



HAL
open science

Contribution à l'étude de la stabilité des minéraux constitutifs de l'argilité du Callovo-Oxfordien en présence de fer à 90° C

Camille Rivard

► **To cite this version:**

Camille Rivard. Contribution à l'étude de la stabilité des minéraux constitutifs de l'argilité du Callovo-Oxfordien en présence de fer à 90° C. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL090N . tel-01749547

HAL Id: tel-01749547

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749547>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

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>

Institut National Polytechnique de Lorraine
Ecole Doctorale RP2E (Sciences et Ingénierie Ressources Procédés Produits Environnement)

Laboratoire Environnement et Minéralurgie UMR CNRS 7569

15 avenue du Charmois – BP40 – 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy

THESE

Camille RIVARD

**Contribution à l'étude de la stabilité
des minéraux constitutifs de l'argilite du Callovo-Oxfordien
en présence de fer à 90°C**

Présentée et soutenue publiquement le 15 novembre 2011

pour l'obtention du grade de Docteur de l'INPL

Spécialité Géosciences

Membres du jury :

Bruno LANSON	Rapporteur
Thierry ALLARD	Rapporteur
Sabine PETIT	Examinatrice
Nicolas MICHAU	Examineur
Régine MOSSER-RUCK	Examinatrice
Michel SCHLEGEL	Examineur
Frédéric VILLIERAS	Directeur de thèse
Manuel PELLETIER	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Jacques Yvon et Fabien Thomas, directeurs successifs du Laboratoire Environnement et Minéralurgie, pour m'avoir accueilli durant ma thèse au sein de leur laboratoire.

Je tiens ensuite à adresser mes remerciements à Messieurs Bruno Lanson et Thierry Allard, pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse. J'associe également à ces remerciements les membres du Jury, Sabine Petit, Régine Mosser-Ruck, Nicolas Michau et Michel Schlegel qui ont accepté de juger ce travail. Merci à tous pour vos remarques et suggestions pertinentes m'ayant permis d'améliorer la qualité de ce manuscrit.

Je souhaite remercier l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) pour le financement de ce projet ainsi que Nicolas Michau, Ingénieur à la direction Recherche et Développement de l'Andra, pour son suivi, ses conseils et remarques avisés sur l'avancement de mes travaux.

Les prochains remerciements vont bien sûr vers mes encadrants de thèse. Je remercie sincèrement Frédéric Villiéras pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordées tout au long de ma thèse et dans les différents projets. Merci pour ces échanges constructifs, pour tout le savoir et la joie communicative de voir avancer les choses que tu as su me transmettre. Je remercie chaleureusement, Manuel Pelletier, co-directeur de thèse et collègue de bureau pendant ces quatre années. Merci pour toutes ces discussions constructives, ton support sans faille et ta vision des choses, ta présence et ta bonne humeur quotidienne et aussi, pour ces kilos de chocolats partagés...

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Je souhaite ici remercier tout particulièrement Emmanuelle Montargès-Pelletier, Isabelle Bihannic et Laurent Michot pour leur forte implication dans mes travaux de thèses, pour ces journées (et nuits...) passées avec eux en synchrotron et pour l'ensemble des connaissances qu'ils m'ont transmis dans ces domaines. Je remercie également Delphine Vantelon, responsable de la ligne Lucia au Synchrotron Soleil pour sa disponibilité lors des expériences et son implication dans le traitement des données et ce, toujours dans la bonne humeur.

Je tiens également à remercier Angelina Razafitianamaharavo, Odile Barres, Allan Bauer, Renaud Gley, Christine Joly et Martine Galmich pour leur disponibilité, leur efficacité et le soutien apporté tout au long de cette thèse. J'associe également à ces remerciements les personnes des laboratoires Nancéens avec lesquelles j'ai fortement interagi au cours de ma thèse. Je remercie en premier lieu Jaafar Ghanbaja, du service commun de Microscopies électroniques et de microanalyses X, pour sa rigueur d'analyse, ses précieux conseils et toutes ces discussions dans la pénombre du microscope. Je remercie également Alain Kohler, Ludovic Mouton et Sandrine Mathieu pour leur patience et leur dextérité à manier le MEB. Merci également à Mustapha Abdelmoula, du LCPME, et à Jérôme Marin, du SARM, pour les nombreux échanges et discussions constructives que nous avons pu avoir.

Et c'est également à l'ensemble du personnel du LEM que j'adresse aujourd'hui mes remerciements, vous tous qui faites vivre le labo et créez cette atmosphère si agréable.

Enfin, une pensée émue pour Christian, qui fut mon initiateur à la manipulation des argiles et qui m'a transmis son enthousiasme des manip, sa joie de vivre au quotidien et qui a su créer une ambiance inoubliable au laboratoire. J'associe également à ces remerciements les "anciens thésards", ceux avec qui j'ai débuté et qui m'ont devancé, car arrivés avant moi ou bien un peu plus rapides, Caroline et Erwan. Et puis je n'oublierai pas les "petits nouveaux", Noémie, Jean-Aimé, Marie-Eve, Patrice, Mathilde, Rime, Laure et Jenny avec qui c'est toujours un plaisir de partager une tasse de thé avec des petits gâteaux, une bonne soirée ou tout simplement d'échanger et de partager nos histoires de thèse et d'avenir...

Enfin, je remercie Maayt et Marine, pour leur soutien quotidien, ces derniers temps bien souvent par mail de l'autre bout de la planète pour Marine, mais bel et bien en direct pour Maayt, qui a su me supporter et m'encourager pendant ces heures d'escalade, agrémentées de discussions scientifiques... Et merci à Thomas, simplement d'être là !

Résumé

Dans le contexte de stockage des déchets radioactifs en profondeur, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'interaction entre l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx), choisie comme roche hôte potentielle par l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) et le fer métal, entrant dans la composition des conteneurs et tubes guides. Des interactions entre le fer métal d'une part et la roche du COx, sa fraction argileuse (notée SCOx) ou des phases argileuses pures (kaolinite, illite, smectites) d'autre part, sont réalisées à 90°C sous atmosphère anoxique en solution chlorurée-salée. Afin d'étudier le rôle des minéraux non argileux du COx, la réactivité de mélanges SCOx+(quartz, calcite, dolomite ou pyrite) est également étudiée. Les produits de réaction, liquides et solides, sont caractérisés par analyses chimiques, études minéralogiques et morphométriques, à différentes échelles.

L'oxydation du fer métal est une réaction rapide dans nos conditions expérimentales, la majorité des transformations étant observées au cours du premier mois de réaction. La libération d'ions fer en solution, l'augmentation du pH (8-10) et la diminution du Eh (réducteur) sont responsables de la dissolution partielle des phases argileuses. Le fer libéré participe à la formation de serpentines ferrifères (odinite ou berthiérine, principalement) ou précipite sous forme de magnétite en faibles quantités. La stabilité de ces serpentines ferrifères est contrôlée par les conditions redox du système avec, en cas d'apport en dioxygène, exsolution du fer sous forme d'oxydes et d'hydroxydes de fer et précipitation de particules argileuses proches des phases initiales.

Si les carbonates et la pyrite n'ont que peu d'influence sur les réactions SCOx-fer métal, les chemins réactionnels sont différents en présence de quartz : abaissement du pH, rehaussement du Eh, limitation de la formation de magnétite et modification de la nature des phases argileuses formées, plus riches en silice en comparaison avec les réactions sans ajout de quartz. Ces effets sont liés à la dissolution partielle du quartz, source complémentaire de silice pour l'élaboration de silicates de fer.

Parmi les phases argileuses pures, la kaolinite a été plus particulièrement étudiée. Son interaction avec le fer métal conduit à une consommation importante du fer, à une dissolution modérée de kaolinite et à la formation de serpentines ferrifères (berthierines majoritairement). DRX, XPS et analyses texturales (adsorption d'argon basse pression notamment) mettent en évidence la croissance de cette phase sur la surface basale des kaolinites, formant des particules kaolinite-berthiérine démixées. Le couplage des analyses minéralogiques (DRX), chimiques (MET-EDS) et spectroscopiques (Mössbauer, XAS et STXM) permet de déterminer les rapports Fe^{2+}/Fe^{3+} et Al^{IV}/Al^{VI} dans les particules élémentaires et de proposer des formules structurales moyennes des serpentines ferrifères.

Mots clés : Callovo-Oxfordien, fer métal, argile, kaolinite, berthiérine, quartz, interaction, stabilité, anoxie, STXM.

CONTRIBUTION IN THE STUDY OF THE STABILITY OF CALLOVO-OXFORDIAN CLAY ROCK MINERALS IN THE PRESENCE OF IRON AT 90°C.

In the context of underground disposal of high-level radioactive waste, it is of prime importance to understand the interaction mechanisms between Callovo-Oxfordian clay rock (COx), selected as a potential host-rock by Andra (French national radioactive waste management agency) and metallic iron, that enters the composition of containers and disposal cells. Interactions between metallic iron and COx clay-rock, COx Callovo-Oxfordian clay fraction (SCOx) and pure clay phases (kaolinite, illite, smectites) were investigated at 90°C under anoxic atmosphere in chlorine solution. In order to study the role of COx non clay minerals, the reactivity of mixtures between SCOx and quartz, calcite, dolomite or pyrite, was also studied. Liquid and solid by-products were characterised by chemical analyses, mineralogical and morphometrical techniques, at different scales.

In our experimental conditions, major evolutions were observed during the first month, which shows that the oxidation of metallic iron is rapid. The release of iron cations in solution, pH increase (8-10) and Eh decrease (reductive conditions) are responsible for the partial dissolution of initial clay phases. Released iron is involved in the crystallization of Fe-serpentine (odinite or berthierine mainly) or precipitates under the form of magnetite in low amount. Fe-serpentine stability is controlled by the redox conditions as the introduction of dioxygen into the system leads to iron exsolution under the form of iron oxides and hydroxides and precipitation of clay particles with composition close to the initial ones.

Whereas carbonates and pyrite do not significantly influence SCOx-metallic iron interactions, reaction pathways are modified in the presence of quartz. Indeed, in such conditions one observes a slight decrease of pH, an increase in Eh, the absence of magnetite and differences in the crystal chemistry of Fe-serpentine that are silica enriched, in comparison with those formed without any quartz addition. Such changes are linked to a partial dissolution of quartz, that provides an additional silica.

Among the pure clay phases, the case of kaolinite was investigated in detail. Its interaction with metallic iron led to important metallic iron consumption, moderate kaolinite dissolution and Fe-serpentine precipitation (berthierine mainly). XRD, XPS and textural analyses (low pressure argon adsorption) evidence the growth of berthierine on the basal face of kaolinites, resulting in berthierine-kaolinite demixed particles. Through the combined use of mineralogical (XRD), chemical (TEM-EDX) and spectroscopic analyses (Mössbauer, XAS and STXM), we were able to determine Fe^{2+}/Fe^{3+} and Al^{IV}/Al^{VI} ratio in elementary particles, which allows proposing mean structural formulae for the formed Fe-serpentine.

Key words: Callovo-Oxfordian clay rock, metallic iron, clay, kaolinite, berthierine, quartz, interaction, stability, anoxic, STXM.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....13

1. DE L'ETAT DE L'ART A LA DEMARCHE ADOPTEE DANS CETTE ETUDE.... 21

1.1. CONTEXTE DE L'ETUDE	21
1.1.1. Les paramètres des études fer métal-argiles.....	21
1.1.2. De la barrière ouvragée à la seule barrière géologique du Callovo-Oxfordien	22
1.2. LES MINERAUX ARGILEUX	22
1.2.1. Structure et classification des minéraux argileux.....	22
1.2.2. Les espèces argileuses intervenant dans cette thèse	24
1.3. ETAT DE L'ART DES INTERACTIONS FER-ARGILITE ET FER-PHASES ARGILEUSES PURES EN MILIEU ANOXIQUE ET A DES TEMPERATURES PROCHES DE 90°C.....	29
1.3.1. Analogues naturels	29
1.3.2. Interaction Fe ⁰ -argilite.....	29
1.3.3. Interaction Fe ⁰ -phases argileuses pures.....	30
1.4. LA DEMARCHE ADOPTEE	31

2. METHODES DE CARACTERISATION..... 37

2.1. ANALYSES DES SOLUTIONS.....	37
2.1.1. Mesures du pH, du potentiel redox et de la conductivité	37
2.1.2. Dosage des cations en solutions	38
2.2. MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE (CEC).....	38
2.2.1. Principe	38
2.2.2. Conditions expérimentales et préparation des échantillons.....	38
2.2.3. Dosage par spectrophotométrie UV-Visible (CEC _{A472-Co}).....	39
2.2.4. Dosage chimique des cations en solution (CEC _{Cat}).....	39
2.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	40
2.3.1. Principes.....	40
2.3.2. Préparation des échantillons	40
2.3.3. Conditions expérimentales	40
2.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)	41
2.4.1. Principe	41
2.4.2. Préparation des échantillons.....	41
2.4.3. Conditions expérimentales	42

2.5. ADSORPTION D'AZOTE A 77 K.....	42
2.5.1. Principe	43
2.5.2. Préparation des échantillons.....	43
2.5.3. Conditions expérimentales	43
2.5.4. Calcul de la surface spécifique et des porosités	43
2.6. ADSORPTION D'ARGON BASSE PRESSION.....	44
2.6.1. Principe	44
2.6.2. Préparation des échantillons.....	44
2.6.3. Conditions expérimentales	44
2.6.4. Calcul des surfaces et obtention des paramètres géométriques de l'argile.....	45
2.7. ANALYSES CHIMIQUES DE LA PHASE SOLIDE.....	45
2.8. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	45
2.8.1. Principe	46
2.8.2. Préparation des échantillons.....	46
2.8.3. Conditions expérimentales	48
2.9. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSMISSION DE FOURIER (FTIR).....	49
2.9.1. Principe	49
2.9.2. Préparation des échantillons.....	49
2.9.3. Conditions expérimentales	49
2.10. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DU ⁵⁷ Fe.....	50
2.10.1. Principe	50
2.10.2. Préparation des échantillons.....	51
2.10.3. Conditions expérimentales	51
2.10.4. Limite de détection.....	52
2.11. MICROSPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X (μXAS).....	52
2.11.1. Principe	52
2.11.2. Caractéristique de la ligne de lumière Lucia.....	54
2.11.3. Préparation des échantillons.....	54
2.11.4. Acquisition des données.....	54
2.11.5. Traitements des données	55
2.11.6. Problèmes rencontrés	55
2.12. MICROSCOPIE A BALAYAGE PAR TRANSMISSION DE RAYONS X (STXM).....	55
2.12.1. Principe	55
2.12.2. Caractéristiques de la ligne SM à CLS.....	56
2.12.3. Préparation des échantillons.....	56
2.12.4. Acquisitions des données	57
2.12.5. Traitements des données	57
2.12.6. Difficultés rencontrées	58

3. MATERIEL ET PROTOCOLE D'INTERACTION FER METAL-ARGILE..... 61

3.1. MATERIEL	61
3.1.1. Phases argileuses	61
3.1.2. Le fer métal (Fe^0)	67
3.1.3. Solution chlorurée-salée	67
3.1.4. Réacteurs utilisés	68
3.2. PROTOCOLE DE REACTIVITE ENTRE LE FER METAL ET LES ARGILES	68
3.2.1. Purification des argiles	68
3.2.2. Choix des conditions expérimentales	78
3.2.3. Préparation des réactifs et du matériel	80
3.2.4. Conditionnement des réactifs	81
3.2.5. Sortie et stockage des produits de réaction	81
3.2.6. Matrice des expériences réalisées à 90°C.....	82

4. INTERACTION DU CALLOVO-OXFORDIEN (COX) AVEC LE FER METAL SOUS ATMOSPHERE ANOXIQUE CONTROLEE A 90°C 87

4.1. OXYDATION DU FER METAL EN SOLUTION CHLORUREE-SALEE SOUS ATMOSPHERE ANOXIQUE A 90°C.....	87
4.1.1. Analyses des phases liquides.....	87
4.1.2. Caractérisation des produits d'oxydation	88
4.1.3. Conclusion.....	92
4.2. INTERACTION FER METAL - CALLOVO-OXFORDIEN SOUS ATMOSPHERE ANOXIQUE	92
4.2.1. Analyses des phases liquides.....	92
4.2.2. Mesure de la capacité d'échange cationique	94
4.2.3. Caractérisation des produits de réaction CO_x-Fe^0	96
4.2.4. Conclusion.....	106

5. INTERACTION DE LA FRACTION ARGILEUSE DU CALLOVO-OXFORDIEN (SCOX) AVEC LE FER METAL SOUS ATMOSPHERE ANOXIQUE A 90°C..... 111

5.1. ANALYSES DES PHASES LIQUIDES	111
5.2. MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE	114
5.3. CARACTERISATIONS DES PRODUITS DE REACTION DE SCO_x+Fe^0	117
5.3.1. Evolution morphologique.....	117
5.3.2. Analyses chimiques.....	121
5.3.3. DRX des produits de réaction	123
5.3.4. Spectroscopie infrarouge.....	127

5.3.5. Statut et localisation du Fe ⁰ ; analyses par spectroscopie Mössbauer	129
5.4. CONCLUSION.....	131

6. INTERACTION DE LA KAOLINITE AVEC LE FER METAL EN CONDITIONS ANOXIQUE ET OXYDANTE A 90°C 136

6.1. D UNDER ANOXIC AND OXIDANT CONDITIONS.....	138
6.1.1. Introduction	140
6.1.2. Materials and methods	141
6.1.3. Discussion	171
6.1.4. Conclusion.....	178
.....	185
6.2.1. Introduction	186
6.2.2. Materiels and methods	187
6.2.3. Results	193
6.2.4. Discussion	209
6.2.5. CONCLUSION	213
6.3. INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES ET CONCLUSION	218

7. CONTROLE DES REACTIONS D'INTERACTION FE⁰-ARGILE..... 221

7.1. CONTROLE MINERALOGIQUE DE LA REACTION Fe ⁰ -SCOX : INFLUENCE DE L' AJOUT DE MINERAUX ACCESSOIRES (QUARTZ, CALCITE, DOLOMITE ET PYRITE).....	221
7.1.1. Résultats des analyses sur la phase liquide	222
7.1.2. Mesure de la capacité d'échange cationique	226
7.1.3. Résultats des analyses sur la phase solide	229
7.1.4. Conclusions	248
7.2. INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR L'EVOLUTION DES REACTIONS Fe ⁰ -ARGILE.	251
7.2.1. Quelle est l'influence de la taille de la granulométrie du quartz et de la source de silice ? .	251
7.2.2. Quelle est l'évolution du système Fe ⁰ -argile à court terme ?.....	260
7.2.3. Le contact physique entre le Fe ⁰ et les argiles est-il indispensable à la réaction d'interaction Fe ⁰ -argile ?	264

8. CONCLUSIONS..... 275

8.1. UNE EVOLUTION SIMILAIRE DES DIFFERENTES PHASES ARGILEUSES CONSTITUTIVES DE L' ARGILITE DU COX	275
8.2. UNE REACTION RAPIDE CONDUISANT A DES PRODUITS HETEROGENES	276

8.3. LA PRECIPITATION DES SERPENTINES FERRIFERES EN RELATION AVEC LA PHASE ARGILEUSE INITIALE	277
8.4. LES SERPENTINES FERRIFERES, DES PHASES ARGILEUSES INSTABLES.....	279
8.5. LE SYSTEME COX-Fe ⁰ EVOLUE DE LA MEME FAÇON QUE LE SYSTEME SCOX+QUARTZ-Fe ⁰	281
8.6. CONTRIBUTIONS DES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES XAS ET STXM	283
8.7. DES SYSTEMES EXPERIMENTAUX AUX CONDITIONS DE STOCKAGE	283
<u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	<u>285</u>

TABLE DES ANNEXES

ANNEXE 1. DE LA MESURE DE LA CEC A L'ESTIMATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE FER METAL PAR ECHANGE AVEC UNE SOLUTION DE COBALTIHEXAMINE.....	297
ANNEXE 2. PROTOCOLES DE PURIFICATION DES ARGILES.....	312
ANNEXE 3. RESULTATS NUMERIQUES DES CARACTERISATIONS DES PRODUITS DE REACTION COX-Fe ⁰ ET SCOX-Fe ⁰	316
ANNEXE 4. PARAMETRES MÖSSBAUER HYPERFINS DE PHASES A 7Å.	318
ANNEXE 5. RESULTATS DES ANALYSES DES PRODUITS DE REACTION DE SCOX AVEC AJOUT DE MINERAUX ACCESSOIRES.	319
ANNEXE 6. RESULTATS DES ANALYSES DES PRODUITS DE REACTION DE LA KAOLINITE POUR LES ESSAIS A COURTS TERMES	323
ANNEXE 7. INFLUENCE DE L'ENTREE D'O ₂ DANS UN SYSTEME INITIALEMENT ANOXIQUE	324

Introduction

L'utilisation des propriétés de la radioactivité dans divers domaines (énergie, armement, industrie, médecine, recherche) engendre la production de déchets radioactifs. En France, environ 2 kg de déchets radioactifs sont produits par an et par habitant (www.andra.fr) ; les deux plus grands producteurs étant l'industrie électro-nucléaire (62%) et la recherche (17%). Les différents types de déchets produits sont classés en fonction de leur niveau de radioactivité c'est à dire de la quantité de rayonnements émis par les éléments radioactifs (radionucléides). Quatre niveaux sont définis : haute, moyenne, faible et très faible radioactivité. Les déchets sont également classés en fonction de leur période radioactive (ou demi-vie) qui quantifie le temps au bout duquel l'activité initiale d'un radionucléide est divisée par deux. Les périodes sont dites longues (supérieures à 31 ans), courtes (entre 100 jours et 31 ans) et très courtes (moins de 100 jours). Les déchets radioactifs présentent des risques pour l'homme et l'environnement et les technologies actuelles ne permettent pas le traitement de ces déchets. Il est donc nécessaire de gérer et stocker ces déchets en lieu sûr. L'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) est l'organisme français chargé de la gestion à long terme des déchets radioactifs produits en France. La nature du stockage dépend du type de déchets. Les déchets de très faible activité sont stockés soit en sub-surface dans des alvéoles creusées dans une roche argileuse ou restent actuellement entreposés sur leur lieu de production ou sur des sites ayant auparavant accueilli une activité nucléaire. Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte sont stockés dans des alvéoles en béton armé étanchéifiées par un revêtement imperméable et une couverture argileuse de plusieurs mètres d'épaisseur. Enfin, les déchets de **moyenne activité à vie longue (MA-VL) et de haute activité (HA)** sont actuellement entreposés sur leur site de production (La Hague, Marcoule et Cadarache essentiellement). Les MA-VL sont compactés sous forme de galettes et les HA sont vitrifiés puis placés dans des colis en béton ou en métal.

Cependant cette solution d'entreposage n'est pas durable et le concept d'un stockage géologique des déchets MA-VL et HA est étudié par l'Andra. Ce concept est inscrit dans l'article 3 de la loi de programme du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs. Elle fait suite à la loi Bataille du 30 décembre 1991, visant à organiser les recherches sur la gestion des déchets radioactifs. L'un des objectifs d'un tel stockage est de ne pas contraindre les générations futures par la production actuelle de déchets et que ce stockage ne doit pas dépendre de l'activité des générations futures (stockage passif).

Les propriétés permettant la **faisabilité d'un stockage** conditionnent le choix du site de stockage. La formation géologique choisie doit être relativement étanche et à faible perméabilité. L'absence d'activité sismique, d'aquifère ou de faille importante est requise afin de limiter au maximum les échanges. De plus, la zone ne doit pas présenter de ressource exploitable par l'homme à proximité ou d'activité humaine importante. En France, plusieurs sites ont été préalablement étudiés pour un stockage potentiel des déchets radioactifs. Le site de Bure, à la limite entre la Meuse et la Haute-Marne a été retenu. Le stockage est envisagé dans la couche géologique du Callovo-Oxfordien (notée par la suite COx), située à 450 m de profondeur. Cette couche, de 120 m d'épaisseur au droit du site de Bure, est riche en argile et présente une faible perméabilité, une relative homogénéité, une continuité ainsi que des propriétés de rétention et d'absorption des ions permettant de limiter et ralentir la propagation des radionucléides. Actuellement, un laboratoire souterrain est construit à 400 m de profondeur et permet la réalisation d'un grand nombre d'études in situ et la récupération de matériel argileux pour des études en laboratoire. Les recherches, débutées en 1991 suite à la loi Bataille, se poursuivent actuellement et la prochaine étape importante dans le projet de stockage en profondeur correspond à l'organisation d'un débat public en 2013, suivi de la demande d'autorisation de création par l'Andra du dispositif de stockage (fin 2014), procédure devant aboutir au début des travaux de construction en 2017.

La loi du 28 juin 2006 impose la **réversibilité** du stockage des déchets radioactifs sur 100 ans. L'objectif est de pouvoir retirer les colis stockés dans le cas où de nouvelles techniques de traitement ou d'autres dispositifs de stockage auraient été développés pendant cette durée.

Après avoir démontré en 2005 la **faisabilité d'un stockage en profondeur** (Andra, 2005), les recherches actuelles visent à comprendre les phénomènes qui se dérouleront suite à la mise en place du dispositif de stockage dans la formation argileuse du COx. En effet, le creusement des galeries et l'apport dans la formation géologique des déchets radioactifs mais également de l'ensemble des matériaux destinés à la construction des infrastructures de stockage (béton, bentonite) et au conditionnement des déchets (verre enrobant les déchets, acier des conteneurs, surconteneur et tubes guides) entraîneront des **perturbations des propriétés mécaniques et chimiques** de la roche du COx.

En complément des recherches menées in situ dans le laboratoire souterrain, de nombreuses études sont conduites en laboratoire. L'Andra organise ces recherches au sein de groupements de laboratoires (GL) travaillant sur des problématiques ciblées (géomécanique, modélisation, béton, verre-fer-argile (VFA),...). Cette thèse s'inscrit dans la problématique de travail du GL-VFA et porte sur l'étude des interactions entre le fer métal et les argiles de la roche du

Callovo-Oxfordien dans des conditions proches de celles envisagées lors du stockage des déchets radioactifs. En parallèle et également au sein du GL-VFA une autre thèse conduite au laboratoire Géologie et Gestion des Ressources (G2R) par O. Pierron porte sur l'interaction de la roche du COx avec le fer métal ; la roche étant ici considérée dans son intégralité et l'influence de différents paramètres étant testée (rapport des différents réactifs initiaux, température, apport de verre...). Les données expérimentales obtenues dans ces deux projets alimentent les travaux de modélisations des interactions Fe^0 -argiles réalisées par M. Delalande au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHYGES).

Chapitre 1.
De l'état de l'art à la démarche adoptée
dans cette étude

1.1. Contexte de l'étude

1.1.1. Les paramètres des études fer métal-argiles

Les désintégrations (transformations des noyaux atomiques instables en noyaux stables) au cours du temps libèrent de l'énergie sous forme de chaleur à l'intérieur des colis de déchets radioactifs. Dans le dispositif actuel défini par l'Andra, la température maximum prévue à l'interface entre l'argilite et les tubes guides est de l'ordre de **80°C** d'où la réalisation de nombreuses études à cette température (Perronnet et al. 2008 ; Lantenois et al. 2005 ; Habert 2000 ; Kohler 2001 ; Müller Vonmoos et al. 1990).

Lors du creusement des puits et des galeries, la roche du Callovo-Oxfordien sera en contact avec l'atmosphère et va par conséquent s'oxyder et se désaturer. L'oxydation de la roche s'exprime principalement par l'altération des pyrites (essentiellement au niveau des terriers fossiles et associée à la formation de gypse et d'hydroxydes de fer) et par l'altération de la matière organique (Belcourt 2009). Très rapidement après la fermeture des galeries, l'oxygène présent sera consommé par l'oxydation des pyrites résiduelles et de la matière organique. Puis, de façon plus lente, la roche va se resaturer. Pendant la période de stockage, l'atmosphère entourant les déchets sera donc **anoxique** et la **roche saturée** en eau. La roche argileuse va subir un ou des cycles de désaturation-resaturation au cours de la mise en fonctionnement du dispositif de stockage. Des études se sont intéressées à l'impact de ces cycles sur les propriétés de gonflement et d'hydratation des argiles (Montes et al. 2003, Neaman et al. 2003, Katti et al. 2001).

Le concept actuel prévoit le conditionnement des colis de déchets vitrifiés dans des conteneurs en acier allié, placés dans des sur-conteneurs en acier non allié. Ceux-ci seront ensuite insérés dans des tubes guides également en acier non allié, directement placés au contact de la roche du COx. Une interface directe sera donc créée entre le **fer métal** et les argiles du COx. L'étude et la compréhension des phénomènes se passant au niveau de cette interface sont indispensables pour la prévision de l'évolution du système à long terme. L'apport d'autres matériaux (béton et verres) créera également d'autres interfaces, parfois multiples avec le fer et les argiles ; celles-ci ne seront pas abordées dans cette thèse.

1.1.2. De la barrière ouvragée à la seule barrière géologique du Callovo-Oxfordien

Dans les concepts envisagés par l'Andra dans les années 1990, une barrière ouvragée en bentonite était prévue entre la roche hôte (roche argileuse ou roche granitique) et les colis de déchets. Cette barrière jouait un rôle de confinement chimique (imperméabilité et rétention des ions) mais également de confinement mécanique (colmatage des fissures). Les premières études ont donc été menées sur les évolutions minéralogiques et chimiques des bentonites et notamment de la MX80 (Madsen 1998 ; Guillaume et al. 2003 ; Montes-H et al. 2003, 2005 et 2006 ; Mösser-Ruck et al. 2004 et 2010 ; Perronnet 2004 ; Neaman et al. 2003 ; Bildstein et al. 2006 ; Charpentier et al. 2006 ; Carlson et al. 2007, Pusch et al. 2009 ; Savage et al. 2010) ou d'autres smectites (Kaméi et al. 1999 ; Bauer et al. 2001 ; Nakaoka et al. 2004 ; Lantenois et al. 2005 ; Manjanna et al. 2009). Cependant en raison du coût important de l'élaboration d'une telle barrière ouvragée (importation de grande quantité de smectite du Wyoming aux Etats-Unis, mise en place technologique de la barrière) et de la présence d'une roche hôte riche en argile pouvant jouer le rôle de barrière géologique naturelle, le concept actuel n'envisage plus la présence de barrière ouvragée. Les tube guides contenant les colis de déchets seront directement insérés dans la roche du COx. L'utilisation de la smectite ne se fera alors qu'au niveau de la fermeture des galeries, en complément du béton, afin de garantir l'étanchéité. Par la suite, certaines études se sont donc concentrées sur la roche du COx et les modifications chimiques et minéralogiques qu'elle pourrait subir lors d'un potentiel stockage (de Combarieu et al. 2007 ; Bildstein et al. 2006 ; Schlegel et al. 2008 ; Martin et al. 2008 ; Belcourt 2009).

1.2. Les minéraux argileux

Dans cette partie, sont rappelés la structure des minéraux argileux et les différentes familles d'argiles, en se limitant aux espèces rencontrées dans ce manuscrit.

1.2.1. Structure et classification des minéraux argileux

Les argiles sont des phyllosilicates dont l'unité de base est le feuillet (Figure 1). Chaque feuillet est constitué par un empilement de couches tétraédriques (T) et de couches octaédriques (O). Ces couches sont formées par la superposition de plans d'oxygènes délimitant des cavités de formes tétraédriques ou octaédriques. La présence de cations à l'intérieur des cavités permet d'assurer la stabilité du feuillet. Les cavités tétraédriques sont

généralement occupées par des ions Si^{4+} et les cavités octaédriques par des ions Al^{3+} ou Mg^{2+} . Ces cations peuvent être substitués par des cations de nature différente mais de taille voisine (Al^{3+} et Fe^{3+} pour les tétraèdres et Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Li^+ par exemple pour les octaèdres). Les substitutions hétérovalentes (remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} ou de Al^{3+} par Fe^{2+} par exemple), créent des déficits de charge généralement compensés par des cations, hydratés ou non et localisés dans l'espace interfoliaire.

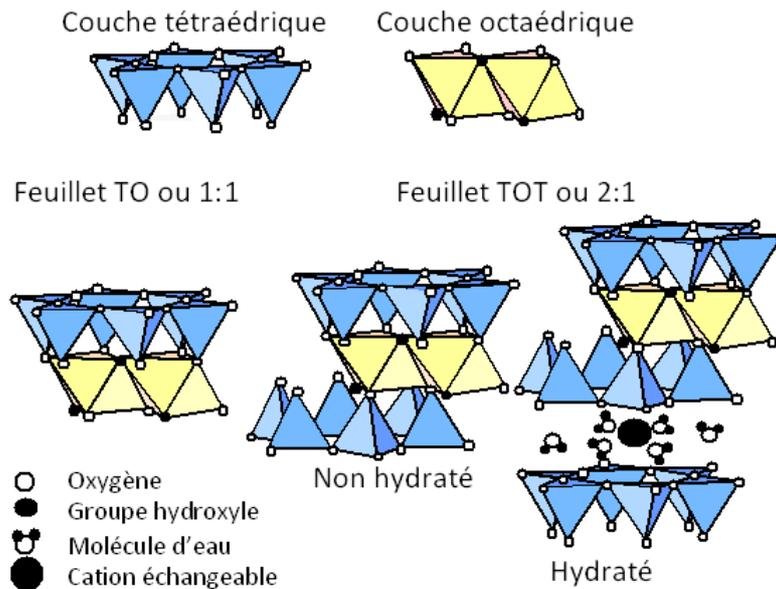


Figure 1. Structure des argiles.

Les différents types d'argiles sont classés en fonction de la nature de l'empilement des feuillets, des substitutions, de la charge et du remplissage de l'espace interfoliaire (classification recommandée par l'AIPEA, Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, Tableau 1).

Les deux principaux types de feuillets sont les TO (ou 1 :1), formés par l'assemblage d'une couche T et d'une couche O et les TOT (ou 2 :1), formés par l'assemblage d'une couche O entre deux couches T.

Le cation de la couche O peut être substitué par des cations di ou trivalents. Le feuillet est appelé trioctaédrique si les cations sont divalents ; l'ensemble des cavités octaédriques est alors occupé. Le feuillet est appelé dioctaédrique si les cations sont trivalents ; deux sites sur trois adjacents sont alors occupés par un cation, le troisième restant vacant.

Tableau 1. Classification des phyllosilicates recommandée par l'AIPEA (d'après Brindley et al. 1980).

Type de feuillet	Remplissage interfoliaire	Charge du feuillet pour $O_{10}(OH)_2$	Groupe	Sous-groupe (fonction de la nature de la couche octaédrique)	Exemple*
1 : 1	Vide ou H_2O seulement	$x \approx 0$	serpentine- kaolinite	serpentine (triocta)	berthierine odinite cronstedtite
				kaolinite (diocta)	kaolinite
2 : 1	Vide	$x \approx 0$	talc-pyrophyllite	talc (triocta)	
				pyrophyllite (diocta)	
	cations échangeables hydratés	$x \approx 0,2$ à $0,6$ tétra ou octa	smectite	saponite (triocta)	
				montmorillonite (diocta)	montmorillonite
	Cations non hydratés	$x \approx 0,6$ à $0,9$ tétra ou octa	vermiculite	trioctaédrique	
				dioctaédrique	
	Cations non hydratés	$x \approx 0,5$ à 1 tétra	mica	trioctaédrique	
				dioctaédrique	muscovite, illite
Cations non hydratés	$x \approx 2,0$ tétra	mica dur	trioctaédrique		
			dioctaédrique		
2 : 1 : 1	hydroxydes	x variable, tétra + excès dans le feuillet hydroxyde	chlorite	trioctaédrique	chamosite
				dioctaédrique	

* Seules sont données en exemple des espèces intervenant dans cette thèse.

1.2.2. Les espèces argileuses intervenant dans cette thèse

1.2.2.1. Les kaolinites $Si_2Al_2O_5(OH)_4$

La kaolinite est une argile de type 1 : 1 dioctaédrique. Ces feuillets ne sont pas chargés et la distance interfoliaire, constante, est de l'ordre de 7 Å. Les particules se présentent sous forme de plaquettes hexagonales généralement bien développées. La capacité d'échange cationique de ces espèces est très réduite et provient essentiellement des cations échangeables de bordure (1 à 5 meq/100 g de matière sèche). La surface spécifique est généralement faible (de 3 à 30 m²/g).

1.2.2.2. Les montmorillonites $Si_4(Al_{(2-x)}R^{2+}_x)_2O_{10}(OH)_2(Na, 1/2Ca)_x nH_2O$

Dans la formule, R^{2+} correspond à du Mg et/ou du Fe divalent le plus souvent, et plus rarement à du Mn, Cr ou V divalent. Les montmorillonites sont des argiles 2 : 1 dioctaédriques dont le déficit de charge est compensé par des cations hydratés dans l'espace interfoliaire. Les montmorillonites au sens strict ne présentent que des substitutions octaédriques. Cependant il

existe des états intermédiaires entre les montmorillonites au sens strict et les beidellites au sens strict $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Na},1/2\text{Ca})_x$, ne présentant que des substitutions tétraédriques. Les intermédiaires sont alors classés dans l'une des deux familles en fonction de la prédominance des substitutions. La distance entre les feuillets est variable en fonction du degré d'hydratation de l'argile et du type de cations hydratés compensant le déficit de charge : environ 10 Å pour le K^+ (très faible hydratation possible), 12,5 Å pour le Na^+ (correspondant à une épaisseur équivalente à une couche d'eau entre les feuillets) et 15 Å pour le Ca^{2+} (deux couches d'eau entre les feuillets). Les particules de montmorillonites sont fines, sous forme de feuillets dont les bords sont parfois enroulés. La capacité d'échange cationique de ces argiles est importante (de 80 à 150 meq/100 g) et la surface spécifique est également élevée mais variable d'une montmorillonite à l'autre en fonction de la taille des particules (de l'ordre de 30 à 120 m^2/g).

1.2.2.3. Les illites $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$

Les illites sont des argiles 2 : 1 dioctédriques dont l'important déficit de charge est compensé par des cations non hydratés (potassium principalement). La distance interfoliaire est donc constante et égale à 10 Å. Les particules d'illite sont généralement sous forme de fines plaquettes mais peuvent parfois être sous forme de lattes. La capacité d'échange cationique est plus faible que celle des smectites (20 à 50 meq/100 g) mais la surface spécifique peut atteindre des valeurs de 180 m^2/g (fonction de la taille des particules).

1.2.2.4. Les interstratifiés illite-smectites (I-S)

Les interstratifiés sont des empilements de feuillets d'illite et de feuillets de smectite formant une même particule. Du fait de la présence d'une espèce gonflante, la particule dans son ensemble présente également une capacité de gonflement ; celle-ci est cependant amoindrie et varie en fonction de la proportion de la phase gonflante. L'ensemble des autres propriétés de ces phases mixtes dépend également de l'abondance de chacune des phases.

1.2.2.5. Les argiles ferrifères 1 : 1

Il existe quatre familles de serpentines ferrifères, définies en fonction de la nature et du taux de substitutions (tétraédrique ou octaédrique, type de cations).

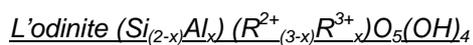
La berthiérine $(\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_{(3-x)}\text{R}^{3+}_x)\text{O}_5(\text{OH})_4$

Dans la formule, R^{3+} correspond à l'aluminium ou au fer trivalent et R^{2+} à du magnésium et/ou du fer divalent. La berthiérine est une argile 1 : 1 majoritairement trioctaédrique dont la structure a été décrite pour la première fois par Brindley et al. (1951). Le déficit de charge induit par les substitutions tétraédriques de Si par Al est compensé par des substitutions

octaédriques (Fe^{2+} par Fe^{3+} ou par Al^{3+}). Brindley et al. (1982) présentent la composition chimique d'une quinzaine de berthiérines naturelles et proposent une corrélation entre la quantité de cations trivalents dans l'octaèdre (C^{3+}) et le nombre de charge x : $x = 1,3\Sigma\text{C}^{3+}$.

La berthiérine est rencontrée dans des **formations sédimentaires** où elle est néoformée comme à Hayange (Caillère et Hénin 1954) où elle constitue des gisements de fer oolithiques ou comme dans la formation de Claiborne Group au Texas (Hugget et al. 2006). La berthiérine est dans ce dernier cas formée à partir de vermiculite à une température de l'ordre de 20°C. La berthiérine peut également être **d'origine hydrothermale**, généralement basse température. Iijima et Matsumoto (1982) rapportent sa formation à partir de kaolinite dans des conditions réductrices et en présence de sidérite à des températures comprises entre 65 et 150°C. A température plus importante (160°C), la berthiérine est remplacée par de la chamosite (voir le paragraphe sur la chamosite en page 28). Toth et Fritz (1997) et Fritz et Toth (1997) montrent qu'en présence de quartz, la berthiérine ne se forme pas et est remplacée par des ferrosilicates plus riches en silice comme le Fe-clinocllore ou la greenalite (voir paragraphe suivant). Hornibrook et al. (1996) décrivent la coexistence de berthierine, chamosite et smectites riches en fer. Slack et al. (1992) décrivent également la formation de berthiérine par métamorphisme de plus haute température (350°C, 500bars) à partir de précurseurs de type muscovite ou chlorite.

Récemment, Moëlo et al. (2009) ont mis en évidence la présence de berthiérine dans la formation oolithique ferrifère d'âge ordovicien de Saint-Aubin-des-Châteaux (France, Loire-Atlantique). Cette berthiérine est formée au cours d'une succession de processus hydrothermaux pendant lesquels sont également formées des chamosites (Gloaguen et al. 2007). La caractérisation multi-techniques de cette berthiérine (dont microsonde électronique et spectroscopie Mössbauer) permet la proposition de la formule structurale suivante : $(\text{Si}_{1,33}\text{Al}_{0,66})(\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{2,09}\text{Mg}_{0,14}\text{V}_{0,03})\text{O}_5(\text{OH})_4$. Un aliquote de l'échantillon nous a été fourni par Y. Moëlo et a été utilisé comme référence pour nos études spectroscopiques. L'échantillon contient également de la kaolinite à hauteur de 5 %. Le pourcentage de Fe^{3+} mesuré par Mössbauer étant négligeable (2 %), nous considérerons l'ensemble du fer sous forme Fe^{2+} .



L'odinite est le pole mixte di-trioctaédrique de la berthierine. R^{2+} et R^{3+} correspondent à du Fe et/ou Mg divalents et à de l'Al et/ou du Fe trivalents, respectivement. En comparaison à la berthierine, l'odinite contient moins de fer et proportionnellement moins de Fe^{2+} , la substitution octaédrique étant principalement assurée par le magnésium (Bailey 1988).

L'odinite se rencontre uniquement dans des sédiments d'âge quaternaire dans des faciès de type verdine (Odin 1988). La formation de l'odinite a lieu en milieu tropical par l'interaction syn-sédimentaire d'eau océanique et de sédiments, à proximité d'une source en fer et à des profondeurs comprises entre 5 et 50 m (niveau des plate-formes marines peu profondes et des récifs lagunaires). Le minéral se forme dans les cavités des micro-test calcaires, pelotes fécales, bioclasts et autres débris minéraux contenant initialement de la matière organique et présentant des conditions plus réductrices que l'environnement extérieur (Odin 1988 ; Bailey 1988). L'odinite ne représente pas plus de 1 % de la roche et est généralement associée avec du quartz, des carbonates et d'autres argiles. Ce minéral, très instable, peut évoluer en interstratifiés chlorite-odinites puis en chlorites (Odin 1988) ou en phases proches de la pyrophyllite (Odin 1990). Odin propose que le faciès verdine dans lequel sont observées les odinites soit un précurseur des gisements ferrifères oolithiques dans lesquelles sont rencontrées des berthierines et chamosites.

Les autres phyllosilicates 1 :1 ferrifères

La greenalite $\text{Si}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{2-3}\text{O}_5(\text{OH})_4$ est constituée de zones trioctaédriques et dioctaédriques et ne présente pas de substitution tétraédrique (Steadman et al. 1958).

La cronstedtite $(\text{Si}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$ est trioctaédrique (Steadman et al. 1957). Un Fe^{2+} sur trois est substitué par un Fe^{3+} et l'équilibre du feuillet est obtenu par les substitutions du Si par le Fe^{3+} dans les tétraèdres. Considéré comme une berthierine ferro-ferrique par certain auteur (Caillère et al. 1982), c'est le minéral le plus riche en fer des phyllosilicates 1 :1.

La répartition Al-Si-Fe_{total} de ces quatre serpentines est présentée dans le diagramme ternaire de la Figure 2.

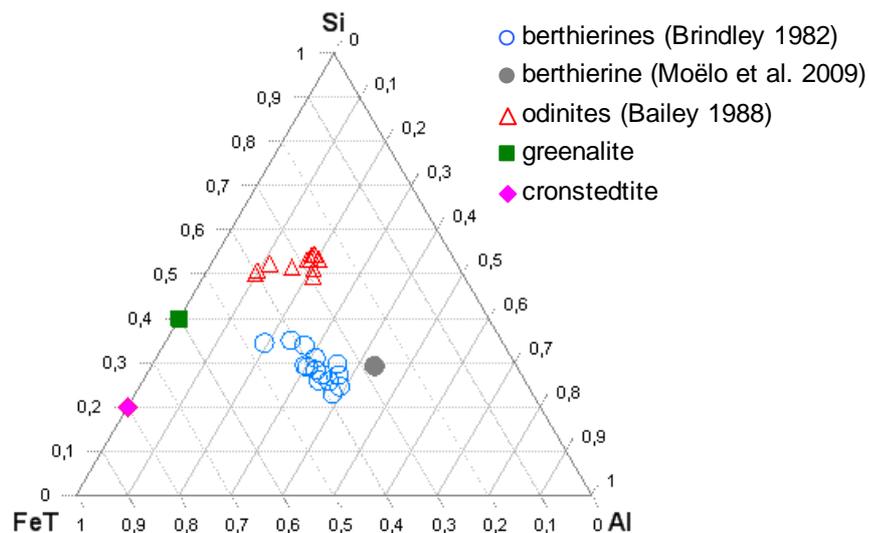


Figure 2. Diagramme ternaire Al-Si-Fe des phyllosilicates ferrifères 1 :1.

Ces espèces peuvent évoluer les unes vers les autres en fonction des conditions de température, pression et de redox du milieu. Cependant, les conditions de formation notamment en terme, de température, restent très variables d'une étude à l'autre.

1.2.2.6. Les argiles ferrifères 2 :1

Dans les **smectites**, le fer est majoritairement sous forme ferrique et se substitue à l' Al^{3+} . Le pôle ferrifère di-octaédrique des smectites est la **nontronite**, de formule $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Na},1/2\text{Ca})_x$.

La **glauconite** est le pôle ferrifère des **micas**. La totalité de l'aluminium de la couche octaédrique est substituée par du fer ferrique, donnant la formule suivante : $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$.

La **chamosite** est le pôle ferrifère de la famille des **chlorites**, de formule $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_{(3-x)}\text{Fe}^{3+}_x(\text{OH})_6$. Il faut noter l'analogie de formule entre la berthierine et la chamosite (correspondant à deux fois celle de la berthierine). Le diagramme de diffraction X de certaines chamosites ne présente pas (ou une très faible) réflexion à 14 Å du fait de phénomènes d'interférences, ce qui les rend indiscernables des berthierines par cette méthode. C'est pour ces raisons que ces deux espèces minérales berthierines et chamosites, appartenant à des familles différentes ont longtemps été confondues (Brindley 1982). Deux techniques permettent actuellement de différencier ces espèces. L'acquisition d'un diffractogramme de neutrons permet de visualiser la raie à 14 Å car le facteur de structure des neutrons est différent de celui des rayons X et les interférences ne se produisent pas. La seconde méthode est basée sur la mesure des distances interfoliaires par observation au microscope électronique en mode haute résolution (HRTEM) de particules orientées perpendiculairement au plan basal (argile incluse en résine). Il est alors possible de différencier les feuillets présentant une distance interfoliaire de 14 Å de ceux à 7 Å. Par ailleurs l'existence d'interstratifiés berthierine-chamosite au sein de formations sédimentaires est observée à plusieurs reprises (Hiller et Velde, 1992 ; Ryan et al. 2002). Dans les systèmes naturels, la chamosite peut se former à partir de berthierine dans des conditions réductrices et à « haute température » (160°C pour Iijima et Matsumoto, 1982, 90°C pour Aagaard et al., 2000).

Un échantillon de chamosite (Aja et al. 2002) a été utilisé comme référence pour les études spectroscopiques.

1.3. Etat de l'art des interactions fer-argilite et fer-phases argileuses pures en milieu anoxique et à des températures proches de 90°C

1.3.1. Analogues naturels

Les études d'interaction entre le fer métal et les argiles ont débuté avec le lancement des programmes de recherche sur le stockage des déchets radioactifs. Le fer métal natif n'existant pas à la surface de la Terre, il n'existe que très peu de systèmes naturels mettant en jeu ces deux éléments. Les seuls systèmes connus et étudiés sont des **météorites chondritiques** dans lesquelles sont (ou étaient) présents du fer natif et des phyllosilicates riches en fer (Chang et al. 1986) résultant d'une phase d'altération aqueuse à basse température (Zolensky et al. 1988). Différents phyllosilicates sont observés dans ces chondrites : berthiérine pour Calvin et al. (1997), cronstedtite pour Rikvin et al. (2006) et Browning et al. (1996) qui suggère une évolution des cronstedtites en Mg-serpentine durant la phase d'altération. Ces systèmes constituent des analogues naturels intéressants des interactions fer-argile dans le contexte de stockage souterrain mais le plus souvent, les conditions précises de formation de ces phyllosilicates dans les chondrites sont mal déterminées (températures, état redox et cinétique). De plus, ces argiles ferrifères sont souvent associées à d'autres minéraux (dolomite, sidérite, sulfures, oxydes), formant des systèmes complexes.

1.3.2. Interaction Fe^0 -argilite

Les études d'interaction fer-argile menées par M.Perronnet au cours de sa thèse (2004) ne sont pas réalisées en système anoxique strict car les réactifs ne sont pas conditionnés sous atmosphère anoxique. Cependant au cours de l'expérience aucun échange avec l'extérieur n'est possible (**système fermé**) ; les résultats sur un tel système peuvent donc présenter des points communs avec l'évolution d'un système anoxique strict. La mise en contact de **l'argilite de Tournemire** avec du fer métal à 80°C entraîne une déstabilisation de la plupart des minéraux non argileux (feldspaths, quartz et, dans une moindre mesure, calcite) alors que les smectites semblent peu déstabilisées, comparativement aux autres essais réalisés sur la bentonite FoCa7. De la magnétite se forme mais aucune nouvelle phase argileuse n'est observée.

La seule étude d'interaction entre **la roche du COx** et le fer métal en **batch** a été réalisée par de Combarieu et al. (2007) à une température de 90°C. Il a été montré que la présence de minéraux argileux augmente le taux de corrosion du fer par rapport à une même réaction en présence d'eau pure. Du fait de la forte augmentation de pH, certains minéraux primaires sont déstabilisés (quartz et feldspaths) alors que d'autres restent stables (calcite, mica). Au niveau

de la fraction argileuse, l'illite et les interstratifiés sont déstabilisés et des Fe-serpentes ou des Fe-chlorites sont formées. La magnétite est le principal produit de corrosion et il ne se forme pas de sidérite. La modélisation du système à plus long terme à l'aide du logiciel CHESS et à partir des taux de corrosion du fer et des données cinétiques de dissolution des minéraux primaires donne des résultats satisfaisants. Bildstein et al. (2006) ont utilisé le code CRUNCH de réaction-transport afin de simuler les interactions fer-argile à **50°C** à l'interface entre le conteneur et la roche hôte (la modélisation a été également réalisée dans le cas d'une barrière ouvragée en MX80) sur une période de 10 000 ans. Les résultats de cette modélisation indiquent un pH élevé à l'interface argile-conteneur (10 à 11) et la précipitation de magnétite et de très faibles quantités de sidérite. L'illite et les montmorillonites calciques sont déstabilisées et des phyllosilicates riches en fer sont formés (cronstedtite principalement ainsi que chamosite et Mg-Saponite, en faible quantité). D'autres séries d'expériences cherchent à comprendre les **mécanismes de corrosion** et les modifications des propriétés des argiles à l'interface entre les conteneurs et l'argilite (Martin et al. 2008, Schlegel et al. 2008). L'expérience consiste à introduire une barre de fer ou d'acier faiblement allié dans une brique de Callovo-Oxfordien saturée avec un eau de composition proche de celle du site de Bure. La formation d'une couche de corrosion, constituée d'une couche interne de **magnétite** et d'une couche externe de **sidérite** (en partie calcique) et de **phyllosilicates riches en fer et en sodium** a été observée. L'influence de la présence de verre dans le système est étudiée par de Combarieu et al. (2011) sur un système à géométrie identique mais avec un micro-conteneur dont le corps est en verre. La couche de corrosion alors formée contient principalement de la magnétite, de la sidérite et des phyllosilicates riches en fer 1 :1 ou 2 :1.

1.3.3. Interaction Fe⁰-phases argileuses pures

Plusieurs études se sont intéressées à l'interaction entre le fer métal et les **smectites** ou les interstratifiés illite-smectite. Perronnet (2004) a étudié la réactivité de **smectites purifiées** (MX80 saturée Ca ou non, Prassa et nontronite-Ca) et montre la formation dans tous les cas, de **magnétite et de phases ferrifères diffractant à 7 Å**. Pour la MX80 et la nontronite-Ca, berthierine, cronstedtite et antigorite (serpentine magnésienne) sont formées. Pour la smectite Prassa, seule de la **berthiérine très bien cristallisée** est formée. L'interaction de l'illite-smectite FzGr1 avec le fer métal n'a pas entraîné de modification de la CEC ; la variation de la CEC étant considérée comme un indice de réactivité, aucune autre caractérisation n'a été réalisée sur les produits de réaction. Lantenois (2003) et Lantenois et al. (2005) ont montré la déstabilisation importante des **smectites** et la **formation de magnétite, cronstedtite et odinite** au cours de la plupart des interactions fer-smectites naturelles (dont certaines

contenaient du quartz) ou avec des smectites de synthèse à une température de 80°C. La déstabilisation du fer métal et des smectites a lieu uniquement pour des smectites dioctaédriques et à des pH supérieurs à 7. Cette réaction est favorisée par l'augmentation de la distance interfoliaire, fonction des cations compensateurs, ainsi que par la présence de Fe³⁺ octaédrique. A quantité de Fe³⁺ équivalente, la réactivité est plus importante dans le cas des beidellites que pour les montmorillonites. Enfin, l'interaction d'une montmorillonite saturée au sodium avec du fer métal à trois températures différentes (80, 150 et 250°C) a été étudiée par Wilson et al. (2006). La formation de phase à 7 Å, en plus de la magnétite, n'a été observée qu'à la température la plus élevée.

Concernant l'illite et la kaolinite, il existe peu d'étude en milieu anoxique strict. Perronnet (2004) montre que l'interaction entre une **illite** pure et du fer métal à une température de 80°C, en milieu fermé (oxygène initialement présent mais pas d'échange possible avec l'extérieur), n'entraîne pas d'évolution de la capacité d'échange cationique de l'argile. Lantenois (2005) montre que la glauconite (mica dioctaédrique ferrifère) ne présente aucune réactivité vis-à-vis du fer métal en milieu anoxique. Concernant la **kaolinite**, Kohler, (2001) forme des **phyllosilicates 1:1 faiblement riches en fer** après réaction d'un mélange de kaolinite et de smectite avec du fer métal à 80°C en milieu fermé. L'étude préliminaire d'interaction fer métal-kaolinite purifiée à 80°C en milieu fermé, réalisée par M. Perronnet, (2004) suggère la formation de **serpentes riches en fer de type cronstedtite et berthierine** (analyses DRX).

Au cours de la plupart des interactions mettant en jeux des minéraux argileux et du fer métal à des températures de l'ordre de 80°C, un même assemblage de minéraux est donc généralement obtenu : **magnétite et phase à 7 Å de type berthierine, odinite ou cronstedtite.**

1.4. La démarche adoptée

L'objectif de ces travaux est de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre le fer métal et la fraction argileuse de la roche du COx et d'identifier de façon plus précise les nouvelles phases argileuses formées. Cependant, l'argilite du COx présente une composition complexe, alliant minéraux argileux (40 %) et minéraux non argileux tel que des silicates (quartz et feldspaths), carbonates (calcite, dolomite, ankérite) et pyrite principalement. La fraction argileuse de cette roche, caractérisée en détail dans plusieurs études (Claret, 2001 ; Rousset, 2002) est constituée de quatre grandes familles de minéraux argileux: illite,

interstratifiés illite-smectite, kaolinite et chlorite. Ces familles d'argiles présentent des structures différentes (TO, TOT), possèdent des cations interfoliaires hydratés ou non, des arrangements de feuillets complexes (I-S) et par conséquent des propriétés différentes (surface, capacité d'échange cationique, propriété d'hydratation et de gonflement...). Il est possible que les mécanismes d'interaction de ces argiles avec le fer métal soit différents d'une argile à l'autre. La compréhension des mécanismes d'interaction des argiles à l'échelle du COx est donc une information difficile à obtenir directement, d'une part du fait de la présence de minéraux non argileux et d'autre part du fait de la diversité des argiles qui la constituent. Pour comprendre les mécanismes d'interaction de l'argile avec le fer métal, la première étape de ces travaux consiste à purifier la roche du COx pour en **extraire la fraction argileuse** et observer son évolution en présence de fer métal. Puis, afin d'expliquer les phénomènes observés, la deuxième étape repose sur l'étude d'**interactions entre du fer métal et des phases argileuses pures** et relativement bien caractérisées, dans des conditions expérimentales similaires. **Illite, smectites et kaolinite** sont donc étudiées individuellement afin de vérifier la formation dans tous les cas de phases à 7 Å, dans des conditions identiques. Aucune étude n'a été réalisée sur les chlorites, ces phases étant reconnues comme stables à moyenne et haute température. Enfin, la présence de minéraux non argileux et leur déstabilisation au cours de la réaction (Perronet 2004, de Combarieu et al. 2007) peut avoir une influence sur l'évolution globale de la roche au contact du fer métal. Il a donc semblé important d'étudier l'impact de la présence des **principaux minéraux non argileux** sur la réactivité de la fraction argileuse du COx. L'ensemble de la démarche est résumée dans la Figure 3.

Les deux chapitres suivants concernent d'une part, les techniques de caractérisation des produits et d'autre part, les matériels utilisés et le protocole de mise en contact des argiles avec le fer métal. Les résultats sont ensuite présentés dans les chapitres 4 à 7. Le chapitre 4 montre tout d'abord l'évolution du fer métal seul en solution à 90°C sous atmosphère anoxique avant de s'intéresser à l'interaction de ce fer avec la roche du COx. Le chapitre 5 présente la réactivité de la fraction argileuse du COx dans les mêmes conditions et le chapitre 6, celle d'une phase argileuse pure, la kaolinite. Le dernier chapitre des résultats aborde l'influence de différents paramètres sur l'évolution des réactions fer-argiles (présence de minéraux non argileux, taille de ces minéraux, importance du contact fer-argile). Enfin, une synthèse générale reprend les points importants mis en évidence au cours de ces études.

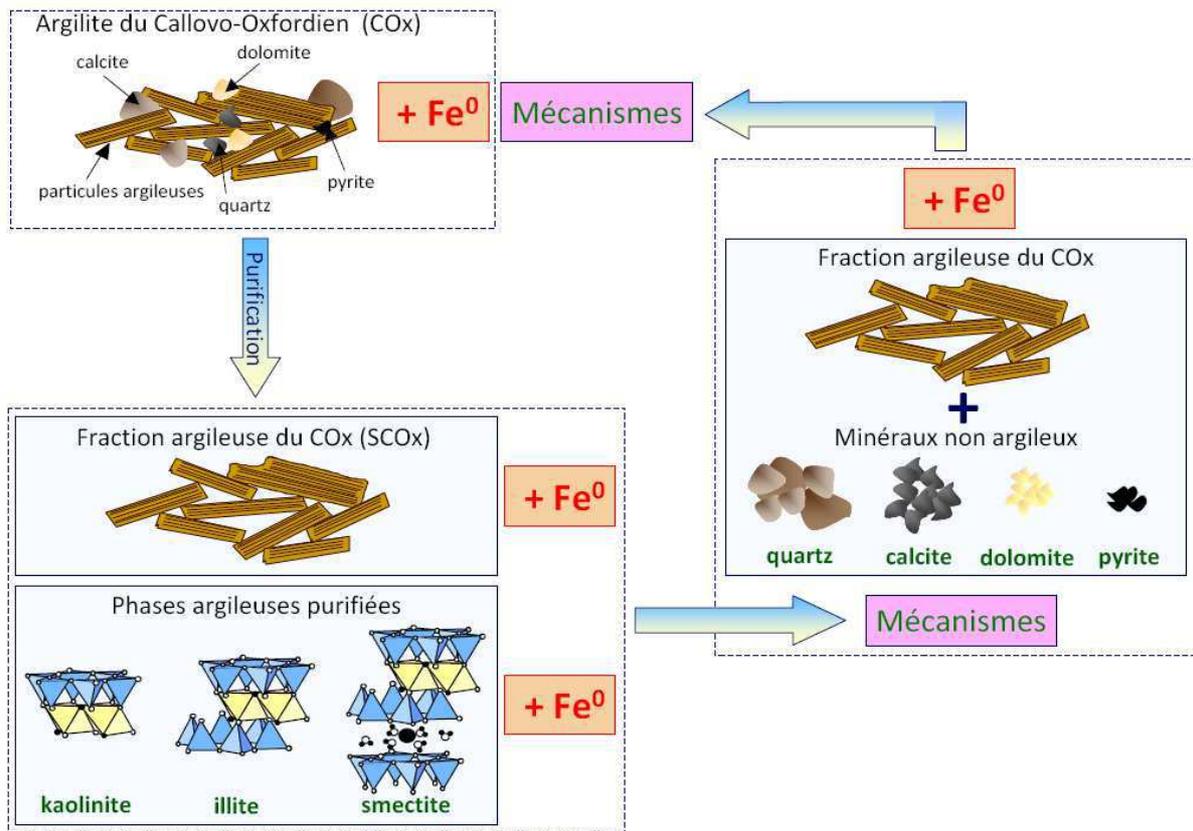


Figure 3. Démarche expérimentale adoptée.

Chapitre 2.

Méthodes de caractérisation

Afin de caractériser au mieux les produits de réaction et comprendre leur formation, l'analyse de ces produits est réalisée sur les phases liquide et solide. L'analyse des phases liquides, par la mesure des paramètres physico-chimiques (pH, Eh et conductivité) et l'analyse des cations en solution, permet d'évaluer l'état d'oxydation du système et d'appréhender les éventuels échanges entre les compartiments liquide et solide. La caractérisation des solides (argiles de départ et produits de réaction) repose sur l'utilisation combinée de nombreuses techniques. La mesure de la capacité d'échange cationique et du cortège de cations de surface complète les informations obtenues sur les phases liquides. L'évolution de la morphologie des particules argileuses est évaluée à l'aide des microscopies électroniques à transmission et à balayage (MET et MEB) et des analyses texturales (adsorption d'azote et, dans certains cas, adsorption d'argon basse pression). La caractérisation minéralogique de l'échantillon se fait par combinaison des analyses chimiques globales, de la diffraction des rayons X (DRX), de la spectroscopie infrarouge et également des analyses chimiques quantitatives par MET-EDS (Energy dispersive Spectroscopy) afin d'obtenir des informations à l'échelle particulaire et d'appréhender les éventuelles hétérogénéités des échantillons. Afin de comprendre la structure des nouvelles phases argileuses ferrifères, il est apparu indispensable d'obtenir des informations quantitatives sur la répartition et le statut du fer, dans les différentes phases minérales et en particulier dans les phases argileuses, en s'appuyant sur des techniques spectroscopiques. L'analyse des échantillons est réalisée à différentes échelles, de l'échantillon global (spectroscopie Mössbauer) jusqu'à l'échelle de la particule (microscopie à balayage par transmission de rayons X, STXM) en passant par l'échelle de l'agrégat (spectroscopie d'absorption X, XAS).

2.1. Analyses des solutions

L'analyse des solutions des produits de réaction permet d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation du système ainsi que sur les échanges ayant lieu durant la réaction entre la phase solide et la phase liquide (passage du fer en solution, solubilisation et/ou recristallisation de certaines phases...).

2.1.1. Mesures du pH, du potentiel redox et de la conductivité

Les mesures sont réalisées à **température ambiante, sous atmosphère anoxique**, sur les surnageants obtenus par centrifugation des produits de réaction (46 200 g pendant 45 min). Le pH est mesuré avec une électrode Ag/AgCl de chez VWR (électrolyte : KCl). Le potentiel redox des essais en réacteurs Nalgène® est mesuré à l'aide de cette même sonde combinée

pH-redox. Pour les essais en réacteurs Parr[®] et la mesure des états initiaux, le potentiel redox est mesuré avec une électrode Sentix[®] ORP au platine de chez WTW (électrolyte : KCl).

L'état initial est mesuré sur un mélange argile – solution NaCl-CaCl₂ dans des proportions identiques aux mélanges réactionnels (argile/solution =1/20). Le mélange est préparé dans des tubes de centrifugation sous atmosphère anoxique puis agité ½ heure et laissé à équilibrer pendant 24 h. Le mélange est centrifugé (46 200 g pendant 45 min) avant la mesure des paramètres du surnageant sous atmosphère anoxique.

2.1.2. Dosage des cations en solutions

Le dosage des cations est réalisé par le SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, CRPG, Vandoeuvre-lès-Nancy). Les éléments majeurs (Si, Al, Fe_{total}, Mn, Mg, Ca, K et Na) sont dosés par **ICP-OES** (Spectroscopie d'Emission Optique - Plasma Couplé par Induction) sur un spectromètre Thermo Elemental IRIS radial après filtration à 2 µm et acidification des solutions à 2 % à l'acide nitrique. Le Fe²⁺ est dosé sur un autre aliquote par **colorimétrie** après filtration à 2 µm et acidification des solutions à 2 % à l'acide chlorhydrique.

