des traitements des sédiments de Haute-Marne et du Gard avec de l'eau pure à 80 ou 200°C (temps expérimentaux les plus longs encerclés) 179
Figure IV.15. Graphes binaires corrélant les ions potassium et chlore, et, sodium et chlore dans les solutions issues des traitements à 80 ou 200°C des sédiments de Haute-Marne et du Gard en présence d'eau pure (temps expérimentaux les plus longs encerclés) 181
Figure IV.16. Spectres de diffraction X "normal" réalisés sur la Bentonite du Wyoming après des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement à 80°C en présence d'eau pure (L/R=1/5) (rapport n° DRP 0CRE 98-010) 185
Figure IV.17. Spectres de diffraction X "normal" et "glycol" réalisés sur la Bentonite du Wyoming après attaque acide et traitement à 80°C en présence de H2O-NaCl 30 mM (rapport n° DRP 0CRE 99-004) 186
Figure IV.18. Spectres de diffraction X "normal" réalisés sur le sédiment de Haute-Marne après des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement à 80°C en présence d'eau pure (L/R=1/5) (rapport n° DRP 0CRE 98-010) 188
Figure IV.19. Spectres de diffraction X "glycol" réalisés sur le sédiment de Haute-Marne après des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement à 80°C en présence d'eau pure (L/R=1/5) (rapport n° DRP 0CRE 98-010) 189
Figure IV.20. Spectres de diffraction X "normal" et "glycol" réalisés sur le sédiment de Haute-Marne après une attaque acide et un traitement à 80°C en présence de H2O+NaCl 30 mM (rapport n° DRP 0CRE 99-004) 191

Figure IV.21. Spectres de diffraction X "normal" et "glycol" réalisés sur le sédiment du Gard après une attaque acide et un traitement à 80°C en présence de H2O-NaCl (300 mM) (rapport n° DRP 0CRE 99-004) 192
Figure IV.22. Évolution cristallochimique de la bentonite du Wyoming ayant subie une attaque acide et un traitement thermique à 80°C en présence d'une solution de H2O-NaCl 30 mM. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 193
Figure IV.23. Évolution cristallochimique de la Bentonite du Wyoming après des cycles d'humectation/dessiccation (exemple cycles pH4,9 L/R 10/1) et un traitement à 80°C en présence d'eau pure. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 195
Figure IV.24. Évolution cristallochimique de la Bentonite du Wyoming après des cycles d'humectation/dessiccation (exemple cycles pH4,9 L/R 10/1) et un traitement à 80°C en présence d'une solution de H2O-NaNO3. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 196
Figure IV.25. Évolutions cristallochimiques des argiles du sédiment de Haute-Marne après une attaque acide et un traitement à 80°C en présence d'une solution de H2O-NaCl 30mM. Graphes Si/C.I., Fe/Mg, K/Na, K/Ca et Na/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 197
Figure IV.26. Évolutions cristallochimiques des argiles du sédiment de Haute-Marne après des cycles d'humectation/dessiccation (exemple des cycles à pH4,9 et L/R=10/1) et un traitement à 80°C en présence d'eau pure. Graphes Si/C.I., Fe/Mg, K/Na et K/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 198
Figure IV.27. Évolutions cristallochimiques des argiles du sédiment de Haute-Marne après des cycles d'humectation/dessiccation (exemple des cycles à pH4,9 et L/R=10/1) et un traitement à 80°C en présence d'une solution aqueuse de NaNO3. Graphes Si/C.I., Fe/Mg et Na/Ca (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 199
Figure IV.28. Graphes de cristallochimie Si/C.I., Fe/Mg, K/Na, K/Ca et Na/Ca réalisés à partir des analyses de microsonde électronique sur le sédiment du Gard ayant subi des attaques acides et un traitement à80°C dans une solution de H2O-NaCl 300mM (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 200
Figure IV.29. Évolution de la CEC de la Bentonite du Wyoming après des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement à 80°C en présence d'eau pure, d'une solution aqueuse de NaNO3 ou de BaSO4 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 202
Figure IV.30. Évolution de la CEC du sédiment de l'Est après des cycles d'humectation/dessiccation et un traitement à 80°C en présence d'eau pure ou d'une solution aqueuse de NaNO3 ou de BaSO4 (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 98-010) 203
Figure IV.31. Évolution de la CEC des trois échantillons après attaque acide et traitement à 80°C en présence de H2O-NaCl (30 mM pour les expériences sur la Bentonite du Wyoming et le sédiment de Haute-Marne et 300 mM pour les expériences sur le sédiment du Gard) (modifié d'après rapport n° DRP 0CRE 99-004) 204