2.2. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC correspond à la quantité de cations échangeables d'une argile (cations interfoliaires et de bordure). La détermination de cette valeur pour les argiles de départ et les produits de réaction permet d'obtenir des informations sur la présence de cations en surface de l'argile, sur ses capacités d'hydratation et de gonflement.

2.2.1. Principe

La CEC est déterminée par dosage de la concentration résiduelle en un réactif resté en solution après déplacement des **cations échangeables** par ce réactif. Les cations présents en solution après échange sont analysés et une seconde valeur de CEC est obtenue par sommation des cations dosés. La CEC s'exprime en milliéquivalents pour 100 g de matière.

2.2.2. Conditions expérimentales et préparation des échantillons

Le réactif classiquement utilisé au LEM est le **chlorure de cobaltihexamine** (Co(NH₃)₆Cl₃) de masse molaire 267,5 g.mol⁻¹ (Morel 1957, Mantin et Glaeser 1960). Une solution mère de chlorure de cobaltihexamine (M = 267,5 g.mol⁻¹) à 16,6.10⁻³ mol/L est préparée ; la cobaltihexamine représente dans cette solution 50 meq.L⁻¹. La masse d'échantillon utilisée

pour l'analyse est déterminée, d'après Orsiny et Remy (1976), de façon à ce que la quantité de cobaltihexamine consommée par l'échantillon soit comprise entre 65 et 90 % de la quantité initiale. La prise d'essai est introduite dans un tube à centrifuger et est mélangée à 30 mL de solution de chlorure de cobaltihexamine. La préparation est agitée pendant 2 h à 30°C pour atteindre l'équilibre puis centrifugée 1 h à 46 000 g. Chaque échantillon est réalisé en doublon afin de vérifier la reproductibilité. Afin d'obtenir un état de départ comparable avec les états après réaction, la CEC de l'argile de départ est mesurée après équilibre avec la solution chlorurée-salée expérimentale pendant 24 h.

2.2.3. Dosage par spectrophotométrie UV-Visible ($CEC_{A472-Co}$)

L'ion cobaltihexamine restant dans le surnageant est dosé par colorimétrie (bande d'absorption à 472 nm) en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons. Pour chaque échantillon, les mesures sont doublées puis la moyenne est établie sur les deux prises d'essai.

2.2.4. Dosage chimique des cations en solution (CEC_{Cat})

Le dosage des cations Na, K, Ca, Mg, Fe, Al et Si dans le surnageant est réalisé par **absorption atomique**, sur un appareil Perkin Elmer AA800 au LEM. La CEC_{Cat} correspond à la somme des contributions de chacun des cations dosés.

La comparaison des valeurs de CEC_{472-Co} et de CEC_{Cat} permet de déduire la présence de phases solubles dans les échantillons (carbonates, sulfates...), dont les ions correspondants (Na, Ca, Mg,...) ne sont pas échangés avec la cobaltihexamine mais sont dosés en même temps que les cations échangés dans la solution.

Une perturbation des mesures de la CEC_{472-Co} a été observée en présence de fer métal. Cette perturbation et les informations qu'apporte ce phénomène sont présentés en Annexe 1. Les valeurs de $CEC_{A472-Co}$ sont présentées dans les tableaux de résultats mais ne sont pas prises en compte dans l'interprétation des résultats.

2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet de réaliser des images à fort grossissement et forte profondeur de champ et de coupler la microanalyse avec l'imagerie. La morphologie des particules argileuses est observée et la **fraction la plus grossière** des échantillons après réaction en présence de fer est caractérisée (grains de fer métal, magnétite et agglomérats argileux d'une taille de 10 à 100 μm).

2.3.1. Principes

Le MEB consiste en un canon à électrons produisant un faisceau électronique mis en forme par des lentilles électroniques. Ce faisceau vient exciter l'échantillon à analyser. Le signal en chaque point de l'échantillon est détecté par un système approprié puis est transmis à un écran vidéo dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau. Différents détecteurs permettent de détecter les **électrons secondaires** (mise en évidence du contraste de topographie), les **électrons rétrodiffusés** (mise en évidence du contraste de composition chimique) ainsi que les **rayons X**, permettant de réaliser des cartographies X des éléments. Le couplage d'un spectromètre à dispersion d'énergie permet d'analyser les photons X émis par l'échantillon et d'obtenir une **analyse semi-quantitative** de la zone analysée.

2.3.2. Préparation des échantillons

La fraction grossière des échantillons ayant réagi avec du fer est séparée du reste de l'échantillon par dispersion dans l'alcool, sonications et sédimentations successives, jusqu'à l'obtention d'un surnageant incolore. Cette fraction est alors séchée en boîte à gants sous atmosphère anoxique. Les échantillons sont déposés sur des pastilles adhésives en carbone puis subissent une métallisation au carbone. Quelques échantillons ont également été étudiés après imprégnation en résine et coupe selon le protocole décrit au paragraphe 2.4.2.2.

2.3.3. Conditions expérimentales

Les observations au MEB sont réalisées sur un appareil HITACHI S-4800 localisé au SCMEM (Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X, Université Henri-Poincaré, Vandoeuvre-lès-Nancy). Cet appareil, équipé de détecteur d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés (BSE), est couplé à un spectromètre de dispersion d'énergies des photons X. La résolution spatiale est de l'ordre de 1 nm à 15 kV.

2.4. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le MET permet l'observation d'échantillons fins à très haute résolution (grandissement possible jusqu'au million) et de combiner à l'image une analyse chimique quantitative. Cet outil est utilisé afin d'évaluer les modifications morphologiques des particules argileuses après réaction et les variations de composition des argiles (et notamment leur proportion de fer).

2.4.1. Principe

Un microscope électronique à transmission est constitué d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles magnétiques et de diaphragmes. Le faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. En fonction de l'épaisseur, de la densité et de la nature chimique de l'échantillon, les électrons sont plus ou moins absorbés. En **mode image**, le système de projection permet d'observer sur l'écran l'image de l'échantillon. En **mode diffraction**, il est possible d'acquérir des clichés de diffraction à une échelle microscopique, afin d'obtenir des informations sur la structure cristalline du matériel étudié. L'utilisation d'un **spectromètre à dispersion d'énergie** (EDS) permet d'analyser les photons X émis par l'échantillon et d'obtenir une analyse quantitative élémentaire de la zone éclairée par le faisceau.

2.4.2. Préparation des échantillons

2.4.2.1. Observation des particules argileuses libres (fraction fine)

Quelques milligrammes de poudre sont mis en suspension dans de l'éthanol. La suspension est passée 5 min aux ultrasons. Une goutte de la suspension est prélevée, déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un dépôt de carbone amorphe, puis séchée à l'atmosphère.

2.4.2.2. Observation de la fraction grossière

La technique précédente n'est applicable qu'aux particules les plus fines. Afin de pouvoir observer les échantillons contenant des particules de grande taille (Fe^0 notamment), des inclusions en résines suivies de coupes ultrafines sont réalisées. Cette technique est également utilisée pour mesurer l'espacement des feuillets des particules argileuses par MET haute résolution.

Inclusion des échantillons en résine

Environ 100 mg d'échantillons en poudre sont déshydratés par trois bains successifs d'acétone à 100 % pendant 20 min. La résine est préparée avant chaque utilisation à partir du Kit Embed 812 (Euromedex) dans les proportions suivantes : 45 % d'Embed 812, 30 %

d'anhydride dodécenylsuccinique (DDSA), 23 % d'anhydride méthylnadique (MNA) et 2 % d'un catalyseur, le 2-4-6-tridiméthylaminométhylphénol (DMP 30). Le mélange est homogénéisé pendant 1 heure en veillant à ce qu'il ne se forme pas de bulle d'air. L'imprégnation en résine se fait par échanges successifs acétone-résine. Un tiers du surnageant (constitué d'acétone pure) est éliminé et remplacé par de la résine pure. Le mélange est homogénéisé puis le tube est bouché, mis sous vide et laissé à reposer pendant 12 h. L'opération précédente est à nouveau réalisée en remplaçant cette fois-ci deux tiers du surnageant (acétone + résine) par deux tiers de résine pure. Enfin, la totalité du surnageant est remplacée par de la résine pure et le tube est laissé à reposer pendant 12 h à l'atmosphère. Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une pipette pasteur et placés dans des moules remplis de résine pure. Les moules sont ensuite mis à l'étuve à 60°C pendant 24 h afin de polymériser la résine.

Découpage des coupe ultrafines

Les coupes ultrafines sont découpées au services de Microscopie Electronique de la faculté de médecine (Université Henri-Poincaré, Vandoeuvre-lès-Nancy) à l'aide d'un ultra-microtome muni d'un couteau diamant. L'épaisseur des coupes obtenues est de l'ordre de 80 nm. Les lames sont directement déposées sur une grille MET identique à celles utilisées pour l'observation des poudres.

2.4.3. Conditions expérimentales

Les observations au microscope électronique à transmission sont réalisées sur un appareil CM20 Philips localisé au SCMEM. La tension d'accélération utilisée est de 200 kV et la résolution spatiale théorique de 3 Å. Le signal analytique, constitué par les photons X réémis lors de l'interaction électrons-matière et dispersés en énergie, est collecté grâce à un détecteur Si dopé Li. Le temps de comptage est de 40 s et le signal est ensuite traité par le logiciel Spirit (Princeton Gamma Tech).

2.5. Adsorption d'azote à 77 K

L'adsorption d'azote permet d'étudier les propriétés texturales des systèmes divisés (surface spécifique et porosité inférieure au micron). Elle est utilisée dans cette étude pour déterminer les propriétés initiales des argiles puis suivre l'évolution de ces propriétés après réaction en présence ou en absence de fer.

2.5.1. Principe

Le principe est basé sur la mesure, dans une enceinte sous vide et à température constante (77 K), de la quantité d'azote adsorbée à la surface de particules solides en fonction de la pression relative du gaz en équilibre avec les molécules adsorbées P/P_0 où P_0 est la pression de saturation du gaz.

2.5.2. Préparation des échantillons

De 0,5 à 1,5 g de poudre sont introduits dans une ampoule en pyrex. Après dégazage de l'échantillon à 110°C pendant 18 h sous un vide résiduel de 0,01 Pa, l'ampoule est placée dans un thermostat à 77 K. Le volume mort (volume de l'ampoule de mesure non occupé par l'échantillon lui-même) est déterminé à l'aide de l'hélium, gaz ne s'adsorbant pas à la surface de l'échantillon à 77 K.

2.5.3. Conditions expérimentales

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sont effectuées sur un adsorbomètre automatique conçu et construit au LEM. Il est équipé d'un groupe de pompage turbomoléculaire qui assure un vide limite de 0,01 Pa. L'azote utilisé est de type Alphagaz 2 (pureté > 99,995 %).

L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz dans l'ampoule. A chaque étape, l'adsorption d'azote par la poudre se produit et la pression chute jusqu'à ce que la phase adsorbée et le gaz soient à l'équilibre. Lorsque l'équilibre est atteint, la quantité d'azote adsorbée est déterminée par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restant effectivement gazeuse. Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pression d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption. Cette opération peut se renouveler jusqu'à une pression partielle voisine de 0,98. L'adsorption est alors suivie de la désorption par soustraction, pas à pas, de gaz au système d'analyse. La construction d'une isotherme complète (adsorption et désorption) demande environ 8 h et comporte 100 points de mesure.

2.5.4. Calcul de la surface spécifique et des porosités

La surface spécifique est déterminée par la **méthode BET** (Brunauer–Emmet–Teller, Brunauer et al. 1938) en considérant l'encombrement de la molécule d'azote à 16,4 Å² (Gregg et Sing 1982). La surface microporeuse (taille des pores entre 8 et 20 Å) est obtenue par la **méthode du t-plot** (de Boer et al. 1966). La distribution de la taille des mésopores (taille des pores entre 20 et 800 Å) est déterminée en utilisant la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda,

Barrett et al. 1951) à partir des données d'adsorption, apportant des informations sur le diamètre réel des pores, et des données de désorption apportant des informations sur le diamètre d'accès des pores. Enfin, le volume des mésopores est calculé à partir de la branche de désorption en utilisant un modèle de pores à parois parallèles.

2.6. Adsorption d'argon basse pression

L'adsorption basse pression permet d'apporter des informations sur l'hétérogénéité superficielle des solides. Cette technique a été appliquée uniquement pour caractériser certains échantillons issus des interactions entre la kaolinite et le fer métal. A partir des isothermes d'adsorption obtenues, il est possible d'estimer les surfaces spécifiques à l'argon (surfaces basales et latérales) et d'en déduire la forme des particules argileuses.

2.6.1. Principe

Les premières molécules de gaz introduites dans le système s'adsorbent préférentiellement sur les sites pour lesquels elles ont le plus d'affinité. Ensuite, elles s'adsorbent sur des sites d'affinité décroissante. La réalisation d'isothermes aux très faibles pressions relatives et avec une grande quantité de points expérimentaux permet de travailler sur les **isothermes dérivées** et d'obtenir ainsi une empreinte énergétique superficielle du solide pour un gaz donné. Différentes molécules sondes peuvent être utilisées (argon, azote, krypton). L'argon, aux propriétés peu polaires, apporte des **informations d'ordre géométrique** (distribution des faces, par exemple, pour les particules facettées).

2.6.2. Préparation des échantillons

De 1 à 1,5 g de poudre sont introduits dans une ampoule en pyrex et dégazés à 110°C pendant 18 h sous un vide résiduel de 10^{-5} Pa sur l'appareil de mesure.

2.6.3. Conditions expérimentales

Les isothermes d'adsorption/désorption d'argon basse pression sont réalisées sur un appareil conçu et construit au LEM. Les gaz utilisés sont de type Alpagaz et la pureté de l'argon est supérieure à 99,995 %. Après dégazage de l'échantillon, un flux faible, continu et constant de gaz est introduit dans la cellule. Le taux d'introduction étant suffisamment faible, les pressions mesurées peuvent être considérées comme des pressions de quasi-équilibre (Michot et al. 1990, Villieras et al. 1997a et b). L'enregistrement de la pression de quasi-équilibre en fonction du temps permet d'obtenir des isothermes d'adsorption haute-résolution décrivant l'adsorption de la première couche de gaz avec un minimum de 2500 points expérimentaux.

2.6.4. Calcul des surfaces et obtention des paramètres géométriques de l'argile

Le grand nombre de points permet de calculer de façon précise la dérivée de l'isotherme d'adsorption par rapport au logarithme de la pression relative $\ln(P/P_0)$, correspondant à l'échelle énergétique (en $-kT$ ou $-RT$) (Villiéras et al. 1992 et 1997). La représentation en dérivée permet une meilleure visualisation des différents domaines de l'isotherme expérimentale et permet d'envisager une modélisation de l'isotherme. Les données expérimentales sont traitées par la **méthode DIS (Derivative Isotherm Sommatation, Villiéras et al. 1992, 1997a, b et 2002)**. La stratégie développée par Sayed-Hassan (2005) sur les kaolinites a été utilisée pour estimer la surface spécifique à l'argon et la répartition entre surface basale et surface latérale et en déduire les épaisseurs et longueurs des particules argileuses.

2.7. Analyses chimiques de la phase solide

L'analyse globale des échantillons initiaux, couplée à l'analyse MET-EDS (2.4.2.1 p 41) permet d'obtenir la composition chimique exacte des argiles de départ. Les produits de réaction sont également caractérisés de la même manière, afin d'obtenir des informations chimiques sur les produits finaux et d'évaluer les échanges potentiels entre les phases solide et liquide.

Les cations Na, K, Ca Mg, Fe et Al sont dosés par **absorption atomique** au LEM sur un appareil Perkin Elmer AA800 et le dosage de la silice est effectué par **spectrophotométrie**. La perte au feu est réalisée à partir de 2 g (argile initiale) ou 0,7 g d'échantillon (argile après réaction) mis au four à 1060°C pendant 2 h.

Les proportions en cations Na, K, Ca, Mg, Al et Si dans la phase solide sont recalculées à partir des pourcentages massiques d'oxydes en considérant la proportion d'aluminium constante dans le solide après réaction (aucune trace d'aluminium détectée lors de l'analyse des solutions) afin d'être comparable aux proportions des argiles sans fer.

2.8. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes X permettent d'identifier les phases minérales cristallisées et d'évaluer leur degré de cristallinité. Concernant les argiles de départ, la DRX est notamment utilisée

pour vérifier la **pureté des phases** et l'efficacité de la purification. Sur les échantillons après réaction, les **nouvelles phases formées** ainsi que la disparition de certaines **phases primaires** ou leurs modifications structurales peuvent être mises en évidence. En plus des expériences sur poudres, des diffractogrammes X sont réalisés à partir de préparations orientées afin de mieux différencier les phases argileuses présentes dans les échantillons. L'ajout de standard aux échantillons permet d'évaluer de façon quantitative, par la mesure de l'intensité intégrée des raies de diffraction, l'évolution relative des proportions des phases minérales au cours des réactions.

2.8.1. Principe

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 10 Å. Quand un faisceau de rayons X rencontre un matériau, une partie du faisceau pénètre dans le matériau (transmission et absorption) et l'autre partie du faisceau est diffusée, c'est-à-dire ré-émise sous forme de rayons X dans des directions différentes de celle du faisceau incident. Un faisceau diffracté peut-être considéré comme un faisceau constitué d'un grand nombre de rayons diffusés qui s'additionnent les uns aux autres (**interférences constructives**).

Un cristal est constitué de plans atomiques dont l'équidistance est d_{hkl} . Quand un cristal est éclairé par une onde plane de longueur d'onde λ , le phénomène de diffraction est observé car les rayons X sont diffusés par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier.

La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase si la différence entre leur chemin parcouru au sein du cristal est égale à n fois leur longueur d'onde :

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

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire du plan cristallographique, θ l'angle d'incidence des rayons X avec les plans du réseau, n l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde des rayons X. Ainsi, en faisant varier l'angle θ d'incidence des rayons X sur l'échantillon et en mesurant l'intensité du faisceau diffracté, il est possible de déterminer les distances inter-réticulaires des minéraux présents et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins et d'en déduire ainsi la nature des minéraux présents.

2.8.2. Préparation des échantillons

2.8.2.1. Echantillons sous forme de poudre

La poudre est versée dans un porte-échantillon rotatif puis aplanie avec une lame de verre afin d'obtenir une surface plane et parallèle au bord du support. Lors des analyses avec standard

interne, 1 g d'échantillon est broyé manuellement dans un mortier en agate avec 0,111 g de **zincite (ZnO)** pendant 5 min puis disposé de la même manière dans un porte-échantillon.

Les diffractogrammes X présentés dans la partie purification sont réalisés après mise à l'équilibre des poudres à l'atmosphère. Les diffractogrammes X des produits de réaction acquis sans standard sont réalisés immédiatement après la sortie de l'échantillon conservé sous atmosphère anoxique et anhydre afin de limiter au maximum les phénomènes d'oxydation. Pour s'affranchir des effets d'hydratation sur la forme, la position et l'intensité des raies de diffraction des phyllosilicates, les argiles initiales sont également stockées sous atmosphère anoxique et anhydre avant passage des échantillons, d'où une différence possible au niveau des raies entre les diffractogrammes des argiles purifiées présentées dans la partie purification et celles présentées ensuite en comparaison des produits de réaction. Enfin, les analyses en présence de standard nécessitant un temps d'analyse long (4 h) pendant lequel l'hydratation de l'argile peut varier, les mélanges sont au préalable équilibrés pendant 12 h à l'atmosphère ambiante.

2.8.2.2. Préparations orientées

Les préparations orientées sont réalisées à partir de la **fraction fine (< 4 µm)** extraite de l'échantillon global. Pour cela, 500 mg de poudre sont dispersés dans 80 mL d'eau ultra-pure. La dispersion de l'argile est facilitée par agitation à l'aide d'un agitateur à pales pendant 45 min et sonication pendant 5 min. La suspension est ensuite laissée à décanter pendant 32 min puis, suivant la loi de Stokes, les 3 cm supérieurs de la suspension sont récupérés à l'aide d'une seringue. La suspension est centrifugée à 46 200 g pendant 45 min et le culot est dispersé dans 5 mL d'eau ultra-pure. La pâte obtenue est étalée sur trois lames de verre et laissée sécher à **l'air ambiant**. L'analyse diffractométrique des préparations orientées est, dans les conditions naturelles, insuffisante pour distinguer entre elles certaines espèces argileuses dont les espacements interfoliaires sont voisins ou variables. Ces préparations sont donc soumises à des traitements qui modifient l'espacement interfoliaire de manière contrôlée. La première lame ne subit aucun traitement et est appelée "N" (normal). La deuxième lame est placée dans un dessiccateur qui contient une source d'éthylène-glycol liquide. Après un vide de 3 heures, la lame est saturée à **l'éthylène-glycol** sous phase vapeur pendant 12 heures (lame "EG"). La troisième lame est chauffée à **550°C** pendant 4 heures avec une montée en température de 5°C/min et une descente libre (lame « 550°C »). La détermination des différents minéraux argileux en fonction des espacements obtenus suite aux différents traitements se fait grâce aux informations récapitulées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Effet de différents traitements sur la position des réflexions principales des minéraux argileux (d'après Brindley et Brown, 1980).

Type d'argile	minéral	traitements	valeurs en Å des réflexions	
			001	002
TO	kaolinite	N	7	3,5
	berthiérine, odinite	EG	7	3,5
	cronstedtite	550°C	-	-
TOT	illite	N	10	5
		EG	10	5
		550°C	10	5
	montmorillonite Na	N	12,5	6,3
		EG	17	8,5
		550°C	10	5
montmorillonite Mg, Ca	N	15	7,5	
	EG	17	8,5	
	550°C	10	5	
TOTO	chlorite chamosite	N	14 ou -	7
		EG	14 ou -	7
		550°C	14 ou -	7 ou -

(-) absence de réflexion.

2.8.3. Conditions expérimentales

Les mesures sont réalisées au LEM sur un diffractomètre D8 Advance AXS (Bruker) équipé d'un détecteur linéaire LynxEye. Les rayonnements monochromatiques utilisés sont les émissions caractéristiques $K\alpha$ du cobalt ($\lambda_{Co}=1,78897 \text{ \AA}$) à 35 kV et 45 mA. Les conditions de mesure, en fonction de la nature de l'échantillon, sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Conditions analytiques utilisées sur le diffractomètre D8 Advance.

	Angle d'analyse (°2 θ)	Pas de mesure (°2 θ)	Temps d'accumulation/pas (s)	Rotation de l'échantillon
poudres	3-64	0,035	3	oui
poudres avec standard	4-80	0,02	3	oui
préparations orientées	2-40	0,035	3	non

Le traitement et l'analyse des données sont réalisés à l'aide du **logiciel EVA** (suite DIFFRACplus de Bruker) et les raies de diffraction sont attribuées par comparaison avec le fichier de diffraction des poudres de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). L'ajout d'un standard interne (zincite) aux échantillons avant analyse permet d'évaluer l'évolution de la proportion de certains minéraux par mesure de l'intensité intégrée des raies de diffraction, après modélisation à l'aide du logiciel Origin (OriginLab).

2.9. Spectroscopie infrarouge à transmission de Fourier (FTIR)

L'analyse spectroscopique infrarouge consiste à mesurer les quantités de rayonnement absorbées par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde incidente. Les modifications des liaisons moléculaires des argiles et l'apparition de nouveaux types de liaison après réaction peuvent ainsi être mis en évidence sur les échantillons et permettent l'identification de nouvelles phases ou de la disparition de phases primaires.

2.9.1. Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse, mettant en jeu les interactions rayonnement-matière, sensible aux **énergies de vibration des liaisons moléculaires**. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie incidente et les noyaux vibrent selon des mouvements de différents types. Les vibrations sont classées en deux catégories : vibrations d'élongation (stretching) ou de déformation des angles (bending). Ces vibrations peuvent impliquer une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire et les fréquences d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations moléculaires.

2.9.2. Préparation des échantillons

Les échantillons en poudre sont mélangés à du KBr, matrice non absorbante, en concentration environ égale à 15 % (mesure en réflexion diffuse) ou 1 % (mesure en transmission). Dans le cas des mesures en transmission (mise en évidence des propriétés internes du minéral), une pastille est fabriquée sous presse à partir du mélange. La pastille est mise à l'étuve à 80°C pendant 24 h afin d'éliminer une partie de l'eau du système.

2.9.3. Conditions expérimentales

Les mesures sont réalisées en **réflexion diffuse** et en **transmission** au département DESIRA (Département de Spectroscopie Infra-Rouge Appliquée) du LEM. Cependant, les modifications étant d'avantage marquées sur les données acquises en réflexion que sur les données en transmission, seules ces premières sont présentées dans ce manuscrit. Les spectres sont enregistrés sur un spectrophotomètre Bruker IFS-55 équipé d'un détecteur MCT sur une gamme de 4000 à 600 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Un spectre est obtenu par l'accumulation de 200 mesures pendant environ 2 minutes. Les spectres infrarouges sont

présentés après soustraction des bandes de la vapeur d'eau et du CO₂ atmosphérique. Les attributions des bandes sont effectuées à partir d'ouvrages de référence (Farmer 1974 ; Van der Marel et Beutelspacher 1976 ; Russel et Fraser 1994).

2.10. Spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe

La spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe est une technique permettant de déterminer la distribution quantitative des états d'oxydation du fer et leur localisation dans les différentes phases minérales. Il est ainsi possible d'obtenir les proportions de fer métal restant dans les échantillons après réaction et la répartition du Fe²⁺ et du Fe³⁺ dans la structure des phases argileuses (localisation dans les octaèdres ou les tétraèdres).

2.10.1. Principe

La spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe est basée sur l'absorption résonnante, par les noyaux de ⁵⁷Fe, de rayons γ émis par une source en Rhodium. Elle fournit des informations sur l'environnement local de ces noyaux. Les interactions hyperfines entre le noyau et son environnement électronique (électrons des atomes de fer et électrons des ligands voisins) sont représentées sur la Figure 4.

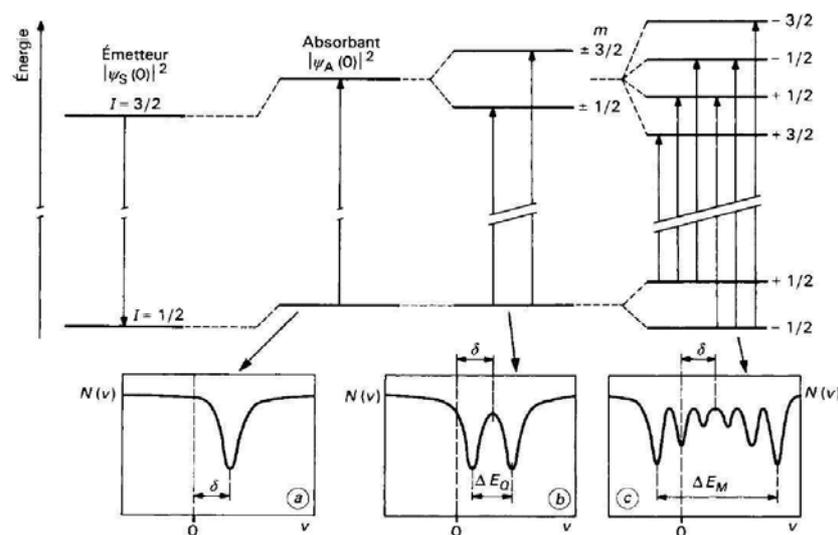


Figure 4. Déplacement isomérique, écart quadripolaire et interactions hyperfines de Zeeman pour le noyau ⁵⁷Fe et spectres Mössbauer correspondants, d'après Coey (1980).

Ces interactions hyperfines sont caractérisées par :

- le **déplacement isomérique** (δ ou **Is** pour « Isomère shift »), sensible à la valence de l'élément et à la nature des liaisons chimiques avec les ligands environnants ;

• **l'éclatement quadripolaire** (ΔE_Q ou **Qs** pour « Quadrupole splitting »), sensible à la symétrie du réseau des ions entourant le noyaux résonnant ;

• **l'interaction magnétique** (ΔE_M ou αH pour « Hyperfine interactions ») apparaissant lorsque le noyau sonde est soumis à un champ magnétique d'origine interne ou appliqué.

Un sextet est observé sur les spectres Mössbauer à composante magnétique ; c'est le cas par exemple de la magnétite ou du Fe^0 . En l'absence de champ magnétique, le spectre prend la forme d'une raie simple ou d'un doublet (cas des argiles).

La Figure 5 présente les domaines correspondants aux argiles en fonction des valeurs des paramètres Mössbauer de la littérature. (Coey,1980).

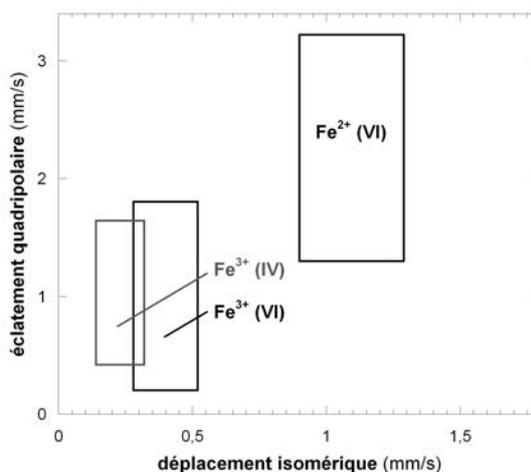


Figure 5. Variations du déplacement isomérique et de l'éclatement quadripolaire pour le fer dans différents états d'oxydation et de coordination pour des silicates, d'après Coey (1980).

2.10.2. Préparation des échantillons

Les échantillons en poudre sont placés dans un porte échantillon sous atmosphère argon et rapidement transportés dans le cryostat pour l'acquisition des spectres.

2.10.3. Conditions expérimentales

Les analyses sont réalisées au Laboratoire de Chimie, Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME, Vandoeuvre-lès-Nancy). Les spectres sont collectés à l'aide d'un spectromètre muni d'une source en Rhodium de 50 mCi de ^{57}Co à 295K. Le spectromètre est au préalable calibré à température ambiante à l'aide d'une feuille de fer métal (α -Fe) de 25 μm d'épaisseur. Les calculs d'abondance des porteurs de fer sont réalisés en utilisant des fonctions de type Lorentzien.

2.10.4. Limite de détection

En absence de fer métal, la détection et la quantification des phases porteuses de fer (argiles, oxydes, hydroxydes) est possible avec une précision absolue inférieure au pour cent près. Cependant, lorsque l'échantillon contient à la fois du fer métal et de la magnétite (ce qui est le cas de la plupart de nos échantillons), la valeur de la limite de détection de ces derniers constituant augmente, fer métal et magnétite apparaissant sur les spectres Mössbauer tous les deux sous forme de sextets. La présence conjuguée de pyrite et d'argiles dans les échantillons rend également l'analyse moins précise car le Fe^{2+} de la pyrite s'exprime sous forme de paramètres hyperfins proches d'un Fe^{3+} d'une argile.

2.11. Microspectroscopie d'absorption X (μXAS)

La microspectroscopie d'absorption X au seuil du fer permet d'obtenir des informations à l'échelle du micromètre sur l'état d'oxydation du fer et sur l'environnement local des atomes de fer dans les phases argileuses néoformées. La combinaison de l'étude des argiles aux seuils du fer, du silicium et de l'aluminium permet de mieux comprendre la structure des particules (localisation des atomes dans les feuillets octaédrique ou tétraédrique) et de déceler d'éventuelles hétérogénéités à l'échelle de l'agrégat.

2.11.1. Principe

Le signal XAS se déduit de la mesure du coefficient d'absorption μ des rayons X d'un matériau, relié à I_0 , l'intensité du faisceau incident, I l'intensité du faisceau transmis et d , l'épaisseur de l'échantillon, par la relation suivante : $I = I_0 \exp(-\mu d)$. Le coefficient d'adsorption d'un matériau diminue en fonction de l'énergie.

Le mécanisme prépondérant dans l'adsorption des rayons X est l'ionisation ou effet photoélectrique. Quand l'énergie du rayonnement X est égale à l'énergie de transition d'un électron depuis le cœur de l'atome vers un niveau du continuum, l'électron est éjecté de l'orbital avec une énergie donnée et un seuil d'absorption E_0 est observé. Les énergies de seuil sont spécifiques d'une élément donné et la localisation initial de l'électron (1s, 2s, 2p...) détermine le type de seuil (K, L_1 , L_{2-3} ...). Les phénomènes de diffusion par les atomes voisins de l'électron éjecté entraînent des interférences entre l'onde de l'atome éjecté et celles des atomes voisins, qui sont responsables d'oscillations dans la suite du spectre d'absorption. Deux types de diffusion peuvent avoir lieu : la diffusion simple, quand l'électron est diffusé par un seul atome et la diffusion multiple quand l'électron est diffusé par plusieurs atomes. Juste après le seuil, dans la région appelée **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure,

Figure 6), les diffusions multiples sont prépondérantes et les oscillations observées fournissent des informations sur l'état d'oxydation et l'ordre structural. A plus haute énergie, la diffusion simple est prédominante et cette région du spectre, appelée **EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure) fournit des informations structurales sur l'environnement de l'atome absorbeur : distance, nombre et nature des atomes voisins.

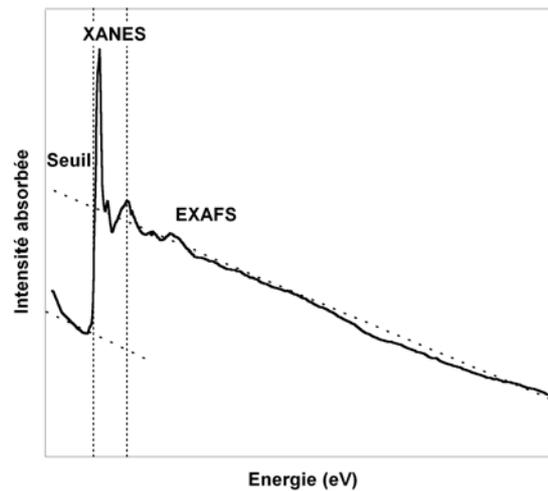


Figure 6. Intensité absorbée en fonction de l'énergie des rayons incidents.

Ces analyses nécessitant un flux de photons important, elles utilisent le plus souvent les rayonnements synchrotrons. dans un synchrotron, les électrons sont émis sous forme d'un fin faisceau par un canon à électron et sont accélérés pour atteindre la vitesse de la lumière et injectés dans l'anneau de stockage. Le passage du faisceau au travers de dispositifs magnétiques (aimants de courbures et éléments d'insertion) dévie sa trajectoire et entraîne une oscillation des électrons. Ces effets se traduisent par une perte d'énergie sous forme de lumière. Ce rayonnement synchrotron est ensuite sélectionné et conditionné par des systèmes optiques vers les stations expérimentales des lignes de lumière. Sur une ligne d'adsorption X, un faisceau monochromatique de rayons X est envoyé sur un ensemble d'optiques permettant la focalisation puis il atteint l'échantillon, placé sur une platine pouvant se déplacer selon x et y. Le signal peut être collecté en mode fluorescence (FY) ou en détection d'élection (TEY) et il est également possible d'enregistrer les données par transmission (photo-diode placée derrière l'échantillon). Un détecteur est également positionné avant l'échantillon afin de mesurer les intensités incidentes.

2.11.2. Caractéristique de la ligne de lumière Lucia

Les expériences se sont déroulées sur la ligne LUCIA (Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption) au synchrotron Soleil (Gif-sur-Yvette, France). Cette ligne de lumière permet la réalisation d'expériences de micro-absorption X (μ XAS) et de micro-fluorescence (μ XRF) dans le domaine des rayons X mous et tendres de 800 à 8000 eV. Cette large gamme d'énergie rend possible l'analyse aux seuils K des principaux éléments constitutifs des argiles : Al, Si et Fe. Les monochromateurs utilisés pour le seuil du fer et pour les seuils de l'aluminium et du silicium sont des cristaux en Si (111) et en KTP (011), respectivement. La focalisation finale du faisceau est réalisée à l'aide de miroirs en configuration Kirkpatrick-Baez qui permettent d'obtenir une taille de faisceau comprise entre $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ (Fe) et $3 \times 7 \mu\text{m}^2$ (Al et Si). Le détecteur de fluorescence utilisé est une diode en Si mono élément. Les caractéristiques de la ligne sont présentées de façon détaillée dans Flank et al. (2006).

2.11.3. Préparation des échantillons

Un des objectifs de ces analyses est d'appréhender une éventuelle hétérogénéité des échantillons par exemple de la nature des phases argileuses formées au niveau des particules en contact avec les grains de fer métal et celles dans la suspension. Les fractions fines et grossières des échantillons sont pour cela séparées. La préparation des échantillons nécessite un compromis entre l'obtention d'une épaisseur suffisamment faible pour permettre l'analyse des échantillons en transmission et éviter au maximum la superposition des particules, tout en conservant une quantité de matière suffisante pour obtenir un signal exploitable. Pour les analyses en micro-faisceau, le choix s'est donc porté vers des inclusions en résine de chacune des fractions (selon le protocole décrit au paragraphe 2.4.2.2) et le sciage de tranches d'une épaisseur de 50 à 100 μm . Pour les analyses en macro-faisceau, les échantillons sont mélangés à de la cellulose et pressés en pastilles.

2.11.4. Acquisition des données

Des cartes de micro-fluorescence à 8000 eV sur de grandes surfaces (500 à 1000 μm^2) sont tout d'abord enregistrées afin de localiser correctement les zones à analyser puis des cartes de taille plus réduite (1 à 5 μm^2) sont acquises avant et après seuil du fer ainsi qu'aux seuils du silicium et de l'aluminium. Ces cartes permettent de localiser les différents éléments, leur abondance relative, les associations entre éléments et de choisir ainsi les zones d'acquisition des spectres XAS. Les spectres XANES et EXAFS sont enregistrés en fluorescence avec des pas de 0,2 et 2 eV, respectivement. Après changement d'énergie (nécessitant un changement

des cristaux sur la ligne), des cartes sont à nouveau enregistrées au seuil du silicium et de l'aluminium pour retrouver les points précédemment étudiés puis des spectres XANES sont enregistrés au seuil du Si et de l'Al.

2.11.5. Traitements des données

Les spectres XANES et EXAFS sont traités selon les méthodes standards en utilisant les logiciels ATHENA et ARTEMIS (Newville 2001 et Newville et Ravel 2005). Le bruit de fond est soustrait aux spectres et ceux-ci sont normalisés par soustraction d'une fonction spline modélisée au niveau du seuil d'adsorption. Les oscillations EXAFS au seuil du fer ($\chi(k)$ où k est le vecteur d'onde en \AA^{-1}) sont extraites à partir de l'espace direct des énergies, en considérant E_0 à l'énergie maximale du seuil. La transformée de Fourier du signal EXAFS $\chi(k)$ est appliquée de l'espace des vecteurs d'onde vers l'espace des distances et le signal est multiplié par k^3 . Après sélection des pics de la transformée de Fourier correspondant aux premiers et deuxièmes voisins de l'atome de fer, les transformées inverses sont calculées. Les signaux EXAFS partiels obtenus dans l'espace des k correspondent aux premiers et seconds voisins dans l'espace direct. Le spectre filtré est simulé par une fonction théorique et affiné par moindres carrés ce qui permet de proposer un environnement atomique de l'atome de fer.

2.11.6. Problèmes rencontrés

La présence de fer sous forme métal a rendu l'étude de la fraction grossière des échantillons compliquée. Les spectres XANES acquis sur des grains de fer métal présentant une forme caractéristique, les spectres ont été acquis en dehors de ses zones. Cependant, en certains points, les spectres XANES ne présentaient pas de signe correspondant au fer métal alors que sa présence est mise en évidence après traitement des spectres EXAFS. En conséquence, plusieurs spectres EXAFS ne sont pas exploitables et les particules en contact direct avec les grains de fer métal n'ont pas pu être étudiées par cette méthode.

2.12. Microscopie à balayage par transmission de rayons X (STXM)

2.12.1. Principe

La microscopie STXM est une technique de microscopie par balayage utilisant le rayonnement synchrotron. Sur une ligne de STXM (Figure 7), le faisceau de rayons X passe à travers un ondulateur et un système de monochromateur puis est focalisé par des optiques de type Bragg-Fresnel (ou zone plate) constituées d'une suite d'anneaux concentriques de rayon croissant et d'épaisseur décroissante. Le faisceau passe ensuite au travers de l'OSA (Order

Sorting Aperture) permettant de sélectionner l'ordre de diffraction issu de la zone plate, puis atteint l'échantillon. Le déplacement de l'échantillon permet le balayage de celui-ci par le faisceau X focalisé. Le faisceau transmis est détecté par une caméra CCD ou un compteur à scintillation. La gamme et la résolution en énergie sont fonction de la nature et du réglage de l'onduleur. La résolution spatiale est fonction de la taille du faisceau, déterminée par l'épaisseur du dernier anneau de la zone plate et le positionnement et l'ouverture de l'OSA.

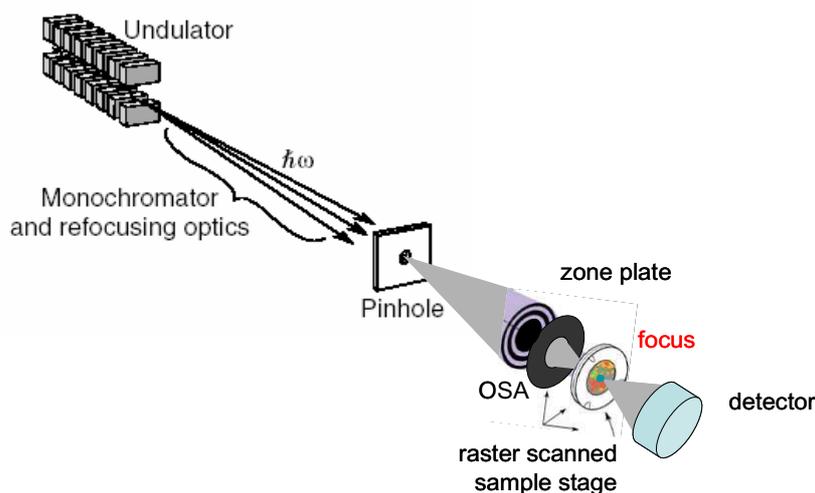


Figure 7. Schéma de la ligne 10ID-1 à CLS et du STXM (<http://exshare.lightsource.ca/sm/Pages/Manuals.aspx>).

2.12.2. Caractéristiques de la ligne SM à CLS

Les analyses se sont déroulées au synchrotron CLS (Canadian Light Source, Saskatchewan University) sur la ligne de lumière SM 10ID-1. Une description technique de la ligne est proposée par Kaznatcheev (2007). Elle couvre une gamme d'énergie entre 130 et 2500 eV avec une résolution en énergie ($E/\Delta E$) de 3000. Cette large gamme d'énergie présente l'intérêt de pouvoir étudier les trois éléments principaux constitutifs des argiles : Al, Si et Fe sur une même ligne de lumière. Enfin, la résolution spatiale de 30 nm permet une analyse des argiles à l'échelle de la particule.

2.12.3. Préparation des échantillons

Quelques milligrammes de poudre sont mis en suspension dans de l'éthanol et passés 5 min aux ultrasons. Une goutte de la suspension est prélevée, déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un dépôt de carbone amorphe, puis séchée. La grille est ensuite disposée en face d'une ouverture du porte-échantillon. Une vérification de la dispersion des particules et un repérage des zones exploitables sont réalisés au microscope optique. Le porte échantillon est

ensuite placé dans le microscope, l'enceinte est mise sous vide (environ 200 mTorr) puis de l'hélium y est introduit.

2.12.4. Acquisitions des données

L'acquisition des données est réalisée selon les procédures décrites par Hitchcock (2001) et Jacobsen et al. (2000). Des images en champs larges proches du seuil du fer sont tout d'abord enregistrées pour localiser les zones repérées au microscope optique. Des images d'une taille de l'ordre de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ sont enregistrées au seuil d'adsorption L_3 du fer ainsi qu'avant et après seuil pour mettre en évidence l'enrichissement relatif des différentes particules. Ensuite, des paquets d'images (ou stacks, Figure 8) sont enregistrés à énergie croissante avec une résolution spectrale allant jusqu'à 0,15 eV dans la région des seuils, sur des surfaces restreintes de l'ordre de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Un stack d'images est composé d'environ 200 images. Après changement d'énergie, les zones étudiées au seuil du fer sont à nouveau recherchées et un travail identique est réalisé au seuil K de l'aluminium et du silicium.

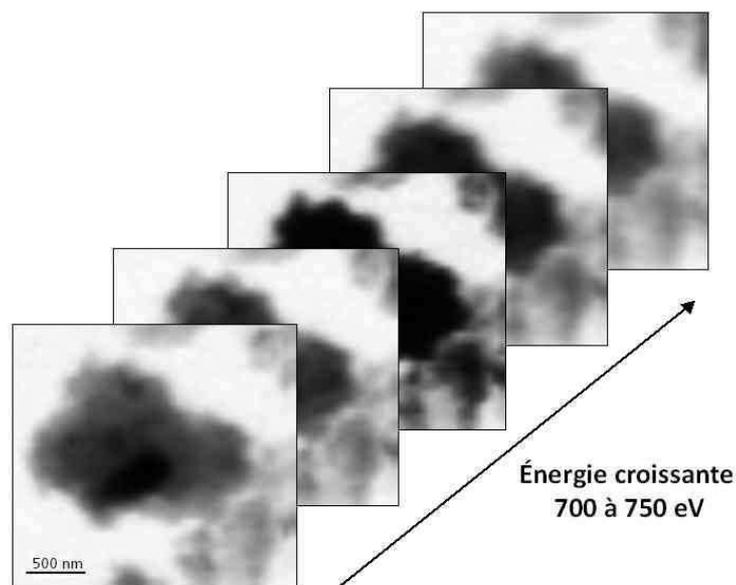


Figure 8. Exemple d'un stack d'images aux seuils $L_{2,3}$ du fer (sélection de 5 images parmi les 200 du stack).

2.12.5. Traitements des données

Le traitement des données est réalisé à l'aide de la suite de logiciels aXis2000 (<http://unicorn.mcmaster.ca>). Les images d'un stack peuvent être légèrement décalées les unes par rapport aux autres en raison d'un alignement imparfait de l'OSA et de la zone plate. Un réaligement des images est donc nécessaire avant exploitation du stack (Stack Analyze program Jacobsen/Stony Brook, V2.6.1). Les images en transmission sont ensuite converties en densité optique (OD) suivant l'équation $OD = -\ln(I/I_0)$, dans laquelle I_0 est l'intensité du flux de rayons X incidents et I l'intensité transmise mesurée en un point de l'échantillon. Les

valeurs de I_0 à chaque énergie, sont extraites du stack étudié au niveau d'une zone dépourvue d'échantillon. Il est ensuite possible d'extraire du stack un spectre au niveau de chaque pixel de l'image. En fonction du contraste observé entre différentes particules au seuil de l'élément, des zones sont sélectionnées et les spectres correspondants extraits à l'aide de l'application Zimba. Afin de vérifier que l'ensemble des différents spectres du stack a été correctement extrait, une analyse en composantes principales utilisant PCA_GUI routine suivie d'une analyse en clusters est réalisée selon la procédure proposée par Lerotic et al. 2004 et 2005.

Afin d'obtenir des informations sur le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} au sein de chaque particule analysée, les spectres obtenus sont modélisés par une combinaison linéaire d'un spectre de référence d'une phase ne contenant que du Fe^{2+} et d'une autre ne contenant que du Fe^{3+} . Au préalable, les spectres de référence et les spectres expérimentaux sont soustraits de leur bruit de fond (ligne de base linéaire) et normalisés à 1. Pour tenir compte des volumes différents des orbitales 3d du Fe^{2+} et du Fe^{3+} , le spectre de référence du Fe^{2+} est multiplié par un facteur 0,8 (Miot et al., 2009).

2.12.6. Difficultés rencontrées

La large gamme d'énergie de la ligne SM de CLS permet d'étudier à la fois l'aluminium, le silicium et le fer qui sont les trois constituants principaux de nos argiles. Cependant l'acquisition de spectres à ces trois énergies sur un même groupe de particules n'est pas aisée. En effet, le signal est sensible à l'épaisseur de l'échantillon et à sa composition ($OD = \mu(E)\rho d$ ou $\mu(E)$ est le coefficient d'adsorption de l'élément, ρ la densité de l'élément et d l'épaisseur de l'échantillon). Pour obtenir un spectre au seuil du Fe, il est nécessaire de choisir des groupes de particules n'apparaissant pas trop riches en fer ou assez fines afin qu'il n'y ait pas absorption totale du faisceau de rayons X (entraînant une perte d'information au niveau des particules présentant des teneurs en fer les plus importantes). Cependant, sur les fines particules, la quantité de silicium et d'aluminium est faible et il est difficile d'obtenir des spectres avec un rapport signal sur bruit acceptable. Pour cette raison, les spectres aux trois seuils d'énergie n'ont pas pu être systématiquement enregistrés sur l'ensemble des particules analysées. De plus, il n'est pas possible de sélectionner au préalable les particules à analyser en fonction de la proportion en fer dans la structure des argiles car une oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} dans les argiles est observée suite à l'analyse MET-EDS (Lantenois, 2003). Seule une rapide observation au microscope optique est possible puis le choix est effectué en fonction du contraste observé sur les images avant et après seuil. L'analyse quantitative de la proportion de fer totale à l'échelle de la particule est réalisée par MET-EDX après l'analyse STXM, lorsqu'il est possible de retrouver les agrégats de particules précédemment étudiés.

Chapitre 3.
Matériel et protocole d'interaction fer
métal-argile

3.1. Matériel

3.1.1. Phases argileuses

3.1.1.1. L'argilite du Callovo-Oxfordien

L'argilite du Callovo-Oxfordien (Bures, France) est extraite par forages profonds de la formation du même nom. Elle s'étend sur une épaisseur d'environ 130 m entre 422 et 554 m de profondeur. D'après Guillemot et al. 2009, la roche est constituée en moyenne de 41 % de minéraux argileux variés (illite, interstratifiés illite-smectite, chlorite et kaolinite), de silicate (25 %, quartz, feldspaths potassiques, plagioclases et micas), de carbonates (31 %, calcite, dolomite, sidérite et ankerite) et de minéraux accessoires (3 %, pyrite, sulfate, phosphates et matière organique). Les nombreuses études de la formation argileuse et de la roche (Yven et al. 2007 ; Gaucher et al. 2004 ; Rousset 2002 ; Sammartino 2001 ; Brégoïn 2003) ont mis notamment en évidence l'importante hétérogénéité minéralogique verticale et latérale de la formation.

La Figure 9 présente la colonne stratigraphique de la formation du Callovo-Oxfordien. L'échantillon utilisé dans cette étude a été prélevé à environ 490 m (au niveau du laboratoire souterrain) et appartient à l'unité stratigraphique C2b1 dont la composition moyenne est présentée dans le Tableau 4. L'échantillon est proche de la zone de transition des interstratifiés illite-smectite (I-S), entre le type R=0 (I-S désordonnés avec 40 à 60 % de smectite) et le type R=1 (I-S parfaitement ordonné avec 20 à 50 % de smectite).

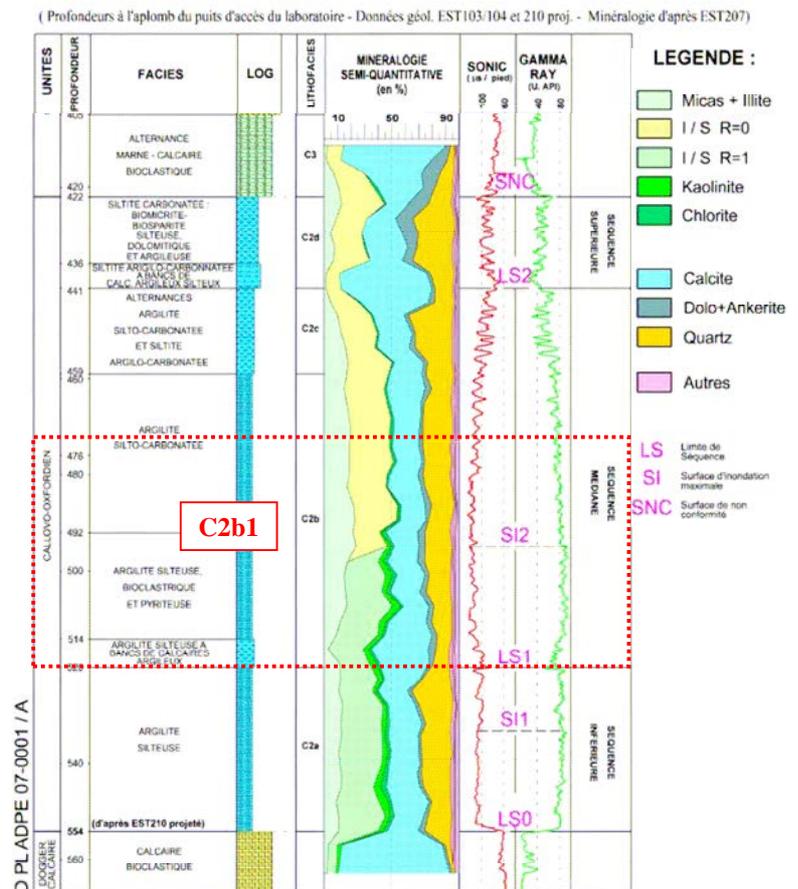


Figure 9. Coupe géologique du Callovo-Oxfordien à l'aplomb du puits d'accès au laboratoire souterrain, d'après le Référentiel du site Meuse/Haute-Marne, Présentation générale, 2009.

L'échantillon de COx utilisé dans cette étude est constitué de blocs de 20 à 30 cm récupérés lors du forage du puits EST 26456 (FOR 1118). Aucune précaution n'a été prise concernant l'oxydation de l'échantillon au cours du forage, du stockage ou de l'envoi au laboratoire.

Une analyse par carbonamétrie, réalisée au CRPG (Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique, Vandœuvre-lès-Nancy), sur l'échantillon de COx donne une teneur en carbonates de 30,8 % (25,2 % de calcite et 5,6 % d'autres carbonates) ce qui est légèrement supérieur à la moyenne de la formation lithographique dont il est issu. La CEC de cet échantillon est de 15,6 meq/100 g (méthode cobaltihexamine) et la surface spécifique déterminée par BET de 36 m²/g.

Tableau 4. Analyse semi-quantitative de la composition minéralogique de l'unité C2b1 et de la moyenne de l'argilite du Callovo-Oxfordien au droit du site de Bure (d'après Guillemot et al., 2009). Les proportions sont exprimées en pourcentage massique de la roche totale.

minéraux	C2b1	Moyenne COx
minéraux argileux	49	41
silicates (quartz + feldspaths)	21	25
carbonates	27	31
minéraux accessoires	3	3
Répartition des minéraux argileux		
illite (+muscovite + biotite)	18	14
illite/smectite	26	23
kaolinite	3	2
chlorite	2	2
Répartition des illite/smectites		
illite/smectite R=0 (désordonnés)	14	-
illite/smectite R=1 (ordonnés)	11	-
illite/smectite indifférencié	1	-

3.1.1.2. Choix des phases argileuses de référence

Afin de comprendre les mécanismes réactionnels de chacune des familles d'argile, des phases argileuses de référence sont utilisées dans cette étude : deux smectites (bentonite de Géorgie et smectite du Wyoming), une illite (illite du Puy) et une kaolinite (kaolinite de Géorgie). Les réactions ont été menées sur deux smectites, au vue de la diversité des réactivités observées sur les différentes smectites étudiées précédemment (FoCa7, MX80, SWy2). Les deux smectites diffèrent notamment par leur taux de substitutions tétraédriques et leur surface spécifique.

Ces phases argileuses ont été sélectionnées car de nombreuses caractérisations sont déjà disponibles dans la bibliographie et des études ont déjà été menées au LEM sur ces phases argileuses.

3.1.1.3. Données disponibles concernant les phases argileuses de référence

Kaolinite de Géorgie (KGa-2)

La KGa-2 (Figure 10) est fournie par la *Clay Minerals Society*. Le gisement, localisé aux Etats-Unis a pour origine un contact entre la plaine côtière et le Piémont (Moll 2001). Des oxydes de fer (hématite et goethite), des minéraux contenant du titane et de la matière organique sont associés à la kaolinite au sein de ce gisement. L'analyse par DRX réalisée par Chipera et al. (2001) met en évidence une très faible proportion d'impuretés (3 % d'anatase et 1% de crandallite et mica et/ou illite). Les analyses chimiques réalisées par Mermut et Cano (2001) sont présentées dans le Tableau 5 et la formule structurale proposée est la suivante : $(\text{Si}_{3,84}\text{Al}_{0,16})(\text{Al}_{3,80}\text{Ti}_{0,13}\text{Fe}^{3+}_{0,07})\text{Ca}_{0,005}\text{Na}_{0,01}\text{K}_{0,002}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Borden et al. (2001), mesurent une capacité d'échange cationique de $3,7 \pm 0,1$ meq/100 g de matière sèche par la méthode à l'électrode à l'ammoniac. Sayed Hassan (2005) a déterminé une surface spécifique de la KGa-2 purifiée puis échangée au sodium de 22 ± 1 m²/g par la méthode BET. La taille moyenne des particules a été déterminée en se basant sur les méthodes d'adsorption d'argon basse pression et de microscopie à force atomique (AFM) : la hauteur des particules est évaluée à environ 40 nm et la longueur basale à environ 550 nm.

Tableau 5. Analyses chimiques de la kaolinite de Géorgie (KGa-2), en pourcentage massique, d'après Mermut et al. (2001).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Perte au feu	Total
KGa-2	43,49	38,14	1,15	1,91	0,04	0,03	0,06	0,02	0,32	15,03	100,19
erreur	0,19	0,14	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00		

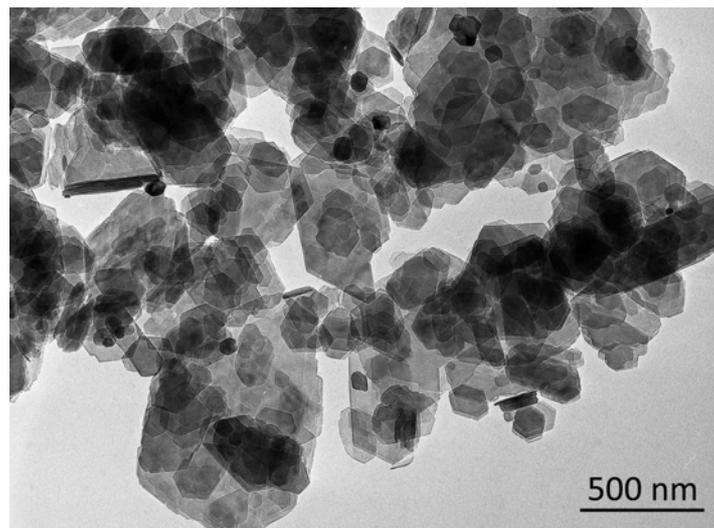


Figure 10. Micrographie MET de particules de kaolinite (KGa-2).

Bentonite de Géorgie (BG)

La caractérisation de la BG (Figure 11) est présentée dans le rapport ANDRA C.RP.1ENG.05.1 (Devineau et al. 2005). Provenant de Géorgie (Europe), la BG est fournie par la société IKO (IBECO, S&B industrial Minerals GmbH). Du gypse et des oxydes de fer sont associés au gisement de bentonite. La DRX sur poudre révèle la présence de traces de quartz, de calcite, de sillimanite (SiAl_2O_5) et de pyrite. Les analyses chimiques sont présentées dans le Tableau 6. La CEC, déterminée par échange à la cobalthexamine, est de 104 meq/100 g de matière sèche par dosage chimique et de 97 meq/100 g par dosage UV. Cette différence confirme la présence de phases solubles type carbonate ou sulfate.

Tableau 6. Analyses chimiques de la bentonite de Géorgie (BG), en pourcentage massique, d'après Devineau et al. (2005).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	perte au feu	Total
51,9	16,08	3,68	0,44	0,08	3,89	2,33	2,83	1,23	0,13	17,5	100,1
			FeO	CO ₂ tot	C Orga	Stot	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻			
			1	2,91	0,27	0,2	4,6	10,2			

L'ensemble des analyses chimiques réalisées sur la BG et sur sa fraction argileuse purifiée permet de proposer une estimation de la teneur en smectite à 98 %. Une composition structurale approchée par demi-maille de la smectite est également proposée, en considérant le Fe^{2+} hors du réseau de la smectite :



La surface spécifique BET est de 75 m²/g et la surface microporeuse, déterminée par la méthode du t-plot est de l'ordre de 55 m²/g.

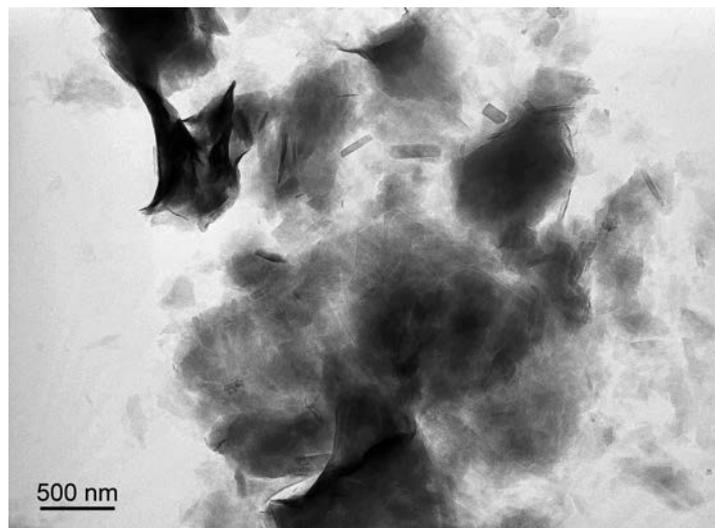
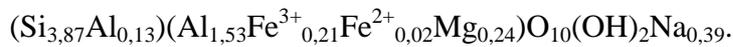


Figure 11. Micrographie MET de particules de montmorillonite (BG).

Smectite du Wyoming (SWy-2)

La SWy-2 (Figure 12) est fournie par la *Clay Minerals Society*. Les différents gisements, localisés aux Etats-Unis (Wyoming, Montana et Dakota du sud) se sont formés suite à des dépôts de cendres volcaniques dans la mer (Moll 2001). Cette smectite est une montmorillonite et se présente sous forme de cristallites fines et flexibles. L'analyse par DRX réalisée par Chipera et al. (2001) montre que les feldspaths et le quartz constituent les impuretés les plus abondantes (respectivement 16 et 8 %) ; l'argile contient également du mica, de la kaolinite et du gypse en très faibles quantités (1 % au total). L'argile a été purifiée, saturée au sodium et caractérisée par D. Vantelon (2001) au cours de sa thèse. La mesure du domaine cohérent par DRX donne un nombre de feuillets de l'ordre de 6 feuillets par particule. Les analyses chimiques, présentées dans le Tableau 7, et les analyses par spectroscopie Mössbauer ont permis de déterminer la formule structurale suivante :



La CEC, déterminée par échange de cobaltihexamine, est de 103 meq/100 g de matière sèche. Dogan et al. (2006) ont déterminé une surface spécifique de l'argile non purifiée par la méthode BET de 22,7 m²/g.

Tableau 7. Analyses chimiques de la smectite du Wyoming (SWy-2) saturée au sodiu, en pourcentage massique, d'après Vantelon (2001).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Perte au feu	Total
53,57	19,49	4,2	0,07	2,3	0,37	2,18	0,03	0,13	0	17,6	99,93

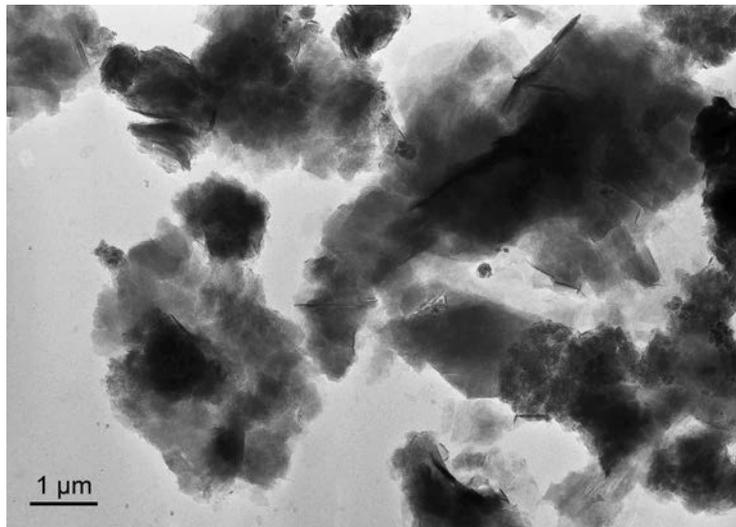


Figure 12. Micrographie MET de particules de montmorillonite (SWy2-T1).

Illite du Puy en Velay

L'illite du Puy en Velay (Figure 13) est fournie par la société Socodis et correspond au prélèvement « Haut de carrière » du gisement situé entre Brives et Orzillac (Haute-Loire, France). L'étude minéralogique et géochimique de cette série sédimentaire Oligocène a été réalisée par Gabis (1958 et 1963) et la fraction purifiée de l'illite a été étudiée par Bardot (1998). L'illite est dioctaédrique et est initialement saturée au calcium du fait de son association avec de la calcite. L'argile contient également de la dolomite ainsi que de très faibles quantités de quartz, rutile et anatase. L'analyse chimique de l'illite après purification est présentée dans le Tableau 8. La CEC, déterminée après échange à la cobaltihexamine, est de 39,5 meq/100 g de matière sèche (CEC_{Cat}) et de 38,4 meq/100 g ($CEC_{A472-Co}$). La formule structurale suivante est proposée :

$(Si_{3,550}Al_{0,450})(Al_{1,267}Fe^{(III)}_{0,364}Mg_{tri0,207}Mg_{di0,231})O_{10}(OH)_2(Ca_{0,009}Na_{0,132}K_{0,531})$. Une analyse morphologique tend à montrer que les particules d'illite sont constituées d'empilements ordonnés et fixes de feuillets face à face (selon le plan 001). La surface spécifique est de l'ordre de $180 (\pm 3) m^2/g$ et la surface hors-micropores de l'ordre de $154 m^2/g$. La taille des particules élémentaires d'illite purifiée et saturée au sodium est estimée à entre 20 à 40 nm pour la surface basale et à 6 nm pour l'épaisseur.

Tableau 8. Analyses chimiques de l'illite purifiée, en pourcentage massique, d'après Bardot (1998).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Perte au feu	Total
Illite purifiée	45,25	19,71	6,77	4,08	0,05	1,19	5,32	13,95	96,32
erreur	0,5	0,2	0,07	0,04	0,0005	0,01	0,6	0,1	

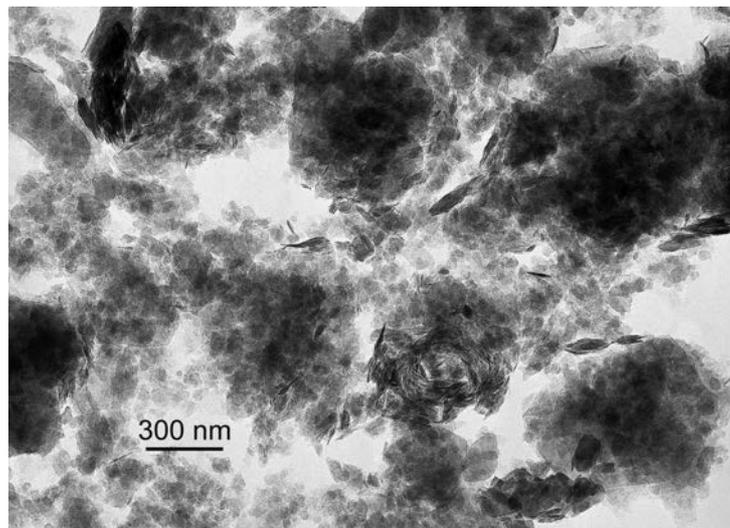


Figure 13. Micrographie MET de particules d'illite (illite du Puy).

3.1.2. Le fer métal (Fe^0)

Afin d'augmenter sa réactivité, le fer métal est introduit sous forme de poudre. Le fer choisi est celui utilisé précédemment par Guillaume et al. (2003) et Guillaume (2002). Il provient de chez Riedel-de Haen et sa pureté est annoncée supérieure ou égale à 99,5 %. La boîte est ouverte et stockée uniquement sous atmosphère anoxique.

Le d_{50} de la poudre, mesuré par granulométrie laser, est de l'ordre de 39 μm . L'analyse par DRX ne montre aucune impureté. L'observation au MEB des grains de fer montrent des formes variées et met en évidence une rugosité de surface (Figure 14 a). L'analyse EDS indique la présence d'une très faible quantité d'oxygène. Quelques rares grains présentent une surface avec de nombreuses anfractuosités (Figure 14 b) ; l'analyse semi-quantitative montre que ces grains contiennent du silicium, du titane, du vanadium, du chrome et sont fortement oxydés malgré la protection du fer vis-à-vis de l'oxygène (l'oxydation a donc probablement lieu lors des processus de fabrication de la poudre).

La surface spécifique de la poudre de fer, déterminée par volumétrie d'adsorption point par point à l'azote, est de 0,13 m^2/g ($\pm 0,15 \text{ m}^2/\text{g}$), ce qui est cohérent avec la taille de ces grains. La surface spécifique du fer initial sera donc considérée comme négligeable vis-à-vis des surfaces spécifiques des argiles. La taille des grains de fer est cependant importante devant celle des particules argileuses.

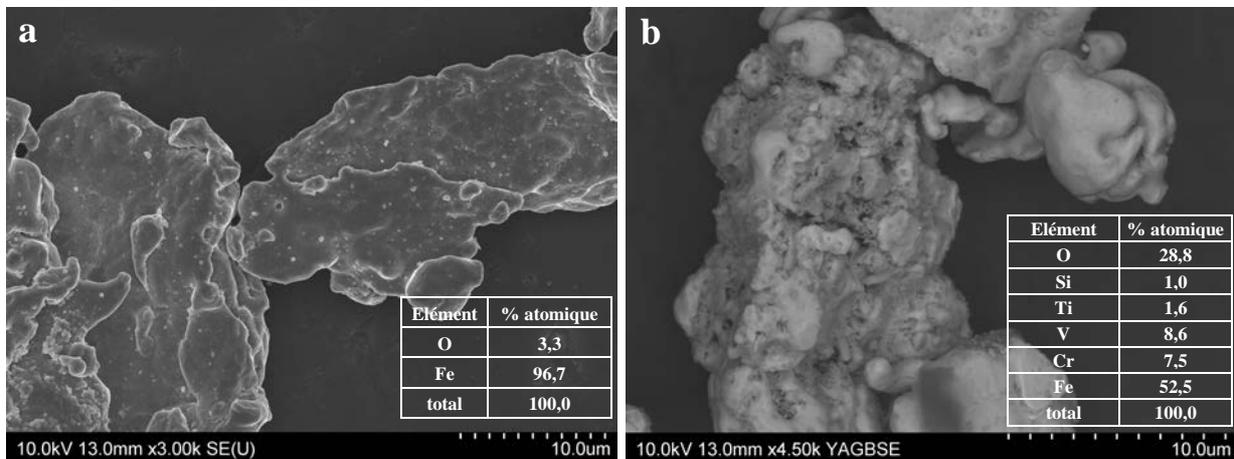


Figure 14. Grains de fer métal observés au MEB et analyse semi-quantitative correspondante. a) grain non oxydé, b) grain oxydé avec nombreuses impuretés (très rares dans la préparation).

3.1.3. Solution chlorurée-salée

La solution chlorurée-salée est identique à celle utilisée par Guillaume et al. (2003) et Guillaume (2002). Les concentrations en chlorures de sodium et de calcium sont proches de celles de l'eau en équilibre avec le Callovo-Oxfordien dans la formation argileuse (NaCl : 0,0207 mol.kg^{-1} et CaCl_2 : 0,0038 mol.kg^{-1} soit une concentration totale de chlorures de 0,0282 mol.kg^{-1}).

3.1.4. Réacteurs utilisés

Deux types de réacteurs sont utilisés. Des **réacteurs en polypropylène** de 250 mL avec bouchon en polypropylène muni d'un joint en tétrafluoroéthylène (marque **Nalgène®**), ont été choisis pour réaliser les premiers essais. Ces réacteurs résistent à la pression et à des températures supérieures à 90°C. Cependant, les résultats obtenus ont mis en évidence des échanges de gaz entre les réacteurs et l'extérieur (entrée d'oxygène, sortie d'H₂O et de H₂) au cours de la réaction. Ces échanges sont probablement dus à une dégradation du polymère par l'H₂ ou à une fragilisation des joints des bouchons. Ces essais permettent de mettre en évidence l'influence d'une entrée d'oxygène dans le réacteur ; ils sont désignés dans la suite sous le terme « expériences sous atmosphère non contrôlée ».

Le second choix s'est orienté vers des **autoclaves de marque Parr® en acier inoxydable** (300 mL), pourvu d'un revêtement amovible en téflon. L'étanchéité est assurée par un joint téflon et l'autoclave dispose d'une soupape afin de libérer les gaz éventuellement produits lors de la réaction, avant d'ouvrir l'autoclave. Aucun échange avec l'extérieur n'a lieu pendant la réaction, ce qui permet de maintenir le système sous atmosphère anoxique.

3.2. Protocole de réactivité entre le fer métal et les argiles

Les phases argileuses utilisées pour les interactions avec le Fe⁰ sont les suivantes :

- la kaolinite (KGa-2);
- la smectite de la bentonite de Géorgie (SBG) ;
- la smectite du Wyoming (SWy-2) ;
- l'illite du Puy (ill) ;
- la fraction argileuse de l'argilite du Callovo-Oxfordien (SCOx).

Des réactions ont également été réalisées à partir de l'illite du Puy non purifiée et de l'argilite du Callovo-Oxfordien (roche totale, COx).

3.2.1. Purification des argiles

3.2.1.1. Objectif des purifications

L'objectif de la purification est d'éliminer les minéraux non argileux associés aux argiles afin d'obtenir des fractions argileuses pures, les plus représentatives de l'argile initiale. Ainsi, cherche-t-on à conserver l'ensemble de la granulométrie d'une argile (pas de séparation à 2 µm par exemple) et dans le cas de l'argilite du COx, l'ensemble des différentes familles d'argiles dont elle est constituée (smectites, illites, interstratifiés illite-smectites, kaolinite, chlorites). Les argiles purifiées sont également homoïonisées afin d'avoir un état initial

comparable pour les différentes familles d'argile. Lantenois (2003) a montré dans le cas des smectites, que la nature des cations interfoliaires et donc l'état d'hydratation de l'argile a une influence sur la réactivité de celles-ci. Le sodium favorise la réaction avec le Fe^0 en permettant une ouverture des feuillets plus importante que dans le cas du calcium, du magnésium ou encore du potassium. Les argiles purifiées sont donc homoïonisées au sodium dans cette étude.

La purification physico-chimique des argiles se déroule en plusieurs étapes : décarbonatation, échanges sodiques, rinçages par dialyse et décantation. Trois semaines sont nécessaires à la réalisation d'une purification complète. Le protocole est adapté à chacune des argiles, en fonction des caractéristiques de celles-ci et des impuretés à éliminer. Après purification, un tri en taille est réalisée pour certaines argiles (smectites et illite). Le tri des particules en taille se fait par centrifugations successives à vitesse croissante selon la méthode décrite par Michot et al. (2004).

Le protocole classique de purification est tout d'abord présenté puis les variantes propres à chaque argile de ce protocole ainsi que les bilans des purifications sont exposés. Chaque protocole est détaillé en Annexe 2.

La KGa-2 contient initialement peu d'impuretés (moins de 4 %) et celles-ci présentent une granulométrie du même ordre de grandeur que les particules argileuses (mica et/ou illite dans la fraction $< 0,7 \mu m$, anatase dans la fraction $< 0,1 \mu m$, d'après Chipera et al. (2001)). Par conséquent, elle n'est ni purifiée, ni rendu homoïonique.

3.2.1.2. Protocole classique de purification

Décarbonatation

- Dispersion de 40 g d'argile dans un litre de solution d'acétate de sodium molaire (CH_3COONa), pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales ;
- Ajustement de la suspension à pH 5 par addition d'acide acétique (CH_3COOH) ;
- Chauffage de la suspension à $80^\circ C$ pendant 2 h en maintenant le pH à 5 et sous agitation.

Echanges sodiques

- Centrifugation à 7500 g pendant 45 min de la suspension argileuse puis dispersion du culot dans une solution de chlorure de sodium ($NaCl$) molaire pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales et sonication (10 min) afin de faciliter la dispersion. Cette étape est répétée 2 fois ;
- Centrifugation à 7500 g pendant 45 min puis dispersion du culot dans l'eau ultra-pure pendant 12 h, à l'aide d'un agitateur à pales et sonication (10 min).

Rinçages par dialyse

- Dispersion du culot dans de l'eau ultra-pure et sonication (10 min) ;
- Introduction de la suspension d'argile dans des membranes de dialyses (en cellulose régénérée, seuil de rétention de 14 kDa) placées dans l'eau ultra pure ;
- Renouvellement de l'eau de dialyse jusqu'à ce que la conductivité de l'eau soit inférieure à 5 μ S (durée de l'ordre de 5 jours si l'eau est changée deux fois par jour).

Récupération et conditionnement des argiles purifiées

- Décantation de l'argile en cônes d'Imhoff pendant 12 h ;
- Prélèvement du surnageant, agitation à l'aide d'un agitateur à pales pendant 24 h et centrifugation à 46 000 g pendant 90 min ;
- Congélation et lyophilisation du culot ;
- Broyage manuel dans un mortier en agate.
-

3.2.1.3. Purification des smectites

Purification de la bentonite de Géorgie (BG)

Protocole

Les impuretés de la BG sont estimés à 2% et correspondent à du quartz, des carbonates, de la sillimanite, de l'illite et des traces de pyrite, feldspaths et matière organique. Afin de purifier au mieux cette argile, des modifications ont été apportées au protocole classique :

- la quantité d'eau introduite lors de la dispersion de l'argile est augmentée en raison de sa nature gonflante ;
- une décantation est réalisée avant la décarbonatation afin d'éliminer les impuretés les plus denses ;

Après purification, cette argile est séparée en taille par centrifugations successives. Les particules de taille la plus importante (taille 1) sont obtenues après centrifugation de la suspension à 7500 g pendant 90 min. Le surnageant est récupéré et centrifugé à 26 700 g pendant 90 min pour obtenir la taille 2. De même, le surnageant est récupéré et centrifugé à 34 800 g afin d'obtenir la taille 3 de l'argile c'est-à-dire les particules les plus fines. Le rendement de cette purification est de l'ordre de 83 % avec la répartition présentée ci-dessous :

- 56 % de taille 1 ;
- 37 % de taille 2 ;
- 7 % de taille 3.

Contrôle du protocole

La purification de l'argile est contrôlée par DRX et par FTIR. La Figure 15 présente les diffractogrammes sur poudre désorientée avant et après purification de la BG (mesures réalisées après équilibre des échantillons avec l'atmosphère). La disparition du quartz, des carbonates et autres impuretés (illite, sillimanite, feldspaths, phosphates...) et l'élargissement des raies de la smectites sont clairement visibles. L'argile de taille 1 (plus grosse particules), contient cependant encore du quartz. L'observation au MET indique que ces grains de quartz résiduels sont d'une taille $< 2 \mu\text{m}$ et par conséquent, difficilement séparables des argiles.

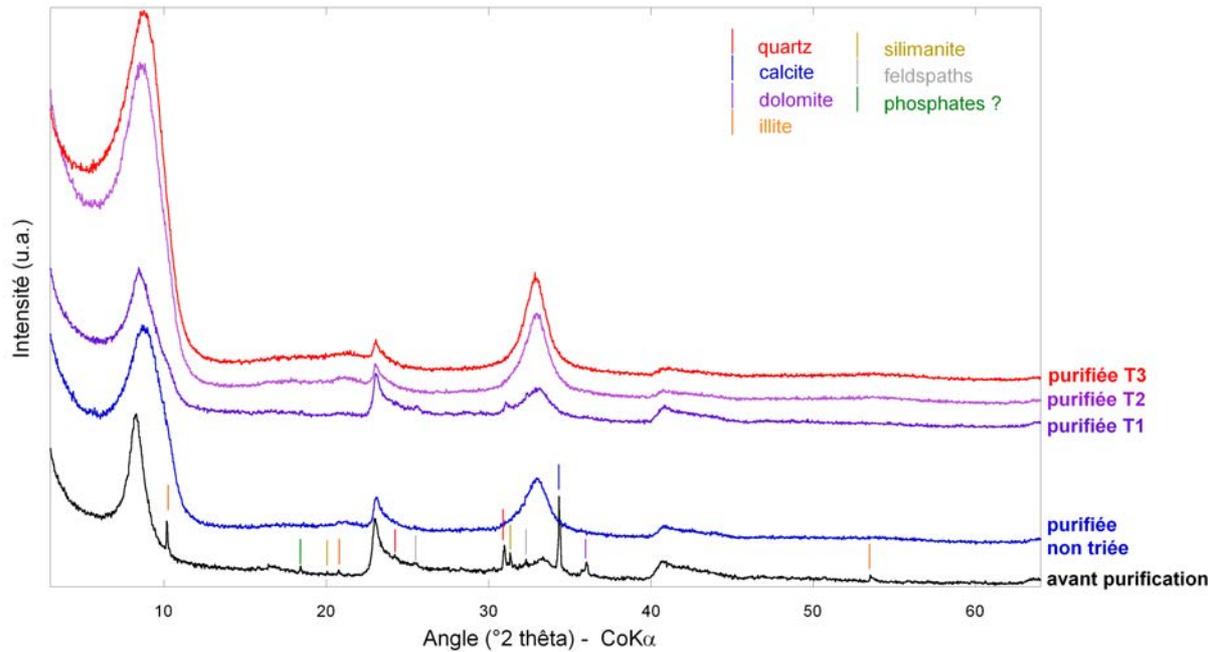


Figure 15. Diffractogrammes X sur poudre désorientée de BG avant et après purification (non triée et trois tailles). Les raies non pointées correspondent à la smectite.

Les spectres infrarouges en réflexion diffuse (Figure 16) mettent en évidence la disparition des carbonates, peu visibles en DRX (bandes à 2516 , 1428 et 878 cm^{-1}). La seule différence observable entre les différentes tailles est l'intensité de la bande du quartz à 800 cm^{-1} , légèrement plus intense dans le cas de la taille 1.

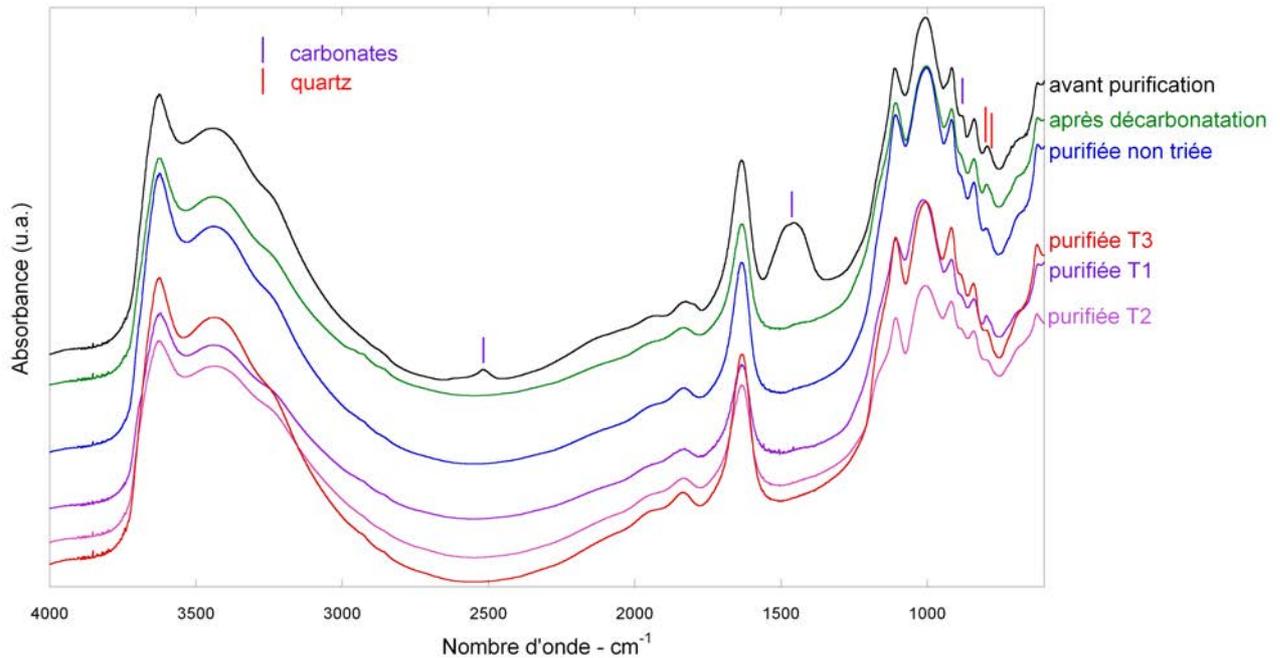


Figure 16. Spectres infrarouges en réflexion diffuse de BG aux différentes étapes de la purification (non triée et trois tailles). Les bandes non pointées correspondent à la smectite.

Purification de la smectite du Wyoming (SWy-2)

Protocole

La SWy-2 est disponible purifiée et triée en taille au LEM. Ces préparations ont été réalisées pour des études antérieures de cette argile (Michot et al., 2004).

Contrôle du protocole

La Figure 17, présentant les diffractogrammes sur poudre désorientée de SWy-2 avant et après purification (taille 1), montre la disparition des raies correspondant aux carbonates, phosphates et feldspaths ainsi que l'atténuation des raies du quartz. Il persiste cependant des grains de quartz de très petite taille ($< 2 \mu\text{m}$ d'après observation MET) non séparables de la fraction argileuse. Comme dans le cas de la BG, l'augmentation de l'intensité et l'élargissement des raies 00l sont visibles. Les spectres infrarouges (Figure 18) confirment également la disparition de la calcite et la diminution de la quantité de quartz.

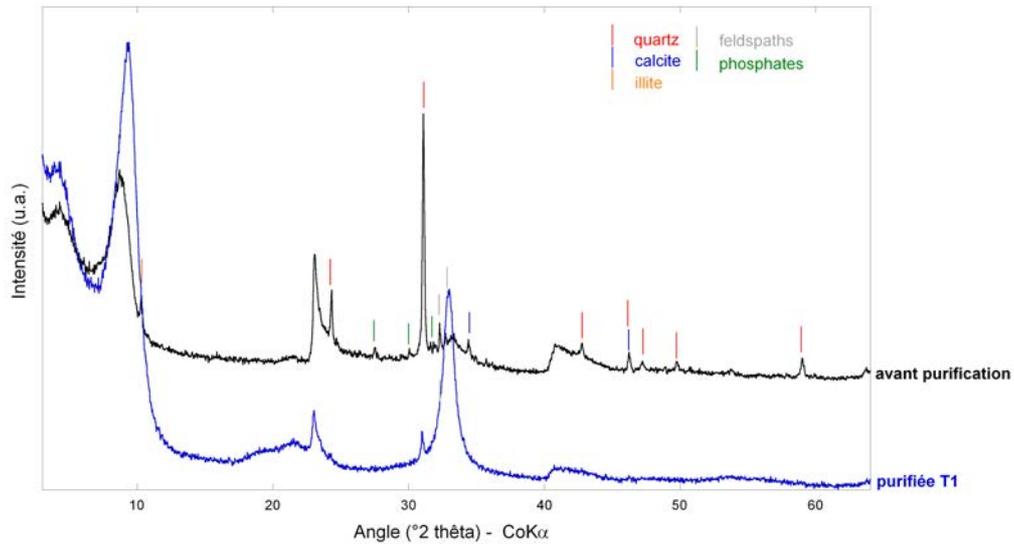


Figure 17. Diffractogrammes X sur poudre désorientée de la SWy-2 avant et après purification (taille 1). Les raies non pointées correspondent aux raies de la smectite.

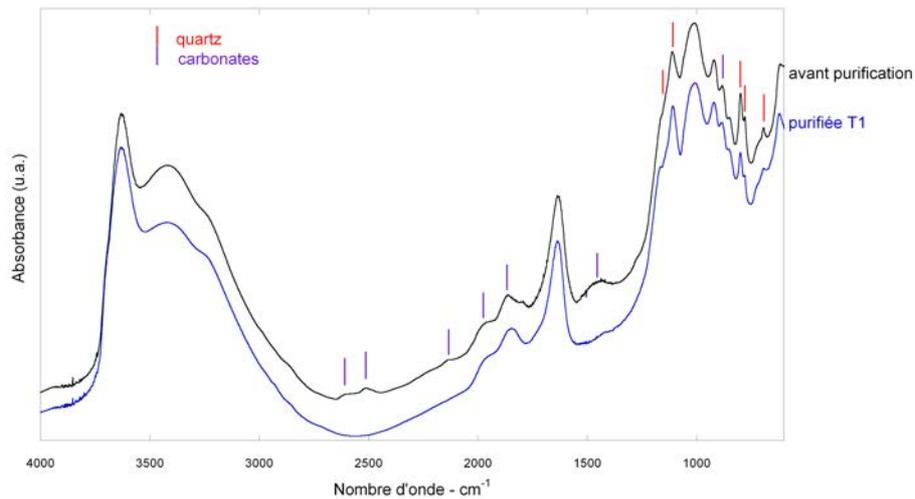


Figure 18. Spectres infrarouges en réflexion diffuse de SWy-2 avant et après purification (taille 1). Les bandes non pointées correspondent à la smectite.

3.2.1.4. Purification de l'illite du Puy

Protocole

Le protocole de purification classique des argiles a été proposé par Bardot (1998) :

- Les agrégats d'illite du Puy, d'une taille de 2 à 3 cm sont dispersés par sonication dans de l'eau déminéralisée. La suspension est tamisée à l'eau à 38 μm puis mise en étuve à 80°C jusqu'à séchage de l'argile. Celle-ci est ensuite broyée à la main dans un mortier en agate.
- L'argile est séparée en deux tailles : la taille 3, correspondant aux particules les plus fines, formant un gel verdâtre au niveau du culot de centrifugation à 25700 et 34800 g. La majorité des expériences sont réalisées avec cette fraction. La taille 2 correspond

au reste des particules argileuses ; cette fraction a été utilisée pour des expériences complémentaires.

- Le protocole ne contient pas de phase de décantation, les impuretés à éliminer ayant des tailles identiques aux particules argileuses.

Le rendement de purification de la taille 3 est de 16 %.

Contrôle du protocole

La Figure 19, présentant les diffractogrammes sur poudre désorientée de l'argile après différentes étapes de purification, montre la disparition des raies de la calcite, de la dolomite, du quartz, du rutile et de l'anatase. Dans l'argile de taille 2, il persiste une très faible quantité de quartz, sous forme de grains de très petites tailles, non séparables des feuillets argileux.

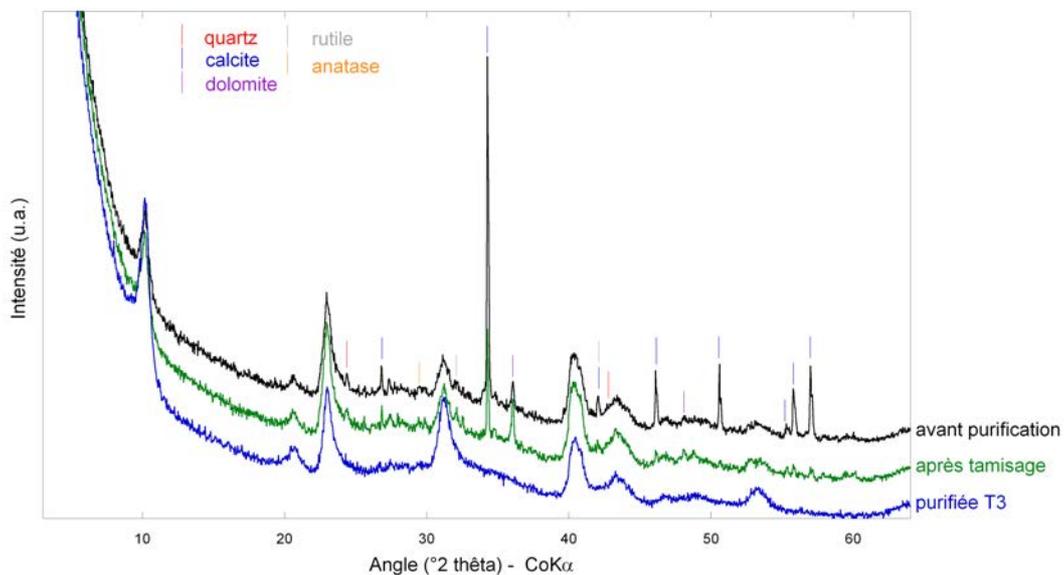


Figure 19. Diffractogrammes X sur poudre désorientée de l'illite-T3 aux différentes étapes de la purification. Les raies non pointées correspondent aux raies de l'illite.

Les spectres infrarouges présentés ci-dessous (Figure 20) mettent en évidence la disparition des carbonates (disparition des bandes de vibration de CO_3^{2-} à 2985, 2876, 2519, 1443, 882 et 729 cm^{-1} et 713 cm^{-1}).

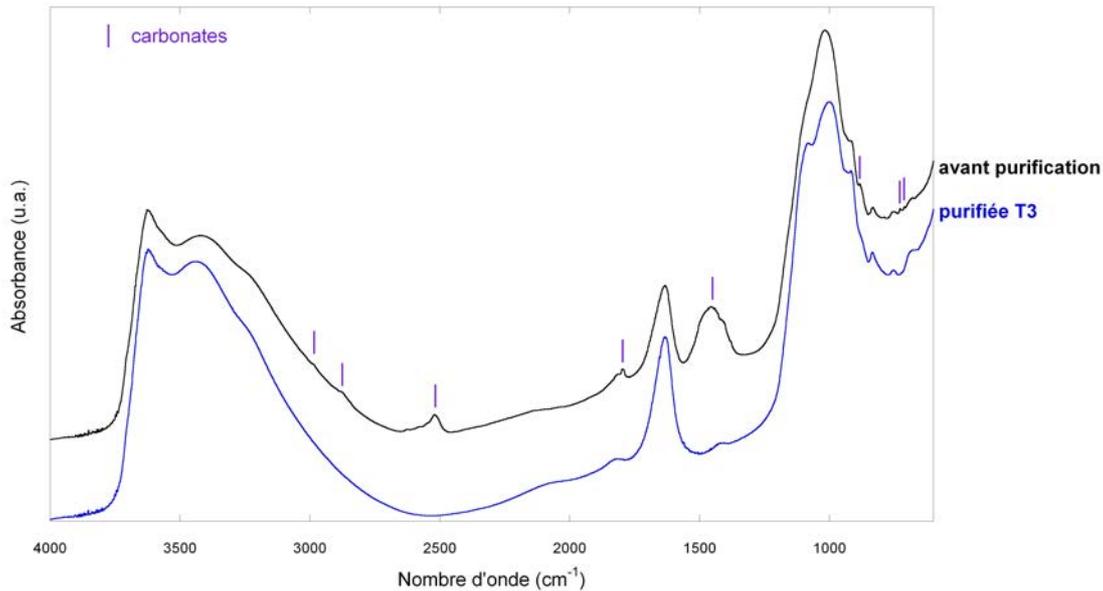


Figure 20. Spectres infrarouges en réflexion diffuse de l'illite-T3 avant et après purification. Les bandes non pointées correspondent à l'illite.

3.2.1.5. Purification de l'argile du Callovo-Oxfordien (COx)

Protocole

Le COx utilisée dans cette étude ne contient que 30 à 40 % d'argile. Le reste de la roche est constitué de quartz, carbonates (calcite : 30,8 %, dolomite, sidérite et ankérite : 5,6 %), feldspaths, muscovite, pyrite et matière organique. Le protocole classique a également été adapté pour la purification de cette roche :

- le COx, initialement sous forme de blocs de 20 à 30 cm de longueur est broyé en graviers de 1 à 2 cm, qui sont ensuite dispersés dans de l'eau déminéralisée à l'aide d'un agitateur à pales pendant 3 jours. La suspension est passée aux ultrasons pendant 10 min puis tamisée à l'eau à 32 μm afin d'éliminer les particules les plus grossières (ammonites pyriteuses, gros grains de quartz et de calcite). La suspension obtenue est mise en étuve à 80°C pendant 2 jours. L'argile est ensuite broyée à la main (pour ne pas diminuer la granulométrie des impuretés) dans un mortier en agate puis la décarbonatation est réalisée classiquement ;
- En fin de purification, la décantation est prolongée pendant 24 h.

Le rendement total de la purification de la roche du Callovo-Oxfordien est de l'ordre de 30 %.

Contrôle du protocole

La Figure 21, présentant les diffractogrammes sur poudre désorientée obtenus aux différentes étapes de la purification, met en évidence la disparition des raies de la calcite, de la dolomite et de la pyrite, l'atténuation des raies du quartz et l'élargissement des raies des argiles. Les

phases argileuses identifiées sont la chlorite, la kaolinite, l'illite et les interstratifiés illite-smectite (I/S).

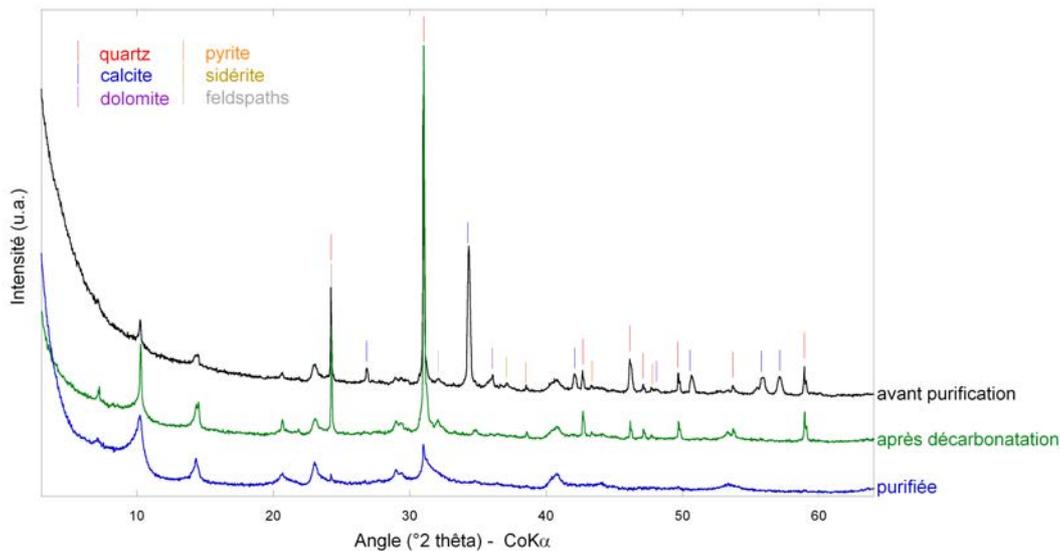


Figure 21. Diffractogrammes X sur poudre désorientée du COx aux différentes étapes de la purification. Les raies non légendées correspondent aux raies des phases argileuses.

Les diffractogrammes des préparations orientées réalisées à partir de la fraction argileuse du COx sont présentés sur la Figure 22. L'ensemble des raies de diffraction et l'attribution des minéraux argileux correspondants sont présentés dans le Tableau 9. La présence de quartz et les observations MET confirment la très petite taille de ces grains (inférieure à 4 μm). Le traitement à l'éthylène-glycol montre que les I/S présents dans cet échantillon sont peu gonflants. Les I/S de cet échantillon sont donc probablement relativement bien ordonnés (type R=1) et ne contiennent que peu de smectite. La proportion de kaolinite semble être plus importante que la valeur moyenne de l'unité lithographique (3 %). De part la variabilité latérale et verticale du COx, aucun échantillon ne peut être considéré comme représentatif de la formation argileuse du COx. Il est cependant important de retenir que notre échantillon contient particulièrement peu de matériel gonflant malgré une proportion d'argile importante par rapport à la moyenne du COx.

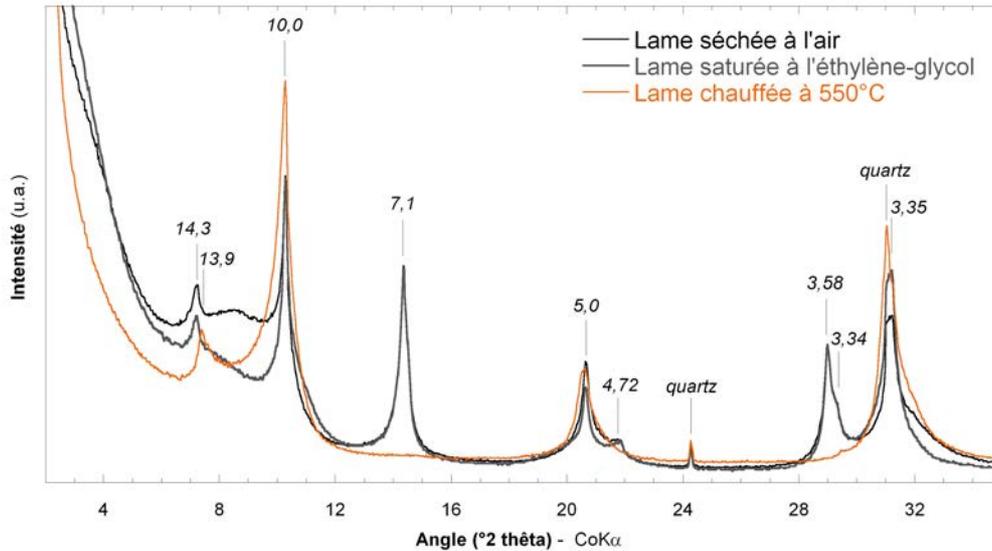


Figure 22. DRX des préparations orientées de la fraction fine (< 4 µm) de SCOx. Les réflexions sont indiquées en Angströms.

Tableau 9. Principales réflexions observées sur les préparations orientées (en Å). Les flèches correspondent aux évolutions d'intensités. (↗ augmentation, → stabilité, ↘ diminution, ↓ disparition).

traitements			attributions	
normale	éthylène glycol	chauffée (550°C)	minéral	réflexions
14,3	14,3	13,9↗	chlorite	001
7,1	7,1→	↓		002
4,72	4,72→	↓		003
3,34	3,34→	↓		004
7,1	7,1→	↓	kaolinite	001
3,58	3,58→	↓		002
10,0	10,0→	10,0→	illite	001
5,0	5,0→	5,0→		002
3,35	3,35→	3,35→		003
10,0-14,0	20,0-14,0	↓	interstratifiés illite-smectite	001

Les spectres infrarouges (Figure 23) mettent en évidence la diminution de la quantité de quartz (bandes à 1144, 1085, 800, 781 et 697 cm^{-1}) et l'élimination des carbonates (2983, 2876, 2580, 2516, 1428, 878 et 714 cm^{-1}). Le spectre de la fraction argileuse du Callovo-Oxfordien montre un massif des vibrations d'élongation $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ (centré vers 1000 cm^{-1}) complexe, résultant de la présence des différentes familles d'argile. Le massif des vibrations d'élongation ν_{OH} entre 3500 et 3700 cm^{-1} est typique de la présence de kaolinite (la spectroscopie infrarouge est très sensible à la kaolinite, même en faible quantité).

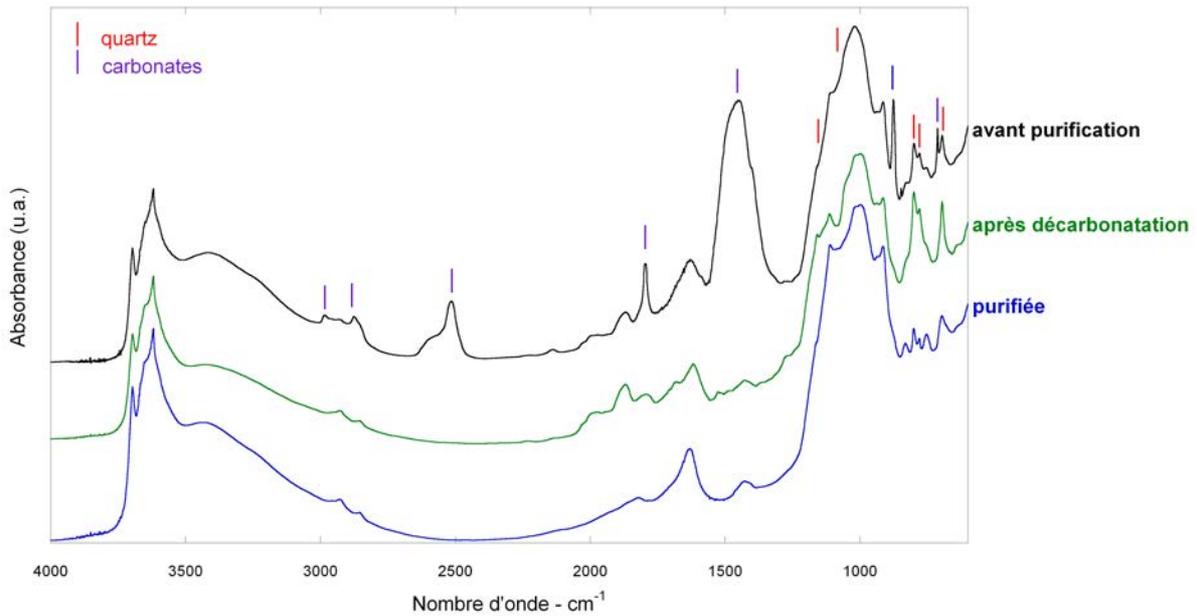


Figure 23. Spectres infrarouges en réflexion diffuse du COx aux différentes étapes de la purification.

3.2.1.6. Remarque

Pour toutes les argiles purifiées (ou dans le cas des tailles 1 lorsqu'il y a une séparation en taille), il persiste une faible quantité de quartz (estimée à moins de 5 %). En raison de sa faible granulométrie, le quartz ne peut être totalement éliminé si l'on souhaite conserver l'ensemble de la granulométrie des particules argileuses.

3.2.2. Choix des conditions expérimentales

Le **rapport fer/argile** est fixé de façon à observer un dépassement des seuils de réactivité des différents phénomènes observables au cours des réactions d'interaction fer-argile. Perronnet (2004) a montré qu'au delà d'une certaine quantité de fer métal (rapport fer/argile > 1/15) la consommation du fer métal, la formation et la consommation d'oxydes de fer, l'altération des argiles et la formation de phase à 7 Å riches en fer sont observables. Le rapport supérieur utilisé par Perronnet (2004) de 1/3 est choisi.

Le **rapport solution/argile** est fixé de façon à permettre la récupération et l'analyse des solutions après réaction. D'autre part, il est choisi pour être dans le même ordre de grandeur que ceux utilisés précédemment dans des expériences d'interaction fer-argile (rapport solution/argile de 16,7 pour Habert (2000), Lantenois (2003), Lantenois et al. (2005), Perronnet (2004) et Perronnet et al. (2007 et 2008), 14 pour Kohler (2001), 10 pour Guillaume (2002) et Guillaume et al. (2004) et 5 ou 10 pour Mösser-Ruck et al. (2010)). Ce

rapport a également été choisi dans la gamme des rapports utilisés par le G2R dans la thèse d'O. Pierron (2011) : rapport solution/roche de 0,1 ; 1 ; 10 et 20). L'utilisation d'un rapport solution/argile élevé n'est pas représentatif des conditions de stockage des déchets radioactifs en profondeur mais permet d'accélérer les réactions entre le Fe^0 et l'argile.

Les rapports choisis sont donc les suivants :

- $\text{Fe}^0/\text{argile} = 1/3$;
- solution/argile = 20.

Ce qui représente en quantité introduite dans les réacteurs :

- 6 g d'argile ;
- 120 g de solution chlorurée-salée ;
- 0 (témoin) ou 2 g de fer.

Pour les expériences mettant en jeu des minéraux non argileux (roche du COx non purifiée et ajouts de minéraux non argileux à la fraction argileuse du COx) les proportions des minéraux et la quantité de roche du COx ont été déterminées de façon à refléter la composition moyenne de la roche du COx (50 % de phases argileuses, 24,5 % de quartz, 24,5 % de calcite et 1 % de pyrite). Dans tous les cas, les quantités de solution, d'argile et de Fe^0 sont identiques à celles utilisées dans les expériences des phases pures. Pour le COx, 12 g de roche sont donc utilisés (6 g d'argile + 6 g de minéraux non argileux). Pour les essais avec ajouts de minéraux, la proportion de minéraux accessoires correspondant à la composition moyenne est ajoutée à l'argile (par exemple, 6 g d'argile + 2,94 g de quartz). Les rapports liquide/minéraux et $\text{Fe}^0/\text{minéraux}$ sont alors modifiés par rapport aux expériences avec les argiles pures.

Les études précédentes dans le contexte Fe^0 -argile ont été menées à 80°C ce qui correspond à la température maximale prévue au sein d'un stockage des déchets radioactifs, selon les concepts actuels (Perronnet, 2004 ; Lantenois, 2003 ; Lantenois et al., 2005 ; Guillaume et al., 2003, Charpentier et al., 2006, Mösser-Ruck et al., 2004, 2010). D'autres études ont été menées à des températures fortement supérieures de 150°C ou de 250-300°C (Wilson et al., 2006, Guillaume et al., 2003, Charpentier et al., 2006, Mösser-Ruck et al., 2004, 2010) dans le but d'augmenter la réactivité du système. Cependant, ces expériences ont mis en évidence des cortèges de produits de réaction différents de ceux obtenus à plus faible température. La **température de 90°C** a été choisie pour notre étude afin d'augmenter légèrement la cinétique des réactions par rapport à la température maximale attendue de 80°C. Cette température correspond également à une des températures de la gamme explorée par Pierron (2011).

Au cours du creusement des galeries et de la mise en place des colis de déchets, l'oxygène pénétrera dans les galeries et le COx, alors en contact avec l'atmosphère, sera oxydé

(oxydation de la pyrite et de la matière organique principalement, d'après Belcourt (2009). Cependant, très rapidement après la fermeture des galeries, l'oxygène présent sera consommé par l'oxydation des pyrites et de la matière organique et l'atmosphère deviendra alors anoxique. Les essais sont donc réalisés sous **atmosphère anoxique contrôlée**. Cependant, notre dispositif expérimental permettant d'observer une **entrée progressive d'O₂** dans les réacteurs, l'impact de cette perturbation sur la réactivité du système Fe⁰-argile est également étudié pour l'ensemble des phases argileuses purifiées.

Les **durées des expériences** sont choisies afin de couvrir les différents stades de réaction. Perronnet (2004) montre en effet, sur la bentonite FoCa7, que bien que la réactivité soit peu influencée par la durée de la réaction en terme de nature des phases formées, un stade de germination est observé après 45 jours de réaction et un stade de cristallisation-croissance est défini à 12 mois. Les expériences sont donc réalisées pour l'ensemble des phases argileuses sur des durées de 1, 3 et 9 mois. Des essais supplémentaires à courts termes (1 et 6 jours) sont également réalisés avec la KGa-2.

3.2.3. Préparation des réactifs et du matériel

La mise en contact des échantillons d'argile avec le Fe⁰ en milieu anaérobie nécessite un conditionnement des différents constituants en boîte à gant anoxique et un protocole permettant de limiter au maximum le contact des échantillons avec l'atmosphère depuis le conditionnement jusqu'à l'analyse des produits finaux.

L'argile, après purification et lyophilisation, est broyée à la main dans un mortier en agate. La roche du COx est broyée dans un broyeur mécanique automatique munie d'un bol en carbure de tungstène. Avant sa pesée, l'argile (ou la roche du COx) est mise en étuve à 80°C pendant 12 h.

La verrerie utilisée pour la préparation et le stockage de la solution est nettoyée à l'acide chlorhydrique, rincée abondamment à l'eau ultra-pure puis remplie d'eau ultra-pure et mise en étuve à 80°C pendant 12 h afin d'éliminer les ions H⁺ résiduels potentiels. La solution chlorurée-salée est préparée par volume de 2 L et, afin d'éliminer l'oxygène dans l'eau, la solution est dégazée par bullage d'azote pendant 45 min, sous sac à gants et cela, juste avant le conditionnement des échantillons.

Les réacteurs, lorsqu'ils sont neufs, sont nettoyés de la même manière que la verrerie. Les réacteurs Nalgène ne sont pas réutilisés, les revêtements en téflon des réacteurs Parr sont

nettoyés par trempage dans l'acide chlorhydrique à chaud puis suivent le même traitement que la verrerie.

3.2.4. Conditionnement des réactifs

L'argile est pesée et introduite dans les réacteurs Nalgène[®] ou les revêtements téflon des réacteurs Parr[®] à l'atmosphère. Les réacteurs contenant l'argile et les bouteilles de solution dégazée sont introduits en boîte à gants (Labstar de marque Mbraun) sous atmosphère azotée (H_2O et $\text{O}_2 < 5$ ppm). Le Fe^0 est pesé et introduit dans les réacteurs. Le mélange fer-argile est légèrement agité puis la solution est versée dans les réacteurs et la quantité ajustée par pesée. La suspension est homogénéisée à l'aide d'une spatule. Les réacteurs sont fermés et sortis de la boîte à gants. Contrairement aux réacteurs Parr[®], les réacteurs Nalgène[®] sont agités pendant 20 min sur banc d'agitation. Les réacteurs sont introduits dans une étuve à 90°C pour des durées de 1, 3 et 9 mois.

Par la suite, 1 m-Fe, 3 m-Fe et 9 m-Fe désignent les échantillons ayant réagi en présence de fer en réacteurs Parr[®] et 1 m-Fe-O₂, 3 m-Fe-O₂ et 9 m-Fe-O₂ ceux en réacteurs Nalgène[®]. Les échantillons témoins sans fer sont appelés 1 m, 3 m et 9 m.

3.2.5. Sortie et stockage des produits de réaction

Une fois la durée de réaction atteinte (1, 3 ou 9 mois), les réacteurs Nalgène[®] sont sortis de l'étuve et mis à refroidir à température ambiante. Afin d'accélérer le refroidissement, le corps des réacteurs Parr[®] est placé dans l'eau froide. Les réacteurs sont introduits en boîte à gants et ouverts ; le produit de réaction est prélevé et introduit dans des tubes de centrifugation. Les tubes sont sortis fermés de la boîte à gants et les solutions sont centrifugées à 42 600 g pendant 45 min. Les tubes sont réintroduits en boîte à gants et le surnageant est prélevé afin de mesurer le pH, le potentiel redox et la conductivité. Les culots et les surnageants sont sortis de la boîte à gants et immédiatement congelés.

Les produits solides sont lyophilisés et immédiatement broyés à la main puis réintroduits dans la boîte à gants où ils sont stockés avant analyse. La sortie du lyophilisateur et le broyage des échantillons constituent la première étape pendant laquelle les échantillons ne sont pas protégés de l'oxygène (durée inférieure à 5 min, état sec). Quand les analyses le permettent, elles sont réalisées sous atmosphère anoxique (spectroscopie Mössbauer). Dans certains cas, une phase limitée de préparation à l'atmosphère est nécessaire avant l'analyse sous vide ou sous atmosphère anoxique (adsorption de gaz, microscopies électroniques, spectroscopie

d'absorption X, microscopie à balayage par transmission de rayons X). Enfin, certaines analyses sont entièrement réalisées à l'atmosphère ambiante (FTIR, DRX, analyses chimiques) ; dans ces cas , les échantillons sont sortis de la boîte à gants juste avant l'analyse.

3.2.6. Matrice des expériences réalisées à 90C

L'ensemble des expériences, définies en accord avec le GL-VFA, et réalisées au cours de cette thèse est récapitulé dans le Tableau 10 (116 expériences). La majorité des expériences est réalisée dans les réacteurs Parr[®] sous atmosphère anoxique et certaines dans les réacteurs Nalgène[®] avec entrée d'oxygène.

Les résultats obtenus sur les expériences témoins (sans fer) réalisées en réacteur Nalgène[®] n'ont pas montré de modification significative par rapport aux argiles initiales. Ces expériences n'ont donc pas été renouvelées en réacteurs Parr[®] et sont utilisées comme témoins des expériences Parr[®] en présence de fer.

Tableau 10. Matrice des expériences d'interaction avec ou sans Fe⁰ réalisées sous atmosphère anoxique ou avec entrée d'oxygène à 90°C.

Produits de départ		anoxie contrôlée			avec entrée d'O ₂		
		durées des essais (en mois)					
		1	3	9	1	3	9
	Fe ⁰ seul						
	COx total broyé						
argiles pures + Fe⁰							
SCOx	argillite du Callovo-Oxfordien purifiée						
KGa-2	kaolinite de Géorgie						
SWy-2	smectite du Wyoming taille 1						
ill-T3	illite du Puy purifiée taille 3						
BG	bentonite de Géorgie non triée						
BG-T1	bentonite de Géorgie taille 1						
BG-T2	bentonite de Géorgie taille 2						
BG-T3	bentonite de Géorgie taille 3						
argiles + Fe⁰ + autres minéraux							
	SCOx + quartz						
	SCOx + calcite						
	SCOx + pyrite						
	SCOx + quartz + calcite						
	SCOx + dolomite						
	ill-T3 + quartz						
Autres essais							
	COx total non broyé						
	SCOx + quartz finement broyé						
	SCOx + colloïdes de silice (Ludox)						
	illite non purifiée						
	illite purifiée taille 2						
	KGa-2 court terme (1 et 6 jours)						
	KGa-2 sans contact						
	SWy-2 sans contact						
	ill-T3 sans contact						

Case verte = expérience réalisée ; case grise = expérience non réalisée, case bleue = résultats présentés dans ce manuscrit. La première ligne correspond aux expériences en présence de fer, la seconde aux expériences témoins en absence de fer.

L'intégralité des résultats de ces expériences n'est pas décrite dans ce manuscrit mais ceux-ci sont présentés dans le rapport ANDRA de Rivard et al. (2010). Seules les expériences en bleues dans le Tableau 10 sont présentées de façon détaillée dans la suite de ce document. Les résultats obtenus pour les autres expériences seront utilisés dans la synthèse générale de ce travail. Dans la suite du manuscrit, les expériences sur la roche du **COx et sa fraction argileuse SCOx** (avec ou sans ajout de minéraux) sont présentées. Concernant les phases pures de référence, il a été choisi de ne présenter, de manière exhaustive, que les résultats des travaux portant sur l'interaction **fer métal-kaolinite**. Ce choix s'explique par le nombre important d'études ayant déjà présentées des interactions Fe⁰-smectites, par l'absence d'étude sur la kaolinite et par les évolutions observées pour cette phase.

La présentation des résultats s'articule en cinq parties. Dans le chapitre 4, l'évolution du Fe⁰ seul à 90°C sous atmosphère anoxique est tout d'abord présentée avant de décrire l'interaction entre le Fe⁰ et la roche du COx. Dans le chapitre 5 l'interaction de la fraction argileuse du COx avec le Fe⁰ est étudiée et comparée à celle de la roche dans son intégralité. Le chapitre 6 est constitué de deux publications présentant les résultats de l'interaction entre le Fe⁰ et la kaolinite KGa-2. Une première publication, intitulée : « Berthierine-like mineral formation and stability from Fe⁰-kaolinite interaction at 90°C and under anoxic and oxidant conditions » et soumise à *American Mineralogist*, présente une caractérisation détaillée des produits de réaction et propose un modèle de croissance de la berthierine. La stabilité des produits obtenus y est étudiée en milieu oxydant (concernant les autres phases argileuses pures, la stabilité du système en présence d'O₂ est présentée en Annexe 6). La seconde publication, encore sous forme de projet, est intitulée : « Combination of multi-scales and multi-edges X-ray spectroscopies for the investigation of kaolinite and metallic iron interaction products (anoxic conditions, 90°C) » et s'attache à caractériser la structure de la nouvelle phase formée. Le couplage de la spectroscopie Mössbauer, de la spectroscopie d'absorption X et de la microscopie à balayage par transmission de rayons X permet d'obtenir des informations sur le statut et la localisation du fer, du silicium et de l'aluminium à différentes échelles dans les particules argileuses. Le chapitre 7 de ce manuscrit présente l'influence de différents paramètres sur l'évolution des réactions fer-argile en abordant dans un premier temps le rôle des minéraux non argileux (quartz, calcite, dolomite et pyrite) puis l'influence de paramètres physiques (granulométrie du quartz, contact entre Fe⁰ et argile). Enfin, la synthèse générale intègre l'ensemble des expériences réalisées sur le COx et sur les phases argileuses pure.

Chapitre 4.
Interaction du Callovo-Oxfordien (COx)
avec le fer métal sous atmosphère
anoxique à 90°C

Ce chapitre est consacré à l'étude de la réactivité de la roche du Callovo-Oxfordien (COx) vis à vis du fer métal (Fe^0) et de celle de sa fraction argileuse (SCOx), sous atmosphère anoxique et à 90°C. L'évolution du Fe^0 seul dans des conditions de réaction identiques à celles des expériences en présence d'argile est tout d'abord présenté.

4.1. Oxydation du fer métal en solution chlorurée-salée sous atmosphère anoxique à 90C

Afin de comparer l'évolution du Fe^0 en présence et en absence d'argile, des expériences témoins sans argile sont réalisées en réacteurs Parr. Les quantités de Fe^0 et de solution utilisées sont les mêmes que celles des réactions avec argile à savoir 2 g de fer et 120 g de solution.

4.1.1. Analyses des phases liquides

Les pH des solutions après réaction sont supérieurs à la valeur initiale ; ils sont de l'ordre de 9 et constants avec le temps (Figure 24 et Tableau 11). Le Eh est initialement négatif et diminue entre 0 et 3 mois pour atteindre une valeur de -386 mV. Après 9 mois de réaction, la valeur reste négative mais est supérieure à celle mesurée à 3 mois. Après 1 mois, la conductivité est légèrement plus importante qu'initialement mais cette valeur diminue ensuite régulièrement entre 1 et 9 mois. Les valeurs de pH et Eh obtenues par de Combarieu et al. (2007) pour une expérience d'interaction entre du Fe^0 et de l'eau pure pendant 6 mois sont plus faibles (pH de 7.3 et Eh de -430 mV). La différence de Eh peut s'expliquer par l'utilisation d'un rapport fer/solution plus élevé (1/5 alors que le rapport utilisé ici est de 1/60). La différence de valeur de pH n'est pas expliquée.

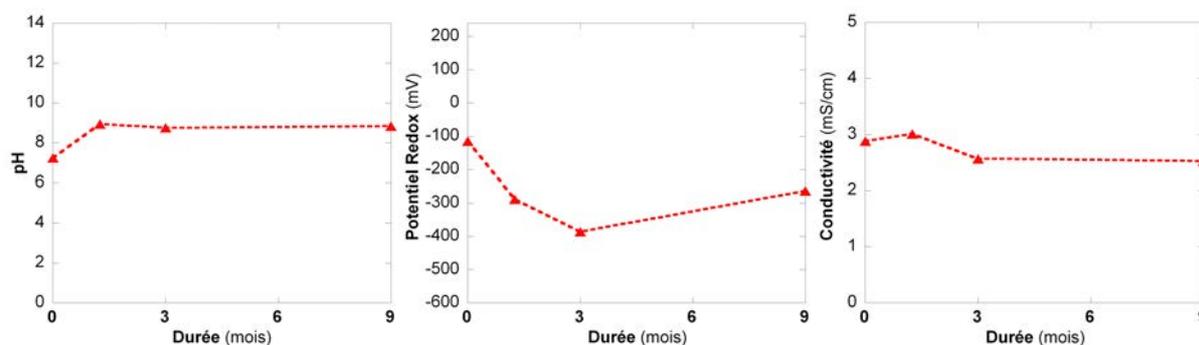


Figure 24. Evolution du pH, du Eh et de la conductivité des solutions de Fe^0 en fonction du temps.

Le dosage des éléments de la solution initiale montre que du potassium et du silicium sont présents en impuretés, soit dans les sels utilisés pour la préparation des solutions soit dans le

Fe⁰ (moins probable). Après réaction, il n'y a pas d'évolution significative des concentrations en Na, K, Ca, Mg ou Al avec le temps. D'autre part, une faible quantité de fer est détectée dans la solution initiale (0,68 mg/L) mais des valeurs plus faibles sont mesurées après réaction (0,03 mg/L après 9 mois) ce qui montre que les cations fer ne sont pas stables en solution.

Tableau 11. Valeurs de pH, Eh, conductivité et dosage des éléments en solution (Fe⁰ sans argile).

	pH	Eh (mV)	conductivité (mS/cm)	concentration en mg/L								
				Na	K	Ca	Mg	Al	Fe total	Fe ²⁺	Si	
solution initiale valeurs calculées				476		152						
solution initiale valeurs mesurées	7,3	-115	2,9	442	1,62	149	<0,5	<1	0,68	n.a.	0,07	
<i>1 mois</i> *	8,9	-413	4,1	497	786	156	<0,5	<1	0,42	0,46	0,21	
1,2 mois	9,0	-288	3,0	465	1,69	163	<0,5	<1	0,08	0,07	0,15	
3 mois	8,8	-386	2,6	474	1,21	159	<0,5	<1	0,09	0,10	0,28	
9 mois	8,8	-263	2,5	457	1,55	152	<0,5	<1	0,03	0,03	0,15	
Incertitudes (%)				5	2	2	2	-	5	5	10	

n.a.= non analysé.

*= fuite de la solution du pHmètre dans la solution étudiée lors de la mesure¹.

4.1.2. Caractérisation des produits d'oxydation

4.1.2.1. Observations au MEB

Les produits de réaction du Fe⁰ en solution sont des agglomérats de magnétite d'une taille inférieure à 100 µm. Aucune différence significative de la taille des agglomérats n'est observée entre 1 et 9 mois (Figure 25).

Après 1 mois de réaction (Figure 26 a), les grains de magnétite sont de tailles variées et plus ou moins bien cristallisés. Sur certains agglomérats, du Fe⁰ est visible sous les cristaux de magnétite (Figure 26 b) ce qui montre que la magnétite précipite en surface des grains de fer métal, comme précédemment observé par de Combarieu et al. (2007).

¹ La quantité de potassium dosée dans la phase liquide après 1 mois de réaction en présence de fer est anormalement élevée et a confirmé une fuite de la solution du pHmètre dans l'échantillon (encrassement d'une zone de liaison entre deux pièces de la sonde, a priori non lié aux caractéristiques de la solution). Cette fuite a faussé les valeurs de pH, potentiel redox et conductivité. Afin d'obtenir ces valeurs, un second essai a été conditionné pour une durée de 1,2 mois.

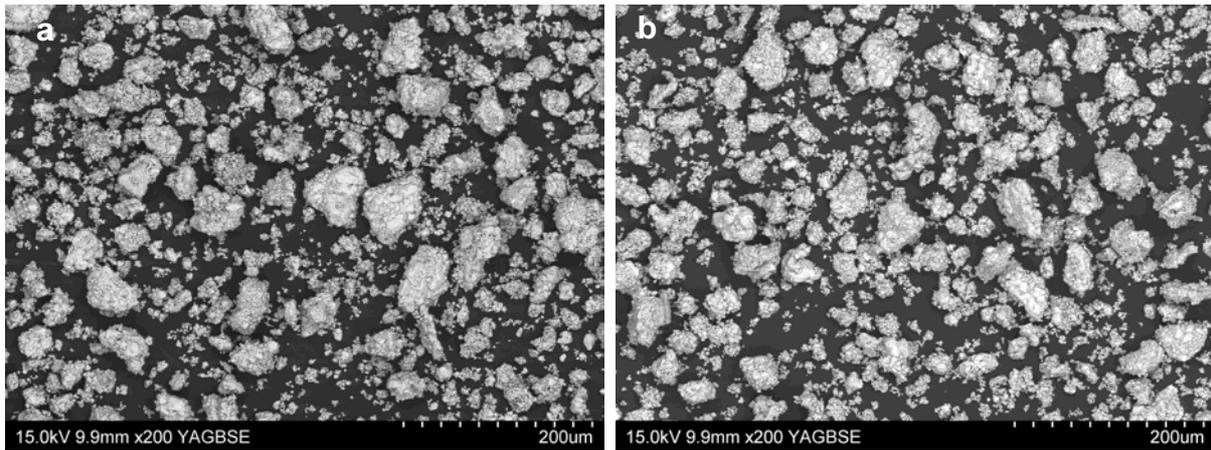


Figure 25. Micrographies MEB du Fe^0 après 1 mois de réaction.

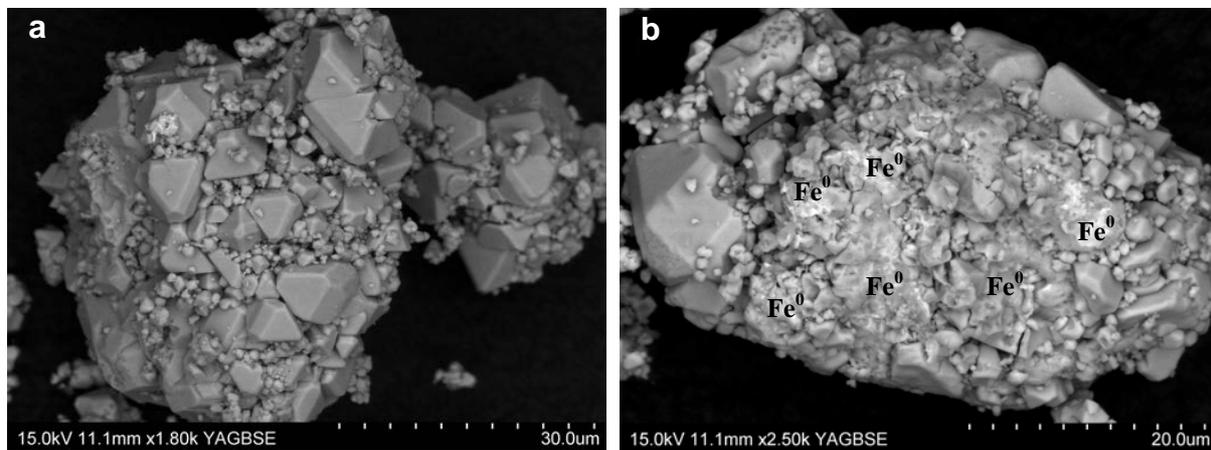


Figure 26. Micrographies MEB d'agglomérats de magnétite (Fe^0 après 1 mois).

Après 9 mois de réaction, la taille, l'arrangement et la morphologie des cristaux de magnétite sont identiques aux observations réalisées après 1 mois. Cependant, le Fe^0 n'a été observé sur aucun agglomérat. L'ensemble du Fe^0 semble donc recouvert par de la magnétite après 9 mois de réaction.

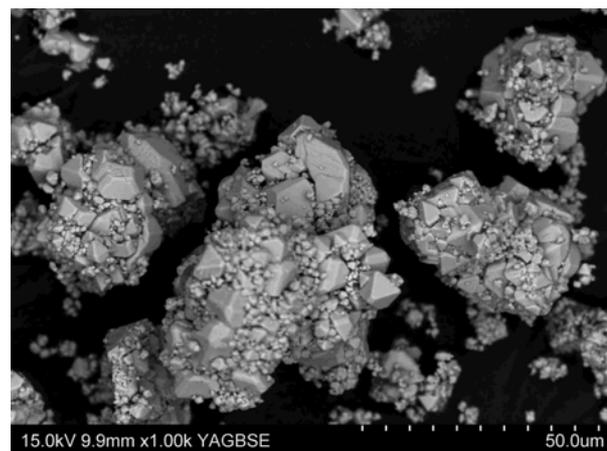


Figure 27. Micrographie MEB d'agglomérats de magnétite (Fe^0 après 9 mois).