Figure V.1. Évolution des rapports molaires cationiques dans les solutions expérimentales 212
Figure V.2. Évolution des rapports molaires anioniques dans les solutions expérimentales - L'étoile * indique l'effet, à SO4 constant, du rapport L/R choisi sur la concentration en chlore de la solution expérimentale lorsque tout le stock de chlore initial est dissout en présence d'eau pure avec L/R=3/1 ou 10/1 – La ligne en pointillés

Tableau III.3. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur la Bentonite du Wyoming avant et après attaque acide 101
Tableau III.4. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur le Sédiment de Haute-Marne avant et après attaque acide 102
Tableau III.5. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur le Sédiment du Gard avant et après attaque acide 102
Tableau III.6. Répartition des différents éléments chimiques dans les phases minérales des sédiments étudiés (rapport n° D RP 0CRE 99-008) 107
Tableau III.7. Concentrations en cations et anions majeurs des solutions acides mises en contact avec la Bentonite du Wyoming 127
Tableau III.8. Conditions expérimentales des cycles d'humectation/dessiccation 130
Tableau III.9. Composition de l'eau de pluie utilisée 130
Tableau III.10. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur la Bentonite du Wyoming avant et après 5 cycles d'humectation/dessiccation 137
Tableau III.11. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur les argiles du sédiment de Haute-Marne avant et après 5 cycles d'humectation/dessiccation 137

Tableau IV.1. Traitements thermiques à 80°C des sédiments de Haute-Marne et du Gard en présence d'eau pure 163
Tableau IV.2. Traitements thermiques à 200°C des sédiments de Haute-Marne et du Gard en présence d'eau pure 164
Tableau IV.3. Présentation des expériences simulant l'interaction entre des fluides d'altération de boues et bitumes et des sédiments ayant été préalablement exposés aux cycles d'humectation/dessiccation 164
Tableau IV.4. Présentation des expériences simulant l'interaction entre des fluides de type interstitiel et des sédiments ayant subi des phénomènes d'oxydation et d'attaque acide 165
Tableau IV.5. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur la Bentonite du Wyoming avant et après traitement thermique à 80°C en présence d'eau pure (L/R=1/5) 201
Tableau IV.6. Bilan des espacements interfoliaires obtenus sur les argiles du sédiment de Haute-Marne avant et après traitement thermique à 80°C en présence d'eau pure (L/R=1/5) 201

Tableau V.1. Description des expérimentations et origine des données utilisées pour l'étude des rapports ioniques en solution 210
Tableau V.2. Description des expérimentations utilisées pour l'étude de l'influence du rapport L/R sur les concentrations ioniques 219
Tableau V.3. Description des expérimentations concernées par l'étude des échanges 251
Tableau V.4. Résultats des calculs de la concentration Co, de la force ionique I, des coefficients d'activités g des ions calcium, potassium et sodium et des coefficients de partage pour l'échange Na/Ca dans les solutions expérimentales étudiées 251

Tableau.C.1. Évolution des caractéristiques des minéraux argileux après expérimentations 258

Université HENRI POINCARÉ NANCY 1

Mademoiselle **ROUBEUF Véronique**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I

en SCIENCES DE L'UNIVERS, GEOCHIMIE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 26 février 2001 n° 443

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY-I
LE PRÉSIDENT

Cl. BURLET

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