Afin de déterminer l'épaisseur de la couche de magnétite et de savoir s'il persiste du Fe^0 dans tous les agglomérats, des inclusions en résine ont été réalisées sur les échantillons 1 et 9 mois et des coupes ont été observées au MEB (Figure 28). Dans la majorité des agglomérats, un noyau de Fe^0 est effectivement présent. Au niveau des auréoles de magnétite encore en place, là où les bavures dues au sciage sont limitées, une épaisseur maximale de l'ordre de 10 μm est mesurée. Aucune variation d'épaisseur n'est détectable entre 1 et 9 mois.

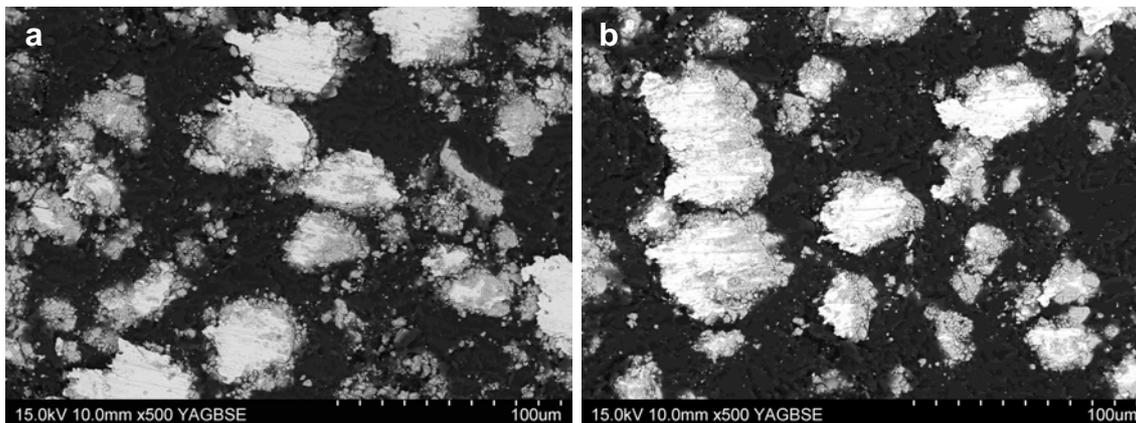


Figure 28. Micrographies MEB des produits de réaction du Fe^0 inclus en résine, après a) 1 mois et b) 9 mois.

4.1.2.2. DRX

Les diffractogrammes X des produits de réaction confirment que le fer métal est toujours présent et que de la magnétite se forme dès 1 mois (Figure 29). Aucun autre oxyde de fer n'est détecté.

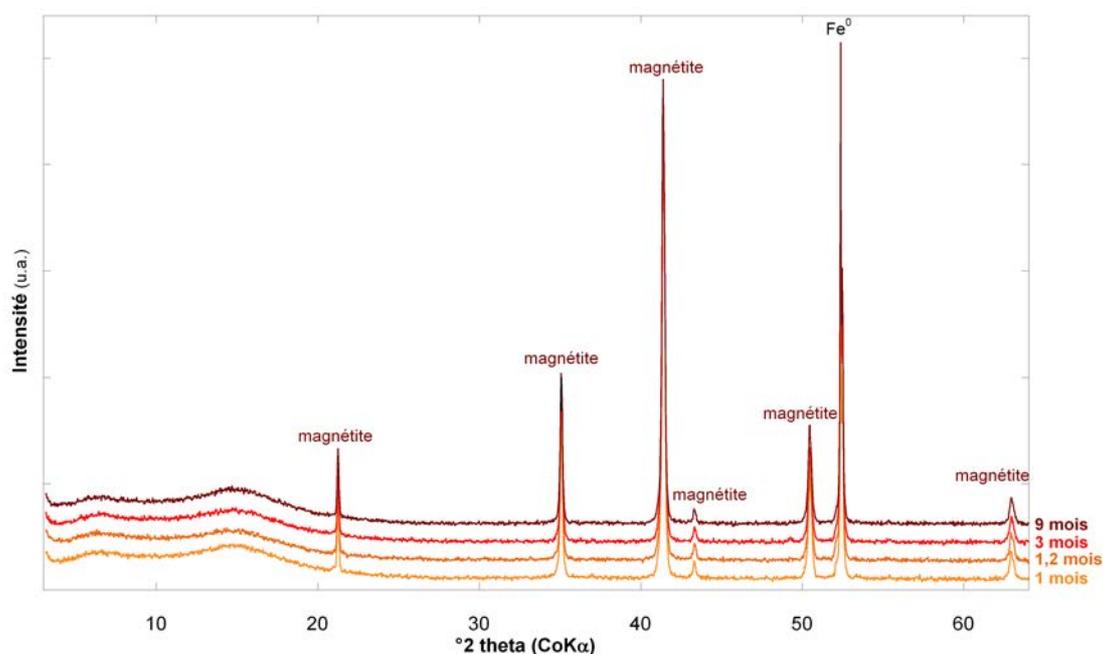


Figure 29. Diffractogrammes X sur poudre des produits de réaction du Fe^0 . Les bosses observables aux petits angles sont attribuables au signal du porte-échantillon.

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur les proportions des phases, les échantillons ont été analysés par DRX en présence d'un standard (Figure 30). Une droite de calibration exprimant l'intensité intégrée de la raie principale du Fe^0 en fonction de la quantité de Fe^0 a été établie à partir de mélanges de Fe^0 , magnétite (fournie par Prolabo, granulométrie 16 μm) et du standard ZnO. En utilisant cette droite, des proportions de 46, 51, 44 et 44 % ($\pm 2\%$) de Fe^0 ont été calculées pour les échantillons après 1, 1,2, 3 et 9 mois de réaction, respectivement. Ces valeurs confirment que la diminution de la quantité de Fe^0 est importante entre l'état initial et 1 mois de réaction mais que la quantité de Fe^0 reste relativement stable par la suite.

Il faut également noter la présence de wuestite (FeO), à peine visible sur les diffractogrammes sans standard (Figure 29) mais apparaissant nettement sur les échantillons analysés avec standard après 1,2, 3 et 9 mois. Ces derniers étant restés à l'atmosphère plus longtemps que les précédents (temps de l'analyse sans standard, ajout du standard, broyage et temps d'analyse avec standard plus long) ; ce minéral résulte probablement de l'oxydation du fer métal à l'atmosphère au cours de l'analyse DRX. Les produits obtenus ne sont donc pas stables à l'atmosphère et nécessitent une protection vis à vis de l'oxygène.

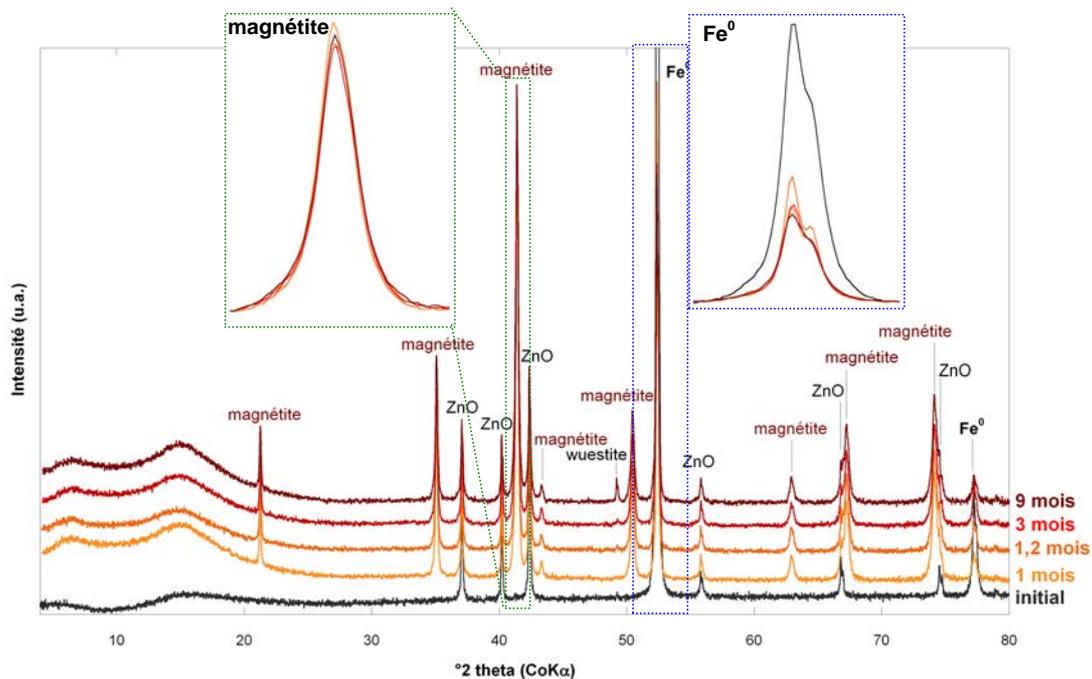
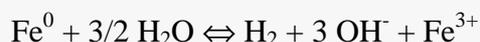
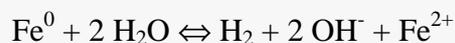


Figure 30. Diffractogrammes X sur poudre du Fe^0 initial et après réaction, avec standard.

4.1.3. Conclusion

Sous atmosphère anoxique, l'oxydation du Fe^0 par l'hydrolyse de l'eau est une réaction très rapide, selon les équations suivantes :



La solution présente dès 1 mois un pH élevé, de l'ordre de 9, stable dans le temps et un Eh négatif. Les ions fer ne sont pas stables en solution et du Fe^0 est rapidement consommé au profit de magnétite. Cependant, la formation de magnétite en une couche de 10 μm d'épaisseur autour des grains de fer ralentit fortement son oxydation, comme généralement observé. Après 1 mois de réaction cette couche de passivation est presque entièrement formée et le système n'évolue alors quasiment plus, malgré la présence d'une quantité importante de Fe^0 (estimée à 44 % à 9 mois).

4.2. Interaction fer métal - Callovo-Oxfordien sous atmosphère anoxique

Les rapports fer/solide et solide/solution utilisés dans ces expériences sont de 0,17 et 0,05, respectivement (voir paragraphe 3.2.2 p 78 pour le choix de ce rapport). Les témoins sans fer ne sont réalisés que sur des durées de 1 et 9 mois.

A l'ouverture des autoclaves, le surnageant est limpide et les produits de réaction sont sédimentés au fond du revêtement téflon. En présence de fer, une partie des produits est sous forme d'encroûtements. L'ensemble des produits solides a pris une teinte verdâtre qui persiste après lyophilisation et broyage, indicatrice de la présence d'un mélange de fer ferreux et ferrique alors que les témoins sont restés marron.

4.2.1. Analyses des phases liquides

La dispersion du COx dans la **solution expérimentale** entraîne une augmentation du pH de la solution jusqu'à environ 8, du fait de l'effet tampon des carbonates (Tableau 12, Figure 31). Le Eh négatif résulte de l'équilibre des carbonates et des pyrites avec la solution et de la présence de matière organique. La roche du COx, malgré l'absence de protection vis à vis de l'oxygène, n'est donc pas totalement oxydée.

Les solutions des **expériences témoins** sans fer présentent un pH légèrement plus bas que la solution équilibrée mais sont tout de même tamponnées ; le Eh et la conductivité sont légèrement supérieurs.

En présence de fer, le pH est légèrement plus élevé qu'en absence de fer mais les valeurs sont proches de celle de l'état initial. Les Eh sont plus faibles qu'en absence de fer et sont relativement constants au cours du temps (valeurs entre -242 et -286 mV). La conductivité ne présente pas de variations significatives.

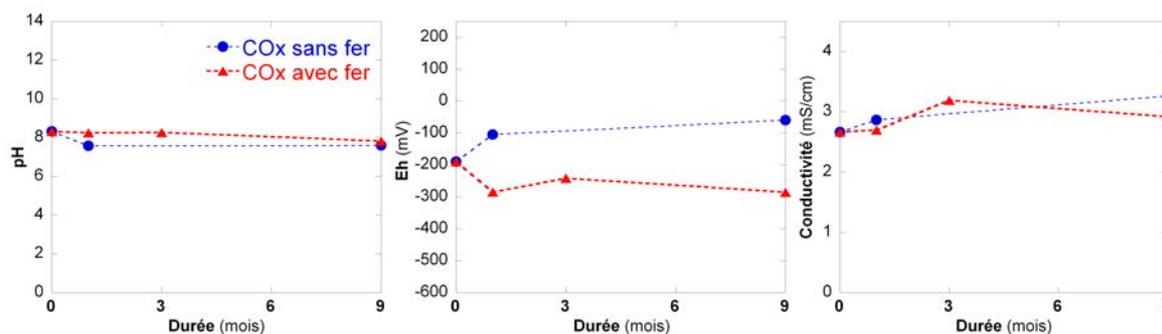


Figure 31. Evolutions du pH, du Eh et de la conductivité des solutions du COx en fonction du temps.

Lors de l'analyse des cations en solution (Tableau 12), aucune trace d'aluminium n'a été détectée (noter cependant que la limite de détection est relativement importante par rapport aux autres éléments). Après équilibre de l'argilite du COx avec la **solution expérimentale**, du potassium, du magnésium et du silicium sont détectés en quantité non négligeable. Le potassium provient probablement de l'ouverture des feuillets d'illite et d'interstratifiés I/S et/ou de la dissolution des feldspaths potassiques. L'origine du magnésium est probablement la dissolution de la dolomite et/ou des chlorites et des interstratifiés I/S. La silice peut provenir de la dissolution des argiles et/ou du quartz. Les légères variations des concentrations en calcium et en sodium sont dues principalement à un échange entre les cations échangeables des argiles et les cations de la solution. Cet échange montre que la solution expérimentale n'est pas parfaitement en équilibre du point de vue de ces cations avec la roche du COx.

Les solutions des **expériences témoins** présentent une diminution des concentrations en potassium et silicium et une augmentation des concentrations en calcium, magnésium et fer. Le chauffage à 90°C semble donc déstabiliser encore d'avantage certains minéraux comme les carbonates (calcite, dolomite, ankérite).

En présence de fer, les variations des concentrations en sodium ne sont pas significatives. Les concentrations en calcium, magnésium et silicium sont plus faibles qu'en absence de fer ce qui signifie que ces éléments sont probablement remobilisés dans des phases solides. Au contraire la concentration en potassium est plus élevée qu'initialement et qu'en absence de

fer ; la présence de fer et le chauffage à 90°C déstabiliseraient d'avantage les illites, les interstratifiés I/S et/ou les feldspaths potassiques. Les concentrations en fer présentent des valeurs négligeables après 1 et 3 mois de réaction. La légère augmentation à 9 mois n'est pas expliquée mais cette valeur reste faible : 2,72 mg/L de fer en solution dans le système représente seulement 0,016 % du fer initialement introduit.

Tableau 12. Valeurs de pH, Eh, conductivité et dosage des éléments en solution (Fe-COx). Les concentrations sont exprimées en mg/L.

	pH	Eh (mV)	conductivité (mS/cm)	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe total	Fe ²⁺	Si	Na/Ca
solution initiale (valeurs calculées)				476		152						3,1
solution initiale (valeurs mesurées)	8,3	-190	2,7	537	72	127	18,8	<1	0,1	0,1	5,0	4,2
1 m	7,6	-105	2,9	574	45	180	37,8	<1	0,6	0,6	2,2	3,2
9 m	7,6	-60	3,3	498	27	153	36,3	<1	0,9	1,00	2,6	3,3
1 m-Fe	8,3	-285	2,7	479	90	114	3,1	<1	0,7	0,8	1,4	4,2
3 m-Fe	8,3	-242	3,2	474	97	123	6,0	<1	0,3	0,2	6,0	3,9
9 m-Fe	7,8	-286	2,9	554	114	122	7,4	<1	2,7	2,1	0,9	4,5
Incertitude (%)	-	-	-	5	2	2	2	-	5	5	10	-

La solution du COx est tamponnée à une valeur proche de 8 du fait de la présence de carbonates. L'ajout de Fe⁰ n'entraîne pas d'augmentation rapide du pH comme observée au cours de la réaction du fer sans argile. Cependant, la diminution du Eh est notable et du même ordre de grandeur que lors de la réaction du fer seul. Des variations importantes des concentrations en potassium, calcium, magnésium et silicium sont observées lors de l'ajout de fer, traduisant des dissolutions (carbonates et argiles principalement) et des recristallisations de phases. Comme vu précédemment, les ions fer ne restent pas en solution.

4.2.2. Mesure de la capacité d'échange cationique

Les CEC sont mesurées par dosage chimique des cations après échange par la cobaltihexamine (CEC_{Cat}) et par dosage UV de la cobaltihexamine restante en solution (CEC_{A472-Co}). Les valeurs de CEC_{A472-Co} sont anormalement élevées en comparaison des valeurs de CEC_{Cat} pour les échantillons ayant réagi en présence de Fe⁰, du fait d'une interaction entre le fer métal et la cobaltihexamine (voir Annexe 1). Ces valeurs ne sont donc pas interprétées. La valeur de CEC du mélange initial Fe⁰+argilite est calculée à partir de la

CEC de l'argilite équilibrée avec la solution en supposant une CEC nulle du Fe⁰. Aucune trace d'Al ni de Si n'a été détectée.

Les valeurs de CEC du COx initial et **après équilibre** ne présentent pas de différence significative. Dans les deux cas, la CEC_{Cat} est plus importante (17,5 meq/100 g environ) que la CEC_{A472-Co} (15,6 meq/100 g) du fait de la présence d'espèces solubles (carbonates) qui relarguent des cations au cours de la mesure. La répartition des cations présente des variations entre le COx initial et le COx équilibré avec une augmentation du sodium et du calcium et une diminution du potassium et du magnésium. L'augmentation du **calcium**, présent dans la solution expérimentale, et les diminutions de **potassium** et **magnésium**, absents de la solution expérimentale, sont en accord avec les variations inverses précédemment observées dans la solution et montrent un échange entre ces cations de surface et la solution.

Les valeurs de CEC_{Cat} des **expériences témoins** ne présentent pas de variation par rapport à l'état initial mais la différence entre CEC_{Cat} et CEC_{A472-Co} diminue ce qui indique que les carbonates sont plus stables que dans l'état initial. La quantité de calcium diminue légèrement par rapport à l'argile équilibrée ; dans la solution, une augmentation est observée montrant un échange entre ces deux compartiments. La quantité de magnésium augmente dans la solution et à la surface du liquide indiquant que du magnésium est libérée par dissolution de phases solides (dolomite et chlorite principalement). Les autres éléments ne présentent pas de variation significative.

Tableau 13. CEC et répartition des cations (Fe-COx).

	CEC _{Cat}	CEC _{A472-Co}	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Na/Ca ratio
initial COx	17,3	15,6	2,44	2,69	8,92	3,20	< 0,5	<0,03	< 0,5	0,27
COx initial équilibré (valeurs mesurées)	17,7	15,6	2,75	1,86	10,84	2,23	< 0,5	<0,03	< 0,5	0,25
1 m	17,2	17,5	2,16	2,30	10,13	2,58	< 0,5	<0,03	< 0,5	0,24
9 m	17,0	16,0	2,75	1,38	9,93	2,94	< 0,5	<0,03	na	0,28
COx initial équilibré (valeurs calculées: 86 % argilite, 14 % Fe ⁰)	15,2	13,4	2,36	1,59	9,26	1,91	< 0,5	<0,03	< 0,5	0,25
1 m-Fe	12,7	86,2*	2,45	1,64	8,05	0,52	< 0,5	0,01	< 0,5	0,30
3 m-Fe	16,7	77,3*	3,07	1,93	10,08	1,58	< 0,5	0,01	< 0,5	0,30
9 m-Fe	17,5	75,8*	3,57	2,11	10,54	1,31	< 0,5	0,01	< 0,5	0,34
Erreur	0,5	0,5	0,003	0,002	0,004	0,001	0,1	0,01	0,1	

* ces valeurs de CEC_{A472-Co} sont anormalement élevée en comparaison des valeurs de CEC_{Cat} du fait d'une interaction entre le Fe⁰ et la cobalthexamine (Annexe 1).

na = non analysé.

En **présence de fer** la CEC de 1 m-Fe (12,7 meq/100 g) est légèrement plus faible que la CEC du mélange initial (valeur calculée : 13,3 meq/100 g) mais les valeurs de 1 m-Fe et 9 m-

Fe augmentent pour atteindre 17,5 meq/100 g pour 9 m-Fe. Les quantités de sodium, potassium et calcium augmentent par rapport à la mesure sur l'argilite équilibrée et avec le temps. Ces évolutions suggèrent une dissolution des espèces contenant du sodium et du potassium (car leur concentration augmente également en solution) et une légère dissolution ou une remobilisation du calcium dans des phases solides (diminution en solution). La quantité de magnésium dosée est plus faible qu'initialement mais augmente avec le temps. Cette diminution en solution et à la surface du solide suggère une remobilisation de cet élément dans de nouvelles phases solides.

Les mesures de CEC ne présentent pas de variation significative à long terme. Il n'y a pas de fer échangeable à la surface des solides mais des échanges d'autres cations entre le solide, la surface du solide et la solution se déroulent en absence et en présence de fer. Une partie de ces cations sont des cations échangeables des argiles ou résultent de la dissolution de certains feuillets argileux (illite et interstratifiés I/S pour le K, chlorite pour le Mg). Cependant, des ions proviennent également de la dissolution d'espèces non argileuses (carbonates pour Ca et Mg, feldspaths pour K) et il est difficile de déterminer la contribution des espèces les unes par rapport aux autres. En présence de fer, il faut retenir une dissolution de minéraux contenant du calcium et du sodium et une consommation du magnésium dans l'élaboration de phases solides.

4.2.3. Caractérisation des produits de réaction COx-Fe⁰

4.2.3.1. Evolutions morphologiques

Observations de la fraction grossière des produits de réaction COx-Fe⁰ au MEB

L'observation de la fraction grossière des échantillons 1 m-Fe et 9 m-Fe (Figure 32a) montre la présence de calcite, dolomite, pyrite et de deux types d'agglomérats :

- **agglomérats d'argiles** : les particules argileuses de 1 m-Fe de ces agglomérats ne présentent pas de modification significative de leur morphologie (Figure 32a-1). Dans 9 m-Fe, quelques rares particules argileuses en forme de fines baguettes et riches en fer sont observées sur ces agglomérats (Figure 32a-3 et Figure 33a).
- **grains de Fe⁰** : leur surface présente des figures de dissolution caractéristiques et est partiellement recouverte de particules argileuses en fines plaquettes (Figure 32a-2 Figure 32b).

Quelques oxydes de fer, sous forme variés sont observés mais ils sont en très faible quantité. De petits oxydes de fer et des cristaux de magnétite de taille plus importante sont observés autour de quelques très rares grains de Fe⁰ (Figure 33b). D'autres oxydes de fer en feuillets

très fins sont visibles dans 1 m-Fe, mêlés à des particules argileuses. Dans l'échantillon 9 m-Fe, des cristaux de magnétite bien cristallisés sont observés sur des grains de calcite mais de façon assez rare.

Aucun grain de quartz n'a été observé dans les préparations de fractions grossières après 1 et 9 mois.

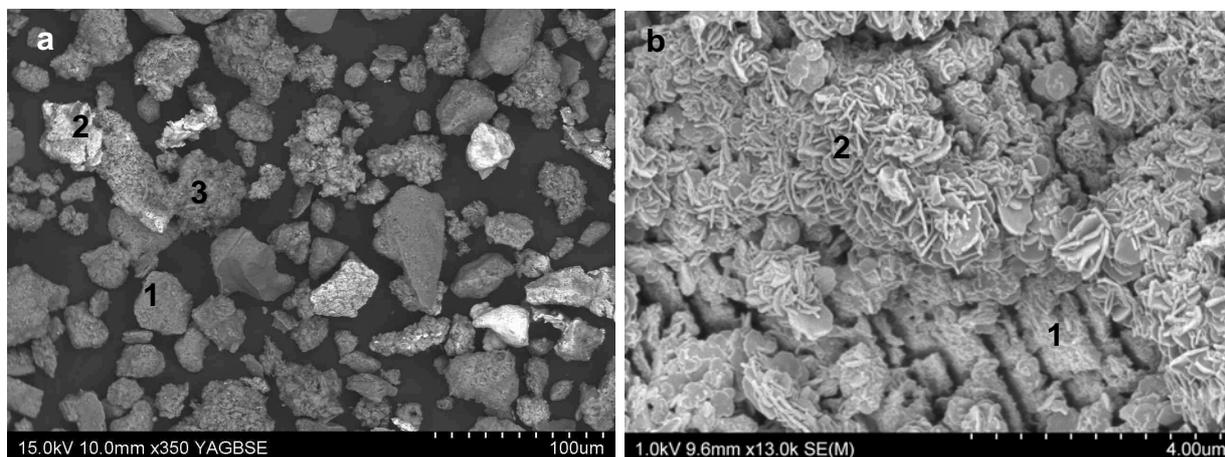


Figure 32. Micrographies MEB de la fraction grossière des produits de réaction Fe^0 -COx. a) 9 m-Fe, 1 : agglomérats d'argiles peu ou pas modifiées, 2 : grain de Fe^0 partiellement recouvert d'argile, 3 ; agglomérats d'argile modifiée, b) 1 m-Fe, 1 : Fe^0 , 2 : argile en plaquettes.

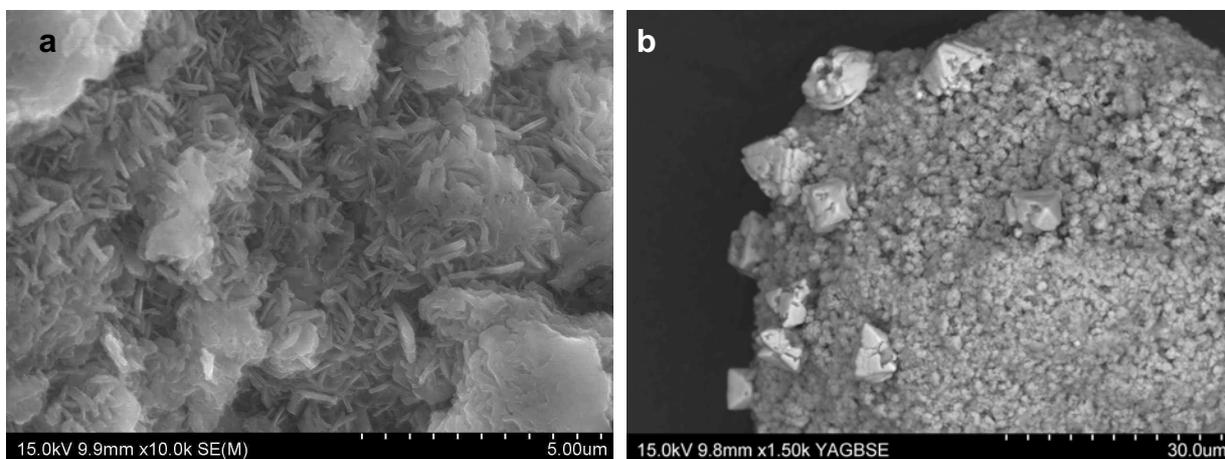


Figure 33. Micrographies MEB de la fraction grossière des produits de réaction Fe^0 -COx. a) détail d'un agrégat de particules argileuses néoformées en plaquettes (9 m-Fe), b) Fe^0 recouvert d'oxydes de fer (1 m-Fe).

Observations de la fraction fine des produits de réaction COx- Fe^0 au MET

La fraction fine de l'argile initiale (Figure 34) est composée essentiellement de particules argileuses mais des grains de calcite et de pyrite sont également observés. La fraction argileuse est constituée de particules en plaquettes bien cristallisées correspondant aux kaolinites (Figure 34A) et chlorites, en baguettes pour l'illite (B) ou de particules aux contours moins nets à floconneux (illite et illite-smectite, C et D).

Après réaction en présence de fer, la fraction fine est constituée d'argile ainsi que de calcite (Figure 34 d) et plus rarement d'oxydes de fer de type goethite (a, probablement présents dans le matériel initial). Aucun autre minéral n'est observé dans la préparation. Les particules argileuses présentent différentes morphologies. Certaines sont proches des particules de l'argile initiale (e, f), d'autres apparaissent très floconneuses (g) ou présentent de nouvelles morphologies en chevelure, plus ou moins bien développée (c en bordure uniquement et b). Les particules argileuses semblent en moyenne être de plus petite taille après réaction qu'initialement.

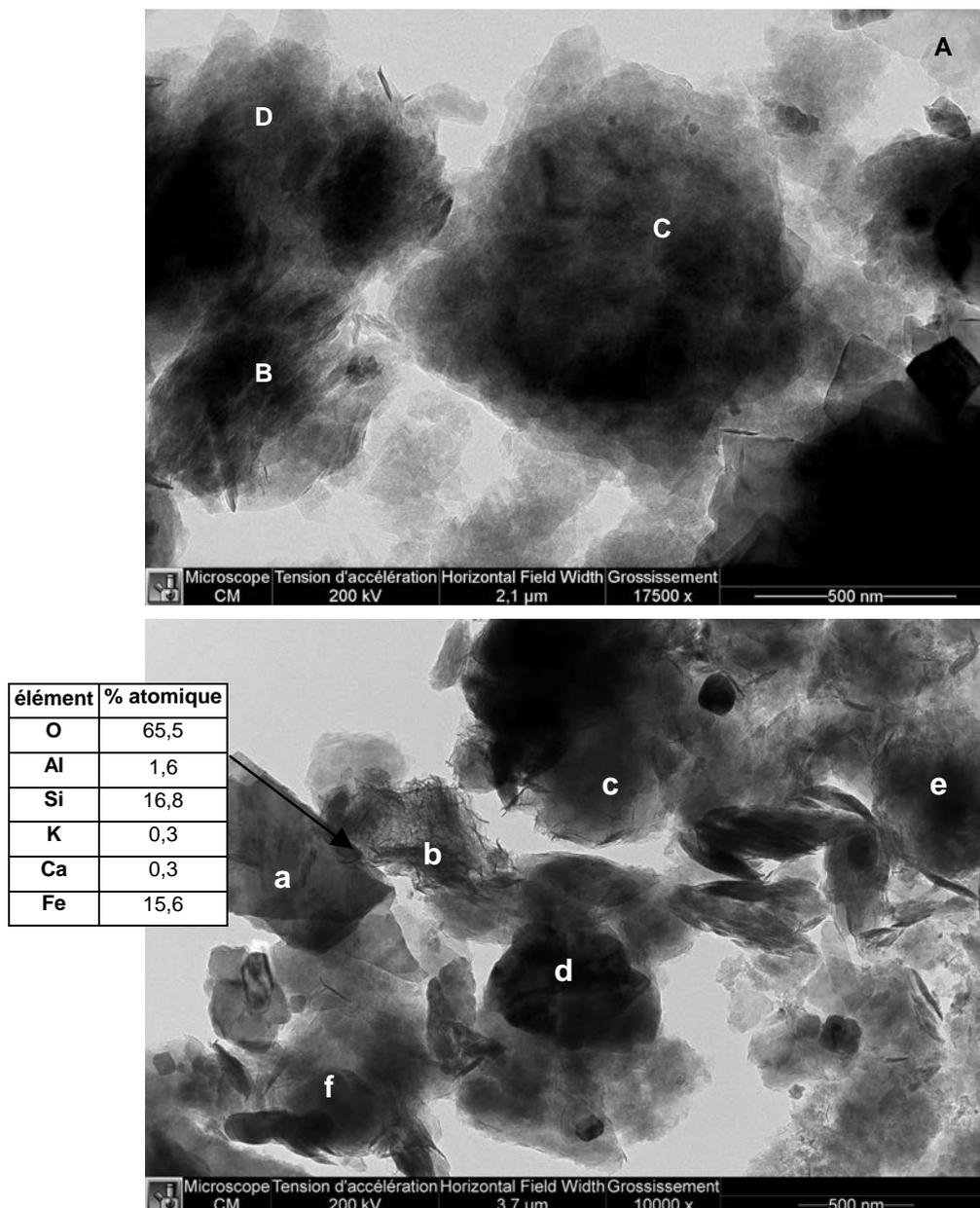


Figure 34. Micrographies MET de la fraction fine du COx initial (en haut) et 1 m-Fe (en bas). A : kaolinite, B : illite, C et D : interstratifiés illite-smectites, a : goethite, b et c : phases argileuses néoformées en chevelure, d : calcite, e et f : illite-smectites proches morphologiquement des particules initiales, g : particules floconneuses.

Des grains de Fe^0 ainsi que de la magnétite en très faible quantité, sont observés après 1 et 9 mois de réaction. Contrairement à la réaction du Fe^0 seul, les grains de Fe^0 ne sont généralement pas entourés d'oxydes de fer. La majorité des particules argileuses ne présentent pas de modification morphologique. De nouvelles morphologies de particules sont cependant quelques fois observées dans la fraction fine (morphologie en chevelure) comme dans la fraction grossière (fines baguettes ou fines plaquettes, soit directement sur les grains de fer, soit au sein de larges agglomérats de particules). Ces particules restent minoritaires dans l'échantillon.

Evolution de la surface spécifique par adsorption d'azote à 77K

Les isothermes d'adsorption – désorption du **COx initial et après réaction sans fer** présentent des allures identiques avec une faible hystérèse entre la branche d'adsorption et la branche de désorption caractéristique d'une faible quantité d'argile gonflante (Figure 35).

En présence de fer, l'hystérèse est de plus en plus marquée avec le temps et pour 3 m-Fe et 9 m-Fe, les quantités adsorbées sont plus importantes que pour l'argile initiale. La surface spécifique initiale du COx est de $36,4 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$, sa surface microporeuse de $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$ et son volume mésoporeux de $0,071 \text{ cm}^3/\text{liq}/\text{g}$.

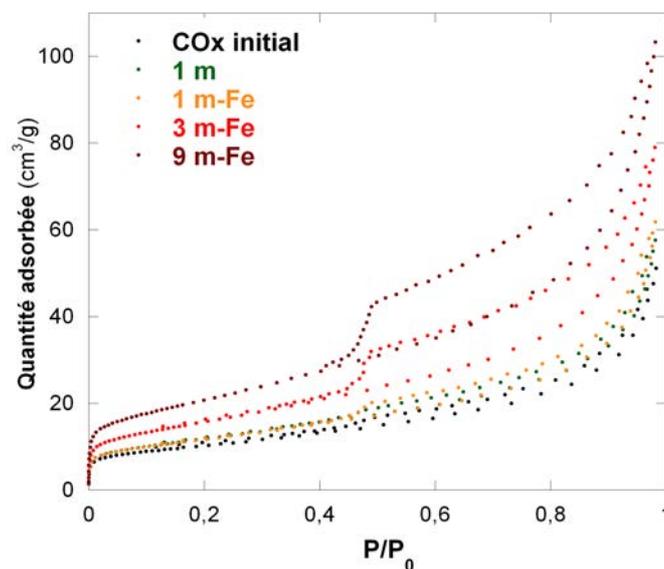


Figure 35. Isothermes d'adsorption - désorption à l'azote à 77 K du COx initial et après réaction en absence (1 m) ou en présence de fer (1 m-Fe, 3 m-Fe et 9 m-Fe).

La surface spécifique de l'échantillon 1 m et son volume mésoporeux sont plus importants que ceux de l'argile initiale ; sa surface microporeuse est au contraire plus faible. Ces variations montrent une réorganisation de l'argile du fait de sa dispersion dans la solution

expérimentale, du chauffage à 90°C et des étapes de centrifugation, congélation, lyophilisation et broyage.

Afin d'estimer l'**impact du Fe⁰** sur l'évolution de la surface spécifique, les échantillons en présence de fer sont comparés à l'échantillon après 1 mois de réaction sans fer. En considérant la surface spécifique du fer métal négligeable, la surface spécifique du mélange mécanique de Fe⁰+argile est estimée à 36,6 m²/g (proportion 14-86 %). Après réaction en présence de fer, la surface spécifique des produits de réaction augmente régulièrement avec le temps passant de 37 m²/g à 75 m²/g pour l'échantillon 9 m-Fe. Le volume de mésopores suit la même augmentation. La microporosité, détectée pour 1 m-Fe, est absente des échantillons 3 m-Fe et 9 m-Fe.

Tableau 14. Surface spécifique (SS) BET, SS microporeuse et volume mésoporeux du COx initial et après réaction en présence ou en absence de fer.

	SS BET m ² /g	SS microporeuse m ² /g	Volume mésoporeux BJH (branche de désorption) cm ³ liq/g
COx initial	36,4	5,8	0,072
1 m	42,6	1,2	0,084
Mélange Fe⁰+argilite calculé à 1 m (14 % - 86 %)	36,6	1,0	0,072
1 m-Fe	42,1	2,3	0,091
3 m-Fe	56,5	-	0,119
9 m-Fe	74,8	-	0,155
Erreur	1	1	0,05

La forte augmentation de surface spécifique et l'ouverture de l'hystérèse sont dues à des modifications des phases argileuses. Celles-ci peuvent être de plusieurs natures :

- présence d'une proportion d'argile plus importante que dans l'état initial ;
- formation de phases argileuses plus gonflantes ;
- délamination des particules argileuses initiales ;
- modification de la morphologie des particules (particules de plus petites tailles mais plus nombreuses).

Il n'est pour l'instant pas possible de choisir parmi ces hypothèses.

4.2.3.2. Analyses chimiques

Analyses chimique globale de la phase solide

Les résultats numériques sont présentés en Annexe 3 et l'évolution au cours du temps sur la Figure 36. La quantité de **fer** analysée après réaction en présence de fer est de l'ordre de 25 % et reste constante avec le temps. La quantité de **silice** montre une légère diminution au cours du temps. Les analyses des autres éléments ne montrent pas d'évolution significative par rapport à l'argile initiale et avec le temps ce qui confirme qu'ils n'y pas de cations en quantité importante en solution, ce qui est en accord avec l'analyse des solutions.

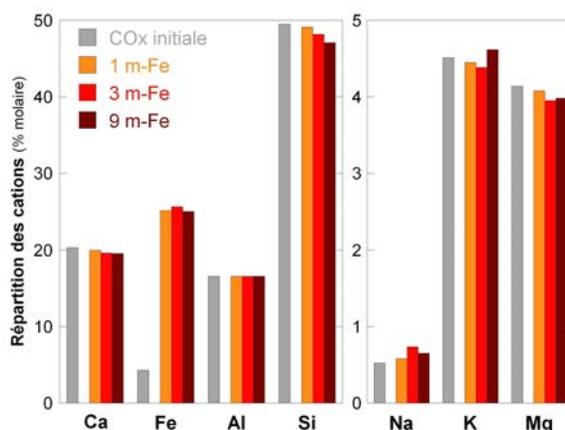


Figure 36. Répartition des cations dans la phase solide du COx avant et après réaction (en pourcentage molaire en considérant l'aluminium constant).

Analyses chimiques par MET-EDS des particules argileuses de la fraction fine

Les valeurs moyennes des analyses EDS sur les particules argileuses sont présentées en Annexe 3. La Figure 37 montre un enrichissement en fer très important des particules argileuses dès le 1^{er} mois avec des pourcentages de fer de 8,4 et 5,6 % (pourcentage atomique) pour 1 m-Fe et 9 m-Fe, respectivement, contre 2,1 % initialement. L'écart type sur l'argile initiale (1,5) est due à l'hétérogénéité de la fraction argileuse du COx et notamment à la présence de chlorites présentant des teneurs en fer plus importante que les autres familles d'argile. En présence de fer, les écart-types sont plus importants indiquant un système hétérogène. Les particules en chevelures (b et c sur la Figure 34), minoritaires dans l'échantillon, sont celles qui contiennent le plus de fer (généralement plus de 10 %, la particule b en contenant 15,6 %) et contribuent à ces écart-types importants. Il est donc difficile d'estimer si les variations des teneurs en fer entre les échantillons 1 m-Fe et 9 m-Fe sont significatives.

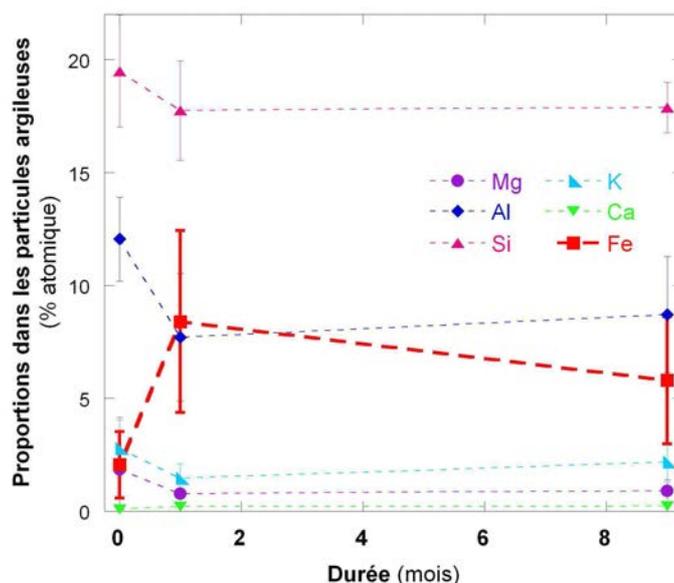


Figure 37. Evolution de la proportion moyenne des particules argileuses du COx. Ces moyennes incluent les particules en chevelures, particulièrement riches en fer.

Le diagramme cristallochimique ternaire Fe-Al-Si présenté en Figure 38 montre que l'enrichissement en fer des particules argileuses s'effectue au détriment de l'aluminium alors que le silicium reste globalement constant. Le rapport Al/Si, initialement de 0,6 est de 0,43 et 0,49 à 1 et 9 mois, respectivement. Dans ce diagramme, les particules argileuses s'approchent de la composition des **odinites** $((\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x)(\text{Fe}^{2+}\text{Mg}^{2+})_{(3-x)}(\text{Al}^{3+}\text{Fe}^{3+})_x\text{O}_5(\text{OH})_4)$, représentées en triangles gris sur le diagramme (Bailey, 1988) mais les particules sont relativement dispersées, soulignant l'hétérogénéité du système.

Les analyses chimiques des phases solides confirment que la totalité du fer initialement introduit est dans la phase solide. L'ensemble des particules argileuses s'enrichit en fer dès le premier mois. L'absence d'aluminium en solution et de variation de la quantité d'aluminium dans la phase solide ainsi que la diminution du rapport Al/Si dans les particules argileuses suggèrent que l'apport de fer aux particules argileuses est également accompagné d'un apport en silice.

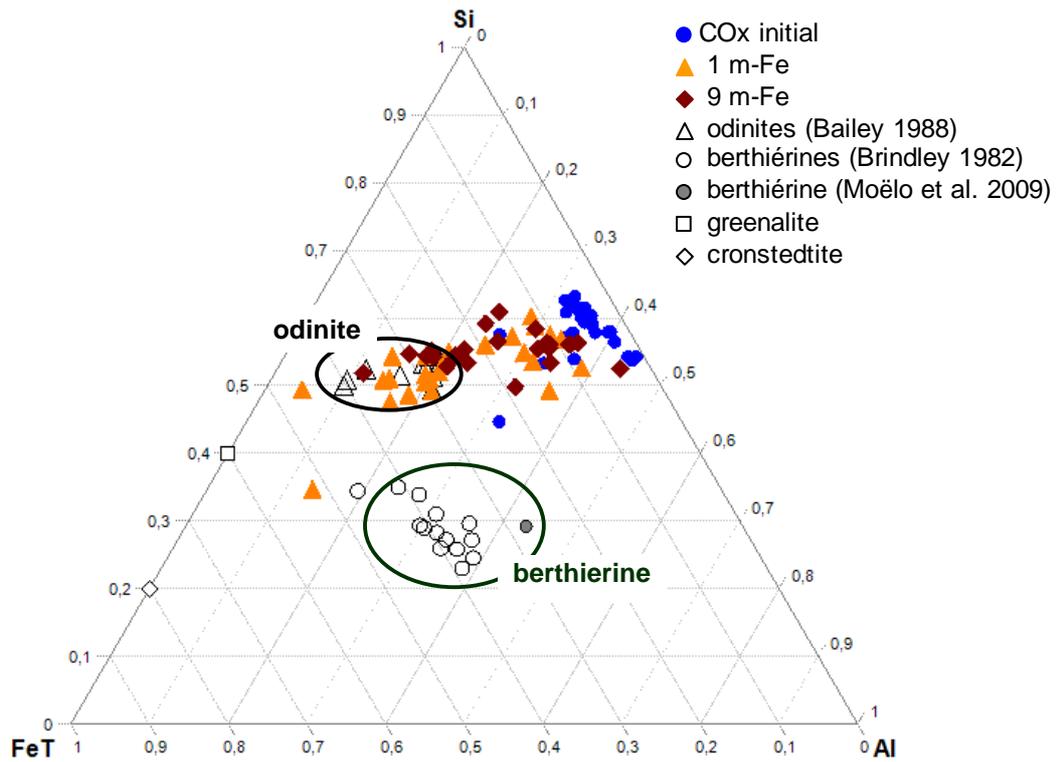


Figure 38. Evolutions cristallochimiques des particules argileuses du COx en présence de fer dans le diagramme Al-Si-Fe.

4.2.3.3. DRX sur poudre non orientée

Aucune différence n'est visible entre le diffractogramme de la roche initiale et celui de l'échantillon 9 m (COx initial en gris et 9 m en bleu sur la Figure 39).

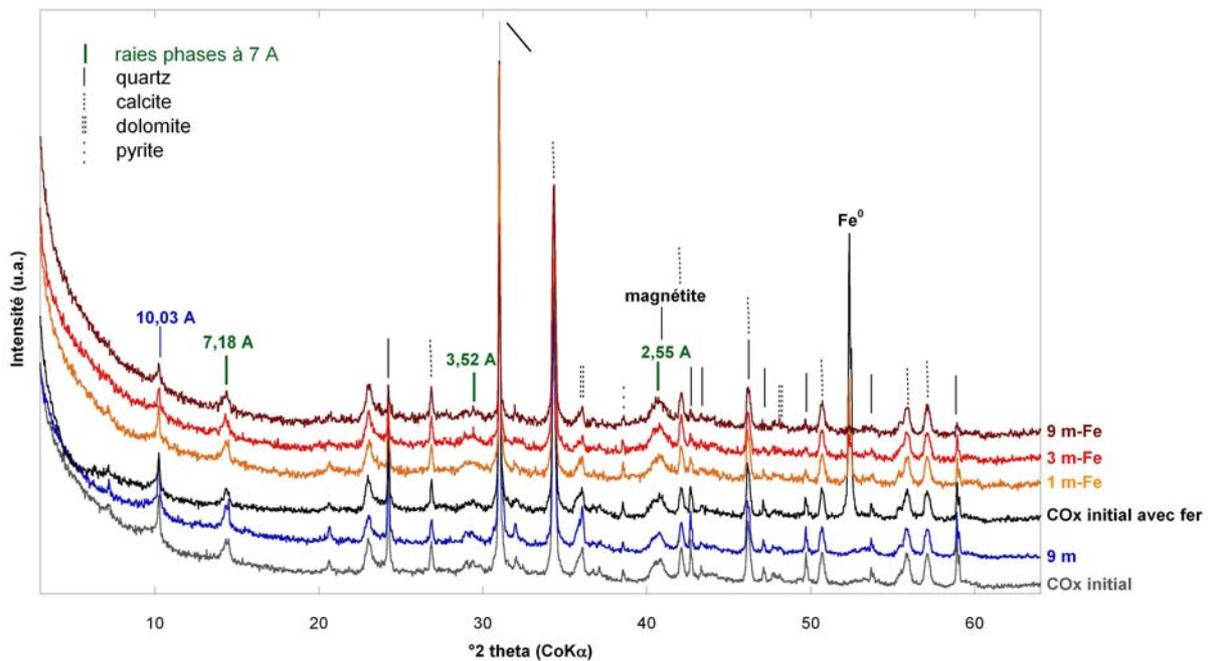


Figure 39. Diffractogramme X sur poudre désorientées du COx avant et après réaction avec ou sans Fe⁰.

En présence de fer, une diminution importante de l'intensité de la raie du Fe^0 est observable pour 1 m-Fe. Pour 9 m-Fe, le Fe^0 n'est plus détectable par DRX. L'intensité des raies du quartz diminue ; celles de la calcite ne semblent pas présenter de variations significatives alors que celles de la dolomite diminuent. Concernant les phases argileuses, la raie 001 de la chlorite semble diminuer, voire disparaître (l'intensité de cette raie, initialement très faible, peut être estompée par le rehaussement de la ligne de base dans les échantillons contenant du fer). La raie de l'illite et des interstratifiés I-S perd en intensité et semble moins asymétrique. La raie à 7,2 Å, correspondant initialement aux réflexions 001 des kaolinites et 002 des chlorites, présente une légère variation de sa forme (une seule raie plus large, au lieu de deux très proches) mais ne présente pas de variation d'intensité significative.

La légère modification de la forme des massifs vers 3,52 et 2,55 Å peut indiquer la formation d'une nouvelle phase à 7 Å comme précédemment observée par de Combarieu et al. (2007). Les espèces correspondantes le mieux dans la base PDF sont des serpentines ferrifères : l'**odinite** 1T ou 1M (048-1858, $(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})_{2,5}(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), le **berthierine-1H** (31-0618, $(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et une chlorite ferrifère, le **chamosite** (10-0404, $(\text{Fe}^{2+},\text{Mg},\text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{O})_8$). La modification du massif vers 2,55 Å peut également être due à la présence de magnétite dont la raie principale est à 2,53 Å.

La comparaison des intensités intégrées de certaines raies mesurées à partir des diffractogrammes avec standard fournit des informations quantitatives sur l'évolution relative des minéraux en fonction du temps. Le fer ne s'orientant pas de façon préférentielle lors de la mise en place de l'échantillon pour l'analyse en DRX et l'espèce présentant une raie de diffraction principale très intense et non superposée à une autre phase, il est possible d'utiliser directement l'intensité intégrée de cette raie pour suivre l'évolution de la consommation du Fe^0 pendant la réaction. La Figure 40a, illustrant l'évolution relative des intensités des raies des minéraux non argileux, confirme la consommation très rapide du Fe^0 (diminution de 69 % de l'intensité de la raie principale du Fe^0 entre le mélange initial et 1 m-Fe) et sa disparition quasi-totale dans l'échantillon 9 m-Fe. Concernant l'évolution du **quartz**, les intensités intégrées sont mesurées sur les raies principales du quartz à 3,33 et 4,26 Å (ces deux raies sont superposées à des phases argileuses). En absence de fer, l'intensité des raies principales du quartz ne présente pas de variation significative alors qu'en présence de fer, une diminution notable de l'intensité est observée (intensités intégrées de 9 m-Fe inférieures à 40 % de la valeur initiale). En présence comme en absence de fer, l'intensité de la raie de la **calcite** ne présente pas de diminution avec le temps ce qui montre la stabilité de ce minéral au cours de la réaction. Les intensités des raies de la **dolomite** diminuent légèrement ; ces

intensités sont cependant faibles et les raies superposées à celles des feldspaths ce qui rend la quantification délicate.

Concernant les **phases argileuses** (Figure 40b), il faut tout d'abord noter que la mesure de l'intensité des raies des phases à 10 Å est moins précise que la mesure sur les phases à 7 Å ou sur les autres raies du fait de la difficulté à définir la ligne de base aux petits angles. Une diminution des raies à 7 et 10 Å est observée en absence de fer. Les variations de ces deux raies en présence de fer sont les mêmes : une augmentation entre 0 et 1 mois puis une diminution par la suite. De plus, ces variations sont opposées à celles de la raie 02-,11- ce qui signifie qu'elles sont probablement dues à des effets d'orientation des particules argileuses lors de l'acquisition et ne sont donc pas significatives. Ces mesures ne permettent donc pas de confirmer la formation de phase à 7 Å.

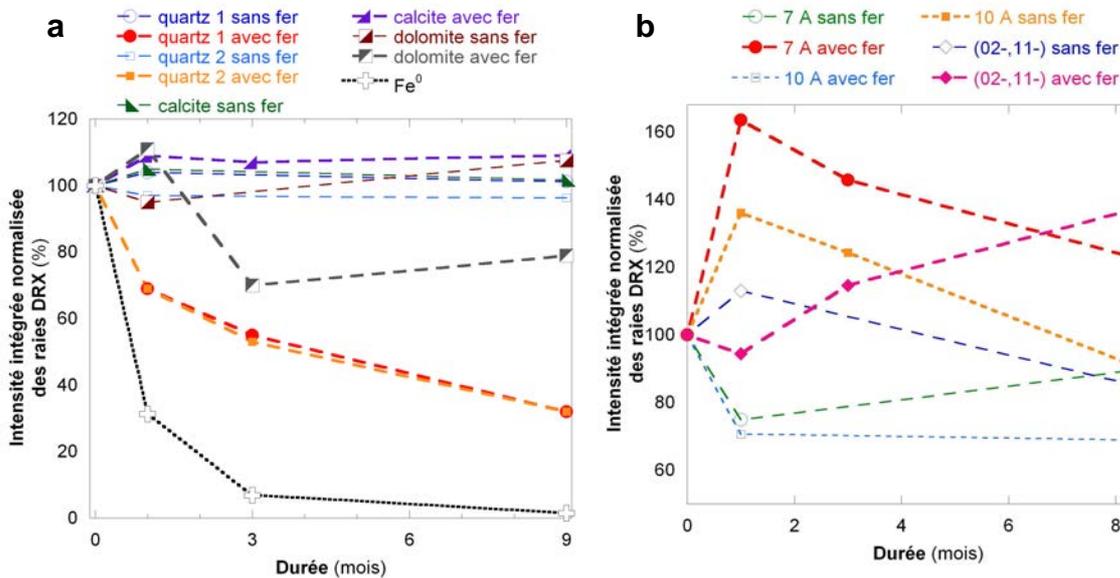


Figure 40. Evolutions des intensités intégrées des raies des minéraux non argileux (à gauche) et des minéraux argileux (à droite), en fonction du temps, calculées à partir des diffractogrammes X avec standard. Quartz 1 et quartz 2 correspondent aux raies à 3,33 et 4,26 Å, respectivement.

La DRX met en évidence une consommation rapide et quasi-totale du Fe⁰ en 9 mois de réaction, une forte dissolution du quartz et la stabilité de la calcite. Les phases argileuses illite et interstratifiés I-S semblent légèrement déstabilisées. La formation de deux nouvelles phases porteuses de fer est suggérée : berthierine, chamosite ou odinite et magnétite mais les variations observées sur les DRX restent minimes. L'observation de magnétite au MEB et l'observation de nouvelles morphologies de phases au MET et au MEB sont en accord avec la formation conjointe de ces deux espèces.

4.2.3.4. Spectroscopie infrarouge

Après réaction en présence de Fe^0 , l'intensité du signal est légèrement plus faible et des modifications sont observées par rapport aux spectres de l'argile initiale (Figure 41). La différence la plus marquée concerne le quartz, avec une atténuation forte des doublets à 780 et 800 cm^{-1} et des vibrations harmoniques à 1990 et 1883 cm^{-1} . Au niveau du massif des vibrations d'élongation des OH, la bande à 3400 cm^{-1} est moins marquée, probablement du fait de la présence d'une nouvelle bande vers 3500 cm^{-1} . De légères modifications de la forme des spectres sont observées au niveau du massif des vibrations des Si-O-Si vers 942 et 1090 cm^{-1} . Enfin, une augmentation du niveau du spectre est visible entre 600 et 690 cm^{-1} par rapport au spectre de l'argile initiale. Ces modifications sont également probablement dues à la présence de nouvelles bandes et donc à d'éventuelles modifications des phases argileuses ou la formation de nouvelles phases argileuses.

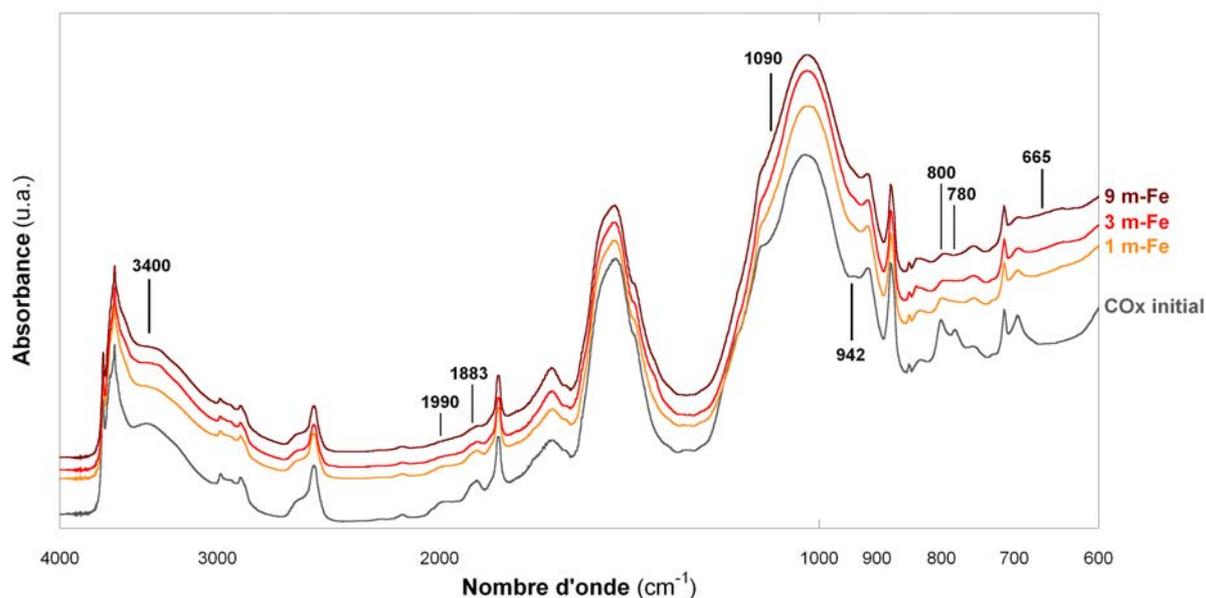


Figure 41. Spectres infrarouges en réflexion diffuse du COx, argile initiale et après réaction.

La spectroscopie infrarouge confirme la dissolution importante du quartz en présence de Fe^0 . Des modifications des massifs de vibration des Si-O-Si et des OH indiquent des évolutions dans la structure des phases argileuses (modification des phases initiales ou formation de nouvelles phases).

4.2.4. Conclusion

La présence d'argilite du Callovo-Oxfordien en solution chlorurée-salée amplifie l'oxydation du Fe^0 en comparaison avec une réaction sans argile.

La solution des produits de réaction du COx avec le Fe^0 présente un pH de l'ordre de 8 avec ou sans fer due à la présence de carbonates. L'oxydation du fer entraîne une diminution

importante du Eh, du même ordre de grandeur que celle observée dans le cas de la réaction du Fe^0 seul. Ces évolutions sont cohérentes avec celles observées par de Combarieu et al. (2007). Les valeurs obtenues lors de ces précédentes expériences sont cependant légèrement décalées (augmentation plus importante du pH et diminution plus importante du Eh) du fait des rapports Fe^0/COx différents. Les cations fer ne sont pas stables en solution. La diminution des concentrations en Ca, Mg et Si en solution en présence de fer indique la précipitation de ces éléments dans des phases solides. Au contraire, l'augmentation de la concentration en K, également soulignée par de Combarieu et al. (2007) est observée en présence de fer et traduit une dissolution partielle de l'illite et ou des interstratifiés I-S.

Au niveau de la phase solide, le Fe^0 est consommé rapidement et totalement après 9 mois de réaction. La diminution de la quantité de quartz est marquée (diminution de 68 % de l'intensité des raies de DRX) alors que la calcite reste stable. Les illites et les interstratifiés I-S semblent les phases argileuses les plus déstabilisées mais l'ensemble des particules argileuses analysées par MET-EDS est enrichi en fer et se rapproche du pôle odinite dans le diagramme cristallographique Al-Si-Fe. Des particules à morphologie en chevelure et très riches en fer (jusqu'à 16 %) sont observées. La combinaison des informations obtenues par DRX, MET et MEB montre la formation d'une nouvelle phase à 7Å riche en fer de la famille des berthierines, odinites ou chamosites et la précipitation de magnétite, comme observée par de Combarieu et al. (2007).

Certaines observations ne peuvent être totalement expliquées avec les caractérisations présentées, notamment du fait de la complexité de la roche du COx.

- **La surface spécifique des produits de réaction augmente** avec le temps, comme précédemment observé par de Combarieu et al. (2007). L'oxydation du fer, la dissolution du quartz et l'absence de formation d'une quantité importante de nouvelles phases non argileuses conduisent à une diminution de la proportion des minéraux non argileux par rapport aux minéraux argileux. La surface spécifique des minéraux non argileux étant négligeable par rapport à celles des minéraux argileux, la diminution de cette proportion entraîne une augmentation relative de la surface spécifique de l'ensemble des produits de réaction. En considérant l'oxydation totale du Fe^0 , une dissolution de 70 % du quartz, une surface spécifique des argiles constante et une proportion de 25 à 40 % de quartz dans l'argilite de départ, il est possible de calculer une surface spécifique des produits de réaction comprise entre 53 et 63 m^2/g . Cette valeur calculée théorique est inférieure à la valeur expérimentale de 75 m^2/g . L'augmentation de la surface spécifique ne peut donc pas être entièrement attribuée à l'augmentation de la proportion des phases argileuses. De plus, cette augmentation de

surface spécifique ne peut être due à la formation d'argiles gonflantes telles que les smectites car la légère augmentation de la CEC (+ 2 meq/100 g) n'est pas suffisante pour expliquer une augmentation significative de la quantité de smectite. Enfin, la DRX n'indique pas une telle augmentation. Cela ne peut être non plus uniquement attribué à la présence de magnétite, au vu des faibles quantités formées et de la faible surface spécifique généralement mesurée pour les magnétites². Enfin, Lear et Stucki (1989) ont montré que la réduction du fer structural dans les nontronites entraîne une diminution de la surface spécifique ce qui ne va pas dans le sens de notre évolution. Ces observations suggèrent qu'une modification morphologique des particules argileuses pourrait contribuer à l'augmentation de la surface spécifique (particules plus petites, délamination). Les observations MET semblent en effet montrer une diminution moyenne de la taille des particules argileuses après réaction mais les informations actuelles ne permettent pas de conclure de façon catégorique.

- **La totalité du Fe⁰ est consommée** (2 g de fer pour 12 g d'argilite initialement) mais aucune phase ferrifère n'apparaît en quantité significative par DRX. Les différentes familles d'argiles sont détectées en DRX après réaction (chlorite, illite, I-S et phase à 7 Å) mais l'ensemble des particules argileuses analysées par MET-EDS présente un enrichissement en fer. Il s'agit maintenant de savoir si toutes les familles d'argiles sont déstabilisées et s'enrichissent en fer. Aucune information ne peut notamment être obtenue concernant la kaolinite, du fait de la formation de nouvelles phases diffractant à 7 Å et de la petite taille et faible abondance de cette phase (plus difficilement observable au MET que les autres phases argileuses).
- **Une quantité importante de quartz** est dissoute et la silice n'est pas stable en solution. Une diminution du rapport Al/Si est observée dans les particules argileuses. La disponibilité de la silice semble donc avoir un rôle dans la formation des particules argileuses ferrifères. La présence de silice est-elle indispensable et comment influence-t-elle la formation ou l'évolution de ces particules ?

De part la composition minérale complexe de la roche du COx, la caractérisation de ses produits d'interaction avec le Fe⁰ n'est pas aisée et l'ensemble des mécanismes d'interaction ne peut être compris. Afin d'expliquer certaines observations et de mieux comprendre ces mécanismes, la fraction argileuse du COx a été extraite de la roche et les expériences réalisées dans des conditions similaires sont présentées dans le chapitre suivant.

² surface spécifique BET de la magnétite Prolabo : 3,5 m²/g.

Chapitre 5.
Interaction de la fraction argileuse du COx
(SCOx) avec le fer métal sous atmosphère
anoxique à 90C

Afin de mieux comprendre les mécanismes de transformation des phases argileuses du COx, de caractériser les nouvelles phases argileuses formées et de comprendre l'influence de certains paramètres sur la réactivité du COx, des réactions sont réalisées dans les mêmes conditions sur la fraction argileuse du Callovo-Oxfordien (SCOx). Les résultats sont présentés dans cette partie et comparés à ceux obtenus pour le COx.

Lors de l'ouverture de l'autoclave, les produits solides sont sédimentés au fond du réacteur. En présence de fer, les produits de réaction prennent une teinte verdâtre (présence de Fe^{2+} et Fe^{3+}) qui persiste après lyophilisation et broyage.

5.1. Analyses des phases liquides

Les résultats numériques sont présentés Annexe 3 et sur les Figure 42 et Figure 44. La dissolution de SCOx dans la solution expérimentale conduit à un **pH** de 4,4. Lors des réactions en absence de fer le pH reste stable avec le temps. En présence de fer, le pH augmente fortement entre l'état initial et 1 mois puis reste relativement constant avec le temps (valeurs entre 9,8 et 10,2). Un écart de près de 6 unités pH est donc mesuré entre les réactions sans fer et avec fer.

Le Eh est positif et stable pour les argiles ayant réagi sans fer. En présence de fer, le Eh est négatif et décroît jusqu'à atteindre une valeur de -390 mV pour l'échantillon 9 m-Fe. **La conductivité** du surnageant est plus importante après réaction en absence de fer (environ $3,4$ mS/cm) qu'initialement ($2,7$ mS/cm). En présence de fer, les valeurs de conductivité sont proches de celles de l'état initial.

Par rapport à la réaction du **Fe^0 seul**, l'augmentation du pH et la diminution du Eh de SCOx sont plus marquées. La solution du **COx non purifié** ne présente pas de tels différences de valeurs entre les réaction sans et avec fer. Le pH de SCOx est plus basique que celui du COx et le Eh de SCOx est plus réducteur que celui du COx.

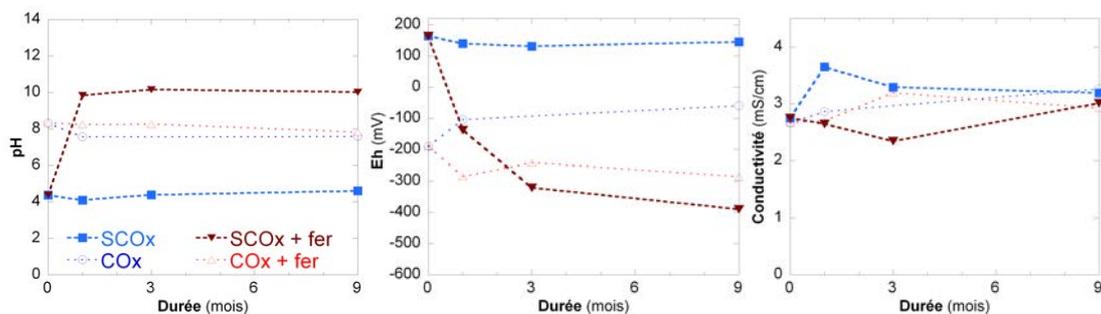


Figure 42. Evolutions du pH, du Eh et de la conductivité des solutions du COx et de SCOx en fonction du temps.

Lors du dosage des cations en solution, aucune trace d'aluminium n'a été détectée, comme dans le cas du COx.

Les concentrations en **sodium** sont identiques en présence comme en absence de fer et augmentent entre 3 et 9 mois (Figure 43). Les valeurs sont légèrement supérieures à celles mesurées dans la solution du COx.

Les concentrations en **calcium** sont plus faibles en présence de fer que dans les solutions témoins, suggérant une remobilisation du Ca dans les phases solides. La différence observée entre réactions sans et avec fer est identique pour le COx mais les concentrations en Ca du COx sont plus importantes que celles de SCOx. Alors que l'argilite du COx est globalement en équilibre avec la solution chlorurée-salée, SCOx est initialement saturée au Na et échange du Ca et du Na avec la solution lors de sa dispersion, ce qui entraîne un appauvrissement de la solution en Ca. L'effet est plus marqué dans le cas du calcium que pour le sodium car des ions Ca libérés par les carbonates du COx participent probablement à cette concentration en Ca importante. De plus, la concentration initiale en Na est plus importante que celle en Ca.

Des concentrations significatives en **potassium** sont également mesurées en absence de fer et ces concentrations augmentent en présence de fer. Initialement les concentrations en K sont plus importantes dans le COx que dans SCOx indiquant là encore plusieurs sources de K : dissolution des illites et probablement des feldspaths. L'augmentation de la concentration en présence de fer est plus rapide dans le cas du COx mais les valeurs obtenues pour les échantillons 9 m-Fe sont identiques dans les deux cas.

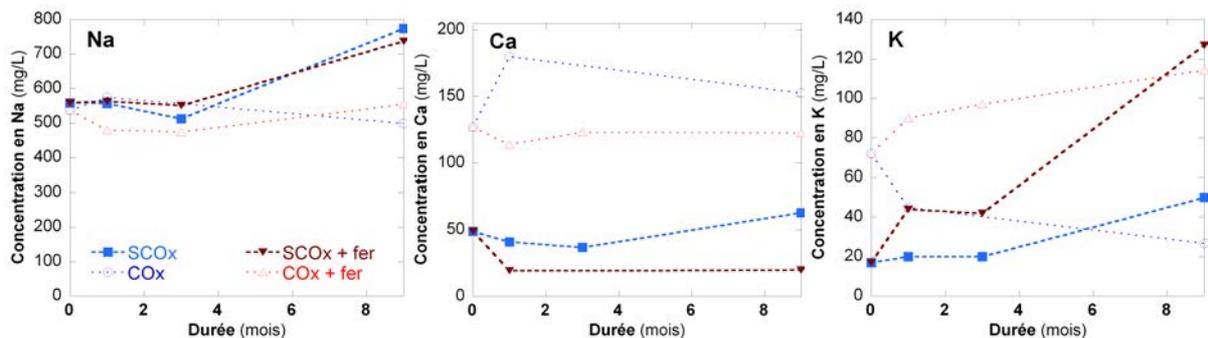


Figure 43. Evolution de la concentration des cations Na, Ca et K en solutions du COx et de SCOx en fonction du temps.

Dans le cas des expériences témoins sans fer, des concentrations importantes en **magnésium** sont mesurées (Figure 44). En présence de fer, les concentrations diminuent, suggérant une remobilisation du Mg dans des phases solides. Les concentrations plus élevées en Mg des témoins dans le cas du COx non purifié confirment que le Mg provient à la fois de la fraction argileuse (ouverture des feuillets de chlorite) mais également de la fraction non argileuse du

COx (dissolution modérée de la dolomite). Dans le cas de SCOx en présence de fer, l'ensemble du Mg est consommé alors qu'il en persiste dans le cas du COx. Le Mg pourrait donc être un facteur limitant à la formation de nouvelles phases minérales.

Les concentrations en **silicium** et en **fer** sont variables en fonction du temps pour le COx et de SCOx (variations identiques pour le Si et le Fe). Dans tous les cas, en présence de fer comme dans les expériences témoins, les valeurs restent faibles indiquant que le fer n'est pas stable en solution.

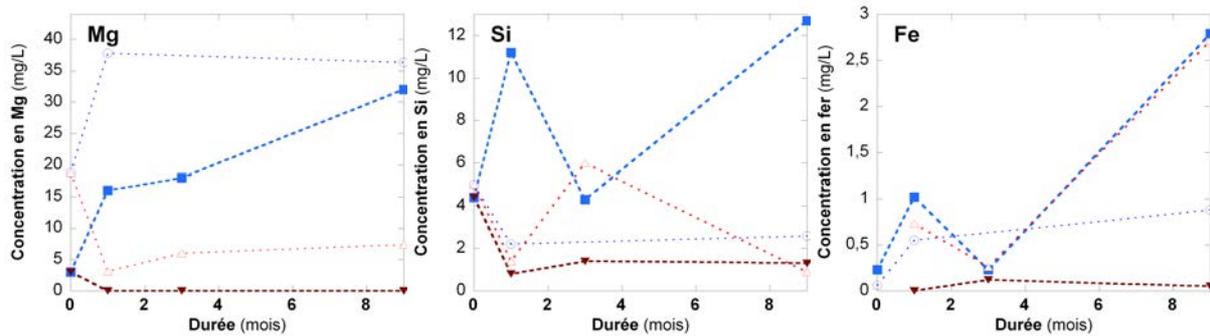


Figure 44. Evolution de la concentration des cations en solutions du COx et de SCOx en fonction du temps.

L'oxydation du Fe⁰ entraîne une augmentation du pH de la solution dès le premier mois. Cette augmentation est d'avantage marquée que dans le cas du Fe⁰ seule. La réaction est donc probablement déplacée vers une oxydation plus importante du Fe⁰ en début de réaction. Comme dans les systèmes précédents, le fer dissous n'est pas stable en solution. Des différences de concentrations observées entre le COx et SCOx en absence de fer proviennent (i) de l'échange Na-Ca entre les argiles et la solution, (ii) de la présence de minéraux non argileux dans le COx (carbonates et probablement feldspaths potassiques). La concentration de certains cations évolue avec le temps de manière identique dans le COx et dans SCOx : augmentation du potassium (accentuée en présence de fer), attribuée à l'ouverture des feuillets d'illite et augmentation du magnésium (consommé en présence de fer) attribuée à l'ouverture des feuillets de chlorite et d'interstratifiés I-S et à la remobilisation de cet élément en phase solide en présence de fer.

5.2. Mesure de la capacité d'échange cationique

Les résultats numériques sont présentés en Annexe 3, la Figure 45 illustre l'évolution de la CEC du COx et de SCOx et la Figure 46, la répartition des cations pour ces deux expériences. La CEC étant exprimée en meq/100 g de matière, les valeurs expérimentales de SCOx (100 % d'argile) et du COx (de l'ordre de 50 % d'argile) ne sont pas directement comparables mais il est possible de comparer les évolutions en fonction du temps et de la présence de fer.

La CEC_{Cat} mesurée pour SCOx initiale est de $24,8 \pm 1$ meq/100 g d'argile sèche. **Après équilibre** avec la solution chlorurée-salée la CEC_{Cat} augmente à 29,0 meq/100 g. Cette différence s'explique par la rétention de cations dans la solution interstitielle des argiles lors de la centrifugation. La comparaison des valeurs de $CEC_{A472-Co}$ montre en effet une différence entre l'argile avant et après équilibration dans la gamme d'erreur des mesures. La répartition des cations confirme l'échange Na-Ca précédemment décrit entre la solution et la surface du solide (diminution des Na échangeables et augmentation des Ca échangeables).

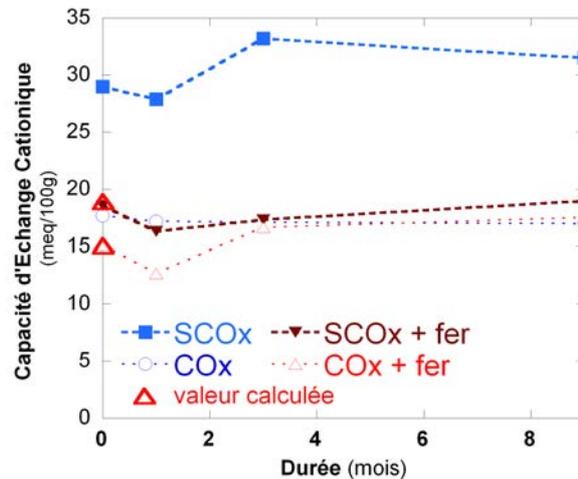


Figure 45. Evolution de la CEC_{Cat} du COx et de SCOx en fonction du temps.

En absence de fer, les valeurs de CEC_{Cat} de SCOx augmentent légèrement, en moyenne, par rapport à l'état initial (valeurs entre 27,9 et 31,5 meq/100 g) et une modification de la répartition des cations à la surface des argiles est observée, marquée par l'augmentation importante du **magnésium** en surface (9,2 à 9 mois contre 1,6 mg/L initialement). Cette augmentation est cohérente avec l'augmentation du magnésium en solution et implique une dissolution des particules argileuses. Les quantités de **sodium** et **calcium** présentent une légère diminution par rapport aux expériences témoins et le potassium, une légère augmentation. L'**aluminium**, initialement mesuré, n'est jamais détecté après réaction. N'étant également pas détecté en solution, cela signifie donc que le chauffage entraîne ces ions initialement échangeables dans des produits solides. La présence de **silicium**, uniquement

après 3 mois de réaction, n'est pas expliquée et contribue probablement à l'augmentation de la CEC_{Cat} à 3 mois.

Le COx étant globalement en équilibre avec la solution expérimentale, la CEC du COx en absence de fer ne présente pas une telle augmentation ni de modification importante dans la répartition des cations.

En présence de fer, la CEC_{Cat} après réaction est plus faible que celle calculée pour le mélange Fe⁰+argile initial (valeurs entre 16,3 et 19 meq/100 g) mais les valeurs augmentent cependant entre 1 et 9 mois. L'évolution de la répartition des cations est marquée par une diminution du **calcium** échangeable plus importante que pour les échantillons sans fer. La diminution de la concentration en Ca en solution indique que le calcium est probablement mobilisé dans les produits solides. La quantité de **sodium** est du même ordre de grandeur qu'en absence de fer. La quantité d'ion **potassium** est plus importante pour les échantillons ayant réagi en présence de fer que pour le mélange initial et les échantillons sans fer (2,5 meq/100 g dans le mélange initial contre 4,6 meq/100 g avec fer pour l'échantillon 9 m-Fe); les quantités augmentent avec le temps. Cette augmentation est à relier avec l'augmentation de la concentration de potassium dans la phase liquide et indique probablement une augmentation de la déstructuration des feuillets d'illite en présence de fer. La quantité de **magnésium** échangeable des argiles diminue fortement en comparaison des quantités dosées en absence de fer. La consommation de magnésium est aussi observée en phase liquide ce qui indique une forte remobilisation de cet élément dans la phase solide. De très faibles quantités de **fer** sont détectées dans l'échantillon 3 m-Fe mais ces quantités restent très proches de la limite de détection et ne sont donc pas considérées comme significatives.

En présence de fer, COx et SCOx présentent une diminution de la CEC entre l'état initial et 1 mois puis une légère augmentation avec le temps. Cependant un écart beaucoup plus important est observé dans le cas de SCOx entre les réactions avec et sans fer. De plus, la diminution du Ca et l'augmentation du K ne sont pas observées dans le cas du COx. Enfin, la diminution du Mg est de plus grande ampleur dans le cas de SCOx que du COx.

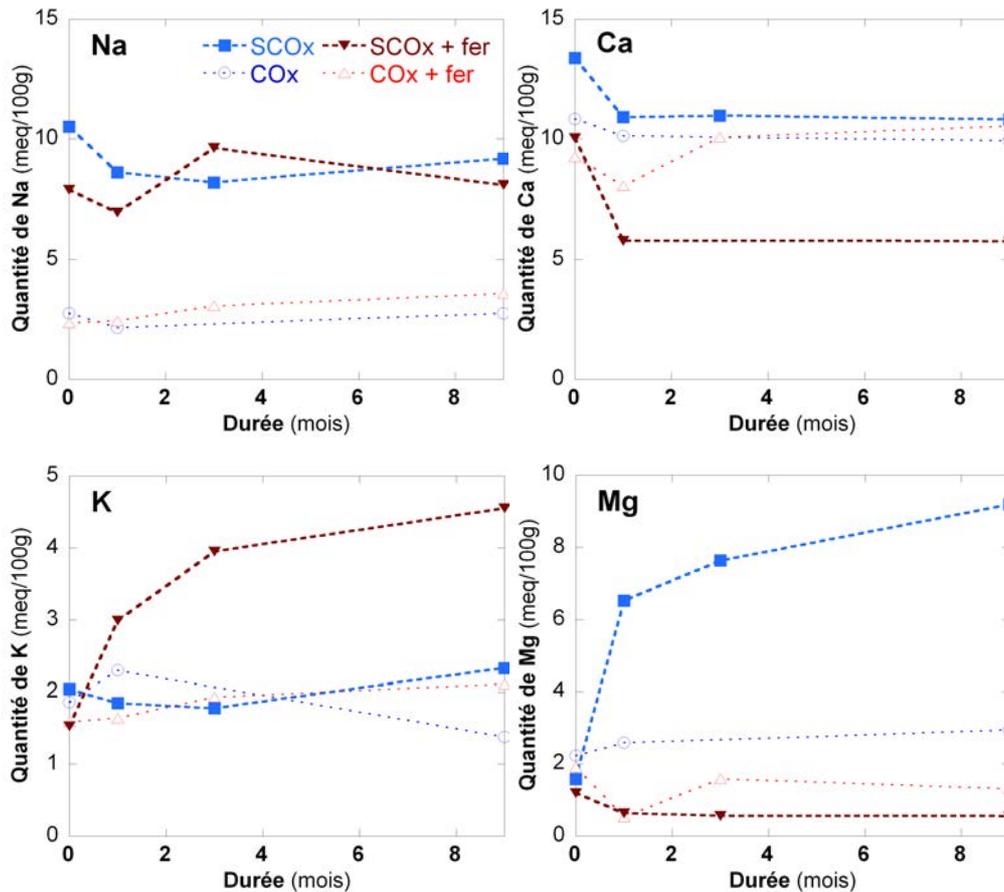


Figure 46. Répartition des cations échangeables du COx et de SCOx en fonction du temps. L'Al n'étant détecté que dans l'argile initiale, le Si uniquement à 3 mois sans fer et le Fe en quantité considérées négligeables, les évolutions de ces éléments ne sont pas représentées (les données numériques sont en Annexe 3).

En absence de fer, la CEC de SCOx augmente avec le temps et la quantité de Mg échangeable est cinq fois plus importante qu'initialement. La concentration d'ions Mg étant également plus importante en phase liquide après réaction sans fer, ces résultats confirment une libération de Mg par le solide. **En présence de fer**, la CEC de est légèrement plus faible qu'initialement du fait d'une plus faible quantité d'ions calcium et magnésium dosée. Ces deux ions sont également moins concentrés dans la phase liquide ce qui confirme qu'ils sont re-mobilisés dans des phases argileuses néoformées. L'augmentation du potassium échangeable (quatre fois plus important qu'en absence de fer) montre une déstructuration des feuillets d'illite en présence de fer. Il n'y a pas de fer échangeable à la surface du solide.

Des différences notables existent entre l'évolution des cations échangeables du COx et de sa fraction argileuse. En absence de fer, l'augmentation du Mg est beaucoup plus marquée pour SCOx que pour le COx et en présence de fer, l'augmentation du K et la diminution du Ca sont également plus marquées pour SCOx.

5.3. Caractérisations des produits de réaction de SCOx+Fe⁰

5.3.1. Evolution morphologique

5.3.1.1. Observations de la fraction grossière de SCOx+Fe⁰ au MEB

L'observation des échantillons après réaction en absence de fer ne révèle aucune modification morphologique.

La fraction grossière des échantillons après réaction avec le fer est composée de particules de **magnétite** très bien cristallisées (taille de 10 à 80 µm, Figure 47 a) et de **nodules de particules argileuses** plus ou moins modifiées et mêlées ou non à des cristaux de magnétite (Figure 47 b et c). La Figure 47 b montre que les nodules sont parfois poreux. Dans les échantillons 1 m-Fe et 3 m-Fe, de nouvelles phases argileuses riches en fer sont visibles sous forme de fines plaquettes incurvées s'organisant en rosaces, comme dans le cas du COx. Dans 9 m-Fe de réaction, d'autres formes sont observées : **phyllosilicates en baguettes ou en alvéoles** (Figure 48).

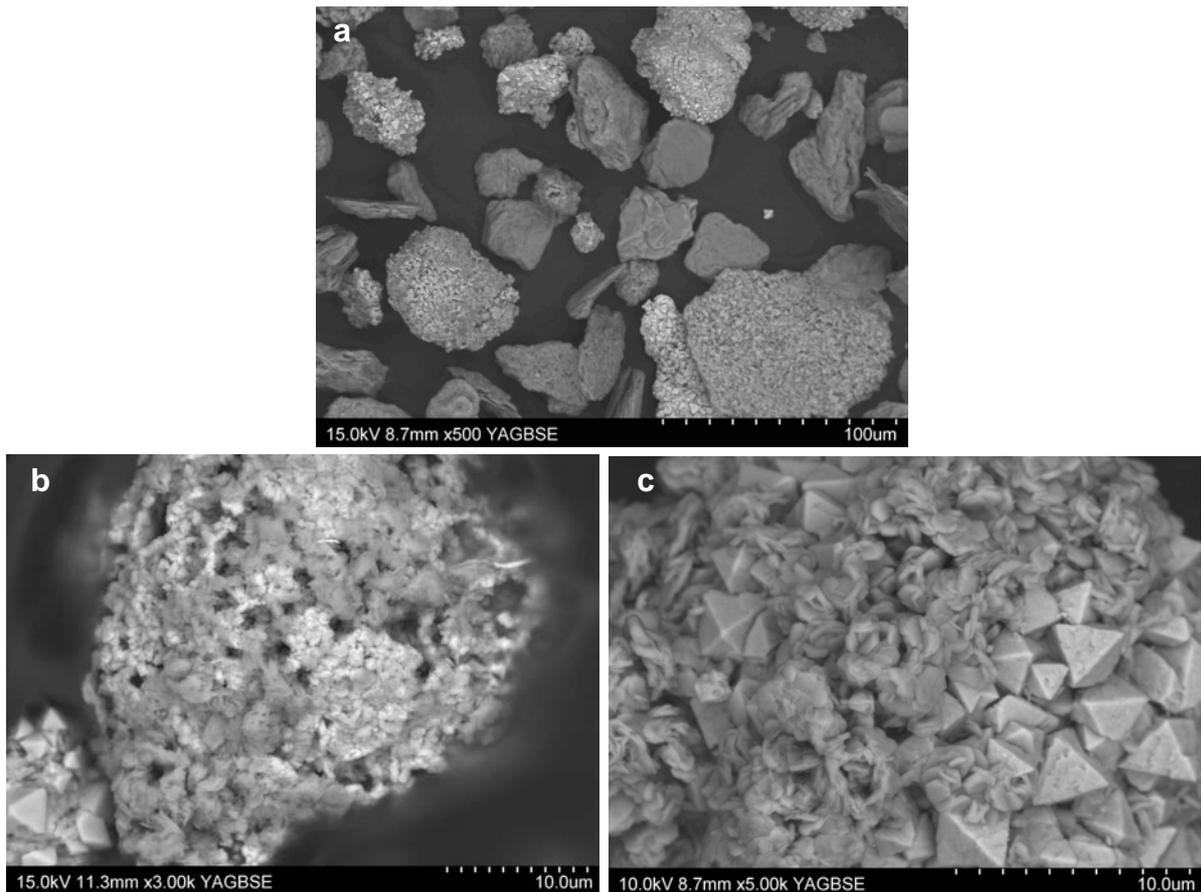


Figure 47. Micrographies MEB de la fraction grossière de SCOx a) vue générale de la préparation, 9 m-Fe, b) nodule d'oxydes de fer et de particules argileuses néoformées, 3 m-Fe, c) nodule d'oxydes de fer et de particules argileuse néoformées, 9 m-Fe.

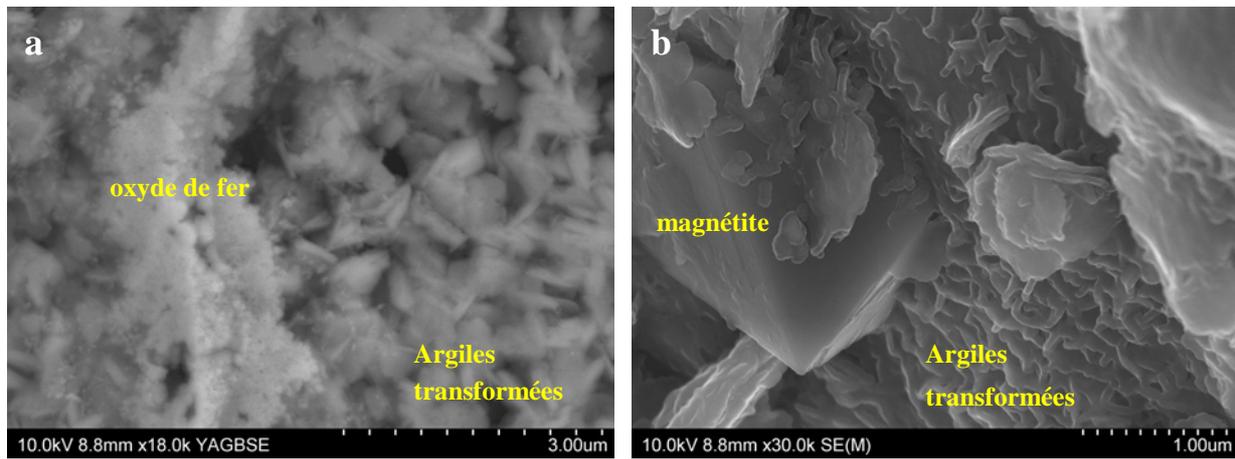


Figure 48. Micrographies MEB de la fraction grossière après réaction de SCOx, 9 m-Fe a) phyllosilicates en baguettes et b) phyllosilicates en alvéoles.

Contrairement au COx, aucun grain de fer métal n'est observé dans la préparation. L'inclusion en résine de la fraction grossière de 9 m-Fe et l'observation au MEB de coupes confirment la persistance de grains de fer métal entourés d'une gangue de particules argileuses et de petits oxydes de fer (Figure 49). L'épaisseur maximale de la gangue est de 15 μm et la taille maximum des grains de fer observés dans la préparation est de 60 μm (contre une taille maximum de 100 μm et un d_{50} de 39 μm initialement).

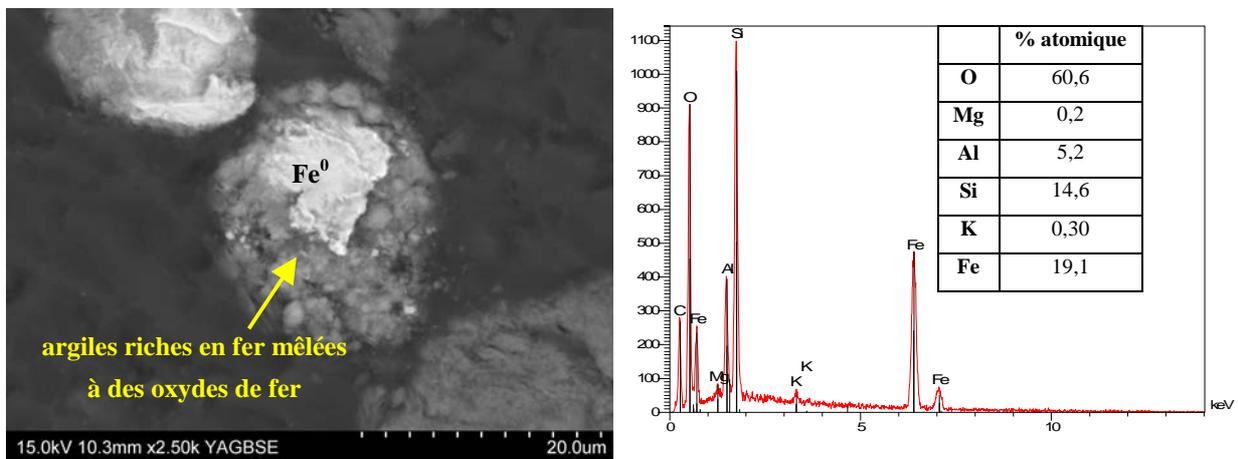


Figure 49. Micrographie MEB d'une coupe d'une inclusion en résine de la partie grossière de 9 m-Fe et analyse semi-quantitative EDS de la gangue.

5.3.1.2. Observations de la fraction fine de SCOx+Fe⁰ au MET

L'observation de la fraction fine ne montre pas de changement morphologique majeur des particules ayant réagi en présence de fer, à l'exception de certaines particules apparaissant plus compactes (Figure 50). Dans l'échantillon 3 m-Fe, quelques rares **particules en chevelures**, très riches en fer (jusqu'à 17 % de fer en pourcentage atomique) sont observées dans la préparation ; ces particules n'ont pas été retrouvées dans la préparation de

l'échantillon 9 m-Fe. Quel que soit le temps de réaction, de petits oxydes de fer, probablement de la magnétite, sont observés au voisinage des particules argileuses.

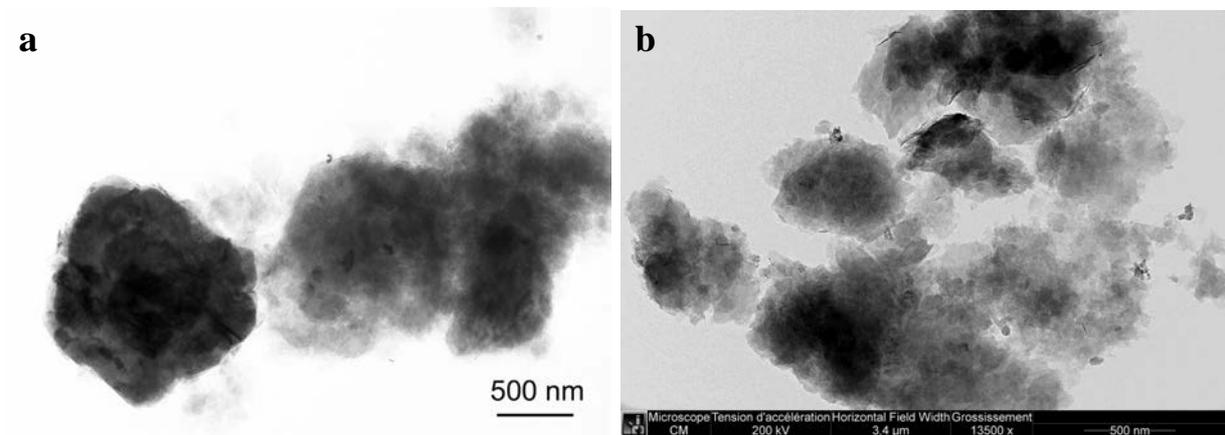


Figure 50. Micrographies MET de l'argile a) 3 m-Fe, b) 9 m-Fe.

Les observations microscopiques des produits de réaction montrent la formation de magnétite et de phases argileuses riches en fer présentant des morphologies différentes de celles des argiles initiales. Ces argiles sont visibles dans la fraction fine, comme dans la fraction grossière, autour des grains de fer. La quantité de ces phases en chevelure dans la fraction fine semble moindre que dans le COx.

5.3.1.3. Evolution de la surface spécifique par adsorption d'azote à 77K

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote obtenues pour SCOx présentent des formes proches de celle observée pour le COx avec une faible hystérèse entre l'adsorption et la désorption se fermant pour des pressions relatives de 0,4 (Figure 51a). Cette forme peut s'expliquer par la présence de produits gonflants en faible quantité. La surface spécifique BET est de 99 m²/g, la surface microporeuse de 9 m²/g et le volume mésoporeux à l'adsorption de 0,18 cm³ liq/g.

Les isothermes d'adsorption et de désorption des argiles ayant réagi **en absence de fer** sont superposables aux isothermes de l'échantillon de départ. **En présence de fer**, l'hystérèse est réduite, traduisant une diminution de la quantité de produits gonflants et les isothermes sont décalées vers de plus petites quantités de gaz adsorbées.

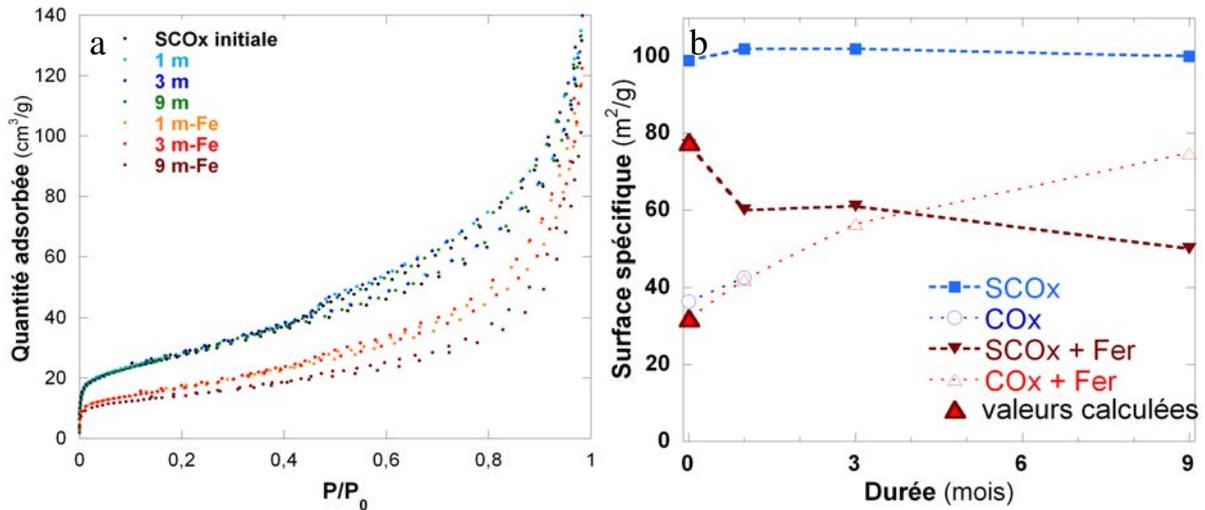


Figure 51. a) isothermes d'adsorption - désorption à l'azote de SCOx initial et après réaction en absence et en présence de fer, b) évolution de la surface spécifique du COx et de SCOx avec ou sans fer en fonction du temps.

Les **surfaces spécifiques** des argiles ayant réagi **sans fer** sont identiques à celles mesurées pour l'argile initiale (Tableau 15, Figure 51b). Seule la microporosité initialement observée disparaît dès 1 mois du fait d'une probable réorganisation des feuillets les uns par rapport aux autres après dispersion et chauffage à 90°C.

En présence de fer, la surface spécifique des produits de réaction est inférieure à celle du mélange SCOx+fer et diminue avec le temps. Le volume mésoporeux augmente entre 0 et 3 mois puis diminue par la suite pour atteindre la valeur du mélange SCOx+fer à 9 mois.

La fermeture de l'hystérèse et la diminution de la surface spécifique peuvent être dues à une diminution de la quantité d'argile gonflante et/ou une modification de la morphologie des particules (particules plus trapues que dans l'état initial). L'évolution de la surface spécifique de SCOx est différente de celle du COx pour lequel une augmentation de la surface est observée. Les particules argileuses ne semblent donc pas subir les mêmes évolutions au cours de ces interactions avec le Fe⁰.

Tableau 15. Surface spécifique (SS) BET, SS microporeuse et volume mésoporeux de SCOx initial et après réaction en présence ou en absence de fer.

	SS BET m ² /g	SS microporeuse m ² /g	Volume mésoporeux BJH (branche d'adsorption) cm ³ liq/g
SCOx initial	99	9	0,183
1 m	102	-	0,193
3 m	102	-	0,195
9 m	100	1	0,191
Mélange Fe ⁰ +argile calculé à 1 m (25 % - 75 %)	77	-	0,145
1 m-Fe	60	-	0,183
3 m-Fe	61	-	0,174
9 m-Fe	50	5	0,146
Erreur	2	2	0,01

Les surfaces spécifiques à l'azote du COx et de SCOx ne présentent pas les mêmes évolutions en présence de fer : celle du COx augmente alors que celle de SCOx diminue, suggérant des évolutions différentes de la phase argileuse.

5.3.2. Analyses chimiques

5.3.2.1. Analyses chimique globale de la phase solide

Les résultats numériques sont présentés en Annexe 3 et l'évolution au cours du temps sur la Figure 52. L'échange des ions calcium et sodium entre la solution et l'argile initiale est à nouveau mis en évidence par la diminution du sodium et l'augmentation du calcium dans les phases solides. La quantité de **fer** analysée après réaction en présence de fer est de l'ordre de 30 % et reste relativement constante avec le temps. Les autres éléments ne montrent pas de variation significative ce qui est en accord avec les faibles concentrations mesurées en solution.

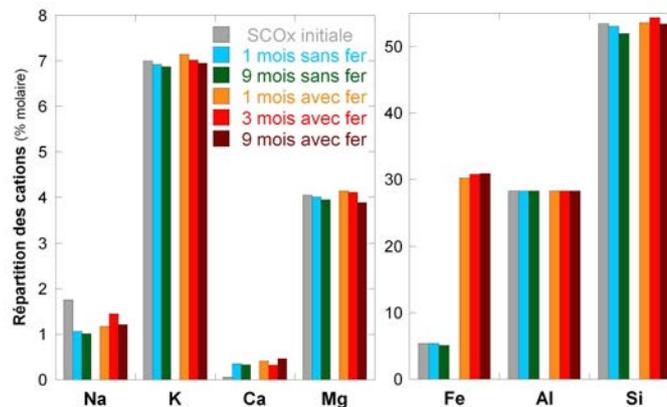


Figure 52. Répartition des cations dans la phase solide de SCOx avant et après réaction (en pourcentage molaire en considérant l'aluminium constant).

5.3.2.2. Analyses chimiques par MET-EDS des particules argileuses de la fraction fine

Les valeurs moyennes des analyses EDS sur les particules argileuses sont présentées en Annexe 3. L'analyse de la fraction fine ne montre pas de modification de la composition chimique des particules argileuses après réaction sans fer. Après réaction avec le fer, une augmentation de la proportion de fer dans les particules argileuses de 1 m-Fe. L'enrichissement se poursuit jusqu'à 3 mois puis la teneur en fer présente une légère diminution entre 3 et 9 mois. En comparaison du COx, l'enrichissement est moins rapide mais des teneurs en fer identiques sont obtenues pour les échantillons 3 m-Fe et 9 m-Fe pour le COx et SCOx. Les écart-types de SCOx pour l'élément fer sont du même ordre de grandeur que ceux du COx et indiquent également une possible homogénéisation du système à 9 mois.

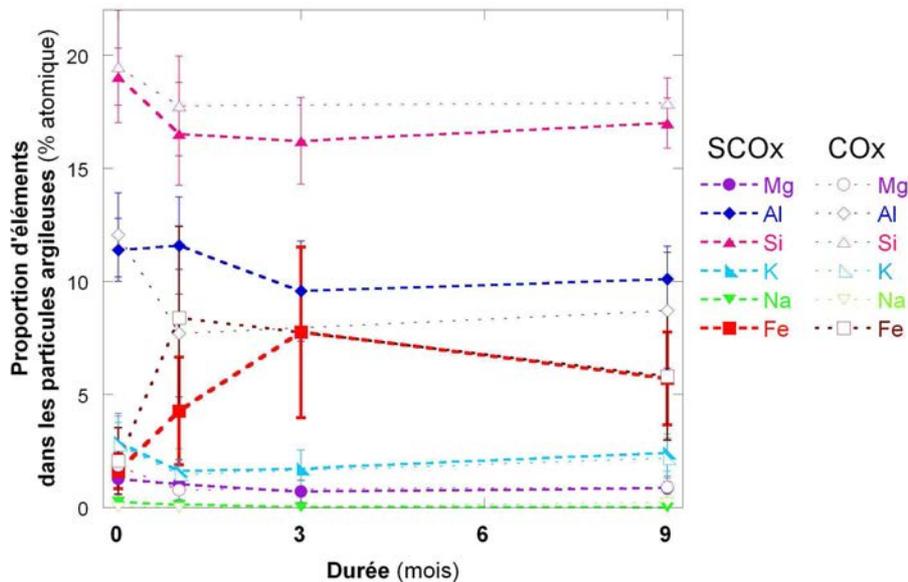


Figure 53. Evolution de la proportion moyenne des particules argileuses du COx et de SCOx. Ces moyennes incluent les particules en chevelure, particulièrement riches en fer.

Le diagramme cristallochimique Al-Si-Fe (Figure 54) montre que les particules argileuses de SCOx après réaction (figurés pleins) ont le même rapport Al/Si qu'initialement alors que ce rapport diminue dans le cas du COx (figurés vides).

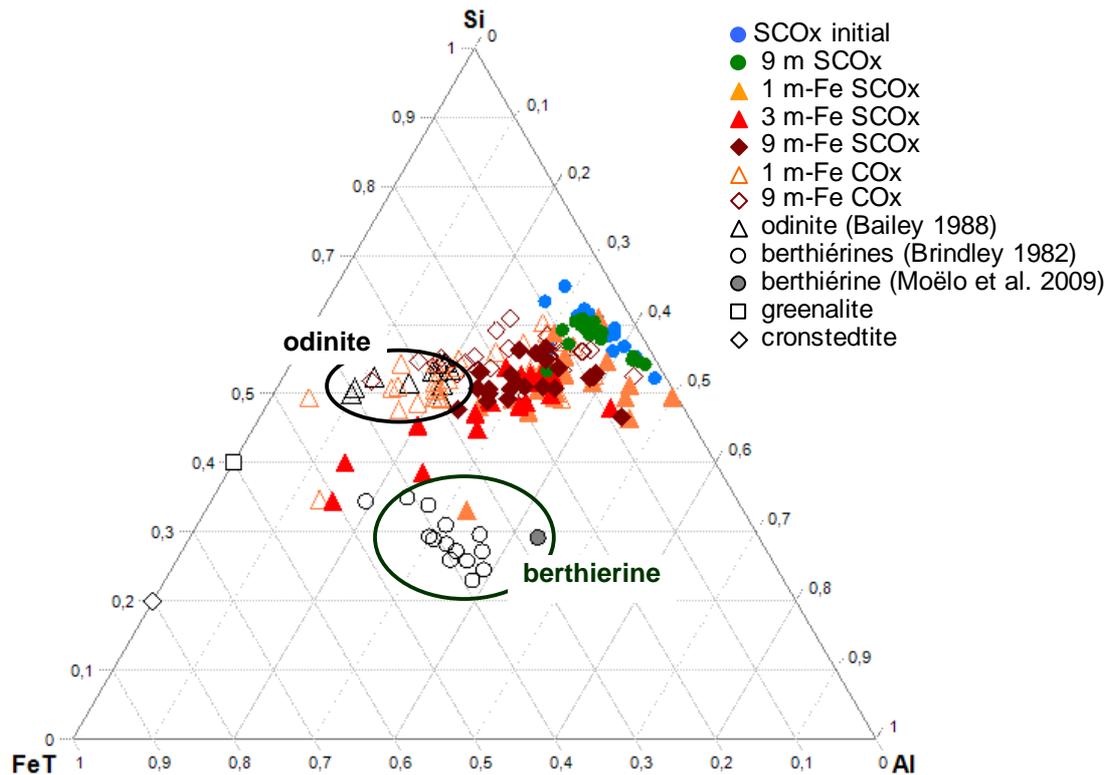


Figure 54. Evolutions cristallochimiques des particules argileuses du COx et de SCOx dans le diagramme Al-Si-Fe.

Les particules argileuses de SCOx s'enrichissent en fer dans les mêmes proportions que dans le cas du COx. Cependant, le rapport Al/Si des particules argileuses initiales est ici conservé, contrairement au cas du COx où les argiles sont appauvries en aluminium.

5.3.3. DRX des produits de réaction

5.3.3.1. Analyses globales des produits de réaction (poudres désorientées)

Les diffractogrammes X sur poudres de SCOx avant réaction et après réaction sans fer sont identiques (Figure 55). Dans les mélanges contenant du fer, une diminution importante de la quantité de fer métal est observée dès le premier mois. Entre 1 et 9 mois la diminution continue mais de façon beaucoup plus lente et il persiste toujours du fer métal dans l'échantillon 9 m-Fe. Le quartz, initialement présent en faible quantité, disparaît totalement dès 1 mois en présence de fer. L'intensité de la raie à 10 Å diminue dès 1 mois de réaction en présence de fer, montrant une diminution des quantités d'illite et d'interstratifiés I/S et/ou une perte de cristallinité de ces phases. Dès 1 mois apparaissent de nouvelles raies correspondant à de la magnétite. L'augmentation de l'intensité de la raie à 7 Å ainsi que les modifications de

la forme des raies à 3,52 et 2,53 Å indiquent la formation d'une nouvelle phase argileuse diffractant à 7 Å et riche en fer de type berthiérine, chamosite ou odinite. La raie 060 ne présente pas d'évolution significative après réaction en présence de fer.

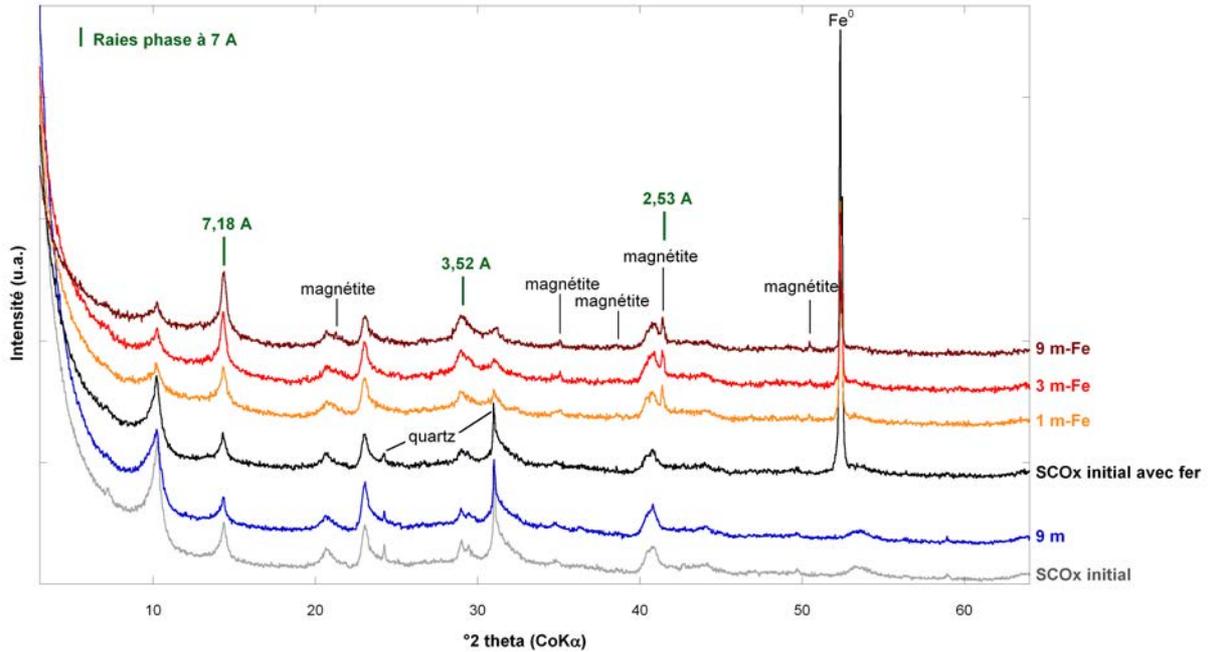


Figure 55. Diffractogrammes X sur poudres désorientées de SCOx avant et après réaction en présence ou en absence de fer.

L'évolution des intensités intégrées des raies de diffraction (Figure 56), mesurées sur les diffractogrammes avec standard indique une diminution de 55 % de l'intensité de la raie du Fe^0 en 1 mois et de 64 % en 9 mois. La consommation du Fe^0 est proche de celle observée dans le cas du COx après 1 mois de réaction mais par la suite la consommation du Fe^0 est moins importante que celle du COx et n'est pas totale pour.

L'augmentation de l'intensité de la raie à 7 Å et la diminution de celle à 10 Å en présence de fer (en bordeaux et bleu clair sur la Figure 56) sont marquées et progressives avec le temps, contrairement aux évolutions de celles du COx, estimées non significatives.

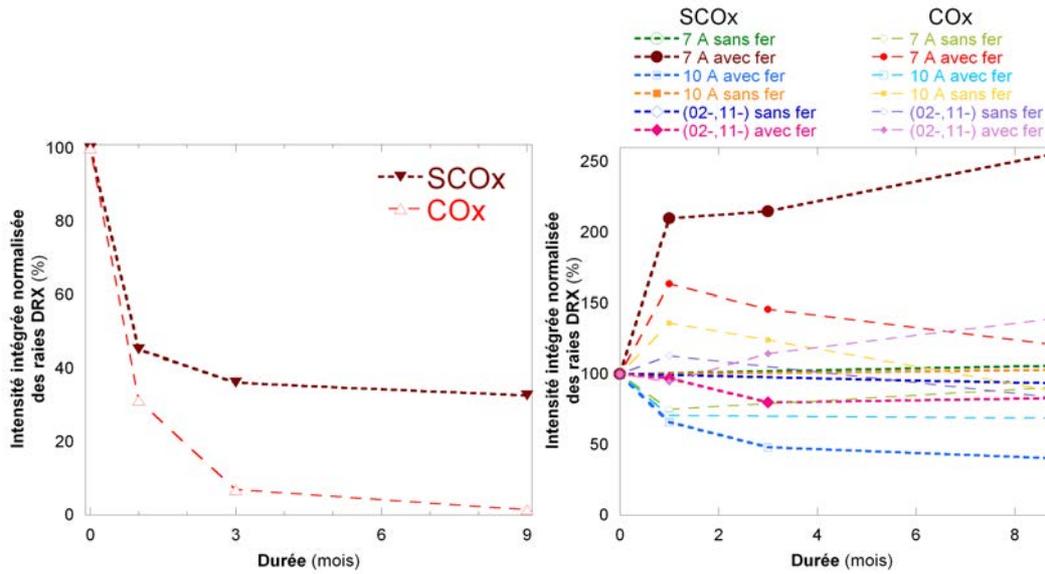


Figure 56. Evolution de l'intensité intégrée des raies à 7 et 10 Å et de la raie du Fe⁰ du COx et de SCOx en fonction du temps et calculée à partir des diffractogrammes avec standard.

5.3.3.2. Analyses de la fraction argileuses sur préparations orientées

Afin d'obtenir d'avantage de renseignements sur l'évolution des phases argileuses, des préparations orientées ont été réalisées sur les échantillons de départ et après réaction, avec ou sans fer.

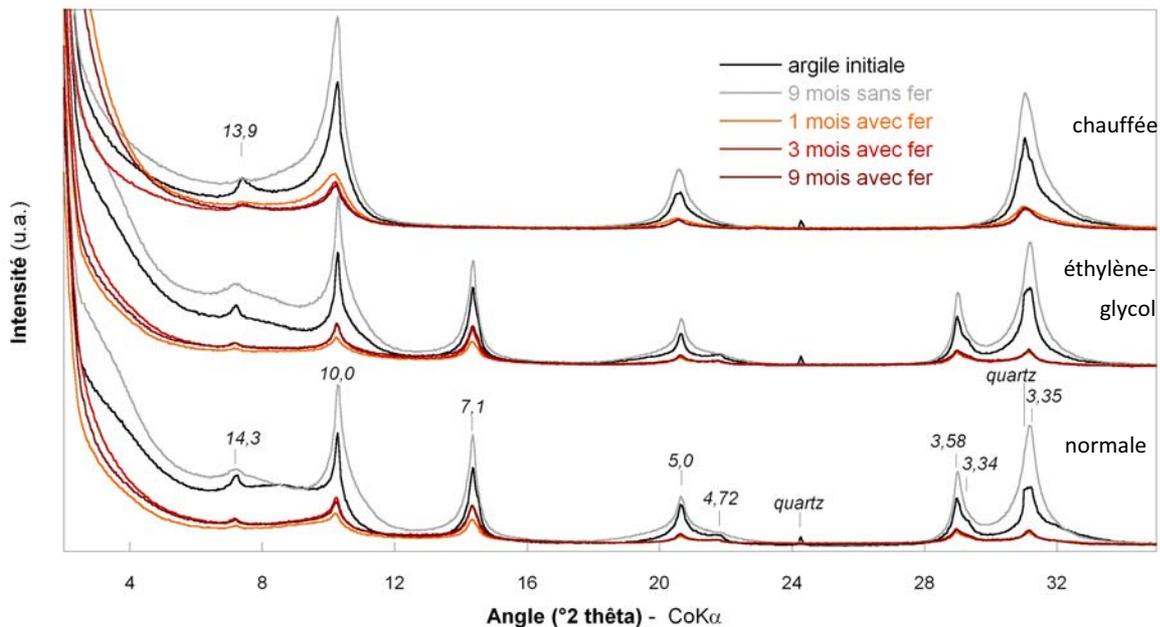


Figure 57. Diffractogrammes X des préparations orientées des fractions fines (< 4 µm) de SCOx. Les réflexions sont indiquées en Å.

Les diffractogrammes de l'argile initiale confirment la présence du cortège de minéraux argileux : chlorite, kaolinite, illite et interstratifiés I/S. L'ensemble des raies de diffraction et l'attribution des minéraux correspondants sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 16. Principales réflexions observées sur les préparations orientées de SCOx (en Å). Les flèches correspondent aux évolutions d'intensités. (↗ augmentation, → stabilité, ↘ diminution, ↓ disparition).

traitements			attributions	
normale	éthylène glycol	chauffée (550°C)	minéral	réflexions
14,3	14,3	13,9↗		001
7,1	7,1→	↓	chlorite	002
4,72	4,72→	↓		003
3,34	3,34→	↓		004
7,1	7,1→	↓	kaolinite	001
3,58	3,58→	↓		002
10,0	10,0→	10,0→	illite	001
5,0	5,0→	5,0→		002
3,35	3,35→	3,35→		003
10,0-14,0	14,0-20,0	↓	interstratifiés illite-smectite	001

Entre l'état initial et l'échantillon 9 m, la quantité de chlorite semble légèrement diminuer dans la fraction inférieure à 4 µm. La quantité de quartz résiduel diminue nettement, ce qui n'est pas visible sur le diffractogramme poudre. Seuls les plus petits grains de quartz sont donc dissous lors de la mise en solution et du chauffage de SCOx à 90°C.

Après réaction en présence de fer, les intensités de toutes les réflexions des phases argileuses sont plus faibles par rapport aux intensités des diffractogrammes de l'argile initiale et après réaction sans fer. La perte d'intensité du signal est probablement due à la présence de fer dans les échantillons, entraînant une absorption plus importante du signal (effet de matrice). Aucune différence n'est observée en fonction du temps de réaction.

La diminution du rapport d'intensité des deux premières réflexions (10 Å / 7 Å) observée sur les diffractogrammes poudres est confirmée. La nature des interstratifiés I/S est modifiée par rapport aux échantillons sans fer (diminution du gonflement) et la quantité semble également diminuer. Le quartz disparaît totalement de la fraction inférieure à 4 µm.

La DRX met en évidence une modification importante des phases solides dès le 1^{er} mois avec une forte oxydation du Fe⁰, une diminution de la quantité d'illite et d'interstratifié I/S, la formation de nouvelles phases à 7 Å de type berthiérine, chamosite ou odinite et la disparition du quartz résiduel. Pour le COx et de SCOx, aucune information ne peut-être obtenue sur l'évolution des kaolinites initiales (stabilité, consommation) du fait de la superposition des raies de diffraction avec les nouvelles phases ferrifères à 7 Å. Contrairement au cas du COx, la consommation du fer n'est pas totale mais la formation de deux nouvelles phases porteuses de fer (phase à 7 Å et magnétite) est clairement mise en évidence par la DRX.

5.3.4. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des échantillons sans fer ne présentent aucune différence par rapport aux spectres de l'argile de départ (Figure 58) ; le doublet caractéristique du quartz reste visible ce qui confirme que seule une partie du quartz est dissous.

Le signal des échantillons après réaction en présence de Fe⁰ est atténué. Les modifications suivantes sont observées entre l'argile initiale ou après réaction sans fer et les argiles ayant réagi avec le fer métal, dès le premier mois de réaction :

- légère modification de la forme du spectre vers 3637 cm⁻¹, probablement du fait de la présence d'une nouvelle bande ;
- augmentation du signal vers 3500 cm⁻¹ ;
- modifications de la forme des spectres au niveau du massif des vibrations des Si-O-Si. Deux bandes apparaissent vers 1090 et 952 cm⁻¹. L'intensité de la bande vers 873 cm⁻¹ (bande d'élongation $\delta_{\text{Fe-Al-OH}}$ d'après Farmer 1974 et Rozenson et al. 1980) diminue. Cette atténuation peut être interprétée comme une modification du statut du fer au sein du feuillet octaédrique (remplacement du Fe³⁺ par du Fe²⁺ d'après Stucki et al. 2000).
- nouvelle bande vers 665 cm⁻¹.

L'ensemble de ces modifications est également visible sur les spectres des produits de réaction du COx. Seules les modifications vers 1090 et 665 cm⁻¹ s'accroissent avec le temps.

Les nouvelles bandes apparaissant vers 3500, 950 cm⁻¹ et 660 cm⁻¹ peuvent être attribuées à la présence de berthiérine dans les produits de réaction comme le montre la comparaison avec les spectres d'échantillons utilisés comme références en Figure 59 (berthiérine de Saint-Aubin, Moëlo et al. 2010 ; berthiérine Ryan et Chamosite, Aja et al. 2002). En effet, les spectres des berthiérines présentent une bande de vibration d'élongation ν_{OH} vers 3540 cm⁻¹, la bande du massif de vibration d'élongation $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ entre 950 et 990 cm⁻¹ et une bande de vibration de déformation δ_{OH} vers 671 cm⁻¹. Le spectre infrarouge d'une odinite étudiée par Bailey (1988) montre également la présence de deux bandes de vibration de déformation δ_{OH} à 680 et 660 cm⁻¹ pouvant expliquer la modification du spectre des produits de réaction entre 700 et 800 cm⁻¹.

Enfin, il faut noter que les doublets du quartz à 780 et 800 cm⁻¹ ne sont plus visibles après réaction en présence de fer.

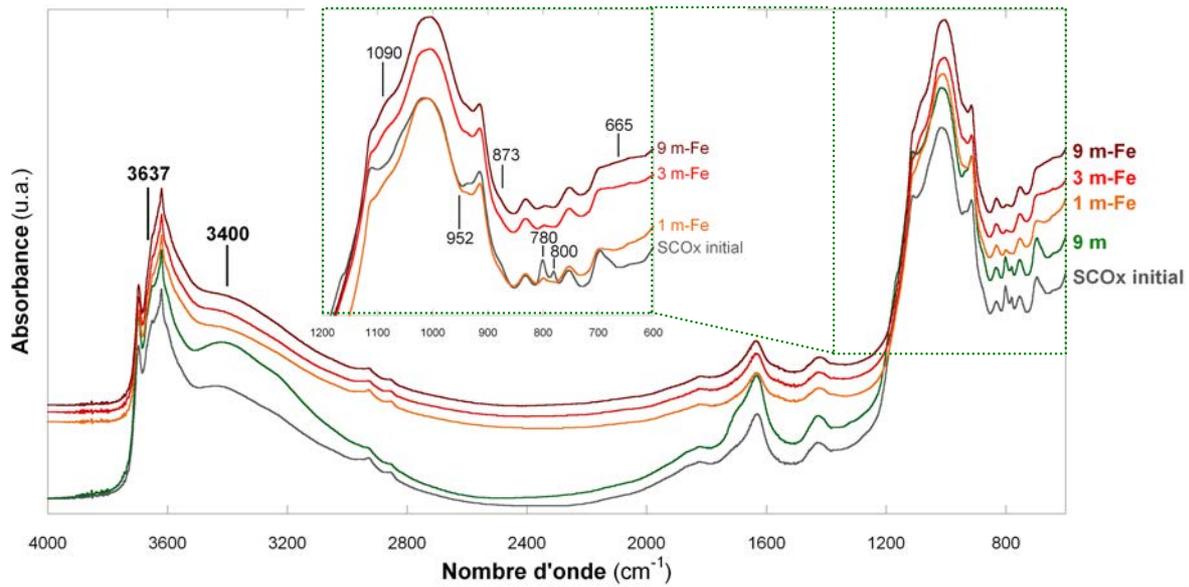


Figure 58. Spectres infrarouges en réflexion diffuse de SCOx, argile initiale et après réaction.

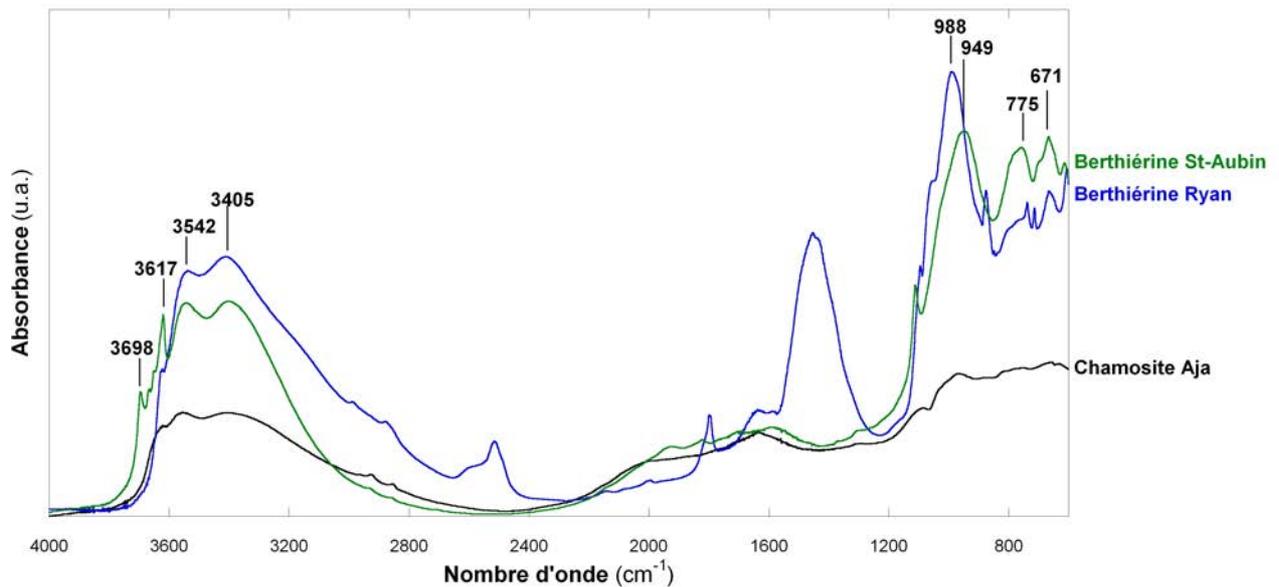


Figure 59. Spectres infrarouges en réflexion diffuse de chamosite (Aja et al. 2002) et de berthiérines. La chamosite Aja est pure, la berthiérine Ryan contient calcite siderite, fayalite et phosphate de calcium, la berthiérine de Saint-Aubin contient moins de 5 % de kaolinite (Moëlo et al. 2009).

Les modifications des spectres infrarouges entre l'argile initiale et les produits de réaction avec le fer sont compatibles avec la présence de berthiérine ou d'odinite dans l'échantillon. Ces mêmes modifications sont observées dans les produits de réaction du COx suggérant que ces phases sont également présentes dans le COx.

5.3.5. Statut et localisation du Fe⁰ ; analyses par spectroscopie Mössbauer

Afin d'obtenir des informations sur les quantités de fer consommées et sur la répartition du fer dans les différentes phases minérales après réaction, l'argile initiale et les produits de réaction sont analysés par spectroscopie Mössbauer.

Initialement, les argiles de SCOx contiennent 1,6 % de fer (analyses MET-EDS). Le spectre Mössbauer de SCOx initial (Figure 60) peut être déconvolué en deux doublets indiquant l'association de fer ferreux et ferrique dans un rapport de 0,4 (Tableau 17).

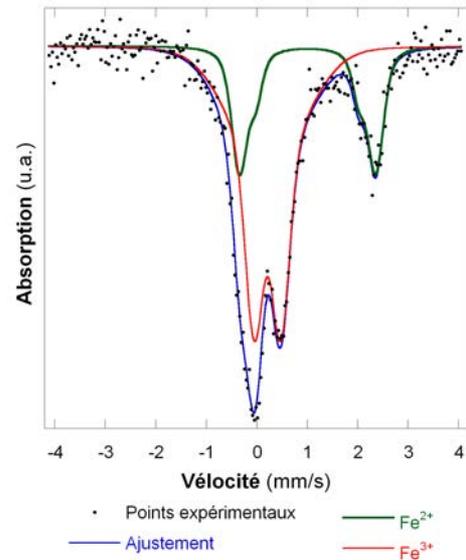


Figure 60. Spectre Mössbauer expérimental de SCOx initiale et ajustement correspondant.

Le spectre Mössbauer de l'échantillon 1 m-Fe (Figure 61) peut être déconvolué en un sextet correspondant à du Fe⁰ (27 % du fer total de l'échantillon), deux sextets correspondant à la magnétite (9 %) et trois doublets correspondant au fer localisé en position octaédrique dans des argiles (64 %). Cela signifie donc que 64 % du Fe⁰ initialement introduit a été consommé et se trouve, après 1 mois de réaction, dans la structure des particules argileuses. Le fer des argiles est sous forme Fe³⁺ et Fe²⁺ avec un rapport Fe²⁺/Fe³⁺ de 0,5.

Après 3 et 9 mois de réaction, l'enrichissement des particules en fer se poursuit mais comme précédemment observé par MET-EDS, il est beaucoup plus modéré qu'entre 0 et 1 mois. Le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ dans les argiles présente des variations avec une diminution entre 1 et 3 mois puis une augmentation entre 3 et 9 mois, mais la quantité de Fe²⁺ dans les argiles croît entre 0 et 9 mois. La magnétite n'est pas détectée dans l'échantillon 3 m-Fe alors que sa présence, en faible quantité, est visible en DRX. En absence de Fe⁰ dans l'échantillon, la détection et la quantification des phases porteuses de fer est possible avec une précision inférieure au pour cent. Cependant lorsque l'échantillon contient du Fe⁰ et des oxydes de fer, la valeur de la limite de détection de ces derniers constituants augmente, Fe⁰ et magnétite apparaissant sur les spectres Mössbauer tous deux sous formes de sextet. L'absence de détection de la magnétite ne signifie donc pas son absence dans l'échantillon 3 m-Fe. La diminution apparente du rapport Fe²⁺/Fe³⁺ dans les argiles entre 1 et 3 mois peut être due à l'absence de détection de la magnétite dans l'échantillon 3 m-Fe alors qu'elle est quantifiée à hauteur de 9 % dans les échantillons 1 m-Fe et 9 m-Fe (Figure 61).

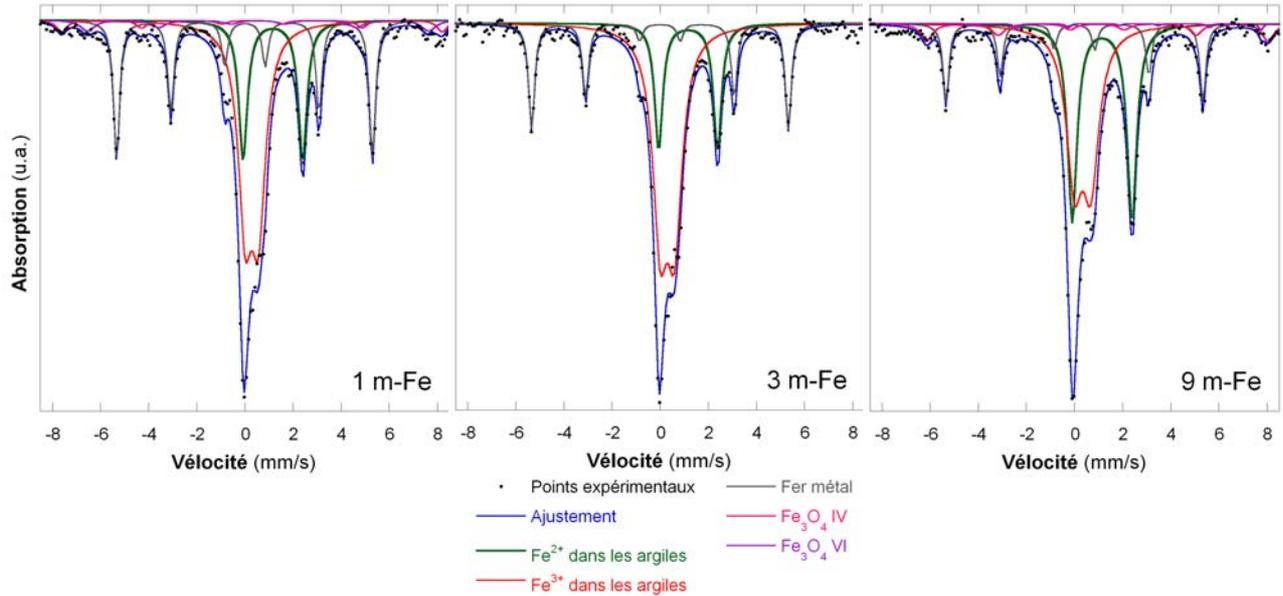


Figure 61. Spectres Mössbauer des produits de réaction de SCOx et ajustements correspondants.

Tableau 17. Récapitulation et attribution des doublets et sextets des spectres Mössbauer de SCOx.

	Déconvolution	Is (mm/s)	Qs (mm/s)	H (kOe)	Attribution	abondance relative (%)	Rapport Fe ²⁺ /Fe ³⁺ argiles	Abondance dans l'échantillon
SCOx initiale	Doublet 1	1,11	2,54	-	Fe ²⁺	29	0,41	100
	Doublet 2	0,32	0,81	-	Fe ³⁺	71		
1 m-Fe	Doublet 1	1,16	2,47	-	Fe ²⁺	21	0,49	89
	Doublet 2	0,29	0,55	-	Fe ³⁺	43		
	Sextet 1	0	0	330	fer métal	27		3
	Sextet 2	0,29	0	490	magnétite tétra	4		
	Sextet 3	0,54	0,33	440	magnétite octa	5		
3 m-Fe	Doublet 1	1,16	2,44	-	Fe ²⁺	20	0,35	85
	Doublet 2	0,29	0,59	-	Fe ³⁺	57		
	Sextet 1	0	0	330	fer métal	23		7
9 m-Fe	Doublet 1	1,14	2,48	-	Fe ²⁺	35	0,88	92
	Doublet 2	0,33	0,67	-	Fe ³⁺	40		
	Sextet 1	0	0	331	fer métal	16		3
	Sextet 2	0,31	0	489	magnétite octa	5		
	Sextet 3	0,63	0	442	magnétite tétra	4		

Les paramètres hyperfins des doublets de Fe²⁺ et de Fe³⁺ des argiles des produits de réaction sont relativement proches des paramètres de berthierine et de chamosite publiés dans la littérature (Annexe 4). Cependant, la plupart des berthierines et chamosites possèdent généralement deux sites de Fe²⁺.

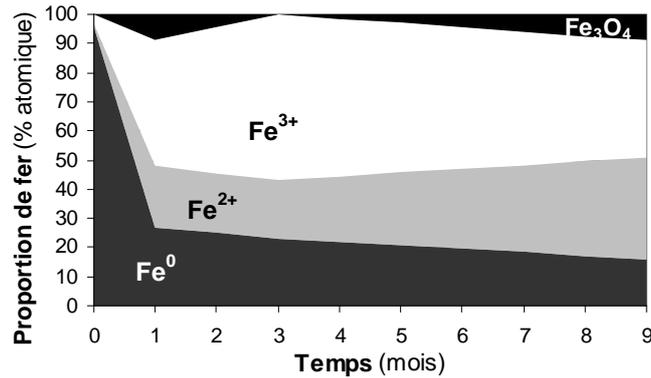


Figure 62. Evolution de la localisation et du statut du fer lors de la réaction Fe^0 - SCOx.

La consommation rapide et partielle du Fe^0 dès le premier mois est confirmée. Le fer est intégré dans la structure des particules argileuses sous forme Fe^{2+} et Fe^{3+} avec une prédominance du Fe^{3+} . Les paramètres mesurés sont compatibles avec la présence d'espèces minérales de type berthiérine ou chamosite.

5.4. Conclusion

L'évolution des solutions de SCOx en présence de fer est caractérisée par une augmentation rapide du pH (valeur de l'ordre de 10, stable avec le temps) et une diminution rapide et importante du Eh (fortement négatif, diminue avec le temps). Le fer n'est pas en solution ni en position échangeable dans les argiles. Une augmentation du K en solution et en position échangeable, accentuée en présence de fer, montre une déstabilisation forte des illites et/ou des interstratifiés I/S. Mg et Ca sont des éléments remobilisés dans l'élaboration de nouvelles phases.

L'oxydation du Fe^0 est très rapide (64 % de fer consommé en 1 mois) et le quartz résiduel disparaît totalement dès 1 mois. De la magnétite est formée dans des proportions de l'ordre de 3 % massique. Concernant les phases argileuses, les analyses DRX indiquent une diminution des illites et des interstratifiés I-S, en cohérence avec la diminution de la CEC et de surface spécifique. L'ensemble des particules argileuses s'enrichit en fer, en conservant le rapport Al/Si des particules argileuses initiales. Une nouvelle phase argileuse riche en fer et de morphologie en chevelure se forme. DRX et FTIR indiquent la formation possible d'une phase de type berthiérine, chamosite ou odinite. L'analyse des particules argileuses par MET-EDS de 9 m-Fe montre que leur composition chimique est plus proche de celle des odinites.

La réaction du COx et de SCOx avec le Fe⁰ sont toutes les deux des réactions rapides conduisant à une oxydation du fer et la formation de deux types de phases porteuses de fer : phase à 7 Å riche en fer et magnétite. L'enrichissement en fer des argiles du COx et de SCOx est équivalent à long terme (pourcentages atomiques identiques mesurés après 9 mois). La réaction de SCOx permet de confirmer la déstabilisation des illites et des I/S dans le cas du COx. Le quartz, présent à l'état de trace dans SCOx, est totalement consommé après 1 mois de réaction. Pour le COx, une consommation importante est observée mais n'est pas totale après 9 mois de réaction.

Des différences peuvent être mises en évidence entre la réaction du COx et de SCOx avec le Fe⁰.

- Le **pH, la composition de la solution et la quantité de cations échangeables** ne sont pas les mêmes pour le COx et pour SCOx dans le cas des expériences sans fer. Ces différences sont dues à la présence des minéraux non argileux dans le COx, principalement les carbonates qui tamponnent le milieu et libèrent Ca et Mg en solution mais également les feldspaths potassiques libérant du K. Ces disparités sont également dues à la saturation au sodium de SCOx avant réaction. Des différences s'observent également pour les expériences réalisées en présence de fer avec des concentrations en solution plus importantes en Ca, K et surtout Mg dans le cas du COx. Ces différences n'ont cependant pas d'influence importante sur l'enrichissement en fer des argiles.
- La **consommation du Fe⁰** est totale après 9 mois de réaction dans le cas du COx et n'est que partielle pour SCOx. Cette différence peut être à relier avec l'observation directe du Fe⁰ dans la fraction grossière du COx alors que celui-ci est systématiquement protégé par des oxydes de fer ou recouvert d'argiles dans le cas de SCOx.
- La **composition chimique des particules argileuses** après réaction diffère également. Si les proportions de fer sont proches, le rapport Al/Si présente une diminution dans le cas du COx alors que celui-ci se maintient pour SCOx. Cette différence est probablement due à des quantités de silice disponible plus importantes, résultant de la dissolution du quartz.
- Dans le cas de SCOx, une diminution de la **surface spécifique** des produits de réaction est observée alors qu'au contraire une augmentation est observée pour le COx. Dans SCOx, la diminution de surface spécifique correspond directement à une diminution de surface des argiles. Pour le COx, l'augmentation de surface n'est pas uniquement due à la variation du rapport minéraux argileux / minéraux non argileux et

n'est probablement pas due à une modification de la surface des minéraux non argileux. La modification de surface est donc attribuée également à une modification de la surface des argiles. Ces évolutions opposées des surfaces spécifiques suggèrent l'existence de chemins réactionnels d'évolution des particules argileuses différents entre le CO_x et SCO_x.

Ces observations amènent plusieurs questions :

- Quel est l'**impact des argiles sur l'oxydation du Fe⁰** ? Les phases minérales non argileuses jouent-elle également un rôle ? Quel facteur contrôle la formation de magnétite ?
- La **réactivité des différentes phases argileuses** constitutives du CO_x est-elle la même ? Et notamment, la kaolinite présente-t-elle une réactivité ? Aucune information n'est en effet obtenue sur la réactivité de cette phases du fait de la formation de phases diffractant également à 7 Å.
- La différence de composition de la solution et des particules argileuses ainsi que les variations opposées de surfaces spécifiques amènent à ce demander si **les chemins réactionnels sont identiques** pour le CO_x et SCO_x et quels sont les facteurs pouvant influencer ces chemins réactionnels (rôle des minéraux accessoires, du contact entre les argiles et le Fe⁰ par exemple).

Le chapitre suivant présente l'étude de l'interaction de la kaolinite avec le Fe⁰ de façon détaillée, afin d'obtenir des informations sur l'oxydation du fer, sur la réactivité de cette phase argileuse et sur la stabilité des produits obtenus. Ensuite, le rôle de certains minéraux accessoires (carbonates, quartz et pyrite) sur la réactivité de la fraction argileuses est étudié dans le chapitre 7. Enfin, d'autres paramètres pouvant influencer la réactivité des argiles sont également étudiés : granulométrie du quartz ou contact physique entre l'argile et le fer métal.

Chapitre 6.

**Interaction de la kaolinite avec le fer métal
en conditions anoxique et oxydante à 90C**

Jusqu'à présent, peu d'études se sont intéressées à la réactivité de la kaolinite et du Fe^0 en milieu anoxique. Or, ce minéral prend part à la composition de la roche du Callovo-Oxfordien. S'il ne constitue qu'une faible proportion de cette roche (généralement moins de 5 %), ce minéral pourrait avoir une influence sur l'évolution de la fraction argileuse dans le cas où il présenterait une forte réactivité. L'évolution de la kaolinite ne pouvant être estimée directement par l'étude de la fraction argileuse du COx du fait de la formation d'espèces de la même famille (phases ferrifères à 7 Å), l'étude expérimentale de la stabilité d'une kaolinite pure en présence de Fe^0 est indispensable.

Ce chapitre présente l'étude des produits de réaction obtenus par interaction entre la kaolinite de Géorgie KGa-2 et le Fe^0 dans les mêmes conditions que celles de la fraction argileuse du COx. La première partie est sous forme d'une publication soumise à *American Mineralogist*. Par une approche multi-techniques (analyses chimiques, microscopies électroniques, DRX, spectroscopies infrarouge et Mössbauer et analyses texturales par absorption de gaz), la nouvelle phase ferrifère formée par l'interaction entre le Fe^0 et la kaolinite est caractérisée de façon détaillée. L'étude conduit à la proposition d'un schéma de croissance de cette phase, en relation avec la phase kaolinite initiale.

La seconde partie, sous forme d'un projet de publication (soumission prévue à *Physics and Chemistry of Minerals*), est consacrée à la caractérisation spectroscopique des produits de réaction par les techniques d'absorption X et de microscopie à balayage par transmission de rayons X aux seuils du fer, du silicium et de l'aluminium. La combinaison de ces résultats et de ceux précédemment obtenus permet de proposer des formules structurales des nouvelles phases argileuses formées.

6.1 BERTHIERINE-LIKE MINERAL FORMATION AND STABILITY FROM Fe⁰-KAOLINITE INTERACTION AT 90°C AND UNDER ANOXIC AND OXIDANT CONDITIONS.

Camille Rivard¹, Manuel Pelletier¹, Nicolas Michau², Angelina Razafitianamaharavo¹,
Isabelle Bihannic¹, Mustapha Abdelmoula³, Jaafar Ghanbaja⁴ and Frédéric Villiéras¹

¹LEM, Université de Lorraine-CNRS, BP40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

²ANDRA, 1/7 rue Jean Monnet, Parc de la Croix Blanche, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France

³LCPME, Université de Lorraine-CNRS, 405 rue de Vandoeuvre, 54600, Villers-lès-Nancy, France

⁴SCMEM, Université de Lorraine, Faculté des Sciences et technologies, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

Abstract: The interaction between metallic iron and kaolinite was studied in conditions relevant to those that should be encountered in high-level radioactive waste disposal in geological formation. Experiments were carried out under anoxic atmosphere, at 90°C and in chlorine solution to simulate conditions close to disposal facilities. KGa-2 kaolinite was put in contact with powdered metallic iron in batch experiments under anoxic atmosphere for duration of 1, 3 and 9 months. Solutions extracted from the by-products were analyzed (pH, Eh, conductivity and cations concentrations). By-products were characterized by a set of chemical (oxides analysis, CEC, EDX) and mineralogical techniques (SEM, TEM, XRD and FTIR), textural analyses (nitrogen adsorption and low-pressure argon adsorption) and Mössbauer spectroscopy. In another set of experiments the system was changed from anoxic to oxidant conditions to evaluate the stability of the system in the presence of O₂.

The interaction between metallic iron and kaolinite led to a fast initial reaction as major modifications took place during the first month. The partial oxidation of metallic iron resulted in pH increase and negative Eh values. Iron was not found in solution but in two new Fe-rich phases: magnetite in very low amount and a Fe-rich clay phase, belonging to the berthierine family. Si and Al of the berthierine come from the partial alkaline dissolution of kaolinite, mostly along edge faces. TEM-EDS local analyses showed that the composition of resulting particles consisted in mixtures of berthierine and kaolinite layers. Clay particles became thicker with the epitaxial growth of berthierine layers on the basal surfaces of pristine kaolinite.

Formed berthierine phases were not stable in the presence of O₂. Berthierine layers dissolved, iron was mobilised to form iron oxides and oxyhydroxides while backwards crystallization of kaolinite layers occurred from released Al and Si.

Keywords: kaolinite, metallic iron, berthierine, stability.

6.1.1. Introduction

In the context of the underground disposal of High-Level radioactive Waste (HLW), Andra (French national radioactive waste management agency) has selected the Callovo-Oxfordian (COx) clay stone from Bure, France, as a potential host-rock. This rock contains quartz, carbonates (calcite and dolomite), feldspars, pyrite and 30 to 60% of clay minerals: illite, illite-smectite mixed layers, chlorite and kaolinite (Gaucher et al. 2004; Rousset 2002; Sammartino 2001; Brégoïn 2003; Claret et al. 2004; Yven et al. 2007). In conditions where HLW could be stored, clay materials present in the rock are expected to evolve significantly due to the temperature generated by HLW radioactive decay, variations in water activity and the presence of added materials such as concrete, glass and steel (Landais 2006). It is then of prime importance to understand the interaction mechanisms between Callovo-Oxfordian host-rock and iron.

Previous investigations on mineralogical transformations of COx rock in contact with powder metallic iron and iron foils performed in batch have shown that the clay minerals involved in corrosion processes are mainly the swelling layers and to a lesser extent the illite/smectite mixed layers and kaolinite (de Combarieu et al. 2007). Schlegel et al. (2008) analyzed the effect of iron corrosion by placing heated iron rod in direct contact with COx rock. They observed the formation of a corrosion layer composed of two parts: a first layer corresponding to magnetite and a second layer formed with a Fe-phyllsilicate and a Ca-rich siderite. To go further into the mechanisms and to assess the role played by each clay phase, other studies have used monomineral samples and analyzed in detail their reactivity towards iron. Most of these studies were focused on smectites (Habert 2000; Guillaume et al. 2003, 2004; Perronnet et al. 2004; Lantenois et al. 2005 and Mösser-Ruck et al. 2010, Osacky et al. 2010; Savage et al. 2010) and have shown that, at 80°C in NaCl-CaCl₂ solution, smectite layers destabilization was accompanied by the neo-formation Fe-rich serpentine like-species (berthierine, odinite or cronstedtite). In comparison, much less studies have been devoted to the case of kaolinite. In the case of kaolinite-smectite mixtures contacted with metallic iron at 80°C, Kohler (2001) reported the formation of a 1:1 phyllosilicate with low Fe content, while preliminary investigations on pure kaolinite (Perronnet 2004) suggested a formation of Fe-rich-serpentine (cronstedtite and berthierine). It then clearly appears that kaolinite reactivity towards iron should be investigated in more details to provide a complete picture of the reactivity of Callovo-Oxfordian clay stone.

The present study therefore focuses on the interaction between metallic iron (Fe⁰) and pure KGa-2 Georgia kaolinite, a well characterized sample (Moll 2001; Chipera et al. 2001; Mermut et al. 2001; Borden et al. 2001, Hassan et al. 2005 and Sayed-Hassan et al. 2006).

Kaolinite was contacted with pure iron powder at 90°C under nitrogen atmosphere in chlorine solution, i.e. in conditions relevant to those of radioactive waste disposal facility. The resulting liquid phases were analyzed in terms of, pH, Eh, conductivity and chemical composition. Solid by-products were characterized chemically (oxides analyses, cations exchange capacity, energy dispersive X-ray spectroscopy coupled to transmission electron microscopy (TEM)), mineralogically (X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), TEM and scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) and texturally (nitrogen adsorption and low pressure argon adsorption). Further information on iron location and status in this neo-formed product was obtained by Mössbauer spectroscopy. In a second part, air was gradually introduced into the system to assess the effect of oxygen on berthierine-like phase stability at 90°C.

6.1.2. Materials and methods

6.1.2.1. Starting material

Georgia kaolinite (KGa-2) was purchased from the Clay Minerals Society. It formed in the contact zone between the Coastal Plain and Piedmont of the United States in Georgia (Moll 2001). It is a nearly pure sample with low amounts of impurities (3 % of anatase and 1 % of crandallite and mica and/or illite according to Chipera et al. 2001). On the basis of TEM-EDX analyses, Mermut et al. (2001) proposed an average structural formula written as $(\text{Si}_{3,84}\text{Al}_{0,16})(\text{Al}_{3,80}\text{Ti}_{0,13}\text{Fe}^{3+}_{0,07})\text{Ca}_{0,005}\text{Na}_{0,01}\text{K}_{0,002}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. The Cationic Exchange Capacity (CEC) of this sample measured by the ammonia-electrode method is 3.7 ± 0.1 meq/100 g (Borden et al. 2001). The specific surface area of Na-saturated KGa-2 measured by nitrogen adsorption is of 22 ± 1 m²/g (Hassan et al. 2005, Sayed-Hassan et al. 2006). By combining low-pressure argon adsorption experiments and Atomic Force Microscopy (AFM) measurements, the average basal length and thickness of particles were determined at 550 nm and 40 nm, respectively.

Powdered metallic iron (αFe , referred to as Fe^0 in the text), with a 99.5 % min purity and an average grain size of 40 μm , was provided by Aldrich[®]. Its specific surface area determined from application of the BET method to nitrogen adsorption data is 0.13 ± 0.1 m²/g.

In agreement with previous studies (Mösser-Ruck et al. 2010; Guillaume 2002; Guillaume et al. 2003, 2004) the composition of chlorine solution used in the present study ($\text{NaCl} = 0.0207$ mol.kg⁻¹, $\text{CaCl}_2 = 0.0038$ mol.kg⁻¹) was chosen to match that of natural water from the COx formation.

6.1.2.2. Experiments

The iron/clay mass ratio used in the present study was fixed at 1/3. Such a value is higher than the reactivity threshold defined by Perronnet (2004), which ensures sensitivity on metallic iron corrosion, iron oxides formation and consumption, clay alteration and neo-formation phenomena. The solution/clay ratio was fixed at 20/1. Such a value provides usable equilibrium solution volumes and is close to those used in previous iron/clay interaction experiments (16,7 in Habert (2000), Lantenois et al. (2005) and Perronnet et al. (2004), 14 in Kohler (2001) and 10 for Guillaume et al. (2004). Experiments were carried out at a fixed temperature of 90°C in order to be close to the highest temperature expected in the repository and to slightly enhance kinetics.

Before use, kaolinite powder was stored overnight in an oven at 80°C. Oxygen was removed from the solution by bubbling nitrogen throughout the solution for one hour. Samples were conditioned in a glove box, under nitrogen atmosphere (O_2 and $H_2O < 1$ ppm). Kaolinite (6 g), metallic iron (2 g) and solution (120 mL) were introduced in Parr[®] autoclaves for anoxic experiments. For experiments with oxygen entrance, polypropylene bottles (Nalgene[®]) were used. Due to polymer degradation with high temperature and pressure, such reactors allow limited gas exchanges. Experiments were run for one, three and nine months. The resulting samples will be referred to as 1 m-Fe, 3 m-Fe and 9 m-Fe for anoxic experiments and as 1 m-Fe- O_2 , 3 m-Fe- O_2 and 9 m-Fe- O_2 for experiments with oxygen entrance. Blank experiments without iron were used as control (1 m, 3 m and 9 m). A final set of experiments was carried out without any clay to observe iron corrosion in NaCl-CaCl₂ solution in both oxidant and anoxic conditions.

At the end, reactors were quickly cooled down and opened under nitrogen atmosphere. Solid and liquid phases were separated by centrifugation (46 000 g during 45 mn). Solutions were filtered at 0.2 μ m, acidified by nitric or hydrochloric acid and frozen. Solid fractions were frozen, freeze-dried then gently ground to powder in an agate mortar. Solid samples were stored under anoxic atmosphere. The time spent under oxygen atmosphere due to samples preparation was minimized before characterization.

6.1.2.3. By-products characterization

Liquid phase characterization

pH and Eh measurements of the supernatants were carried out under anoxic atmosphere at room temperature using an Ag/AgCl pH electrode (VWR) and a Sentix[®]ORP electrode (WTW). Initial state was measured on a clay-experimental solution mixture, in identical proportions as reactive systems. The chemical composition of the solutions (initial and experimental) was measured by ICP-OES (Si, Al, Fe_{tot}, Mn, Mg, Ca and K) on 0.2 μ m

filtered and HNO₃ acidified supernatants. The amount in Fe²⁺ cations was measured by colorimetry on a parallel aliquot (HCl acidified).

Solid phase characterization

Cation Exchange Capacity was measured after exchange with cobaltihexamine (Co(NH₃)₆Cl₃) and dosage of its residual concentration in the equilibrium solution (Mantin, 1969; Mantin et Glaeser, 1960; Morel, 1957). 1.5 g of sample was dispersed and shaken during two hours at 30°C in 30 mL of cobaltihexamine solution (16,6.10⁻³ mol/L). Samples were then centrifuged for one hour at 46.251 g. Supernatants analyzed on a UV-Visible spectrophotometer, using cobalt absorption band at 472 nm to derive CEC from residual concentration in cobaltihexamine (CEC_{A472-Co}). Concentrations in Na, K, Ca, Mg, Fe, Al and Si in supernatants were measured by atomic absorption, using a Perkin Elmer AA800 set-up, to calculate CEC from exchanged cations (CEC_{Cat}). Measurements were always carried out in duplicate to check for reproducibility.

Contents in Na, K, Ca, Mg, Fe and Al in solid by-products were measured by atomic absorption on a Perkin Elmer AA800 set-up after fusion of 200 mg of sample in LiBO₂ (1 g) at 1000°C and dispersion in 100 mL of hydrochloric acid (1 N). Silicon concentration was measured at 850 nm on a spectrophotometer after formation and reduction of the yellow silico-molybdc Si(Mo₁₂O₄₀) complex. Loss on ignition was obtained using 2 g (initial samples) or 0.7 g (reacted samples) heated at 1,060°C for two hours.

For the SEM analysis of coarse fractions, the bulk sample was subjected to successive ultrasonication and sedimentation in alcohol until a particle-free supernatant was obtained. Remaining grains were dried under nitrogen atmosphere, placed on carbon adhesive sticks and carbon coated. Scanning electron micrographs were obtained using a Hitachi FEG S-4800. The energy dispersive X-ray spectrometer was also used to obtain semi-quantitative chemical analyses coupled to SEM images.

For the TEM analysis of fine fractions, 10 milligrams of powder were dispersed in ethanol and sonicated for 5 mn. One drop of the suspension was placed on a carbon coated copper grid and evaporated. TEM micrographs and Selected Area Electron Diffraction (SAED) were carried out using a CM20 Philips microscope running at 200 kV. Chemical compositions were determined using energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDXS). EDX spectra were recorded by means of an PGT (Princeton Gamma Tech) spectrometer equipped with an ultrathin window (Si-Li) X-Ray detector. The analysis were carried out in nanoprobe mode with a

diameter of the probe of 10 nm. For each reacted sample, at least 20 analyses were performed on isolated particles. Counting time was about 40 s with a dead time between 10 and 50 %. To avoid any artifacts due to the presence of remaining chlorides, all spectra displaying chlorine species were not included in the analyses. High-Resolution TEM images were also carried out by embedding samples in an organic polymer (Epon 812) and subsequent ultramicrotoming ultrathin sections (thickness of 50 to 90 nm). The obtained slices were placed on a carbon coated copper grid and observed at high magnification (x 200,000).

Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K were recorded on a step-by-step automatic set-up built in the Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM). Prior to adsorption experiments, samples were outgassed at 110°C during 18 hours under a residual vacuum of 0.01 Pa. Specific Surface Areas (SSA) were determined from the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation (Brunauer et al. 1938) using 16.3 Å as the cross-sectional area of nitrogen molecules. The volume of micropores and the non-microporous surface areas were obtained by using the t-plot method proposed by de Boer et al. (1965, 1966). Mesopore volumes were calculated on the desorption branch using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method (Barrett et al. 1951) assuming slit-shaped-pore geometries.

Low-pressure isotherms at 77 K were recorded on a lab-built automatic quasi-equilibrium volumetric set-up (Villiéras et al. 1992, 1997b; Michot et al. 1990). High-purity argon (>99.995 %) was provided by Alphagaz (France). Around 1.5 g of sample was outgassed overnight at 110°C under a residual pressure of 10^{-4} Pa. After outgassing, a slow, constant and continuous flow of argon was introduced into the adsorption cell through a micro leak. As the introduction rate is low, the measured pressures can be considered as quasi-equilibrium pressures (Michot et al. 1990; Villiéras et al. 1997). High-resolution adsorption isotherms with more than 2,000 data points describing the filling of the first monolayer were obtained by recording quasi-equilibrium pressure as a function of time. Due to the large number of experimental data points, the experimental derivative of the adsorbed quantity can be calculated as a function of the logarithm of relative pressure, $\ln(P/P_0)$, which corresponds to the free energy of adsorption expressed in kT or RT (Villiéras et al. 1992, 1997a,b). The derivative adsorption isotherm can then be considered as a fingerprint of the adsorption energy distribution for the gaseous probe. Experimental data were further analysed using the Derivative Isotherm Summation –DIS– procedure (Villiéras et al. 1992, 1997a,b, 2002) and the modelling strategy proposed by Hassan et al. (2005) for kaolinite to estimate Ar specific surface areas, their distribution between basal and edge surface areas and to derive mean length and thickness of clay particles.

Bulk samples were analyzed by XRD using 1 g of randomly oriented powder, put on a rotating sample holder and leveled with a glass slice to obtain a flat surface. XRD were also acquired using zincite (ZnO) as internal standard. In this latter case, samples were first mixed with 0.111 g of ZnO and ground in an agate mortar for 5 mn. XRD patterns were collected on a D8 Advance Bruker AXS diffractometer equipped with a LynxEye fast linear detector using Cobalt K α radiation ($\lambda=0.17903$ nm) at 35 kV and 45 mA. Intensities were recorded from 3 to 64°2 θ with a 0.035°2 θ step using a 3 s counting time per step. In the presence of standard, intensity were recorded from 4 to 80°2 θ with a 0.02°2 θ step using a 3 s counting time per step. Data reduction and analysis were performed with the *EVA* software (*DIFFRACplus* from Bruker) and diffraction peaks were identified by comparison with powder diffraction files (PDF2 database from the International Center for Diffraction Data, ICDD).

FTIR spectra were collected on bulk samples powder mixed with KBr as a transparent matrix. Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectra were recorded on a Bruker IFS-55 spectrometer in the range from 4,000 to 600 cm⁻¹ with a resolution of 2 cm⁻¹. Spectra were obtained from the average of 200 scans collected during 2 mn. Data reduction and analysis were performed using *OPUS* program (from Bruker). Specific bands of atmospheric water vapor and CO₂ were removed from the spectra; bands attribution was done on the basis of reference works (Farmer 1974, Marel and Beutelspacher 1976; Russel and Fraser 1994).

⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy was used to accurately determine iron oxidation states and their location in the different phases (oxides, hydroxides, clays, sulfide...). Bulk powder samples were placed on a sample holder under helium atmosphere and then quickly placed in the cryostat at high vacuum (10⁻⁶ mBar). Transmission Mössbauer spectra were collected using a 50 mCi source of ⁵⁷Co in rhodium. Spectrometer calibration was performed using a 25 μ m foil of α -Fe at room temperature. Spectra were acquired at room temperature (295 K) and spectra adjustments were performed using Lorentzian-shape lines.

XPS spectra were obtained using a KRATOS Axis Ultra X-ray photoelectron spectrometer with a monochromatized Al K α X-ray source ($\lambda = 1486.6$ eV) operated at 150 W. The samples were pressed onto a Cu tape on a holder and introduced into the spectrometer. The base pressure in the analytical chamber was $\approx 10^{-9}$ mbar. Spectra were collected at normal (90°) take-off angle. Survey scans were used to determine the chemical elements at the clay surface. They were acquired with a pass energy of 160 eV and a X-ray spot size of 0.3 mm x 0.7 mm. Narrow region photoelectron spectra were used to determine chemical state information. They were acquired with an analyzer pass energy of 20 eV and an X-ray spot

size of 0.3 mm x 0.7 mm. The binding energy was calibrated by assigning the C(1 s) peak of contamination carbon to 284.6 eV. Spectra for iron, oxygen, silicon and aluminum were fitted using a Shirley Background and a pseudo-Voigt peak model.

Results

6.1.2.4. Iron oxidation in the absence of clay

Reaction products of iron in the absence of clay were black and brown for anoxic and oxidant conditions, respectively.

Liquid phase analyses

After reaction in anoxic atmosphere, the pH was higher than in the initial state and reached values around 9 whatever reaction time (Figure 63 and Table 1). The initial Eh was negative and decreased drastically after reaction from -268 to -386 mV. After 1 month of reaction, conductivity was higher than in the initial state but decreased with time. With O₂ entrance, pH values were lower than both initial and anoxic values and increased slightly with time. Whatever the time, Eh is positive, indicating oxidant conditions. The Eh increase is important during the first month.

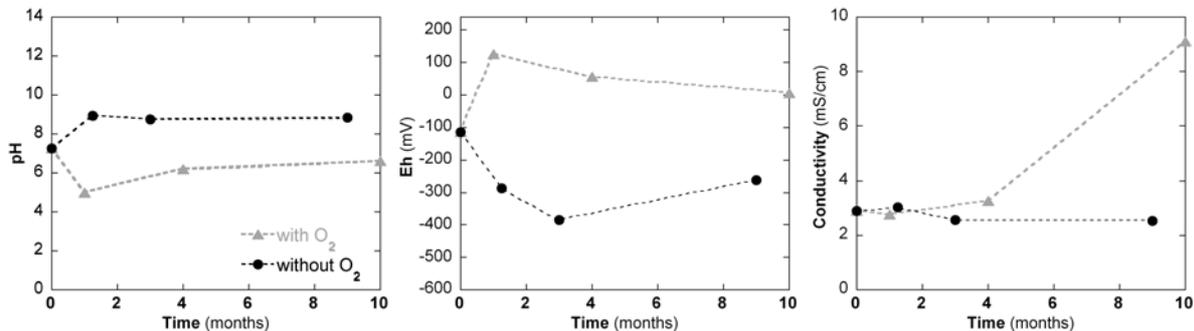


Figure 63. pH, Eh and conductivity of Fe⁰ supernatants function of presence of O₂ and time. Conductivity increase at 9 months in the presence of O₂ is due to the decrease of amount of water in the reactor.

Table 1. Chemistry of the initial and experimental solutions after reaction of single metallic iron function of presence of O₂ and time (concentrations are in mg/L).

	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Fe ²⁺	Si	Na/Ca
initial solution, calculated values	476		152						
initial solution	442	1.62	149	< 0.5	< 1	0.68	-	0.07	2.97
1.2 month without O ₂	465	1.69	163	< 0.5	< 1	0.08	0.07	0.15	2.85
3 months without O ₂	474	1.21	159	< 0.5	< 1	0.09	0.10	0.28	2.98
9 months without O ₂	457	1.55	152	< 0.5	< 1	0.03	0.03	0.15	3.01
10 months with O ₂	1514	21.03	442	0.62	< 1	4.17	4.10	2.15	3.43
Error (%)	5	2	2	2	-	5	5	10	

(-) = not analysed.

Cations content in the initial solution (contacted with metallic iron during 24 h) revealed low iron content (0.68 mg/L) as well as small amounts of potassium and manganese (Table 1). These latter impurities may have been present either in solution or at the surface of iron grains. After one month in the absence of O₂ the concentration in iron decreased significantly down to 0.08 mg/L indicating that iron is not stable in such solutions and that an iron-bearing phase precipitates. After 3 and 9 months, iron concentrations remain very low. In contrast, in the presence of O₂, higher iron concentrations (measured only after 10 months) are measured. Such values are partly due to a decrease in water amount resulting from water vapour diffusion from the reactor. This is confirmed by the significant increase in both sodium and calcium concentrations and conductivity. Using the former value, an evaporation percentage of 66 to 70 % can be estimated. The water mass required for a complete corrosion of metallic iron can be estimated at 0.64 g a much lower value than that due to evaporation. The corrected iron concentration can then be estimated at around 1.2 to 1.4 mg/L, i.e, a value significantly higher than in the absence of O₂, but still rather low.

Solid phase analyses

In the absence of O₂ and whatever the reaction time, Fe⁰-corrosion products are magnetite agglomerates of less than 100 µm (Figure 64). SEM studies reveal crystals of various sizes developing around pristine Fe⁰ grains. For products obtained after 1 and 9 months, the maximal thickness of magnetite growing around Fe⁰ is 10 µm.

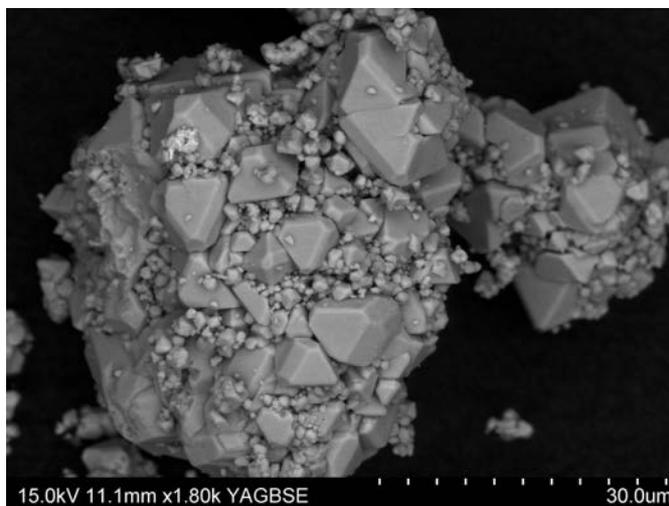


Figure 64. SEM micrograph of magnetite agglomerates (Fe⁰ after 1 month of reaction).

Powder XRD confirmed the presence of both Fe⁰ and magnetite after 1, 3 and 9 months. In quantitative terms, the decrease in Fe⁰ is important during the first month (49% of iron consumed) and slows down after (56% of iron consumed after 9 months). Reaction products are not stable at ambient atmosphere as after 24 h, FeO was formed from oxidation of Fe⁰. The reaction is much more advanced in the presence of O₂ as Fe⁰ is totally consumed after 1 month. Magnetite is present as in the former case, but other oxides (hematite, Fe₂O₃) are

found together with oxyhydroxides (goethite, FeOOH), which reveals oxidizing conditions. At longer times (3 months), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) appears while the amount of hematite increases, at the expense of magnetite.

6.1.2.5. Kaolinite-Fe⁰ interaction under anoxic atmosphere

Whatever the time, reacted kaolinite particles were observed at the bottom of the Teflon-liner with clear supernatants. Compared with the appearance of the initial kaolinite or that of kaolinite reacted in the absence of iron, all samples displayed a dark-green colour, suggesting the presence of mixture of ferrous and ferric iron.

Solution chemistry

In the absence of iron, the pH and Eh values remain constant (Figure 65). The situation is markedly different in the presence of iron. Indeed a strong increase in pH to a value around 8.5 is observed during the first month with a stabilization between 1 and 9 months (Figure 65a). Similarly, the Eh evolves strongly from positive to negative in the first month and remains rather constant thereafter. Differences in conductivity between the two experiments are more marginal although experiments in the presence of iron display a slightly lower conductivity.

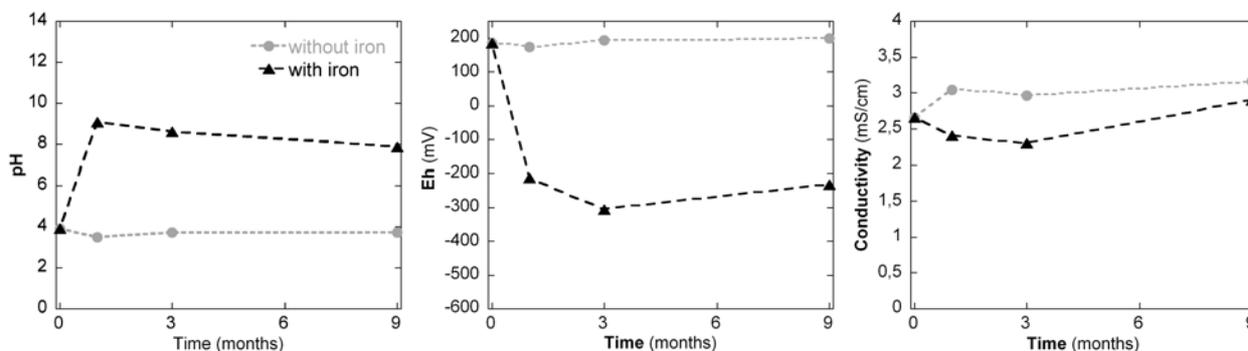


Figure 65. Time evolution of pH, Eh and conductivity in the supernatant of kaolinite in the absence and presence of iron.

Chemical analyses of the solutions (Table 2) reveal only small differences due to the presence of iron in contact with kaolinite. The main difference lies in the amount of magnesium that is significantly lower in the presence of iron, indicating that this element is likely remobilized when iron is present. The amount of Fe²⁺ after reaction with iron is lower than what is observed in other cases and represents only 0.0003 % of the amount of iron initially introduced.

**Table 2. Chemistry of the initial and experimental kaolinite solutions after reaction with or without iron
Concentrations are in mg/L.**

	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Fe ²⁺	Si	Na/Ca
initial solution (calculated values)	476		152						3.1
initial solution (measured values)	449	11.2 ^a	139	< 0.5	< 1	0.04	-	0.04	3.2
initial equilibrated solution ^b	462	3.1	132	1.7	1.5	0.43	-	1.7	3.5
1 m	412	4.6	113	1.6	< 1	0.28	0.32	0.8	3.7
3 m	458	3.7	130	1.6	< 1	0.21	0.26	0.8	3.5
9 m	366	3.9	102	1.6	< 1	0.24	0.26	1.7	3.6
1 m-Fe	445	2.3	130	< 0.5	< 1	0.10	0.07	0.7	3.4
3 m-Fe	466	3.6	87 ^a	< 0.5	< 1	0.05	0.02	0.6	5.4
9 m-Fe	510	2.1	135	< 0.5	< 1	0.49	0.43	1.0	3.8
Error (%)	5	2	2	2	10	5	5	10	-

(-) Not analysed.

(a) Doubtful results.

(b) after equilibration with kaolinite for 24 hours at ambient temperature.

Cation Exchange Capacity

Initial CEC values in the presence of iron were calculated by considering Fe⁰ CEC as negligible. CEC were measured using two different techniques: residual cobaltihexamine concentration: CEC_{A472-Co} and chemical cation dosage: CEC_{Cat}. In the presence of iron (Table 3), CEC_{A472-Co} values are much higher than CEC_{Cat}. As this is due to an interference with metallic iron, only CEC_{Cat} values are considered in the following. Initial CECs were calculated for both raw kaolinite and kaolinite equilibrated with chlorine solution at ambient temperature to take into account the perturbation due to the chloride solution (Table 3) Indeed, the initial kaolinite is Na-K-Ca-Mg equilibrated whereas it is only Na-Ca equilibrated after exchange with the solution, Mg and K being transferred to the solution, as revealed by their presence in solution (Table 2). CEC_{Cat} (4.0 meq/100 g) is significantly higher in the equilibrated kaolinite and is higher than CEC_{A472-Co} (2.1 meq/100 g). This is due to Ca and Na cations from interstitial solution that remain after centrifugation. Still, the ratio Na/Ca is significantly lower than that of the chloride solution showing a preferential adsorption of Ca²⁺. In the absence of iron, very little evolution of cations concentrations is observed, except for aluminum that is not present any more after the reaction. In the presence of iron, the values are lower than in absence of iron due to dilution. Compared with the case in the absence of iron, they exhibit an increase in sodium, and a decrease in calcium, aluminum and magnesium, with nearly no evolution between 1 and 9 months. It must be pointed out that no exchangeable iron is observed, which, combined with solution results, shows that all iron is

involved in solid phases. Furthermore, CEC measurements reveal the full consumption of magnesium and aluminum and the partial one of potassium and calcium, all these elements being likely mobilized in solid phases. In contrast sodium is not consumed and becomes the main surface cation for the phases present after reaction.

Table 3. CEC of initial kaolinite and by-products after reaction with or without iron. Results are in meq per 100 g of sample.

	CEC _{A472-Co}	CEC _{Cat}	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Na/Ca
raw kaolinite	2.8	1.3	0.03	0.04	0.27	0.29	0.69	< 0.02	< 0.3	0.1
initial equilibrated kaolinite ¹	2.1	4.0	1.39	0.01	1.80	0.04	0.80	< 0.02	-	0.8
1 m	2.9	3.9	1.82	0.04	2.00	0.05	< 0.2	< 0.02	< 0.3	0.9
3 m	2.7	4.1	1.85	0.12	2.07	0.05	< 0.2	< 0.02	< 0.3	0.9
9 m	2.1	3.7	1.63	0.09	1.93	0.05	< 0.2	< 0.02	< 0.3	0.8
calculated initial equilibrated clay with iron (75% of clay) ¹	1.6	3.0	1.04	0.01	1.35	0.03	0.6	< 0.02	-	0.8
1 m-Fe	24.3	2.8	1.64	0.01	1.18	< 0.01	< 0.2	< 0.02	< 0.3	1.4
3 m-Fe	20.7	2.8	1.69	0.04	1.07	0.01	< 0.2	< 0.02	< 0.3	1.6
9 m-Fe	19.3	3.0	1.82	0.02	1.19	< 0.01	< 0.2	< 0.02	< 0.3	1.5
Error	0.2	0.2	0.002	0.001	0.002	0.0003	0.07	0.003	0.1	

(-) Not analysed.

(1) After equilibration with chlorine solution for 24 hours at ambient temperature.

Morphological changes

SEM and TEM observations show significant morphological modifications of the materials reacted with iron, whereas blank experiments do not reveal any significant changes (not shown). Figure 66a is a typical SEM micrograph of the coarse fractions observed after one month contact with Fe⁰. Large (10 to 100 µm) and well-crystallized magnetite particles are observed together with nodules of partially transformed clay particles sometimes associated with small magnetite crystals. In these nodules, the initial hexagonal shape of pristine kaolinite is lost and the eroded edges are apparent. After 9 months, new phyllosilicates with an alveolar shape are also observed (Figure 66b). Fe⁰ grains are only observed on ultra-thin cuttings of resin embedded coarse fraction (1 m-Fe, Figure 66c). Residual Fe⁰ appears coated with a thin layer of iron-rich clay particles (thickness less than 3 µm). At the interface between iron and clays, small iron oxides particles (0.5 to 2 µm) are also observed. On certain aggregates of 9 m-Fe sample, Fe⁰ grains have totally disappeared and their initial presence is revealed by cavities surrounded by magnetite and Fe-rich clay halos (Figure 66d). TEM observations of the fine fractions clearly evidence the above-mentioned shape changes (Figure

67). Kaolinite particles lose their hexagonal shape and eroded edges appear. Such an evolution is more marked with increasing reaction time, which suggests that the formed crystals are far from their equilibrium habitus.

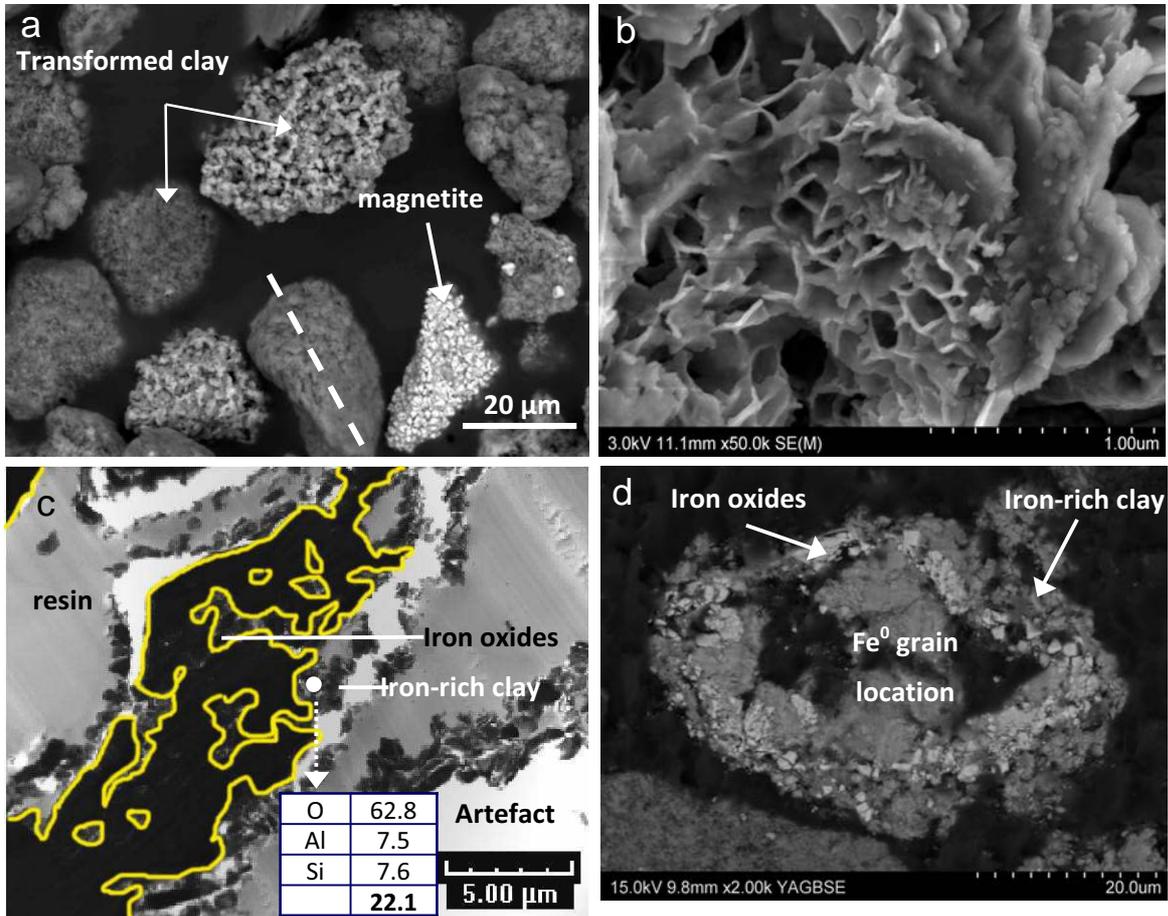


Figure 66. Coarse fractions micrographs. a) 1 m-Fe, SEM, b) 1 m-Fe in resin, TEM, c) detail on clays aggregate of 9 m-Fe, SEM and d) 9 m-Fe in resin, SEM.

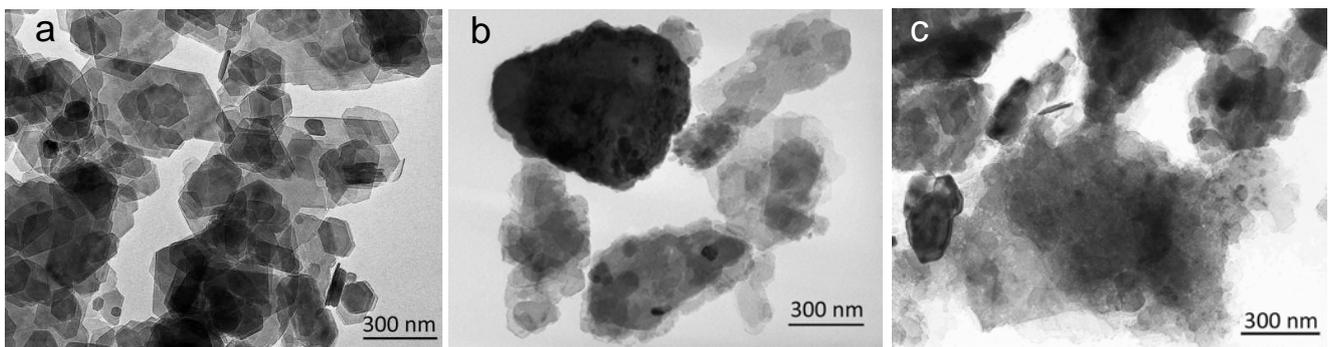


Figure 67. Fine fractions TEM micrographs. a) pristine kaolinite, b) 1 m-Fe, c) 9 m-Fe.

Figure 68 a presents the N₂ adsorption-desorption isotherms obtained after 9 months in the presence and in the absence of iron. Both isotherms are almost superimposed and display a very small hysteresis between adsorption and desorption. Figure 6b presents the evolution

with time of the SSA in both cases whereas Table 4 specifies the various textural properties deduced from the analysis of the isotherms. The initial SSA of kaolinite is $20.5 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ a value close to that determined by Sayed Hassan et al. (2006) ($22 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$). As the BET of iron is negligible, the theoretical initial SSA of the mixture corresponds to 75 % of that of initial kaolinite SSA, i.e. $15.4 \text{ m}^2/\text{g}$. No significant evolution of SSA is observed in blank experiments (Figure 68b and Table 4). After one month reaction with iron, the SSA increases from 15.4 to about $18 \text{ m}^2/\text{g}$ and remains stable thereafter. T-plot and BJH treatments suggest a slight evolution with time in pore size with a lower microporosity and a higher mesoporosity.

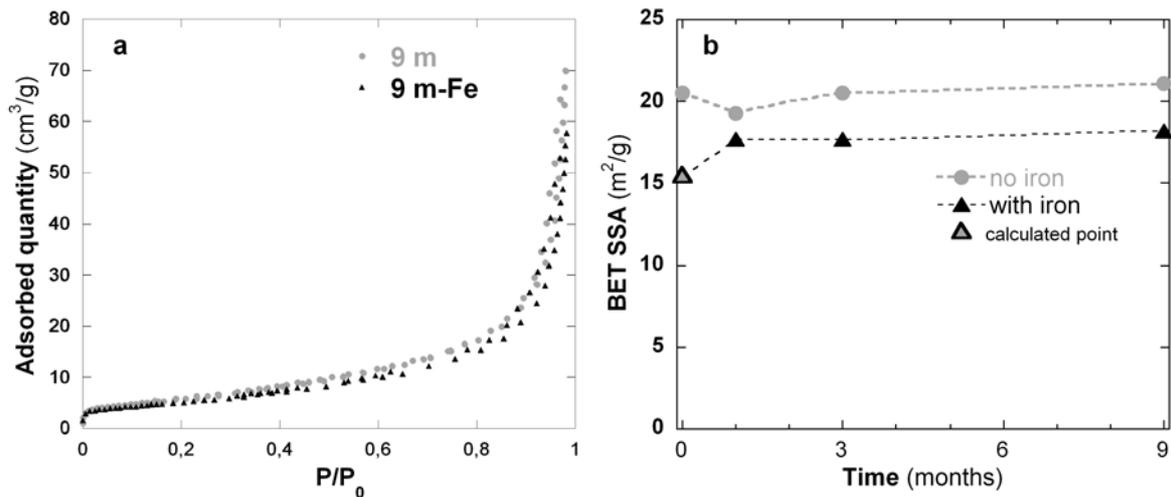


Figure 68. Adsorption-desorption N_2 isotherms and SSA calculated by BET method of pristine kaolinite and by-products.

Table 4. BET SSA, equivalent microporous surface area and mesopore volumes of pristine kaolinite and by-products after reaction with or without iron.

	BET SSA m ² /g	Equivalent microporous surface area m ² /g	BJH mesopores volume (adsorption branch) cm ³ liq/g
initial kaolinite	20.5	0.6	0.108
1 m	19.3	0.9	0.114
3 m	20.5	-	0.107
9 m	21.1	-	0.131
calculated initial mixture (25% of iron -75% of clay)	15.4	0.4	0.081
1 m-Fe	17.7	-	0.086
3 m-Fe	17.7	-	0.094
9 m-Fe	18.2	-	0.086
Error	0.8	0.8	0.02

Low-pressure argon adsorption isotherms were measured for all Fe-reacted samples and were compared to the 1 m sample. This latter choice is related to the surface cation composition which, as shown by Hassan et al. (2005), influences adsorption isotherm profiles. Derivative argon adsorption isotherms (Figure 69 a) display features typical of phyllosilicates. The major peak at medium-energy (around $-4.5 \ln(P/P_0)$) corresponds to adsorption on basal faces whereas the high energy tail can be assigned to adsorption on edges faces (Villieras et al. 1992). After the first month of reaction with iron, the peak corresponding to adsorption on basal faces has lost intensity and is shifted towards higher energy (-4.35 instead of -4.10 initially). No further modification occurs with increasing reaction time. Figure 69 b presents a typical fit of experimental derivative by the DIS-method. Seven local derivatives are needed for a proper fit. This is one more domain than the decomposition shown by Sayed-Hassan et al. (2006). This difference can be tentatively assigned to the bi-ionic nature of surface species in our case compared to the monoionic case studied by Sayed-Hassan et al. (2006). The full set of fitted parameters (maximum position, lateral interactions and adsorbed volume) is shown in Figure in Table 13 in Annex 1. The presence of iron shifts the position of domain 5 towards lower energy and that of domain 6 towards higher energy. Domain 4 exhibits an increase in lateral interaction that continues with time, a feature that suggests that this domain becomes more heterogeneous upon reaction with iron. Table 5 presents the geometrical and structural parameters deduced from the analysis of model derivatives along the lines described by Hassan et al. (2005). SSA values are given in m^2/g of clay in order to compare reacted samples with and without iron (DRX and Mössbauer values, see below, are used to correct the values by taking into account the proportion of non-clay minerals). Initial particles have a mean length of 472 nm and a mean thickness of 47 nm, values that are close to those already obtained for Na-saturated KGa-2, 588 and 43 nm by Sayed-Hassan (2005). In the presence of iron, basal surface areas decrease, of about -30 %, whereas edge surface areas increase (+77 %). This induces a significant modification of particles geometry with a decrease in length (-40 % at 9 months) and an increase in thickness (around +30 %). Consequently, the mean number of 7 Å layer per particles increases from 65 to 95 layers per particle after reaction in the presence of iron.

Table 5. SSA and morphological parameters of by-products, obtained by nitrogen adsorption and by applying the DIS method (BET–Hill model) to Argon adsorption isotherms at 77 K. SSA are given in m²/g of clays (correction thanks to Mössbauer data).

	N ₂ BET SSA (m ² /g)	Ar DIS SSA (m ² /g)	basal SSA (m ² /g)	edge SSA (m ² /g)	lamellarity index (%)	length (nm)	thickness (nm)	mean number of 7 Å layers
1 m	20.5	19.3	16.1	3.2	83	472	47	65
1 m-Fe	19.0	17.2	11.8	5.5	68	320	55	82
3 m-Fe	18.4	16.0	10.4	5.6	65	298	65	95
9 m-Fe	18.9	17.2	11.3	5.9	66	279	60	86

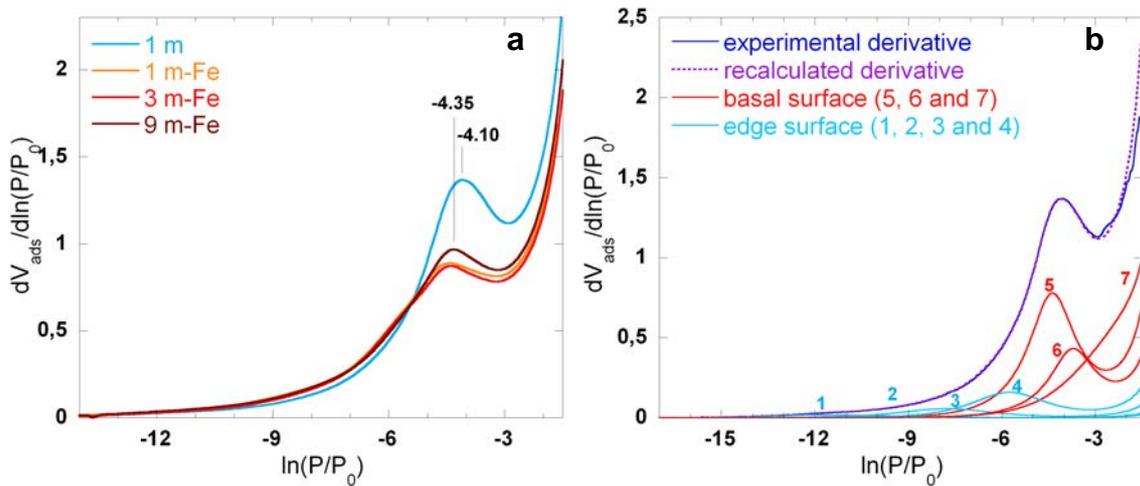


Figure 69. a) experimental derivatives of low pressure argon adsorption isotherms. b) experimental derivative and decomposition of derivative argon adsorption isotherms by DIS method of 1 m (domains are numbered).

Solid phase chemical analysis

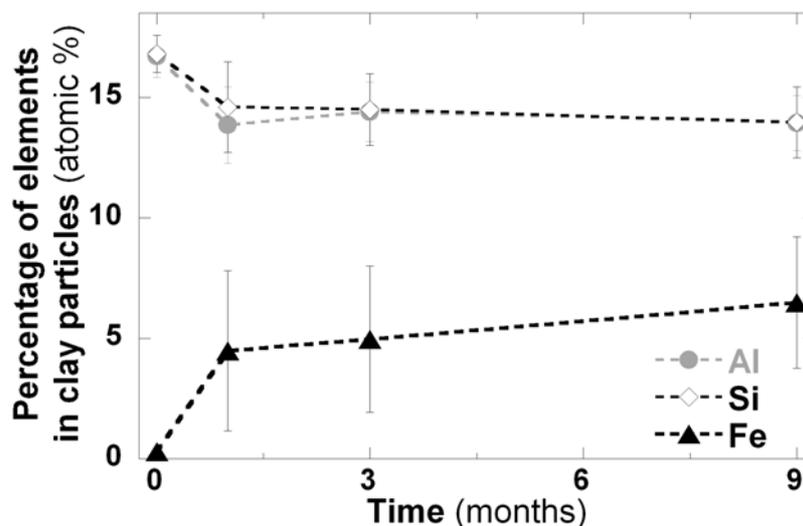
Chemical analyses (Table 6) are normalized by considering a constant aluminium content as no aluminium was ever detected in solution. Only marginal changes are observed. Still they concur with previously presented CEC measurements and solution analyses. Iron is always present in the solid phase whereas contents in both sodium and calcium slightly increase in the solid, confirming that both elements likely enter the structure of reacted solid products.

Table 6. Chemistry of the initial kaolinite and by-products (in molar percentage).

	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Si	Ti	P	Total
KGa-2 (Mermut et al., 2001)	0.13	0.03	0.04	0.07	0.95	49.44	47.92	1.13	0.30	
KGa-2 initial	0.02	0.06	0.03	0.05	0.9	48.8	50.2	-	-	100.0
1 m	0.15	0.06	0.07	0.04	0.9	48.8	50.0	-	-	100.1
3 m	0.17	0.06	0.09	0.04	0.9	48.8	50.2	-	-	100.3
9 m	0.15	0.06	0.08	0.04	0.9	48.8	49.6	-	-	99.7
1 m-Fe	0.28	0.06	0.12	0.05	27.9	48.8	50.9	-	-	128.2
3 m-Fe	0.44	0.06	0.14	0.05	28.7	48.8	50.9	-	-	129.1
9 m-Fe	0.28	0.06	0.15	0.05	29.0	48.8	50.8	-	-	129.2

(-) Not analysed.

TEM-EDX analyses (Figure 70) provide more detailed information about clay phases changes occurring upon reaction with iron. After one month reaction, particles display an average atomic Fe content of 4.5 % with a slight reduction in Al and Si that remain still stoichiometric. The standard deviation remains high, showing a strong heterogeneity in the composition of the neoformed particles. After 3 and 9 months, the average iron content still increases but more moderately and the standard deviation diminishes, revealing some "homogeneization" of the particles. It is very informative to plot the obtained composition on a ternary diagram (Figure 71) that clearly shows that the compositions of reacted clay particles are spread along a mixture line between pure kaolinite and pure berthierine.

**Figure 70. Abundance of Al, Si and Fe in clay particles as a function of time.**

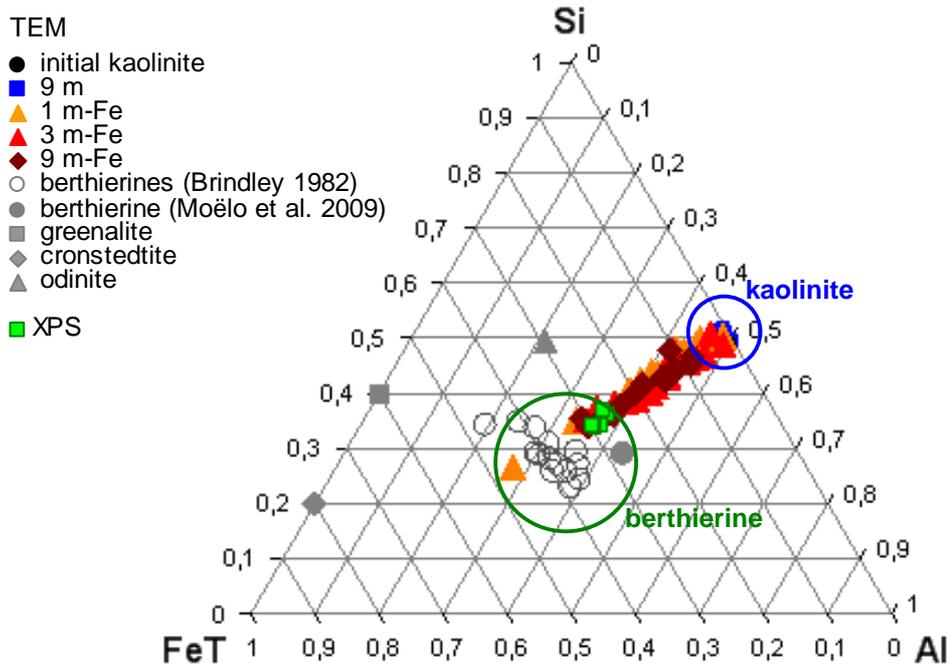


Figure 71. Al-Si-Fe ternary diagram of 1:1 Fe-silicates references, initial kaolinite and by-products. TEM-EDX and XPS analyses.

XRD and TEM mineralogical analyses

X-ray diffractograms of the various solid products are shown in Figure 72. In the absence of iron, no changes are observed even after 9 months. In contrast, the presence of iron leads to significant evolution. Indeed, the reflection corresponding to Fe^0 is strongly reduced after one month reaction. This reduction continues with increasing reaction times, but is less intense and Fe^0 is still present in the 9 m-Fe sample. New peaks at 2.97, 2.53 and 2.10 Å corresponding to magnetite appear after 1 month and slightly increase for longer reaction times. The 001 peak of kaolinite displays a progressive shift towards higher angles (initial value, 7.19 Å, value after 9 months 7.14 Å). This is associated to the appearance of new peaks (4.69, 3.53, 2.71, 2.53 and 2.15 Å) that grow with increasing time. Such data strongly suggest the formation of a new iron-rich phyllosilicate that, as observed by Perronnet (2004) and Habert (2001), can be identified as either berthierine-1H (31-0618, $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, a Fe-serpentine or chamosite (10-0404, $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$), a Fe-chlorite.

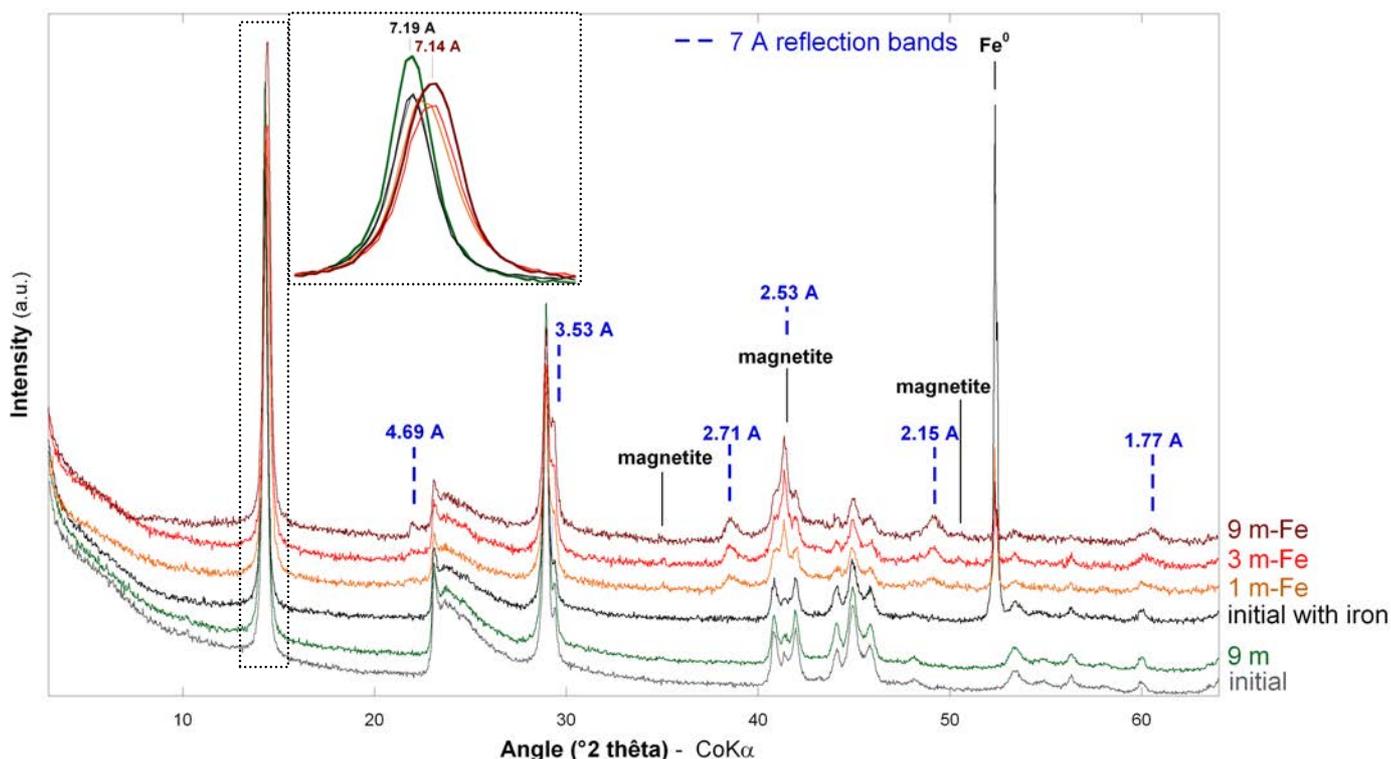


Figure 72. Disoriented powder XRD of initial kaolinite and by-products.

On the basis of XRD results only, it is not possible to determine unambiguously whether the neo-formed phyllosilicate is a chlorite or a serpentine. Indeed, in some cases, the 14 Å reflection of chlorite may not diffract due to interference effects. Such a problem can be solved either by using neutron diffraction (Brindley 1982), or by carrying out High Resolution TEM (HRTEM) experiments to directly measure interlayer spacings. Figure 73 presents a typical image obtained on a resin embedded sample of 9 m-Fe. Only 7 Å interlayer distances are observed. This analysis was carried out on more than 40 particles. No particles with an interlayer spacing of 14 Å was ever observed and the mean interlayer was 7.35 e.s.d 0.1 Å. The fact that this value is slightly higher than that obtained by XRD may be assigned to small imperfections in clay orientation perpendicularly to cutting. It can then be safely concluded that the newly formed species belong to the serpentine family. This appears logical considering the temperature range of our experiments. Indeed, in natural systems, chamosite often results from berthierine transformation under reducing conditions at high temperature (160°C for Iijima and Matsumoto 1982, 90°C for Aagaard et al. 2000). This is also the reason why chamosite was observed in the case of iron-smectite interactions at high temperature (300°C, Guillaume et al. 2003).

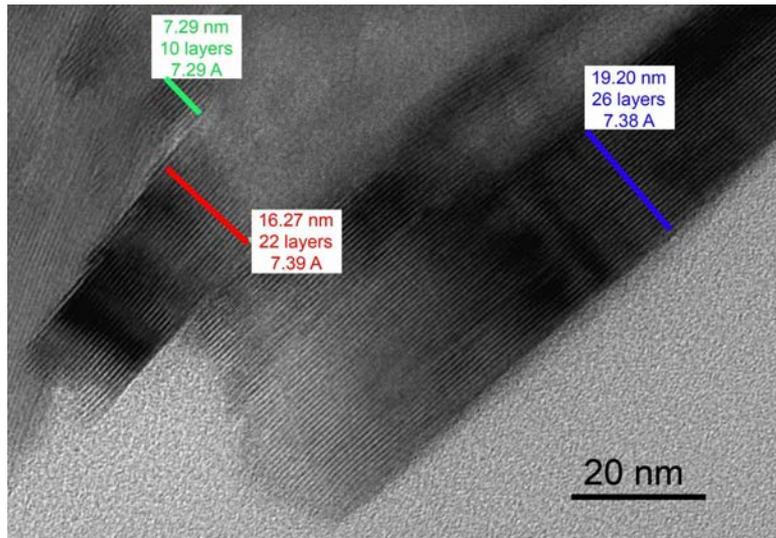


Figure 73. HRTEM micrograph of 9 m-Fe by-products clay particles in ultrathin section.

On XRD, the progressive shift of the 001 reflection around 7.15 Å and the presence of two distinct 002 reflections at 3.58 Å and 3.53 Å may reflect either kaolinite/Fe-serpentine interlayered or separate phases.

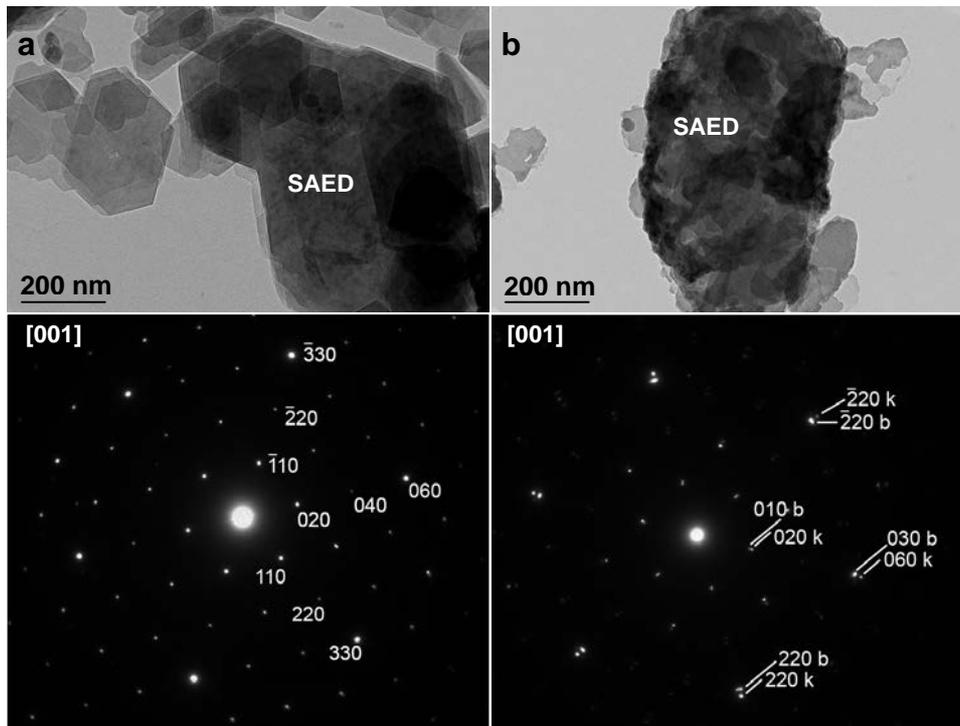


Figure 74. TEM micrographs (top) and corresponding SAED patterns (bottom) of particles of (a) initial kaolinite and (b) 9 m-Fe sample. The contents in iron of the 9 m-Fe probed particle is 4.3% (atomic percentage), k and b indicate kaolinite (triclinic system) and berthierine (hexagonal system) planes, respectively.

At a local scale, i.e. for isolated particles of 9 m-Fe sample, SAED patterns (Figure 74b) recorded perpendicularly to basal planes systematically display a split of diffraction spots of

initial kaolinite (Figure 74a). Such splitted spots clearly show the presence of an additional phase with unit cell close to that of kaolinite and identical crystalline orientations. The additional spots can be assigned to berthierine as illustrated in Figure 74b. It can then be concluded that particles should be considered as mixed systems with epitaxial relationships between kaolinite and Fe-serpentine along basal planes of clay layers.

Fourier Transformed Infrared Spectroscopy

Figure 75 presents the mid-infrared spectra of the samples reacted in the presence and in the absence of iron, together with the spectra of two reference berthierines. No changes are observed in the absence of iron. In the presence of iron, clear spectra changes can be observed around 3500 cm^{-1} where a broad signal appears and in the Si-O-Si stretching region. In this latter range, two new bands at 1032 and 1008 cm^{-1} appear for 1 m-Fe and 3 m-Fe samples and merge at 1015 cm^{-1} for the 9 m-Fe sample while a signal at 970 cm^{-1} grows with increasing time. Such changes are markedly different from those observed upon Fe^{3+} enrichment of clay particles (Petit et al. 1990, 1999). They rather correspond to the appearance of a new berthierine-like phase (bands between 3550 and 3400 cm^{-1} , bands at 992 or 950 cm^{-1}).

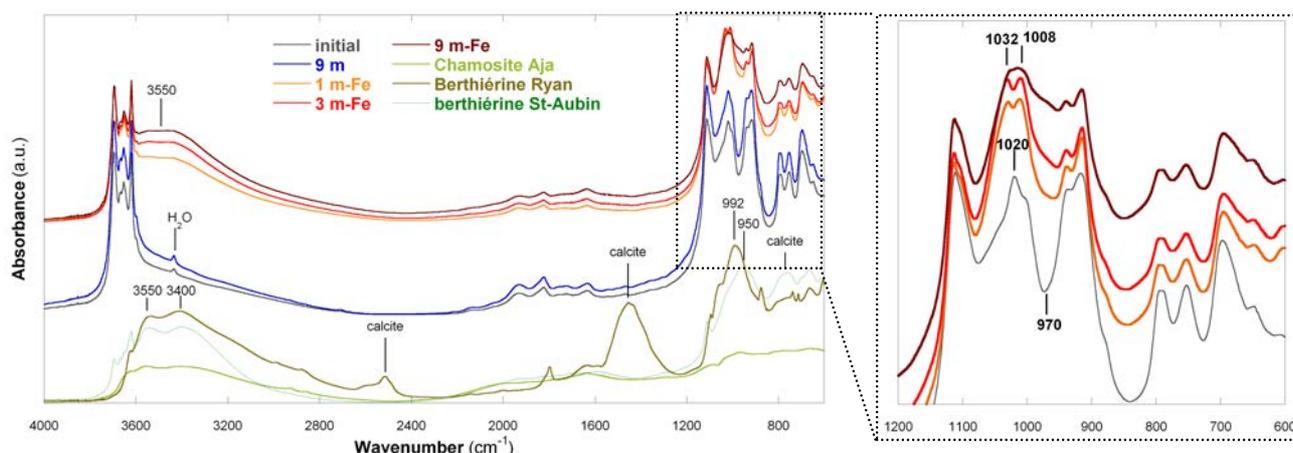


Figure 75. Comparison between diffuse reflectance FTIR spectra of initial kaolinite, by-products and standards. Chamosite Aja (Aja et al. 2002) is pure, Berthierine Ryan comprises calcium phosphate, calcite, siderite and fayalite. Berthierine St-Aubin comprises less than 5 % of kaolinite (Moëlo et al. 2009).*

Mössbauer analysis

The spectrum of the initial kaolinite (not shown), despite its very low iron content (0.3%), can be interpreted as corresponding to ferric iron, located in two sites. The first one, with conventional hyperfine parameters (Table 7), can be attributed to octahedral position of the iron in the layer. The second signal presents unusual hyperfine parameters, with a low Center shift (0.05 mm/s). It could correspond to iron localised in tetrahedral layers (Coey, 1980) but

it assignment remains ambiguous as previous studies show only octahedral sites in kaolinite (Delineau 1994; Fysh et al. 1983; Cuttler 1980; Janot et al. 1973; Malden et al. 1967).

After one month reaction with iron, the Mössbauer spectrum (Figure 76) is fitted with a sextet corresponding to metallic iron (17 % of total iron in the sample) and in three doublets corresponding to iron in octahedral clay layers under both ferric state (two sites for a total of 36 %) and ferrous state (47 %). The presence of two Fe^{3+} doublets indicates two distinct environments for iron in clays (possibly in two different phases). According to literature data (Mackenzie et al. 1983; Kodama et al. 1982; Smyth et al. 1997), the hyperfine parameters of these two latter sites are close to those measured for berthierine or chamosite. The spectra obtained for 3 m-Fe and 9 m-Fe show decreasing iron consumption, as previously observed by XRD. The $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio in clays increases between 1 and 3 months and then slightly decreases after 9 months. For the two last samples, small amounts of magnetite are also detected (3 % of total iron). Still, as Fe^0 is also present, the quantitative determination of magnetite in these latter cases remains approximate (magnetite and Fe^0 appear both under a sextet).

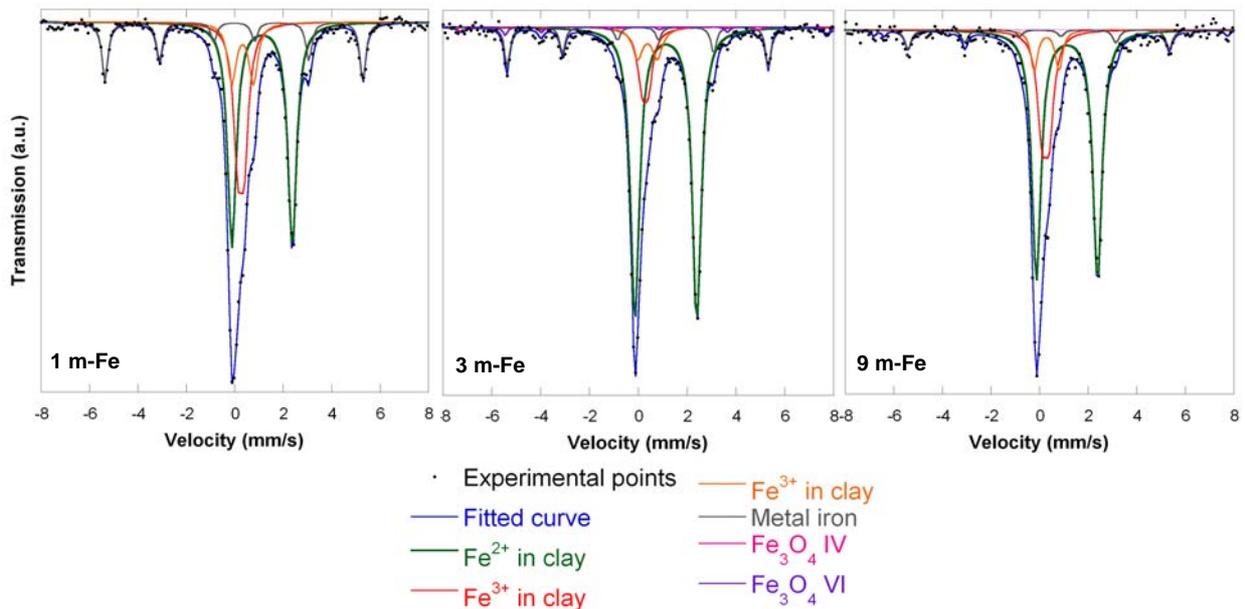


Figure 76. Mössbauer spectra of reacted samples with iron at room temperature under anoxic conditions.

Table 7. Mössbauer hyperfin parameters and corresponding attributions. CS: Center shift, QS: quadrupole splitting and H: hyperfine magnetite field.

	CS (mm/s)	QS (mm/s)	H (kOe)	Attribution	Relative abundance(%)	Fe ²⁺ / Fe ³⁺ ratio in clays	Proportion of non-clay minerals in sample (%)
initial	0.30	0.31	-	Fe ³⁺ VI	67		
	0.05	0.50	-	Fe ³⁺ IV	33		
1 m-Fe	1.13	2.49	-	Fe ²⁺ VI	47	1.3	
	0.26	0.27	-	Fe ³⁺ VI	24		
	0.33	0.88	-	Fe ³⁺ VI	12		
	0	0	330	metallic iron	17	4.4	
3 m-Fe	1.11	2.53	-	Fe ²⁺ VI	67	3.5	
	0.25	0.29	-	Fe ³⁺ VI	12		
	0.38	0.82	-	Fe ³⁺ VI	7		
	0	0	331	metallic iron	11	2.8	
	0.5	0.003	472	magnetite	3	2.7	
	0.5	0.05	452				
9 m-Fe	1.13	2.53	-	Fe ²⁺ VI	61	2.0	
	0.25	0.29	-	Fe ³⁺ VI	22		
	0.38	0.99	-	Fe ³⁺ VI	7		
	0	0	331	metallic iron	7	1.8	
	1.3	0.00	490	magnetite	3	2.7	
	0.5	0.00	450				

XPS

The global XPS spectra are classical (not shown) and reveal the presence of sodium, oxygen, iron, titanium, carbon (contamination), silicon, aluminium and traces of chlorine and calcium. Oxygen appears mainly as OH groups as the fitting of the O 1s peak shows that more than 80% of oxygen is under the form of OH groups. This quantity remains constant with increasing times and similar results are obtained after 1, 3 and 9 months. As far as iron is concerned, the Fe 2p signal is rather complex and is typical of a mixture of both ferric and ferrous iron with ferrous iron being dominant. There again, it does not evolve significantly with time as the features of Fe 2p band are not significantly modified with increasing reaction time. Table 8 presents the average atomic concentrations in Si, Al and Fe deduced from the XPS spectra with two data points for each sample and the atomic ratios between these three elements. After one month of reaction significant amounts of iron are observed and the total amount of iron deduced from XPS spectra increases slightly with increasing reaction time. The amount of iron "seen" by XPS appears rather high compared with particle composition obtained by TEM-EDX (Figure 71), which suggests a surface concentration in iron species. It

must be pointed out that upon the whole reaction, the Al/Si ratio remains constant around 1.0, which confirms XRD and TEM results and is also consistent with the formation of berthierine.

Table 8. Atomic contents and ratios deduced from the analysis of XPS spectra.

	initial	1 m-Fe	3 m-Fe	9 m-Fe
Si	13.4	8.6	7.7	8.1
Al	13.6	8.7	8.3	8.5
Fe	-	6.2	6.5	7.0
Al/Si	1.0	1.0	1.1	1.1
Si/Fe	-	1.4	1.2	1.2
Al/Fe	-	1.4	1.3	1.2

(-) not detected.

6.1.2.6. Influence of O₂ entrance into the system on kaolinite-Fe⁰ interaction

When reactions are carried out in Nalgene reactors, due to polypropylene degradation resulting from high H₂ and H₂O pressures and probable thermolysis (developed from heating and H₂ production with Fe⁰ oxidation), the system becomes slightly porous and O₂ can diffuse into the reactor while other gases such as H₂ and H₂O can diffuse outside. As such a behaviour is important only after 3 months, it provides a convenient way for studying the stability of the formed berthierine under oxidizing conditions.

1 m-Fe-O₂ sample was green as 1 m-Fe whereas after 3 months of reaction, colour progressively changed to red, indicating an oxidation of reaction products.

Solution chemistry

Figure 77 presents the evolution of pH, Eh and conductivity in experiments in the presence or in the absence of O₂. The values are rather similar in both cases for the one-month sample and strongly diverge for longer times with lower pH and higher Eh and conductivity. The pH and Eh values obtained after 9 months in the presence of O₂ are close to those obtained in the absence of iron in the system. Conductivity increases in relation with water loss.

In terms of solution chemistry (Table 9), the concentrations are close to those obtained in the absence of O₂ (Table 2). The only significant difference is related to Mg that is present after 3 and 9 months of reaction with O₂ whereas it was never detected in anoxic experiments.

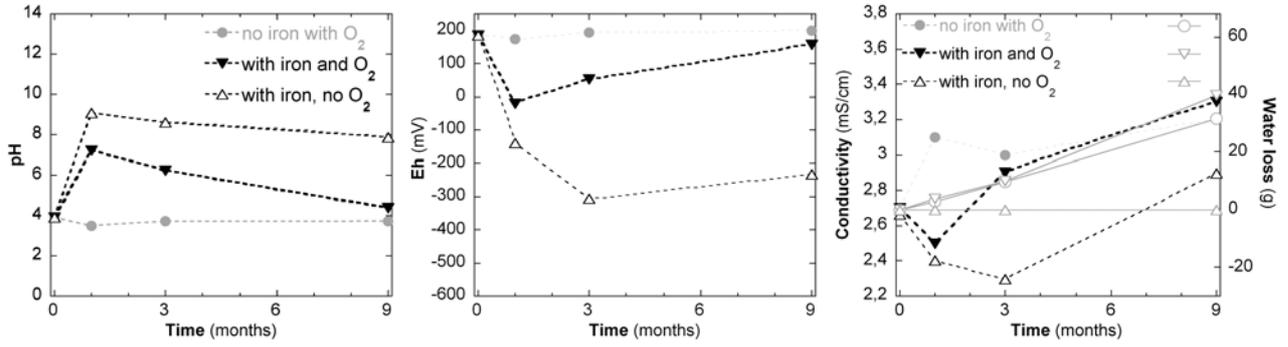


Figure 77. pH, Eh and conductivity evolutions of KGa-2 supernatants function of presence of O₂ and time.

Table 9. Chemistry of the initial and experimental kaolinite solutions after reaction with iron in the presence of O₂. Concentrations are in mg/L and recalculated taking account water losses.

	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Fe ²⁺	Si	Na/Ca
1 m-Fe-O ₂	421	6.2	105	< 0.5	< 1	0.42		0.9	4.0
3 m-Fe-O ₂	494	4.8	130	1.3	< 1	24.60 ^a	25.60 ^a	2.4	3.8
9 m-Fe-O ₂	540	4.8	140	2.7	< 1	1.22	1.30	28.0 ^a	3.9

(a) Doubtful results due to possible remaining colloids in the solution.

Cation Exchange Capacity

CEC_{Cat} value of 1 m-Fe-O₂ (Figure 78) was roughly similar to the value of 1 m-Fe (3.0 and 2.8 meq/100 g respectively). However after 3 months of reaction, an increase of the CEC was observed with values of 4.0 and 4.7 meq/100 g for 3 m-Fe-O₂ and 9 m-Fe-O₂, respectively. The cations distribution showed an increase (except Al, no detected as usual) in comparison with experiments in absence of O₂. This increase could be attributed to concentration of elements in interstitial solution due to water loss.

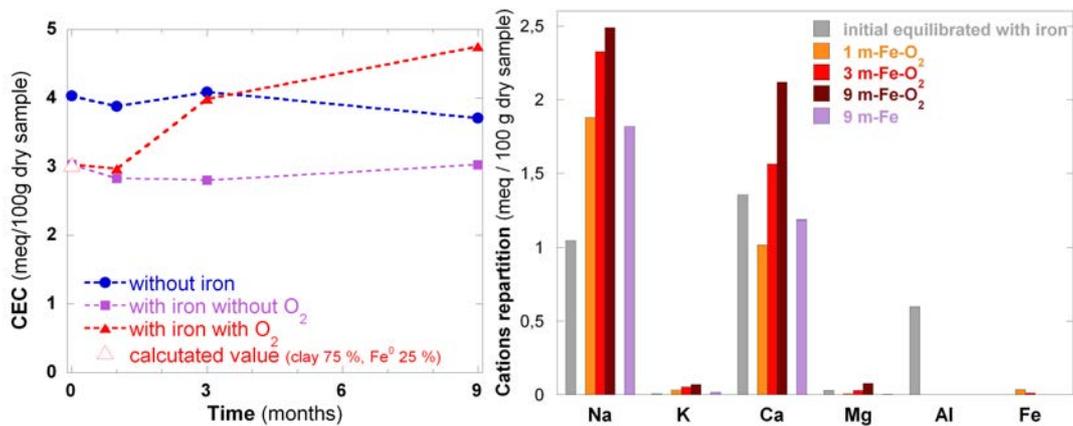


Figure 78. CEC_{Cat} and cations repartition function to presence of iron, O₂ and time.

Morphological changes

Changes observed by electronic microscopy

SEM investigations of the coarse fraction of samples obtained in the presence of O₂ reveal similar features as those observed in the absence of O₂, except for the sample at 9 months where the number of iron metallic grains coated by clay agglomerates appears to decrease.

As in the anoxic case (Figure 67), clay particles in the fine fraction display eroded edges and habitus loss (Figure 79). Small magnetite crystals (from 20 to 500 nm) were observed associated to clay particles or in the vicinity of particles (red arrows on Figure 79) whatever the reaction time. However, the 9 m-Fe-O₂ sample presents globular clusters that can be identified as maghemite by combining EDX analyses and SAED.

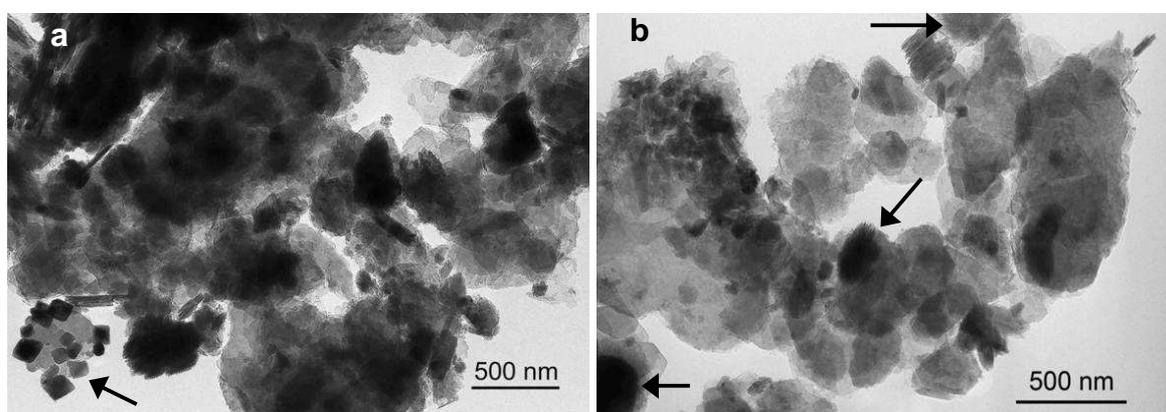


Figure 79. Fine fractions TEM micrographs. a) 3 m-Fe-O₂, b) 9 m-Fe-O₂. Arrows indicate iron oxides and hydroxides.

Information obtained by textural analysis

N₂ adsorption-desorption isotherms of by-products obtained in the presence of O₂ are presented in . While the shape of the isotherms remains the same, a significant increase in adsorbed amount is observed for 3 m-Fe-O₂ and 9 m-Fe-O₂ samples.

In agreement with the isotherms, the SSAs of the initial, 9 m, 9 m-Fe and 1 m-Fe-O₂ are very close (20.5, 21.1, 17.7 and 20.5 m²/g, respectively). In contrast, the isotherms obtained for the products reacted for longer times display a significant increase in SSA to values of 34 and 53 m²/g for 3 and 9 months, respectively (Table 10). It must be pointed out that sample 9 m-Fe-O₂ displays a significant equivalent microporous surface area (9.5 m²/g).

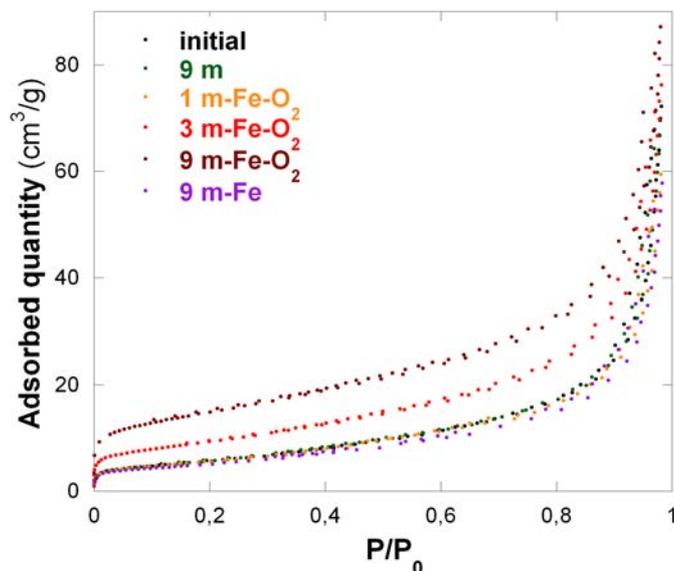


Figure 80. Adsorption-desorption isotherms of initial kaolinite and by-products in the presence and absence of O_2 .

Argon derivative isotherms corresponding to samples reacted in the presence of iron and O_2 , differ from those measured in the absence of O_2 (Figure 81). Changes already appear on sample 1 m-Fe- O_2 that displays an additional shoulder at about $-6 \ln P/P_0$ compared to sample 1-m-Fe. For longer reaction times, derivative isotherms are shifted towards higher adsorbed volumes whereas the peak corresponding to basal faces is displaced towards lower energy. Decomposition results (Annex 1) reveal that similar domains as those used in the absence of O_2 are needed for fitting the isotherms, with higher adsorbed volumes on each domain.

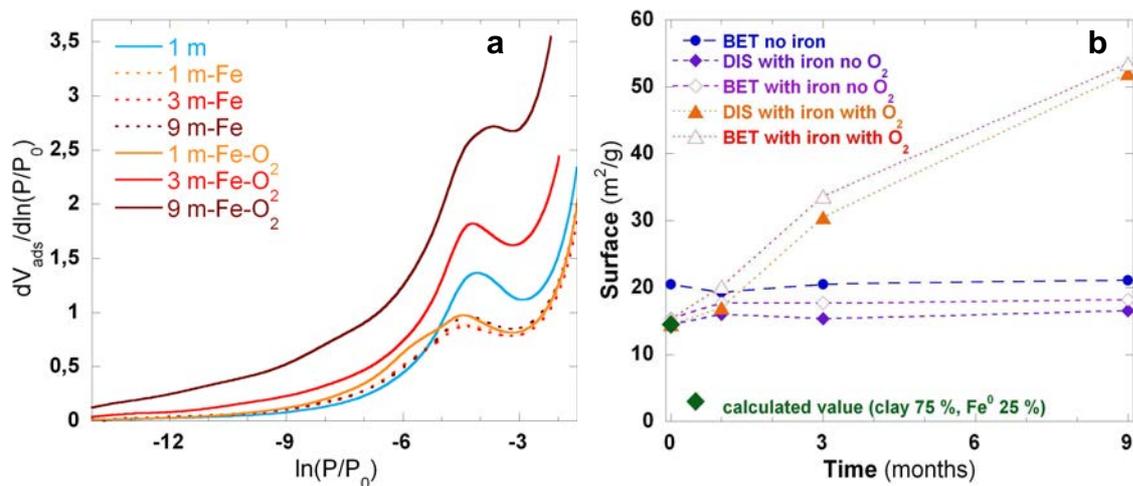


Figure 81. a) derivative isotherms of by-products in the presence and in the absence of O_2 . b) SSA of by-products in the presence and in the absence of O_2 (N_2 BET and Ar DIS).

The important textural changes observed can certainly not be assigned only to clay evolution. In line with TEM results, it could be proposed that the presence of iron oxides and hydroxides are responsible for the increase in SSA. Indeed, such species are known to develop important surface areas as for instance, from 18 to 150 m²/g for goethite (Prélot et al. 2003, Montes-Hernandez et al. 2004, Larsen et al. 2001), from 60 to 150 m²/g for lepidocrocite (Bonneville et al. 2004; Mäkie et al. 2011), from 30 to 70 m²/g for hematite and around 90 m²/g for maghemite (Jarlbring et al. 2005, Mäkie et al. 2011). To test this assumption, derivative isotherms for 3 m-Fe-O₂ and 9 m-Fe-O₂ were fitted by least square minimisation, as a linear combination of normalized isotherms obtained on the 1 m sample and on a fresh hydrous iron oxide, characterized in Bottero et al. (1993). As shown in Figure 82, such a procedure provides reasonable fits of the experimental isotherms. Such fits can then be used to obtain quantitative estimates of the relative contributions of clay phases and iron oxyhydroxides. According to such a treatment, the oxyhydroxide contributions to SSA represent 10.8 and 31.3 m²/g for 3 m-Fe-O₂ and 9 m-Fe-O₂, respectively. Consequently, clay phases represent 19.6 and 19.5 m²/g for 3 m-Fe-O₂ and 9 m-Fe-O₂, respectively (Table 10). These values are close to that obtained in the absence of iron (19.3 m²/g), which suggests that the increase in SSA is entirely due to iron oxyhydroxides formation.

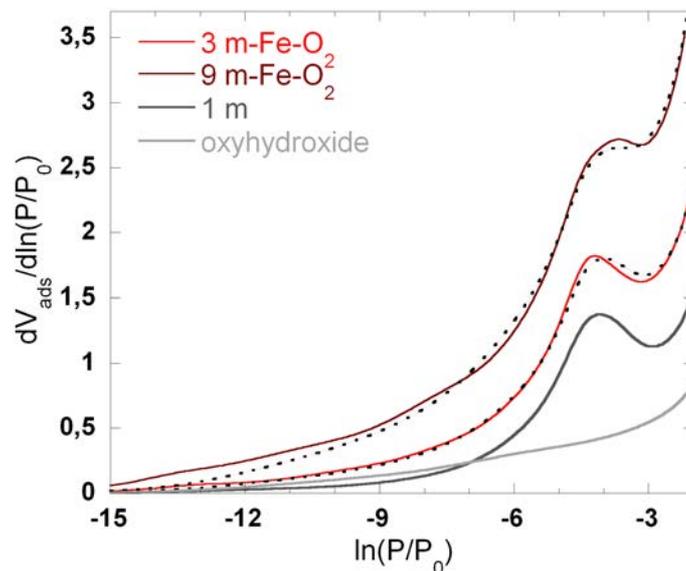


Figure 82. Argon derivative isotherms of 3 and 9 m-Fe-O₂ (solid lines) and corresponding fitting (dashed line). Isotherms are fitted with linear combination of normalized isotherms obtained on 1 m and on an iron oxyhydroxide (dark and light grey lines respectively).

Table 10. SSA of the by-products, obtained from BET method on N₂ adsorption at 77 K and from the application of the DIS method (BET–Hill model) to Ar adsorption isotherms at 77 K in the presence and in the absence of O₂. The last columns list the SSAs obtained by fitting the isotherms as a linear combination of normalized isotherms (Ar DIS SSA LS), of sample 1 m and of an iron oxyhydroxide.

	N ₂ BET SSA (m ² /g)	Ar DIS SSA (m ² /g)	Ar DIS SSA LS contribution from oxyhydroxides	Ar DIS SSA LS contribution from clay
1 m	20.5	19.3	-	-
1 m-Fe-O ₂	20.2	17.0	-	-
3 m-Fe-O ₂	33.6	30.5	10.8	19.6
9 m-Fe-O ₂	53.4	52.0	31.3	19.5

Solid phase chemical analysis

Figure 83 compares the contents in Al, Si and Fe obtained by chemical analyses on samples reacted with Fe⁰ in the presence or in the absence of O₂. Whereas the two systems yield similar results for one month duration, significant differences are observed for longer times. This is particularly true for iron content that increases in the presence of O₂ while it decreases in its absence. Furthermore in the former case, the standard deviations deduced from TEM analyses are lower, which reveals that more homogeneous products are formed in the presence of O₂. The plot of these data points on a ternary diagram (Figure 84) clearly shows that the main particles composition evolves from kaolinite to berthierine in the first month with a reverse evolution for longer times.

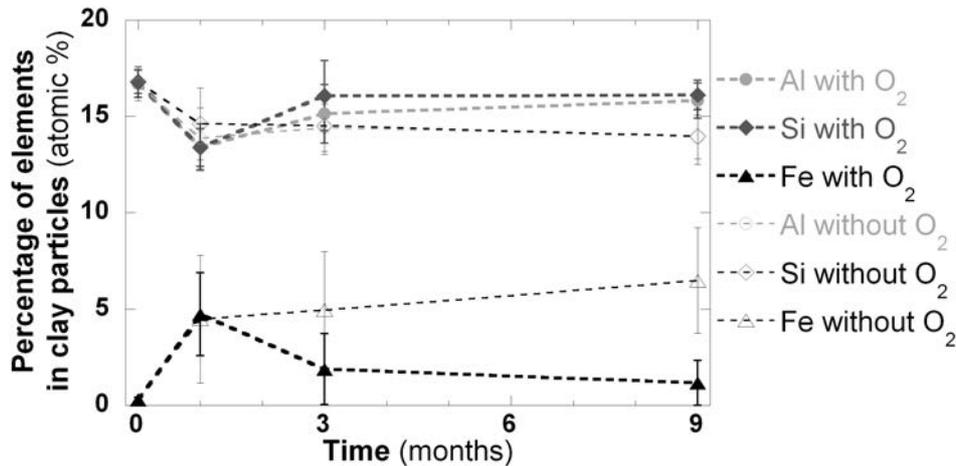


Figure 83. Abundance of Al, Si and Fe in clay particles as a function of presence of O₂ and time.

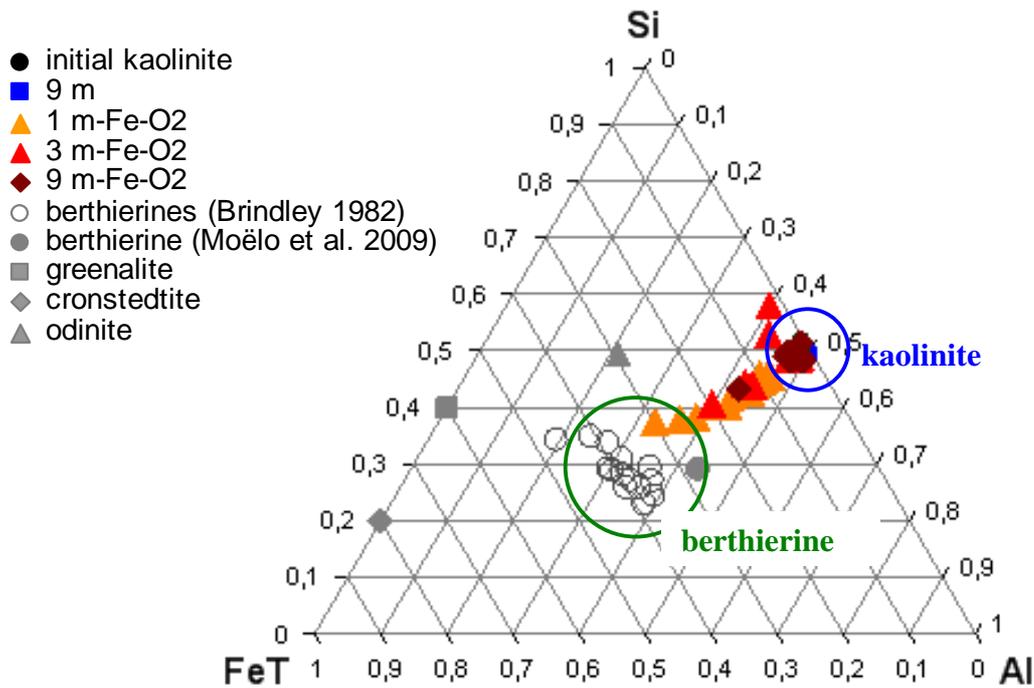


Figure 84. Al-Si-Fe ternary diagram of 1:1 Fe-silicates references, initial kaolinite and by-products with and without O₂.

XRD

As far as X-ray diffraction is concerned, the presence or absence of O₂ leads to significant modifications. Indeed, as shown in Figure 85, in the presence of O₂, iron consumption is faster and total after 9 months. The XRD patterns presented in Figure 86 show that in the presence of O₂, magnetite and lepidocrocite (iron oxyhydroxide) are already formed in 1 m-Fe-O₂. Then, in 3 m-Fe-O₂, the intensity of the magnetite peak decreases, which is accompanied by a broadening on the wide angle side indicating maghemite formation, thus confirming TEM results. At the same time, peaks corresponding to goethite and hematite appear and their intensities increase in 9 m-Fe-O₂ sample. The evolution of the peak around 7 Å confirms chemical analyses results. Indeed, in 1m-Fe-O₂, a slight shift towards higher angles is observed. Such an evolution is reverse for longer times as in 3 m-Fe-O₂, the 7 Å peak goes back to its initial position.

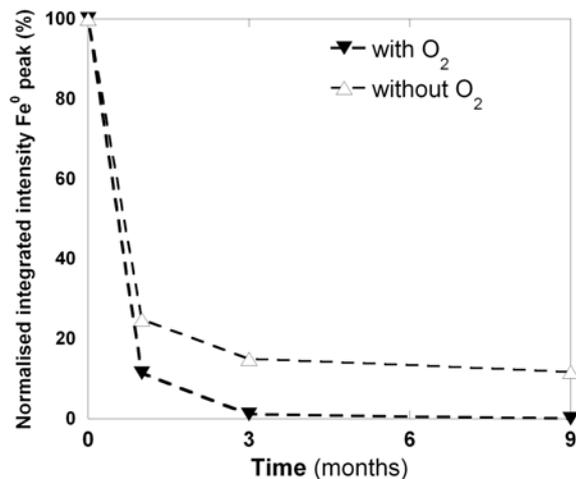


Figure 85. Normalised integrated intensity of Fe⁰ diffraction peak function of presence of O₂ and time.

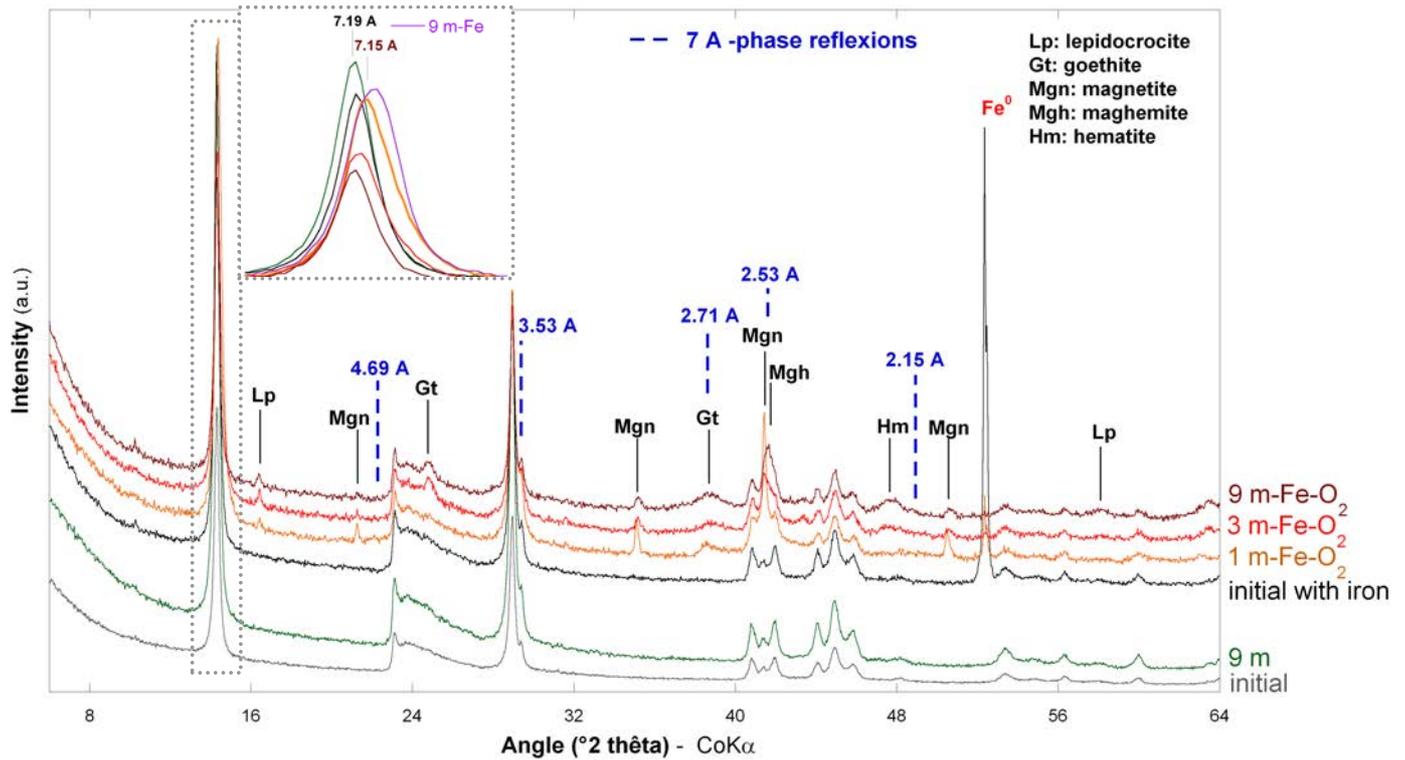


Figure 86. Disoriented powder XRD of initial kaolinite and by-products in the presence of O_2 . To be compared with Figure 72.

FTIR

FTIR spectra of the various products (Figure 87) confirm the previously deduced tendencies. Indeed, the IR spectrum of 1 m-Fe- O_2 , is close to that of 1 m-Fe as it displays less intense signals, the appearance of a broad band between 3400 and 3600 cm^{-1} , a modification of Si-O-Si stretching bands at about 1020 cm^{-1} (less pronounced than in the absence of O_2) and the formation of a new signal around 970 cm^{-1} . As previously, such changes indicate the formation of a berthierine-like phase. For 3 m-Fe- O_2 and 9 m-Fe- O_2 the signal at 970 cm^{-1} reduces and changes in the Si-O-Si stretching region are reverse. This then tends to show a consumption of the newly-formed berthierine-like phase even if the hump between 3400 and 3600 cm^{-1} is still visible. This latter signal is then likely due to hydration water.

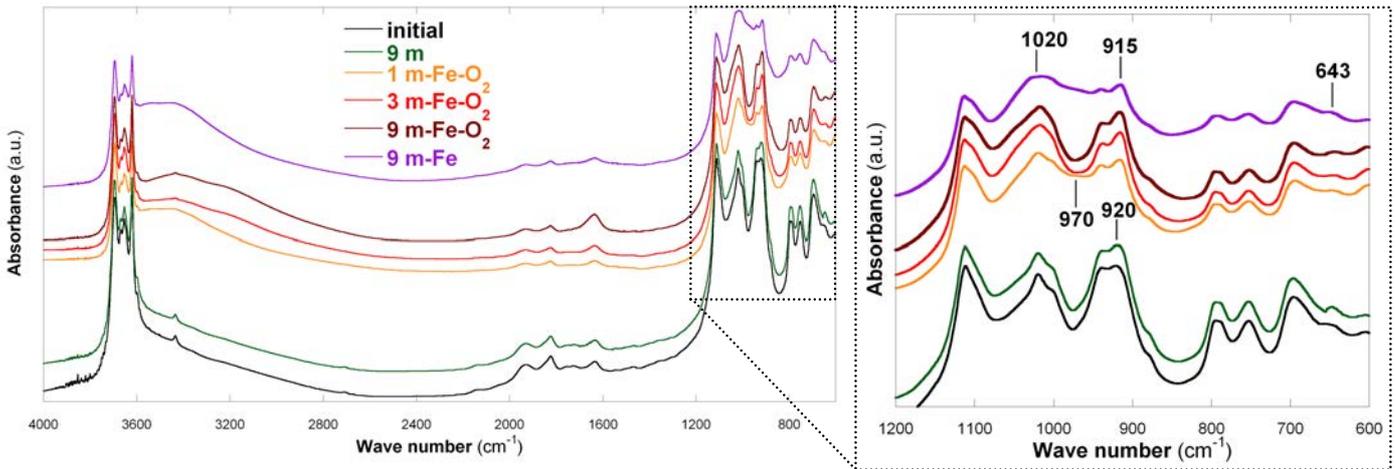


Figure 87. FTIR spectra of initial kaolinite and by-products function of presence of O₂ and time.

Mössbauer analysis

According to the analysis of the Mössbauer spectrum of sample 1-m-Fe-O₂ (Figure 88, Table 11), 11 % iron is present as metallic iron, 21 % as magnetite and 68 % in clay particles, in octahedral position, with a Fe²⁺/Fe³⁺ ratio of 0.94. After 3 months of reaction, the proportion of these species evolve with a decrease in both metallic iron and iron in clay minerals (in agreement with TEM results) and an increase up to 36 % of iron in magnetite (non stoichiometric magnetite, Zegeye et al. 2011). In terms of hyperfine parameters, the Fe²⁺ signal and one of the Fe³⁺ ones are close to those of berthierine and chamosite after one month whereas after 3 months, Fe³⁺ occupies one single site with mean hyperfine parameters values between the two previous set of parameters.

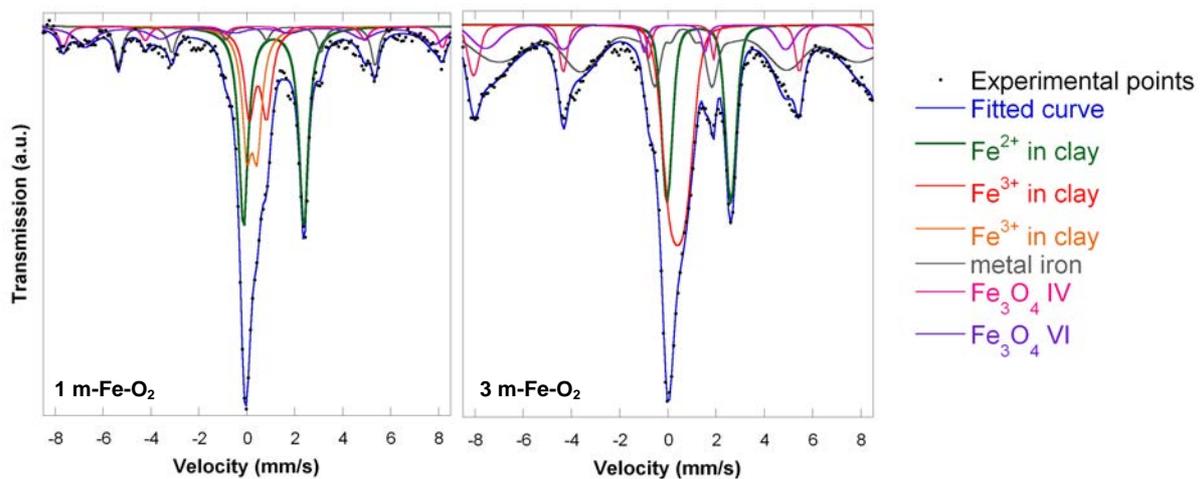


Figure 88. Mössbauer spectra of reacted samples in the presence of iron with O₂.

Table 11. Mössbauer hyperfin parameters and corresponding attributions in the presence of O₂.

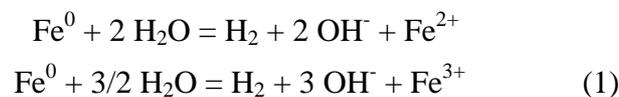
	CS (mm/s)	QS (mm/s)	H (kOe)	Attribution	Relative abundance (%)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ ratio in clays	Proportion of non-clay minerals in sample (%)
initial	0.30	0.31	-	Fe ³⁺ VI	67		
	0.05	0.50	-	Fe ³⁺ IV	33		
1 m-Fe-O ₂	1.12	2.51	-	Fe ²⁺ VI	33	0.94	
	0.46	0.72	-	Fe ³⁺ VI	16		
	0.22	0.43	-	Fe ³⁺ VI	19		
	0	0	332	metallic iron	11		3
	0.30	0	491	magnetite	7		5
	0.58	0	452		14		
	3 m-Fe-O ₂	1.12	2.43	-	Fe ²⁺ VI	20	0.51
0.33		0.65	-	Fe ³⁺ VI	39		
0		0	324	metallic iron	8		2
0.32		0	484	non stoichiometric magnetite ^a	13		9
0.46		0	432		21		

6.1.3. Discussion

Metallic iron corrosion in chloride solution at 90°C without oxygen led to an increase of pH, reductive Eh and to the formation of new iron-rich phases. As expected, magnetite is obtained as corrosion product in absence of clay. In presence of kaolinite, combination of XRD, FTIR, HRTEM and TEM-EDX and SAED show that a 7 Å iron-rich clay, belonging to the serpentine family, precipitates. The Fe-serpentine formation from kaolinite is a fast reaction as most of the transformations are observed during the first month. This reaction is also very sensitive to environmental conditions such as Eh, O₂ and time. This discussion will then be divided into two parts relatives to kaolinite destabilisation and to Fe-serpentine stability, respectively, and will be followed by possible precipitation mechanism.

6.1.3.1. Stability of iron-kaolinite system at 90°C

Under anoxic atmosphere, in chlorine solution, anodic iron oxidation and cathodic hydrolysis of water lead to the following relations:



Both reactions produce OH^- and H_2 , which leads to alkaline and reducing conditions. These reactions are rather fast as both Eh and pH strongly evolve during the first month. The system stabilizes thereafter with slower evolutions. As shown by chemical analyses the iron cations produced are not stable in solution and precipitate as solid corrosion phases. In the absence of clay, iron corrosion is partial, magnetite is the only corrosion product and its precipitation around metallic grains inhibits further oxidation as usually observed (de Combarieu et al. 2007).

In the presence of kaolinite, magnetite and new iron-rich phases are formed thus showing that kaolinite is not stable at 90°C in the presence of iron. Kaolinite destabilization is expected as, for similar temperatures, kaolinite dissolution was observed above pH=9 in the absence of iron with dissolution rates that increase with pH (Caroll et al. 1988, 1990; Huertas et al. 1999). In the presence of iron, OH^- resulting from Fe^0 corrosion then may participate to kaolinite destabilization. In studies dealing with kaolinite dissolution, the reaction is generally monitored through silicon and aluminium concentration in solution (Caroll et al. 1988, 1990, Bauer et al. 1998, Huertas et al. 1999). In the case presented here, silicon and aluminium amounts in solution are always very low or null, which shows that both elements resulting from kaolinite dissolution are included in corrosion by-products. In the presence of kaolinite, Fe^0 is consumed faster than in the case of iron alone. As microscopic observations reveal rare magnetite agglomerates around pristine iron grains, it can be proposed that this dissolution enhancement is related to the fact that iron grains are not protected by a thick magnetite layer when kaolinite is present. Furthermore, both the consumption of OH^- for kaolinite dissolution and of soluble Fe to form iron rich clays shift reactions (1) towards iron corrosion. It must also be pointed out that the initial destabilization of kaolinite is rather fast as most of the crystallo-chemical modifications are observed during the first month. Such a fast initial step may be due to the close vicinity between iron grains and kaolinite particles in the experimental reactor. Still, the reaction rate strongly decreases after one month, which suggests that the precipitation of iron rich by-products inhibit further iron corrosion and/or kaolinite dissolution.

6.1.3.2. From kaolinite to unstable berthierine

The precise nature of the Fe-serpentine depends on its crystal-chemistry, mainly on the distribution of Fe^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+} . In the present case, aluminium released by kaolinite dissolution is not observed in solution, at the surface of the solid (CEC) and in Al-rich solid phases. Aluminium should then be located in the Fe-serpentine phase, which is close to the

berthierine end-member. Consequently, the Fe-serpentine will further be referred as to berthierine.

The formation of berthierine is not surprising, as this phase was already observed in the context of iron corrosion in the presence of clay at 80°C (Habert 2000; Kohler 2001, Guillaume et al. 2003, 2004; Perronnet 2004, Perronnet et al. 2007 and Mösser-Ruck et al. 2010, Osacky et al. 2010), in agreement with the natural formation conditions of berthierine (Iijima and Matsumoto 1982, Hornibrook and Longstaffe, 1996, Fritz and Toth, 1997, Toth and Fritz, 1997). In the present study, the obtained berthierines belong to the Fe-berthierine-pole, which is logical, as the system does not contain any significant amount of magnesium. Still, as magnesium impurities present in the initial kaolinite appear to be consumed, small amounts of Mg (not detectable by EDX analysis) could be present in octahedral sheets. An initial system containing more magnesium would likely lead to the formation of Fe-Mg-serpentine, like odinite.

In view of the high standard deviations obtained on the TEM-EDX analysis, the clay by-products appear as rather chemically heterogeneous. Furthermore, as shown by the ternary diagrams of Figure 71 and Figure 84, local analyses are spread on a line between kaolinite and berthierine end-members. This strongly suggests that the analysed particles are actually mixtures of kaolinite and berthierine as confirmed by SAED, but with variable relative amounts.

More detailed information on the organization of the berthierine layers and their interrelation with kaolinite ones can be obtained from XRD by modelling the 001 and 002 reflections on the basis of the formalism developed by Drits and Tchoubar (1990) for diffraction by interstratified structures. The random, ordered and demixed modes of stacking were tested by considering a particle made of 45 layers, with a proportion of 80% of kaolinite and 20% of berthierine. Kaolinite structural information was obtained in the CIF file (Crystallographic Information File) downloaded from the American Mineralogist Structure Database (<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>, AMCSD file code 0012232). Concerning berthierine, the atomic positions were obtained from the structure of cronstedtite (AMCSD file code 0007145), but with a chemical composition derived from the experimental point in the ternary diagram in that is the closest to the berthierine pole. Results are given in Figure 89a. The shift of the 001 reflection towards larger angles and its concomitant widening are well reproduced by the three models, which does not allow any clear conclusion on their respective validity. In contrast, richer information is derived from a close examination of the 002 region where the existence of two reflections can only be obtained by assuming the existence of a demixed structure. The random and ordered hypothesis being rejected, the segregation hypothesis is further validated by quantitative comparison of 001 and 002

calculated reflections with experimental ones of sample 1 m-Fe. Calculations are carried out by considering particles with mean number of layers of 45 and 30 for kaolinite and berthierine, respectively (see § 6.1.3.3 in discussion section). The segregation model can be considered as validated as an acceptable fit (Figure 89b) is obtained by assuming a mixture with 89% kaolinite and 11% berthierine. It must be pointed out that such relative amounts remain indicative only, as calculated diffraction patterns are extremely sensitive to the chemical composition chosen for the berthierine end member, whose exact crystallographical structure is in addition not available.

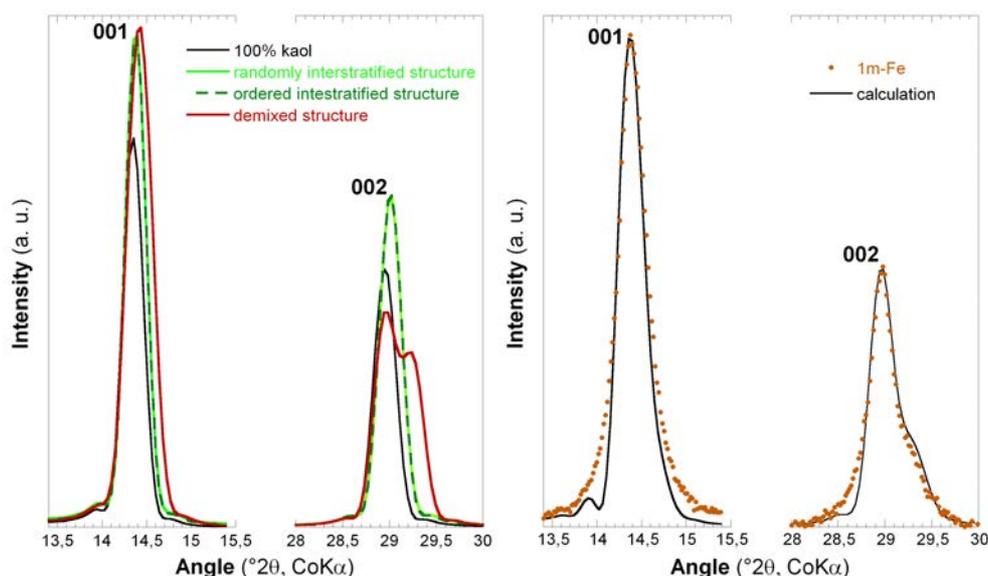


Figure 89. Modeling of the 001 and 002 reflections (after anatase reflection subtracted). a) calculations for different stacking statistics. b) pattern modeling of sample 1m-Fe assuming a segregated structure.

A system of kaolinite-berthierine mixed particles with segregated domains is then consistent with all the experimental results. Still, local variations in berthierine composition could also explain the observed heterogeneity. Microspectroscopic analyses would allow testing this assumption.

The newly formed species appear unstable as revealed by its time evolution in terms of both composition (TEM-EDX analysis) and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio (Mössbauer spectroscopy). This latter parameter is directly correlated to the solution Eh as shown in Figure 90. The redox control of kaolinite-berthierine equilibrium is also confirmed by experiments carried out with a slow entrance of O_2 into the reactors that reveal that in such conditions, berthierine is rather unstable. Indeed, in these conditions the first month leads to similar reactions as in the absence of O_2 , with a higher consumption of Fe^0 . Such higher metallic consumption is also

clear for experiments carried out in the absence of clay where metallic iron is fully consumed to form Fe-oxides and oxyhydroxides. Indeed, in that case, in addition to the anoxic step described by equation 1, another reaction must be considered, i.e.:



This latter reaction does not involve any production of either OH^- or H_2 , and the pH and Eh can then evolve back towards acidic and oxidizing conditions as observed in the experiments (Figure 77). These physical-chemical changes lead to the oxidation of magnetite in maghemite and to the decrease in berthierine concentration, which becomes unstable. Iron cations that are released by berthierine destabilization are immediately re-involved in Fe-oxides and hydroxides. Released silicon and aluminium precipitate into kaolinite. Such an evolution continues for longer times and after 9 months, berthierine has almost completely disappeared and only few berthierine layers remain (9 m-Fe-O₂ contained about 1.2 % of iron whereas initial kaolinite 0.3 %). If longer experiments were carried out, the system would likely evolve to pure kaolinite mixed with iron oxides and hydroxides.

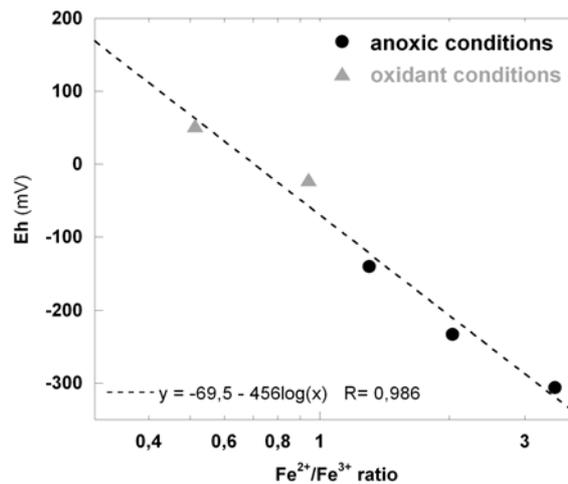


Figure 90. Eh evolution as a function of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio in clay particles.

6.1.3.3. Structure of Fe-phyllsilicate and relation with initial kaolinite

As discussed in the previous sections, kaolinite-berthierine mixed particles are obtained as a result of iron consumption and kaolinite destabilisation in reductive conditions. Argon adsorption analyses (Table 5) indicate an increase in particles thickness and a decrease in particles length in the presence of iron. The decrease in particle length is compatible with moderate kaolinite dissolution on edge faces. It also shows that berthierine does not form through epitaxial growth on edge faces. In contrast, the concomitant increase in thickness suggests that berthierine grows on basal faces of kaolinite. To check for the consistency of this assumption, and to try to gain further insight into the structure of the formed particles, the

numbers of coherent scattering layers in kaolinite and berthierine were calculated from the application of Scherrer's formula to the 002 diffraction peaks in the initial state and after reaction with iron (Table 12). For this, both the anatase contribution to the patterns and baseline were first subtracted. The peak was then decomposed and each component was fitted by a Voigt function whose full width at half maximum (FWHM) is directly used in Scherrer's equation. The number of kaolinite coherent layers appears to slightly decrease with time while the number of coherent berthierine layers remains stable, around 33 layers. The slight decrease in thickness of kaolinite could indicate a moderate dissolution of the initial particles from basal faces in addition to edge dissolution evidenced by argon adsorption. If one assumes that the final particles are formed by adding one mean berthierine (33 layers) and one mean kaolinite (43 layers), the final thickness (corresponding to 76 layers) obtained is close but systematically lower than that derived from argon results (about 90 layers). On the other hand, assuming that a kaolinite particle is sandwiched by two berthierine particles leads to higher thickness. Still, the values obtained are compatible with a mechanism in which berthierine layers crystallize on the basal faces of the initial kaolinite particles.

Table 12. Number of coherent layers deduced from calculation of Scherrer index on fitted 002 diffraction peaks and mean number of 7 Å layers deduced from Ar adsorption analyses.

	Number of coherent layers		Ar mean number of 7 Å layers
	kaolinite	berthierine	
initial kaolinite	48	-	65
1 m-Fe	44	33	82
3 m-Fe	43	35	95
9 m-Fe	42	31	86

This mechanism is furthermore consistent with the absence of pure end-members revealed by EDX analyses, SAED patterns and XRD modelling, as the beams will always go through both berthierine and kaolinite layers. In that context, local heterogeneity in Fe-content is due to the various proportions in kaolinite and berthierine thickness in each particle. Such an assumption is also confirmed by XPS analyses which can be considered as a global method enhancing surface chemistry. Indeed, if one plots the XPS-deduced composition on the ternary diagram (Figure 71), it appears that the measured points fall systematically towards the most iron-rich points. As XPS is a surface technique that probes only the first atomic layers at the surface of the particles after reaction, this shows that iron, present mainly in a berthierine-like structure, is concentrated at the surface of the particles, which is consistent with berthierine particles developing on the basal faces of kaolinite. Calculations based on XPS analyses show that the atomic ratios obtained can be interpreted as corresponding to kaolinite berthierine mixtures

with an average composition of 70 % berthierine and 30 % kaolinite. This would rather suggest a scheme in which berthierine grows mainly on one face of kaolinite. However, considering the large beam size used in XPS, the possible contribution of edge faces can not be completely discarded.

The various steps leading to the formation of mixed kaolinite-berthierine particles are schematically represented in Figure 91. Dissolution of initial kaolinite particles releases Si and Al ions that combine with iron to form berthierine. According to previous studies in the experimental conditions of the present work, kaolinite dissolution should occur in two steps: (i) a short term dissolution period, during which silicon tetrahedra are preferentially dissolved while aluminium remains poorly soluble and possibly forms aluminium gel; (ii) a long term congruent dissolution period with a decrease of the reaction rate (Carroll and Walter, 1988; Huertas et al., 1999; Bauer and Berger, 1998). Still very little indication is provided in these previous studies on the relative contribution of basal and edge surfaces to these two dissolution steps. Morphological and textural data reported in the present work clearly show that kaolinite dissolution is more pronounced on edge than on basal faces as proposed in Figure 91. This is further confirmed by TEM micrographs of reacted clay particles that exhibit damaged edge faces.

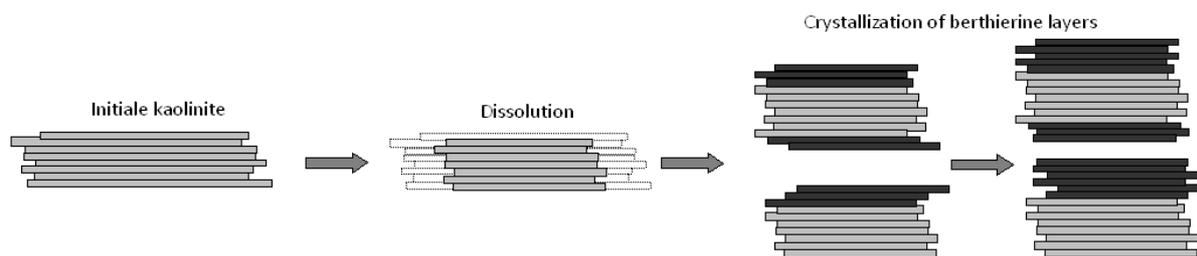


Figure 91. Proposed mechanism for the transformation of kaolinite into a mixture of berthierine-kaolinite in the presence of metallic iron under anoxic atmosphere.

As mixed particles are systematically observed, kaolinite particles act as crystallization supports for the iron-rich clay. Berthierine units form on the basal faces of kaolinite, that appear much more favourable for growth than edge faces. This may be linked to the differential stability of edge and basal faces of kaolinite as discussed above. It may also be explained by slight difference in unit cell parameters between kaolinite and berthierine (Brindley and Goodyear, 1948). The former has a slightly lower basal spacing and a higher extension in the (ab) plane, which limits the growth in continuation of kaolinite layers but is compatible with epitaxial growth on kaolinite basal planes. Mixed particles can be organized with berthierine on either one or both basal faces of kaolinite particles. The apparent initial incongruent dissolution of kaolinite suggests that crystallization of berthierine may be more

favourable on Al-OH faces than on Si-O-Si ones. The scheme where berthierine develops on one face only appears then more likely. In that regard, XPS analysis seems consistent with this assumption but does not provide a definite answer on this aspect. Additional investigations are then necessary to conclude on this particular point.

6.1.4. Conclusion

Powdered metallic iron - kaolinite interaction at 90°C in chlorine solution and under anoxic atmosphere provokes very fast reactions leading to partial Fe⁰ oxidation and pH increase, magnetite formation (in low amount), kaolinite partial dissolution and berthierine formation. Berthierine forms by using Si and Al originating from the alkaline dissolution of kaolinite, mostly from edge surfaces, and Fe released after oxidation of metallic iron by water. Berthierine growths on the basal surfaces of kaolinite particles in epitaxial mode to yield to mixed particles where berthierine layers are located either on one or on both basal faces of kaolinite. The resulting particles exhibit a variable mean composition depending on the relative thickness of berthierine and kaolinite.

Interaction products remain very sensitive to the oxidation state of the system. Under anoxic atmosphere, berthierine and very low quantities of magnetite are formed. Under oxidant system, iron oxides and oxyhydroxides (maghemite, hematite, goethite, lepidocrocite) appear and berthierine become unstable leading to the exsolution of iron and the backwards formation of kaolinite.

Acknowledgments

This research was financially supported by Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs – French national radioactive waste management agency). The authors thank A. Kohler (SCMEM, Université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy, France) for the SEM analyses and A. Renard (LCPME, Université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy, France) for XPS measurements and reduction. The authors also thank Y. Moëlo who provided berthierine sample.

References

- Aagaard P., Jahren J.S., Harstad A.O., Nilsen O., Ramm M. (2000) Formation of grain-coating chlorite in sandstones. Laboratory synthesized vs. natural occurrences. *Clay Minerals*, 35, 261-269.
- Aja S. U., Darby Dyar M. (2002) The stability of Fe-Mg chlorites in hydrothermal solutions – I. Results of experimental investigations. *Applied Geochemistry*, 17, 1219-1239.
- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. (1951) The Determination of Pore Volume and Area. Distributions in Porous Substances. I: Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373-380.
- Bauer A., Berger G. (1998) Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35°C and 80°C. *Applied Geochemistry*, 13, 905-916.
- Boer J.H. de, Lippens B.C., Linsen B.G., Broekhoff J.C.P., van den Heuvel A., Osinga Th. J (1966) The t-curve of multimolecular N₂-adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21, 405-414.
- Boer J.H. de, Linsen B.G., Osinga Th.J. (1965). Studies on pore systems in catalysts. VI. The universal t-curve. *Journal of Catalysis*, 4, 643-648.
- Bonneville S., Van Cappellen P., Behrends T. (2004) Microbial reduction of iron(III) oxyhydroxides: effects of mineral solubility and availability. *Chemical Geology*, 212, 255– 268.
- Borden D., Giese R.F. (2001) Baseline studies of the Clay Mineral Society Source Clays: Cation Exchange Capacity measurement by the ammonia-electrode method. *Clays and Clay Minerals*, 49, 444-445.
- Bottero J.Y., Arnaud M., Villieras F., Michot L.J., de Donato P., François M. (1993) *Journal of Colloid and Interface Science*, 159, 45-52
- Brégoïn S. (2003) Variabilité spatiale et temporelle des caractéristiques du Callovo-Oxfordien de Meuse/Haute-Marne. Ph. D. thesis, ENSMP.
- Brindley G. (1982) Chemical compositions of berthierines-a review. *Clays and Clay Minerals*, 30, 153-155.
- Brindley G. W., Goodyear J. (1948) X-ray studies of halloysite and meta-halloysite-II. The transition of halloysite to meta-halloysite in relation to relative humidity: *Mineralogical Magazine*, 28, 407-422.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.
- Carroll-Webb S.A., Walther J.V. (1988). A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2609-2623.
- Carroll S.A., Walther J.V. (1990). Kaolinite dissolution at 25°, 60° and 80°C *American Journal of Science*, 290, 797-810.
- Chipera S.J., Bish D. L. (2001) Baseline studies of the Clay Mineral Society Source Clays: Powder X-Ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals*, 49, 398-409.
- Claret F., Sakharov B.A., Drits B., Meunier A., Griffault L., Lanson B. (2004). Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays and Clay Minerals* 52, 515-532.
- Coey J. M. D. (1980) Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: The contribution of Mössbauer spectroscopy. *Atomic Energy Review* 18, 73-123.
- de Combarieu G, Barboux P., Minet Y. (2007) Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modeling. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 346–358.
- Cuttler A.H. (1980) The behaviour of a synthetic ⁵⁷Fe doped kaolin: Mössbauer and electron paramagnetic resonance studies. *Clay Minerals*, 15, 429-444.
- Delineau T. (1994) Les argiles kaoliniques du Bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications. Ph.D. Thesis INPL.

- Drits V.A., Tchoubar C. (1990) Determination of the Structural Characteristics of Mixed-Layer Minerals. In X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures. Springer Verlag, p. 305-360.
- Farmer V.C. (1974) Layer silicates. In infrared Spectra of Minerals (EDX Farmer V.C.) Mineralogical Society, London, p. 331-363.
- Fritz S.J., Toth T.A. (1997) An Fe-bertherine from cretaceous laterite: Part II. Estimation of Eh, pH and pCO₂ conditions of formation. *Clays and Clay Minerals*, 45, 580-586.
- Fysh S.A., Cashion J.D., Clark P.E. (1983) Mössbauer effect studies of iron in kaolin. I. Structural iron. *Clays and Clay Minerals*, 31, 4, 285-292.
- Gaucher E., Robelin C., Matray J.M., Négrel G., Gros Y., Heitz J.F., Vinsot A., Rebours H., Cassagnabère A., Bouchet A. (2004) ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian–Oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29, 55-77.
- Guillaume D. (2002) Etude expérimentale du système fer – smectite en présence de solution à 80 °C et 300 °C. Ph.D. Thesis. Univ. Henri Poincaré Nancy I.
- Guillaume D., Neaman A., Cathelineau M., Mösser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villiéras F., Baronnet A., Michau N. (2003) Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic Fe. *Clay Minerals*, 38, 281-302.
- Guillaume D., Neaman A., Cathelineau M., Mösser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villiéras F., Michau N. (2004). Experimental study of the transformation of smectite at 80°C and 300°C in the presence of Fe oxides. *Clay Minerals*, 39, 17-34.
- Habert, B. (2000) Réactivité du fer dans les gels et les smectites. Ph. D. Thesis Univ Paris 6.
- Hassan M.S., Villieras F., Razafitianamaharavo A., Michot L.J. (2005) Role of exchangeable cations on geometrical and energetic surface heterogeneity of kaolinites. *Langmuir*, 21, 26, 12283-12289.
- Hornibrook ERC., Longstaffe F.J. (1996) Berthierine from the lower cretaceous Clearwater formation, Alberta, Canada. *Clays and Clay Minerals*, 44, 1, 1-21.
- Huertas F.J., Chou L., Wollast R. (1999) Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 19/20, 3261-3275.
- Iijima A., Matsumoto R. (1982). Berthierine and chamosite in coal measures of Japan. *Clays and Clay Minerals*, 30, 4, 264-274.
- Janot C., Gilbert H., Tobias C. (1973) Caractérisation de kaolinites ferrifères par spectrométrie Mössbauer. *Bulletin de la Société Française de Mineralogie et de Cristallographie*, 96, 281-291.
- Jarlbrog M., Gunneriusson L., Hussmann B., Forsling W. (2005) Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 212–217.
- Kodama H., Longworth G., Townsend M.G. (1982) A Mossbauer investigation of some chlorites and their oxidation products. *Canadian Mineralogist*, 20, 4, 585-592.
- Kohler, E. (2001) Réactivité des mélanges synthétiques smectite/kaolinite et smectite/aluminium gel en présence d'un excès de fer métal. DRRT génie des matériaux. Univ Evry Val d'Essonne.
- Landais P. (2006) Advances in geochemical research for the underground disposal of high-level, long-lived radioactive waste in clay formation. *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 32- 36.
- Lantenois S., Lanson B., Muller F., Bauer A., Jullien M., Plançon A. (2005) Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays and Clay Minerals* 53, 6, 597-612.
- Larsen O., Postma D. (2001) Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 9, 1379-2001.
- Mackenzie K.J.D., Berezowski R.M. (1983) Thermal and Mossbauer studies of iron-containing hydrous silicates. V. Berthierine. *Thermochimica Acta*, 74, 291-312.
- Mäkie P., Wesin G., Persson P., Osterlund L. (2011) Adsorption of Trimethyl Phosphate on Maghemite, Hematite, and Goethite Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry, A* 115, 8948-8959.

- Malden P.J., Meads R.E. (1967) Substitution by iron in kaolinite. *Nature*, 215, 844-846.
- Mantin I. (1969) Mesure de la capacité d'échange des minéraux argileux par l'éthylène diamine et les ions complexes de l'éthylène diamine. *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie D: Sciences Naturelles*, 269, 815-818.
- Mantin I., Glaeser R. (1960) Fixation des ions cobaltihexamines par les montmorillonites acides. *Bulletin du Groupe Francais des Argiles*, 12, 188.
- Marel, H.W.v.d., Beutelspacher, H. (1976) *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*, Amsterdam.
- Mermut A. R., Cano A. F. (2001) Baseline studies of the Clay Mineral Society Source Clays: Chemical analyses of major elements. *Clays and Clay Minerals*, 49, 5, 381-386.
- Michot L.J., François M., Cases J.M. (1990) Continuous volumetric procedure for gas adsorption. A mean to study surface heterogeneity. *Langmuir*, 6, 677-681.
- Moëlo Y., Léone P., Matsushita Y., Mancini-Le Granvalet M., Deniard P. (2009) Berthierine hydrothermale de Saint-Aubin-des-Châteaux. 7^{ème} colloque GFA, Toulouse, France.
- Moll W. F. 2001. Baseline studies of the Clay Mineral Society Source Clays: Geological origin. *Clays and Clay Minerals*, 49, 5, 372-373.
- Montes-Hernandez G., Beeck P., Renard F., Quirico E., Lanson B., Chiriac R., Findling N. (2004) Fast Precipitation of Acicular Goethite from Ferric Hydroxide Gel under Moderate Temperature (30 and 70 °C) *Crystal Growth & Design*, 11, 2264-2272.
- Morel L.R. (1957) Etude expérimentale des phénomènes d'échange sur différents minéraux argileux. *Annales Agricoles*, 8, 5-90.
- Mosser-Ruck R., Cathelineau M, Guillaume D., Charpentier D., Rousset D., Barres O., Michau N. (2010) Effects of temperature, pH, and iron-clay and liquid-clay ratios on experimental conversion of dioctahedral smectite to berthierine, chlorite, vermiculite, or saponite. *Clays and Clay Minerals*, 58, 2, 280-291.
- Osacky M., Sucha V., Czimerova A., Madejova J. (2010) Reaction of smectites with iron in a nitrogen atmosphere at 75°C. *Applied Clay Science*, 50, 2, 237-244.
- Perronnet M. (2004) Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métal. Application au stockage des déchets radioactifs en site argileux. Ph.D. Thesis INPL Nancy.
- Perronnet M., Villieras F., Jullien M., Razafitianamaharavo A., Raynal J., Bonnin D. (2007) A link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1463-1479.
- Petit S., Decarreau A. (1990) Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Minerals*, 25, 181-196.
- Petit S., Madelova J., Decarreau A., Martin F. (1999) Characterization of octahedral substitutions in kaolinites using near infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 47, 1, 130-108.
- Prélot B., Villieras F., Pelletier M., Gérard G., Gaboriaud F., ehehardt J.-J., Perrone J., Fedoroff M., Jeanjean J., Lefèvre G., Mazerolles L., Pastol J.-L., Rouchaud J.-C., Lindecker C. (2003) Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, 244-254.
- Rousset D. (2002) Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques. Ph.D. Thesis Univ Louis Pasteur Strasbourg.
- Russell, J.D., Fraser, A.R. (1994) Infrared methods. in *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods* (EDX. M.J. Wilson). Chapman & Hall, London. p. 11-67.
- Sammartino. (2001) Construction d'un modèle conceptuel de la porosité et de la minéralogie dans les argilites du site de Bure, Rapport Andra n°D.RP.0ERM.01.018.
- Savage D., Watson C., Benbow S., Wilson J. (2010) Modelling iron-bentonite interactions. *Applied Clay Science*, 47, 91-98.

- Sayed-Hassan M. (2005) Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz. Ph. D. Thesis. INPL Nancy.
- Sayed-Hassan M., Villieras F., Gaboriaud F., Razafitianamaharavo A. (2006) AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 614-623.
- Schlegel M. L., Bataillon C., Benhamida K., Blanc C., Menut D., Lacour J.-L. (2008) Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high temperature iron-clay interface : A microscopic-scale study. *Applied Geochemistry*, 23, 2619-2633.
- Smyth J.R. Dyar M.D., May H.M., Bricker O.P., Acker J.G. (1997) Crystal structure refinement and Mössbauer spectroscopy of an ordered, triclinic clinoclone. *Clays and Clay Minerals*, 45, 4, 544-550.
- Toth T.A., Fritz S.J. (1997) An Fe-bertherine from cretaceous laterite: Part I. Characterization. *Clays and Clay Minerals*, 45, 4, 564-579.
- Villiéras F., Cases J.M., François M., Michot L.J, Thomas F. (1992) Texture and surface energetic Heterogeneity of solids from modelling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* 8, 1789
- Villiéras F., Michot L.J, Bardot F., Cases J.M., François M., Rudzinski W. (1997) An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir*, 8, 1104-1117.
- Villiéras F., Michot L.J, Cases J.M, Bérend I., Bardot F., François M. Yvon J. (1997) Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 104, 573-623.
- Villiéras F., Mamleev V.S., Nicholson D., Cases J.-M. (2002) Adsorption of Spherical Molecules in Probing the Surface Topography: 2. Model of Conditional Probabilities *Langmuir* 18, 3963-3979.
- Yven B., Sammartino S., Géraud Y., Homand H., Villiéras F., Mineralogy, Texture and Porosity of Callovo-Oxfordian Argillites of the Meuse/Haute-Marne Region (Eastern Paris Basin) (2007) *Memoires de la Societe Geologique de France*, 178, 73-90.
- Zegeye A., Abdelmoula M., Usman M., Hanna K., Ruby C. (2011) In situ monitoring of lepidocrocite bioreduction and magnetite formation by reflection Mössbauer spectroscopy. *American Mineralogist*, 96, 1410-1413.

ANNEX 1.

Table 13. Main parameters obtained from the application of the DIS method (BET–Hill model) to Argon adsorption isotherms at 77 K on initial kaolinite and by-products. SSA are given in m²/g of clays (correction thanks to XRD and Mössbauer data)

Sample	maximum position	lateral	adsorbed volume	local SSA (m ² /g)	total SSA (m ² /g)
	Ln(P/P ₀)	interactions w/kT	Wm (cm ³ /g)		
1 m	-11,65	-0,20	0,07	0,3	19.3
	-9,80	0,00	0,05	0,2	
	-7,78	0,00	0,22	0,8	
	-5,75	0,70	0,52	1,9	
	-4,37	1,60	1,77	6,5	
	-3,70	1,60	0,93	3,4	
	-2,37	0,00	1,65	6,1	
1 m-Fe	-12,80	0,00	0,06	0,2	17.2
	-9,75	-0,90	0,10	0,4	
	-7,80	-0,30	0,39	1,5	
	-5,74	1,10	0,70	2,6	
	-4,58	1,40	1,26	4,7	
	-3,61	1,40	0,44	1,6	
3 m-Fe	-12,38	1,00	0,03	0,1	16.0
	-9,82	-1,10	0,15	0,6	
	-7,70	0,20	0,27	1,0	
	-5,64	1,00	0,94	3,5	
	-4,49	1,60	1,03	3,8	
	-3,62	1,60	0,33	1,2	
9 m-Fe	-12,52	-0,20	0,05	0,2	17.2
	-9,78	-1,10	0,18	0,7	
	-7,44	0,00	0,35	1,3	
	-5,47	0,90	0,88	3,3	
	-4,41	1,60	1,18	4,4	
	-3,61	1,60	0,32	1,2	
1 m-Fe-O ₂	-12,37	-0,20	0,06	0,2	18.4
	-9,28	0,00	0,20	0,8	
	-7,46	0,90	0,27	1,0	
	-5,65	1,10	1,26	4,7	
	-4,44	1,60	1,19	4,4	
	-3,60	1,60	0,28	1,0	
3 m-Fe-O ₂	-13,02	0,9	0,14	0,5	33.8
	-9,79	-0,3	0,48	1,8	
	-7,44	0,3	0,64	2,4	
	-5,75	0,8	0,89	3,3	
	-4,36	1,6	2,55	9,5	
	-3,62	1,6	0,57	2,1	
9 m-Fe-O ₂	-13,50	0,70	0,27	1,0	58.5
	-10,53	-0,70	1,22	4,5	
	-7,46	0,00	1,96	7,3	
	-5,52	0,80	1,60	5,9	
	-4,44	1,60	2,50	9,3	
	-3,64	1,60	1,84	6,8	
-2,41	0,00	4,63	17,2		

6.2. COMBINATION OF MULTI-SCALES AND MULTI-EDGES X-RAY SPECTROSCOPIES FOR THE INVESTIGATION OF KAOLINITE AND METALLIC IRON INTERACTION PRODUCTS (ANOXIC CONDITIONS, 90°C).

Camille RIVARD¹, Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER¹, Delphine VANTELON², Manuel PELLETIER¹, Chithra KARUNAKARAN³, Laurent MICHOT¹, Frédéric VILLIERAS¹,
Nicolas MICHAU⁴.

1-Laboratoire Environnement et Minéralurgie, CNRS Nancy Université, 15 avenue du Charmois, BP40, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

2-Synchrotron Soleil, Gif-sur-Yvette, 91192, France

3-Canadian Light Source, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK S7N 5C9, Canada

4-ANDRA, 1/7 rue Jean Monnet, Parc de la Croix Blanche, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France

Abstract

In the context of radioactive waste repository in geological formation, kaolinite-metallic iron interaction in chlorine solution was conducted in batch experiment, under anoxic conditions at 90°C during 9 months. After a mineralogical characterization at a global scale, products were analyzed at micrometric and nanometric scales by spectroscopic tools (XAS and STXM). Al, Si and Fe edges were investigated simultaneously to have a complete overview of the chemical state of the investigated products.

Spectroscopic data confirm the systematic crystallization of Fe-serpentine onto the remaining particles of kaolinite and the absence of pure species (kaolinite or Fe-serpentine). Whereas Si K-edge results do not evidence significant evolution of silicon status, investigations at Al and Fe edges demonstrate variations at aggregate and particle scales of Al^{IV}/Al^{VI} and Fe^{2+}/Fe^{3+} ratios. Combination of spatially-resolved spectroscopic analyses and TEM-EDXS elemental distribution aims to calculate unit cell formulae of Fe-serpentine layers and abundance of each species in demixed particles. This reasoning shows that the variations of particles composition are assigned to the relative contributions of kaolinite and Fe-serpentine in demixed particles and to the nature of Fe-serpentine. The predominance of berthierine layers is confirmed and the crystallization, in lower amount, of two other Fe-serpentine species devoid of aluminum, cronstedtite and greenalite, is evidenced.

Key words

Micro-spectroscopy, XAS, STXM, phyllosilicate, berthierine, iron.

6.2.1. Introduction

In the context of the geological disposal of high-level radioactive waste (HLW) it is of prime importance to understand the interactions between the water-saturated clay formation and steel containers. This can be achieved through an in-depth analysis of iron-clay interactions. The candidate host rock selected by Andra (French national radioactive waste management agency) is the Callovo-Oxfordian rock (COx) from the ZIRA (Interest Zone for in-depth study, Bure, France). This rock contains around 40% of clay minerals: illite, interstratified illite-smectite, chlorite and kaolinite, the remaining portion being mainly quartz, carbonates and feldspars. Previous studies investigated the subsequent mineralogical transformations of COx rock in contact with powder metallic iron in batch experiments under anoxic atmosphere (de Combarieu et al. 2007) or investigate iron corrosion by placing heated iron bars directly in contact with COx rock (Schlegel et al. 2008). To evidence the individual role of each clay components entering in the mineralogy of the COx rock, our laboratory experiments, involving (i) COx clay rock and (ii) pure clay phases, mixed with metallic iron, were conducted in conditions close to those of underground storage (90°C, anoxic).

The following paper is dedicated to the study of kaolinite interaction with metallic iron. In experiments carried out at 80°C in isolated reactors, Kohler (2001) and Perronnet (2004) evidence formation of Fe-rich serpentine like-species from a kaolinite/smectite mixture and from purified kaolinite BT, respectively. The first part of the present study (Rivard et al. 2012) is devoted to KGa-2 kaolinite interaction with metallic iron, in batch disposal, under anoxic conditions and at 90°C. Different experiment durations (one, three and nine months) were performed. Classical methods (chemical analysis on liquid and solid phases, X-ray diffraction, infrared and Mössbauer spectroscopy, electron microscopic observations and analyses) evidenced fast but partial oxidation of metallic iron and subsequent destabilization of the initial clay material, as well as the formation of 7 Å iron-bearing clay mineral, identified as berthierine. A low amount (3 %) of magnetite was also detected and no transitional product was formed. Clay particles display iron enrichment as about 6.5% (\pm 2.7%) of iron is measured by TEM-EDXS after 9 months reaction against 0.3 % in the initial kaolinite. Mössbauer analysis revealed the presence of octahedrally coordinated ferrous and ferric iron incorporated into a clay structure, with predominance of ferrous iron.

The combination of TEM-EDXS analyses, X-ray diffraction and low-pressure gas adsorption volumetry, strongly suggested that berthierine layers were formed from the dissolution of edges of kaolinite, followed by the precipitation of iron-rich clay layers onto basal surfaces of remaining kaolinite (Rivard et al. 2012).

The proposed mechanism allowed to understand the transformations from a macroscopic point of view but local scale information is necessary for a better understanding of berthierine formation. Indeed, the unit cell composition of the berthierine phase is not precisely established. Mössbauer data evidenced on bulk samples that iron is as a majority under ferrous form, and octahedrally coordinated. At the particle scale iron content was shown to vary whereas Al:Si ratio remains relatively constant, close to 1 as in the initial kaolinite mineral. Variations in iron contents from one particle to another can be explained by variations in kaolinite:berthierine ratios. This however does not take into account possible heterogeneity of iron status at local scale such as oxidation state, coordination and distribution within the iron rich-layers (clustering, random or regular distributions). It appears then crucial to investigate the respective status of iron, silicon and aluminum at the local scales to precise the structure and layer composition of the newly formed berthierine.

Spectroscopic investigations involving synchrotron based techniques were then performed at different scales (in bulk mode, at the aggregate scale and at the particle scale) at Si, Al and Fe edges. Different spatial resolutions were used in order to (i) investigate the diversity of elements status, (ii) check the representativeness of micro-beam data and (iii) be able to combine such tools with previously used techniques SEM, TEM, XPS and Mössbauer spectroscopy (Rivard et al. 2012). For that purpose, we carried out XAS (X-Ray Absorption spectroscopy) in bulk mode, μ XRF (X-Ray Fluorescence) and μ XAS using a micrometric X-ray beam at Al, Si and Fe K-edges. For particle scale, STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) technique displays the main advantage of a high energy resolution coupled with a good spatial resolution (< 50 nm), particularly appropriate for the study of clays. Fe L_{2,3}-edges and Si and Al K-edges data were collected at the particle scale with this last micro-spectroscopic method.

6.2.2. Materials and methods

6.2.2.1. Metallic iron– kaolinite interaction

Georgia kaolinite (KGa-2) was provided by the Clay Mineral Society. Its unit cell formula is $(\text{Si}_{1.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Al}_{1.9}\text{Ti}_{0.07}\text{Fe}^{3+}_{0.03})\text{Ca}_{0.002}\text{Na}_{0.005}\text{K}_{0.001}\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Mermut et Cano 2001). Metallic iron (Fe^0), provided by Aldrich[®], ensured a 99.5 % min purity and is in the form of powder (40 μm diameter mean). Chlorine solution ($\text{NaCl} = 0.0207 \text{ mol.kg}^{-1}$, $\text{CaCl}_2 = 0.0038 \text{ mol.kg}^{-1}$) has a composition close to interstitial water in the COx geologic formation.

Kaolinite (6 g), metallic iron (2 g) and solution (120 mL) were introduced in Parr[®] autoclaves for anoxic experiments and kept at 90°C for duration of nine months. After reaction, solid and

liquid phases were separated by centrifugation (46 000 g during 45 mn). Solid fractions were freeze-dried, powdered and kept under anoxic atmosphere. More details about the initial materials and reaction conditions are reported in Rivard et al. 2012.

Clays and iron oxides and hydroxides products, used as references in spectroscopic studies, are reported in Table 14.

Table 14. Reference products formulas (clays and iron oxides and oxyhydroxides) studied by XAS and/or STXM. *Moëlo et al. 2009 refers to an oral presentation at French Clay Group meeting.

Mineral	Reference	Family	Formulae	XAS	STXM
berthierine BStA	Moëlo et al. 2009*	serpentine	$(\text{Si}_{1.3}\text{Al}_{0.7})(\text{Fe}^{2+}_{2.13}\text{Al}^{3+}_{0.7}\text{V}^{2+}_{0.03}\text{Mg}^{2+}_{0.14})\text{O}_5(\text{OH})_4$	x	x
chamosite	Aja 2002	chlorite	$(\text{Si}_3\text{Al})(\text{Al}_{2.98}\text{Mn}_{0.05}\text{Ca}_{0.03}\text{Zn}_{0.01}\text{Fe}^{2+}_{5.43}\text{Fe}^{3+}_{0.60}\text{Mg}_{2.3})\text{O}_{12}(\text{OH})_6$	x	x
magnetite	Prolabo	iron oxide	Fe_3O_4		x
maghemite	Alfa Aesar	iron oxide	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		x
goethite	BASF	iron oxyhydroxide	$\text{FeO}(\text{OH})$		x
illite	Bardot (1998)	illite du Puy	$(\text{Si}_{3.55}\text{Al}_{0.45})(\text{Al}_{1.27}\text{Fe}^{3+}_{0.36}\text{Mg}_{\text{tri}0.21}\text{Mg}_{\text{di}0.23})\text{Ca}_{0.01}\text{Na}_{0.13}\text{K}_{0.53}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	x	
montmorillonite SWy-2	Clay Mineral Society	montmorillonite	$(\text{Si}_{3.87}\text{Al}_{0.13})(\text{Al}^{3+}_{1.53}\text{Fe}^{3+}_{0.21}\text{Mg}^{2+}_{0.24}\text{Fe}^{2+}_{0.02})\text{Na}_{0.39}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	x	x
nontronite NAu-2	Clay Mineral Society	nontronite	$(\text{Si}_{3.78}\text{Al}_{0.08}\text{Fe}^{3+}_{0.14})(\text{Fe}^{3+}_{1.77}\text{Al}^{3+}_{0.17}\text{Mg}^{2+}_{0.03})\text{Na}_{0.36}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	x	
saponite	synthetic saponite	saponite	$(\text{Si}_{3.3}\text{Al}_{0.7})\text{Mg}^{2+}_3\text{Na}_{0.7}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	x	

6.2.2.2. XAS measurements

Sample preparation

SEM observations (Rivard et al. 2012) highlighted local concentration of morphologically transformed phases around remaining metallic iron grains. Therefore, separation of fine and coarse fractions was carried out running successive re-suspensions and sedimentations in alcohol solution, using ultrasounds to enhance dispersion of particles. After each sedimentation step, supernatant was removed to constitute the fine fraction through centrifugation at 46 200 g. These operations were repeated until the supernatant was particle free. Resulting fine (F) and coarse (C) fractions were dried under nitrogen atmosphere. Coarse fraction contains nodules of transformed clay particles as well as large (30 μm) and well crystallized magnetite particles. Residual metallic iron grains were found in the center of these clay nodules. Fine fraction appears to be mainly constituted by clay particles (Rivard et al. 2012).

For micro-XAS investigations, fractions were resin-embedded in order to prepare self-supported slices. Resin was prepared from Kit Embed 812 (Euromedex) and impregnation was conducted by three successive acetone-resin exchanges. Resulting resins were heated at 60°C during 24 h for polymerization. Slices of 50 to 100 µm were cut and preliminarily observed with optical and electronic microscopes to check particle distribution and to pre-select interesting zones.

For bulk-XAS analyses (concerning references and F fraction), samples were mixed with cellulose and pressed into pellets. The initial kaolinite was also prepared as oriented films for oriented spectra measurements. Powder of KGa-2 was dispersed into deionized water for 24 h. Then, five drops of the suspension were deposited on a copper plate and air dried. The process was repeated five times in order to obtain a deposit with sufficient thickness for usable XAS data.

Data collection

XAS and XRF experiments were carried out at the LUCIA beamline (Synchrotron SOLEIL, St Aubin, France) which is a beamline dedicated to X-ray absorption and fluorescence spectroscopies in the tender X-ray domain (Flank et al. 2006). Si (111) and KTP (011) crystals were respectively used for experiments at iron K-edge (7000-8000 eV) and at aluminum and silicon K-edges (1500-2000 eV). Monochromator was calibrated using iron foil and aluminum foil setting the first inflexion point at 7112 eV and 1559 eV respectively. The final beam focusing was achieved using mirrors in Kirkpatrick-Baez configuration down to 3 per 3 µm (h x v, FWHM) for high energy range (Fe K-edge) and 3 per 7 µm (h x v, FWHM) for medium energy range. Sample positioning was conducted using a x, y, z stage. Data were collected at room temperature, under vacuum in fluorescence yield mode using a Silicon Drift Diode mono-element fluorescence detector. The different fluorescence lines are discriminated using a multi-channel analyzer and their intensity directly obtained from the area of the XRF spectra. The X-ray experiments used a dwell time of 1 s.

Investigated zones were selected within wide fluorescence maps at 8000 eV (dim. 500 to 1000 µm², 50 µm step), to acquire small fluorescence maps below and above iron edge (7000 and 8000 eV) with 1-5 µm step. Low energy maps were expected to enhance signal from low Z elements Al and Si. Points of Interest (POI's) were then selected for collection of X-ray absorption spectra in XANES and EXAFS energy ranges, with energy steps of 0.2 eV and 2 eV respectively. Typical acquisition was performed counting 4 s per point and cumulating four spectra. The points of interest will be referred to Pi for the coarse fraction, and F-Pi for the fine fraction (i=1 to n). After switching to low energy crystals, in order to perform XAS analysis at the Al and Si K-edges, maps with 1-5 µm steps were collected to recover POI's

investigated at iron edge. Then XANES spectra were collected in fluorescence yield mode using 0.1 eV and 0.2 eV energy step in the edge region respectively for Al and Si.

Bulk XAS measurements at Fe K-edge (F fraction only) were performed on the SAMBA beamline at facility Synchrotron SOLEIL, France (Belin et al. 2005). Calibration of the Si (220) monochromator was performed using a Fe foil setting the first inflexion point at 7112 eV. Experiments were performed under secondary vacuum, at room temperature, in transmission mode.

Data reduction and analysis

XANES and EXAFS data were reduced using standard procedures normalization performed with Bruce Ravel and Matthew Newville program ATHENA (Newville 2001; Ravel and Newville 2005). E_0 edge energy was chosen in the higher part of the edge step, as the maximum of the first derivative. Spectra were normalized relative to the absorption above the threshold and linearly fitted background, using the Autobk algorithm (Newville et al. 1993). For EXAFS spectra collected at the Fe K-edge, data were transformed from energy space E (eV) to wave vector space k (\AA^{-1}), by removing a smooth post-edge background function to approximate self-absorption. The resulting $k\chi(k)$ function was weighted by k^3 to avoid oscillations damping at high k values.

Theoretical spectra could be calculated following the crystallographic reduced data from cronstedtite (WWW-MINCRYST 2012, CRONSTEDTITE-1077). The given coordinates were modified taking into account that tetrahedra were occupied by silicon only. Also, to be able to reproduce backscattering paths of octahedral aluminum, one octahedral site was filled with aluminum instead of iron. The paths list was then obtained after ATOMS and FEFF6 running (included in the ARTEMIS subroutine (Newville, 2001; Ravel and Newville, 2005). Individual scattering paths were selected for fitting on the basis of the number of implied scattering legs, of their relevance and relative contribution in EXAFS signal (calculated by FEFF). To reduce the number of parameters to fit, the first shell of coordination was described as one layer of 6 oxygens. From what is known about the 7 \AA clay structure and also from our experience acquired on iron-bearing phyllosilicates (Vantelon et al. 2003) the second shell can be described for a first approximation as a sum of two layers, (i) edge-sharing neighbors of the octahedral layer and corner-sharing neighbors of the tetrahedral layer. For the latter, the number of neighbors is fixed to two as the newly formed iron-bearing phase was shown to be a TO clay phase. For the octahedral layer, its occupancy is directly linked to the valence of cations, indeed, for a dioctahedral layer in which occupancy is equal to 2:3, trivalent cations should be predominant and the number of edge-sharing neighbors

should be fixed to 3. For a trioctahedral layer, in which occupancy is equal to 3:3, divalent cations (Fe^{2+} in our precise case) should predominate and the number of edge-sharing neighbors should be fixed to six. The fitting strategy will be to propose different possibilities in terms of octahedral layer occupancy going from one extreme hypothesis: 3 Al to another extreme hypothesis: 6 Fe. The fitting analysis was restrained to the first two peaks of the Radial Distribution Function obtained by a Fourier transform of EXAFS oscillations, and only simple scattering paths ($n=2$) were considered for fitting. S_0^2 , amplitude factor was set at 0.7 for all shells.

6.2.2.3. STXM measurements

Sample preparation

One drop (10 microliters) of fine fraction alcoholic suspension was placed on a carbon coated copper grid and evaporated. The grid was fixed on the sample holder and scanned through optical microscope to locate particles, check spatial dispersion and pre-select interesting zones. Sample holder is thereafter disposed in the experimental box of the scanning transmission X-rays microscope. After a first vacuuming step, the sample chamber is filled up with helium to avoid oxygen contamination. Pristine kaolinite and fine fractions of iron-kaolinite by-products were studied at Fe $L_{2,3}$ -edges and at Al and Si K-edges. Iron bearing reference minerals with different iron oxidation states, such as pure ferrous and ferric oxide phases (magnetite, maghemite and goethite) and other iron-rich clay phases (berthierine BStA) were also analyzed at Fe $L_{2,3}$ -edges (see Table 14 for structural formulae).

Data collection

STXM experiments were performed at the spectromicroscopy beamline 10ID-1 at the Canadian Light Source (CLS, Saskatoon) described in details by Kaznatcheev (2007). This beamline provides an energy range of 130 to 2500 eV with a resolving power ($E/\Delta E$) of 3000. The spatial resolution, driven by Fresnel lenses is close to 30 nm. This relatively wide energy range and low spatial resolution are especially well-fitted to our samples as principal clay constituents (Al, Si and Fe) could be studied at the particle scale.

The experimental protocols used for STXM data acquisition and analysis can be found in Hitchcock (2001) and Jacobsen et al. (2000). To localize particles, wide field of view images ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) with medium resolution (1 μm) were collected at the maximum of iron absorption (708 eV), to enhance the visualization of iron-rich particles. These low resolution images were completed with high resolution images collected below, around and after the iron absorption L_3 -edge (700 eV). For microspectroscopy data, stack of images were collected on a reduced field of view (from 1×1 to $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) scanning the sample in the x-y directions at

each energy increment over the energy range of interest. At Fe L_{2,3}edges, each stack is composed of 200 images. Energy resolution was set to 0.15 eV in the edge regions. For elements, Al and Si, identical regions of interest were investigated using the same procedure, collecting (i) wide field of view images at the maximum of absorption edge (at 1572 eV for Al and at 1844 eV for Si), (ii) high-resolution images below and after absorption edge, and (iii) stacks at silica and aluminum K-edges (1835-1880 eV and 1555-1610 eV respectively).

Data reduction and analysis

The aXis2000 software-package (<http://unicorn.mcmaster.ca>) was used for data and image processing (Hitchcock 2001). Images were re-aligned thanks to alignment routine of Stack Analyze program (Jacobsen/Stony Brook, V2.6.1). Transmission images were then converted into optical density (OD) scales according to the following equation: $OD = -\ln(I/I_0)$ where I_0 represents the incident x-ray flux (a zone outside the sample was selected in each stack to measure I_0) and I represents the measured intensity at the point of interest. Two methods were then employed to extract spectra from stacks. On OD images, Regions Of Interest (ROI) were manually chosen function to contrast between particles (which is function to sample thickness, iron abundance and status). In the rest of the text, the different selected zones will be always referred to as ROI's in opposition with POI's which refer to Points of Interest selected for micro-XANES investigations. Corresponding spectra were extracted from the stacks thanks to Zimba application. A complementary analysis method, consisting in Principal Components analysis (PCA) with PCA_GUI routine followed by a clustering analysis (Lerotic et al. 2004 and 2005), was conducted to check that the different possible spectra were well extracted and considered.

Reference and experimental spectra areas were linearly background subtracted and normalized setting their area to 1. Reference spectra containing mainly Fe²⁺ were multiplied by 0.8 as a correction factor to take into account the difference in the occupancy of the 3d orbitals in Fe²⁺ and Fe³⁺ ions (Miot et al. 2009). Experimental spectra were fitted with linear combination with normalized reference spectra of one Fe²⁺ phase and one Fe³⁺ phase, applying the CGO (Conjugate Gradient Optimization) curve fit routine in aXis2000. The coefficients thus obtained were used to calculate Fe²⁺:Fe³⁺ ratio in the probed zone.

6.2.2.4. TEM analyses

TEM was carried out on the same copper grids, using CM20 Philips microscope running at 200 kV. Energy dispersive X-ray (TEM-EDX) spectra were collected using a Si-Li detector attached to the microscope, with a spot size of about 40 nm and a counting time of 40 s. Resulting signal was analyzed by Spirit software (Princeton Gamma Tech).

6.2.3. Results

6.2.3.1. Silicon and aluminium K-edges

To be able to follow crystallographic evolution of clay phases, it appeared crucial to describe correctly the status of Al and Si, within the initial kaolinite KGa-2. Bulk XANES, microXANES and STXM analysis at Si and Al K-edges were conducted on initial kaolinite, fine and coarse fraction by-product, two Fe-rich clays references (berthierine BStA and chamosite), saponite (Al K-edge only) and complementary reference clays to follow the influence of tetrahedral substitution in particular.

Initial kaolinite

On Figure 92a are reported different XANES spectra of KGa-2 collected at the Si and Al K-edges (full line). Si K-edge spectrum of initial kaolinite pressed into pellet displays typical features of clay minerals in which silicon is located in the tetrahedral layer with the white line maximum intensity at 1846.8 eV (A) and structures at 1851.5 (B), 1857.8 (C), 1862.3 (D) and 1866.3 eV (E). The figure presents also three distinct spectra (STXM-z1, -z3 and -z4, dotted line) extracted from three distinct particles of KGa-2 (few hundreds of nm). These spectra show some variations from one spectrum to another in the post-edge region. Especially, the C oscillation is shifted of 2.6 eV for the latter STXM-z3,. The C oscillation is mainly due to scattering atoms within the tetrahedral layer (Li et al. 1995). Its variation can be assigned to a modification of tetrahedra composition, which is not expected in the case of such a reference clay KGa-2. However, multiple scattering by neighbors in the octahedral or tetrahedral layer may be enhanced by a preferential orientation of the clay platelets as demonstrated by the two spectra collected for oriented films with angles of 0° and 85° between the incident X-ray beam and the clay film. The KGa-2 pressed pellet provides similar spectrum than oriented film-0°, suggesting that most particles in pressed pellet are 0° oriented. However, modifying the angle between incident beam and kaolinite particles provokes changes in the global shape of Si spectrum. Indeed the 85° spectrum displays an increase of the B band, and the C band initially at 1857.7 (0°) is broadened and flattened. The one to one superimposition of STXM spectra and XAS spectra strongly suggest that variations observed for Si spectra obtained by STXM on different kaolinite particles are directly linked to the orientation of clay particles toward the incident X-ray beam. Preparation procedure used for STXM experiments enhanced the 0° orientation of kaolinite platelets towards incident X-ray beam, but few platelets might be in different orientations.

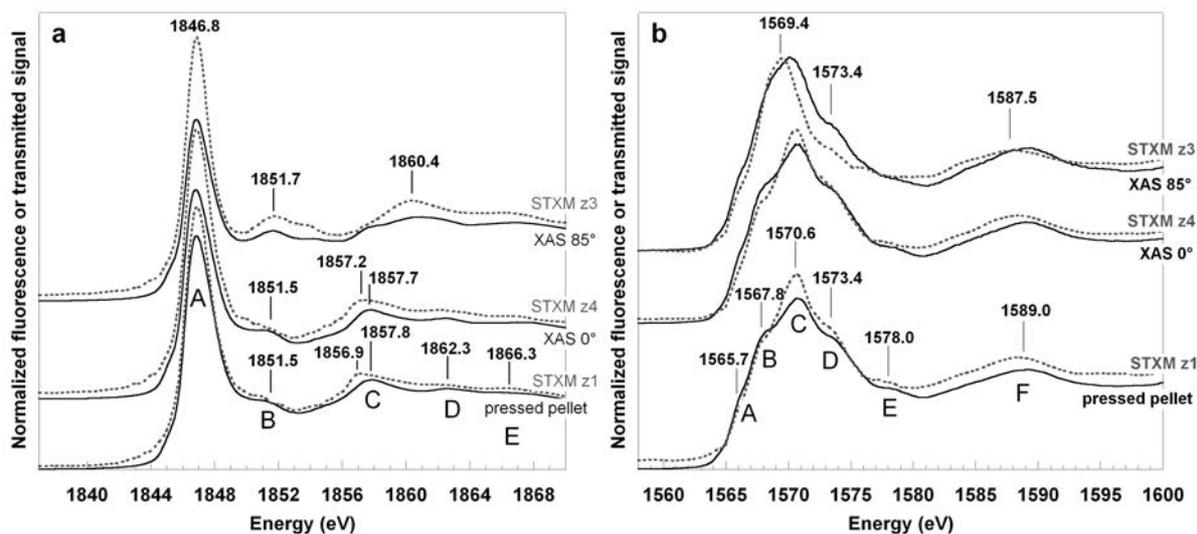


Figure 92. Comparison of K-edge XAS (full line curves) and STXM (dotted line curves) spectra at Si (a) and Al (b) K-edges. XAS spectra were collected in fluorescence yield mode on a pressed pellet and on oriented clay films at α angles of 0° (XAS 0°) and 85° (XAS 85°), α being the angle between the clay film and the incident X-ray beam.

Al K-XANES spectrum of initial kaolinite pressed into pellet (Figure 92b) displays typical features for such 7 \AA TO clay mineral in which aluminum is octahedrally coordinated. The following features can be observed at low range energy: a weak shoulder at 1565.7 eV (A), followed by a stronger component at 1567.8 eV (B) in the edge region. The white line maximum position is at 1570.6 eV (C). In the post-edge region two broad components occur at 1573.4 eV (D) and 1578 eV (E) respectively, and the first EXAFS oscillation is pointed out at 1589 eV (F). The relative intensities of the different A to D structures depend on site geometry and local structure (Ildefonse et al. 1998; Li et al. 1995). Al K-edge spectra extracted from the STXM ROI's (z1, z4 and z3) display the same trend, although less dramatic, as for Si K-edge. Indeed, the two first spectra appear rather well superimposed to the reference spectra respectively obtained for pressed pellet and oriented film at 0° . The latter (z3) differs from the other STXM spectra due to the absence of the shoulder B at 1568 eV and a slight shift of both white line C and first oscillation F. The structures B and E are hardly detected on the Al K-edge spectrum of oriented film at 85° . These observations strongly suggest that, as for Si K edge, variations in the shape of Al K-edge STXM spectra are due to particles orientation effects.

*Iron-kaolinite reaction by-products***Si K-edge, bulk and micro-XANES**

Figure 93 displays micro-XRF maps of Fe, Al and Si obtained for coarse fraction. Al and Si maps were obtained at 1900 eV, above the absorption edge of silicon. The points of interest (reported as P5 to P9) were chosen as displaying different ratios between each element.

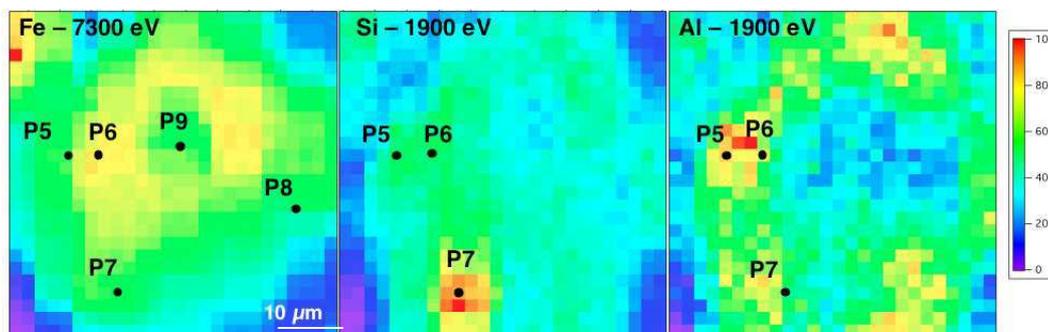


Figure 93. XRF maps for coarse fraction showing Fe (after Fe K-edge), Si and Al (after Si K-edge) distributions and some of the POI's selected for XAS measurements. One pixel corresponds to 2 μm.

At the micrometric scale, the Si K-edge XANES spectra did not show striking variations and appeared quite similar (Figure 94a curves P1 to P7). Furthermore, bulk spectra obtained for F and C fractions display identical features than POI's spectra. The comparison with initial KGa-2 suggests that reaction with iron did not dramatically modify the spectra shape. Modifications mainly consist in the flattening of the oscillation C and as a consequence the increase of the oscillation D. As the former is mainly due to multiple scattering within the tetrahedral layer, this feature is then sensitive to orientation (Briois et al. 2007) and aluminum substitution (Li et al. 1995). Furthermore, the decrease of the resonance C could be assigned to a loss of order in the newly formed iron rich minerals as this phenomenon was already observed on an allophanes series (personal communication from Vantelon D. & Montarges-Pelletier E.).

POI's spectra could not be assigned to chamosite or berthierine BStA signatures, as both reference spectra display a pronounced shift of the resonance C towards lower energies. Such a shift is not easily assigned to any crystallographical feature of reference clays, but tetrahedral substitution could be retained as an hypothesis. Indeed, position and shape of this oscillation is quite the same for SWy-2 and KGa-2 and the unit cell formula of montmorillonite SWy-2 (Table 14) indicates a very low substitution rate, close to zero as for kaolinite. Nontronite NAu-2 presents a little higher substitution rate and the oscillation C appears to shift towards lower energies.

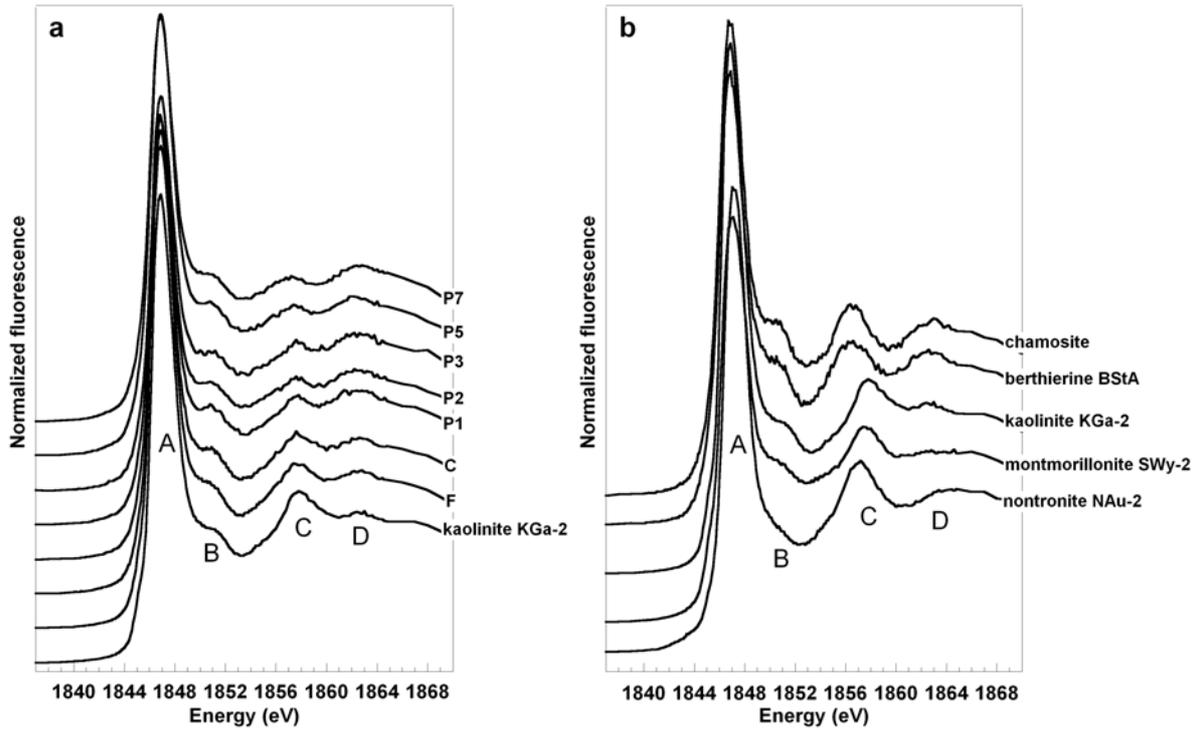


Figure 94. Si K-edge XANES. (a) fine (F) and coarse (C) fractions in bulk mode, POI's selected on Figure 93, (b) clays references.

STXM experiment at Si K-edge

Figure 95 displays X-ray transmission images at Si, Al and Fe edges for a relatively large aggregate of particles. The right image is an OD image below Fe L₃-edge of an enlargement of a selected area. Figure 96 presents another studied area which had been also studied by TEM and which presents a relatively lower iron content.

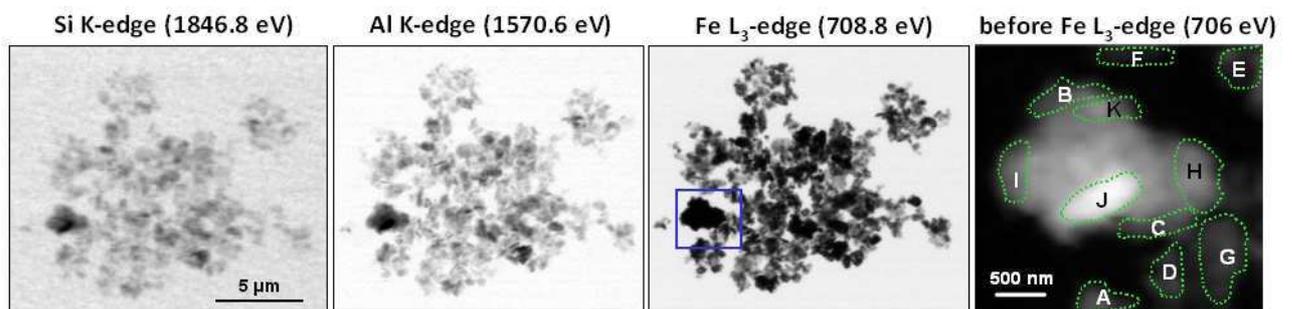


Figure 95. STACK I. Si and Al K-edges, Fe L₃-edge transmission maps of a clay particles aggregate and Fe L₃-edge optical density map enlargement.

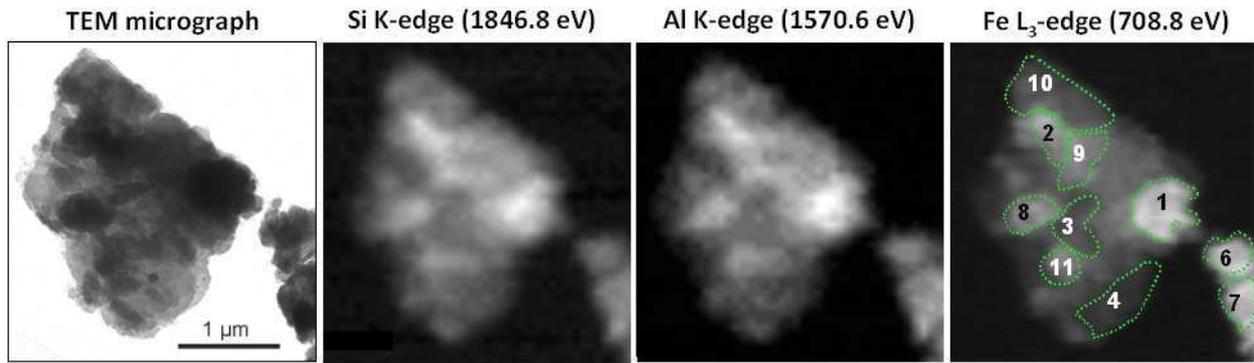


Figure 96. STACK II. TEM micrograph and Si and Al-K edges and Fe L₃-edge optical density maps of clay particles.

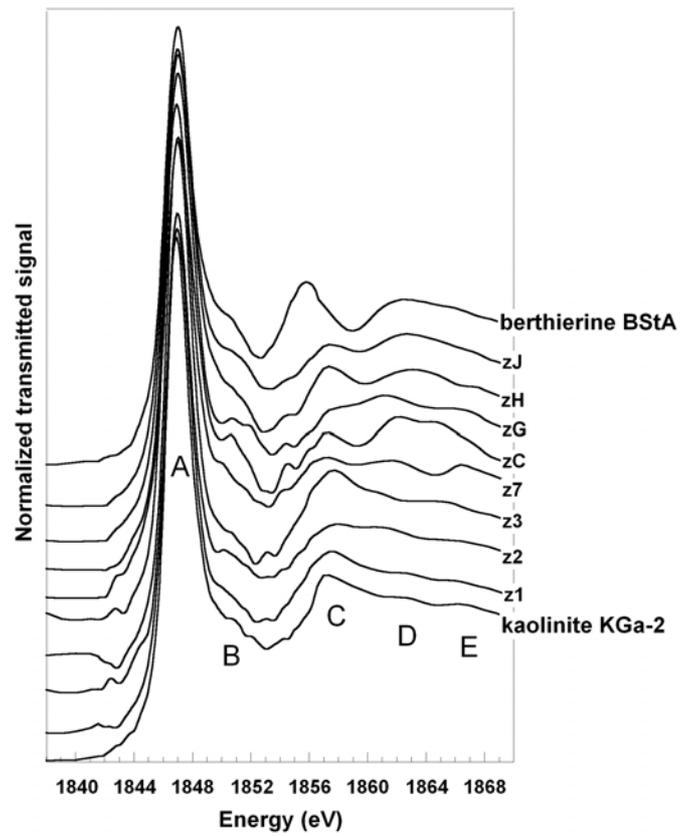


Figure 97. STXM Si K-edge spectra of selected zones of STACK I and II (Figure 95 and Figure 96) compared to spectra of initial kaolinite KGa-2 and berthierine BStA.

Si K-edge spectra extracted from ROI's (Figure 95 and Figure 96) are plotted in Figure 97. For both investigated zones (stacks I and II), pronounced variations were noticed from one ROI to another. On one hand, such variations are of greater amplitude than those observed onto previously presented XANES spectra in bulk and micro-beam modes (Figure 94). On the other hand, some spectra were close to initial kaolinite spectrum (z1, Figure 97) and some other were flattened in the post-edge region. Thus, a large part of these variations could be explained by the orientation effects of clay particles with the incident beam as demonstrated on initial kaolinite (Figure 92a). Furthermore, none spectrum could be assigned to berthierine BStA as the corresponding signal presents a noticeable shift of the structure C towards lower energies, as it was already observed for bulk data (Figure 94).

Al K-edge, bulk and micro-XANES

After reaction with iron, all the POI's and bulk spectra (Figure 98) exhibit similar modifications comparing to the initial kaolinite. The main modification consists in the increase of the low energies component at 1566 eV that is classically assigned to tetrahedral aluminum (Ildefonse et al. 1998; Li et al. 1995). This assignment is confirmed by the position of the main peak for saponite reference which contains Al in tetrahedral symmetry only. Also, this shoulder is noticeable for phyllosilicates presenting aluminum with a mixed valence such as chamosite, berthierine BStA, and nontronite Nau-2. Those clays composition leads to $Al^{IV}:Al^{VI}$ ratios equal to 1.2, 1 and 0.47 respectively and the shoulder intensity exhibited by the corresponding spectra decreases with this ratio. Concerning SWy-2, this ratio is close to 0.08 and the ^{IV}Al contribution is hardly detected on XANES spectrum.

Additional differences between initial kaolinite and by-products could be observed as the structure D is attenuated, E disappears and the broad oscillation F is shifted towards the lower energies. The attenuation of the D structure tends to exclude the possibility of chamosite formation. However, the shape of Al K spectra after reaction would be consistent with the formation of berthierine although some differences are noticeable between berthierine BStA and by-products. These products spectra display Al K-edge curves shifted to lower energies, indicating undoubtedly the presence of Al^{IV} , but the shoulder at 1566 eV is less pronounced on the POI's spectra, on fine and coarse fractions, than on berthierine BStA which suggests a lower mean tetrahedral substitution rate. Additional differences in shape arise between the Al K-edge spectra of reacted samples and of berthierine BStA certainly due to a different aluminum distribution within the octahedral layer.

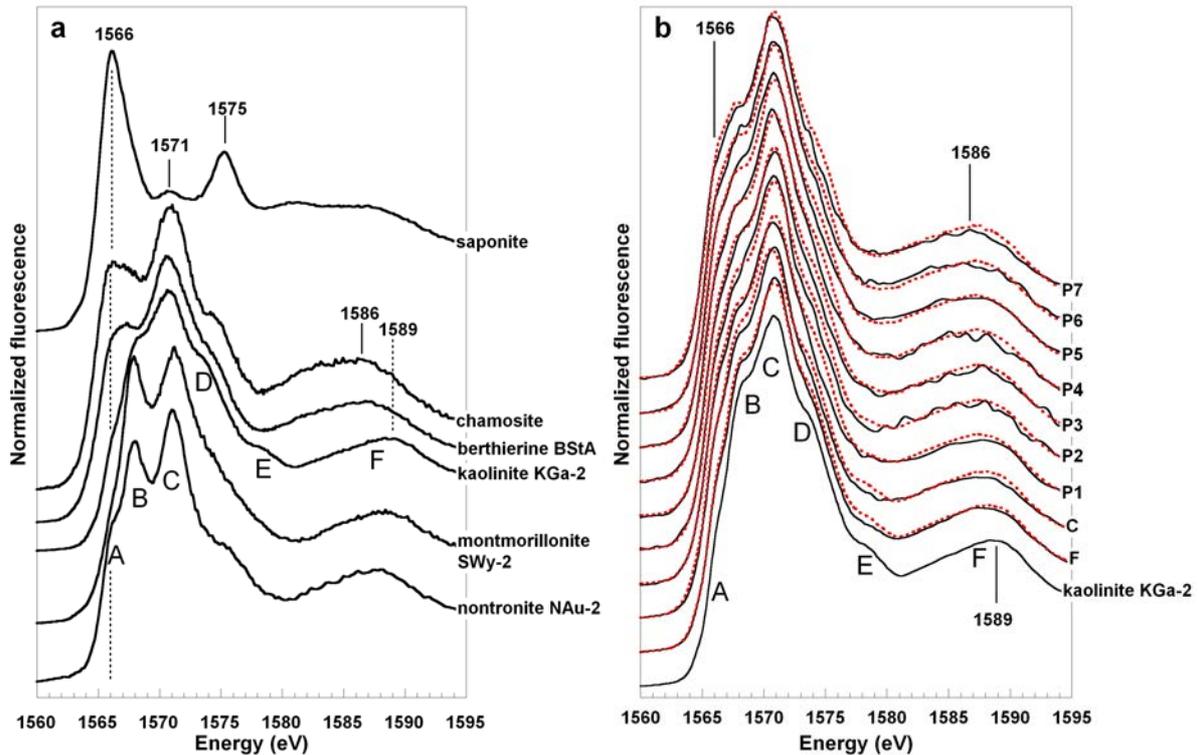


Figure 98. a) Al K-edge XANES spectra of reference samples: saponite, berthierine BStA, kaolinite KGa-2, montmorillonite SWy-2 and nontronite NAu-2, b) Al K-edge XANES spectra and linear combination fits for kaolinite-iron by-products, fine (F) and coarse (C) fractions in bulk mode, POIs (curves P1 to P7), KGa-2 spectrum was plotted against those curves for comparison.

The slight variations that could be noticed in the edge jump of POI's spectra, suggest variations in the $\text{Al}^{\text{IV}}:\text{Al}^{\text{VI}}$ ratio. These variations could be tentatively assigned to local variations of kaolinite:berthierine ratio within such aggregates. Linear combination fitting was attempted for these fine and coarse fractions and for two POI's series from P1 to P7. These linear combinations were performed using two components only, berthierine BStA and kaolinite KGa-2, varying their relative contributions. Normalization of references spectra and data was done in order to adjust the height of the more intense structure at 1571 eV. Taking into account the respective contents in Al^{IV} and Al^{VI} in berthierine BStA and kaolinite KGa-2, $\text{Al}^{\text{IV}}:\text{Al}^{\text{VI}}$ could be estimated (Table 15).

Table 15. Al K-edge XANES linear combination fitting parameters. Al^{IV}:Al^{VI} ratio is equal to 1 for berthierine BStA and to 0.04 for kaolinite KGa-2.

POI	molar %		mass %		R-factor(10 ⁴)	χ^2_r (10 ⁴)	Al ^{IV} :Al ^{VI}
	Kaolinite KGa-2	berthierine BStA	kaolinite KGa-2	Berthierine BStA			
P1	47	53	39	61	16	62	0.32
P2	46	54	38	62	15	51	0.33
P3	44	56	36	64	12	38	0.35
P4	34	66	27	73	12	40	0.44
P5	30	70	23	77	11	43	0.48
P6	29	71	23	77	10	41	0.50
P7	22	78	17	83	13	53	0.58
F	79	21	73	27	6	23	0.13
C	64	36	56	44	11	43	0.21

The selected iron rich aggregates of the coarse fraction (POIs) exhibit a high berthierine content, ranging from 61 to 83 %. None of analyzed aggregates contain 100 % berthierine. Bulk samples, fine and coarse fractions apparently contain a lower amount of berthierine, 27 and 44 mass %, respectively. This difference can be explained by the fact that POI's were selected in relatively Fe-rich zones. Also, the higher content in berthierine of the coarse fraction, compared to fine fraction, was expected. Indeed, the coarse fraction contains remaining metal iron grains coated by Fe-rich clay particles (Rivard et al. 2012).

These Al K-edge spectra, combined with the fact that Si K-edge spectra appeared slightly modified after reaction, tend to confirm the occurrence of mixed aggregates involving kaolinite and berthierine, as it was previously demonstrated (Rivard et al. 2012). Such results should be completed with higher spatial resolution experiments (STXM) in order to investigate the association mode of kaolinite and berthierine platelets, and check for instance the presence or not of pure phase platelets (kaolinite or berthierine).

STXM experiment at Al K-edge

Al K-edge spectra extracted from stack I and II (Figure 95 and Figure 96) are presented on Figure 99 and compared to initial kaolinite and berthierine BStA spectra (STXM data). For by-products (curves zG, zJ and z1), a broadening of the edge jump in the low energies side is clearly visible due to the apparition of tetrahedrally coordinated aluminum. The presence of ^{IV}Al is more marked on the two last spectra, which are those with apparent high iron content (Figure 95 and Figure 96). However, the signal of ^{IV}Al for by-products is weak relatively to the signal of berthierine BStA. This is in good accordance with Si K-edge data which tend to suggest few modifications of tetrahedra local organization. As observed by XAS (bulk and micro-beam modes), the spectra appear as a combination of berthierine and kaolinite fingerprints, suggesting that investigated particles are constituted of both kaolinite and

berthierine platelets. For all the different studied particles, Al K-edge spectrum displays a similar shape than those plotted on Figure 99, eliminating then the hypothesis of pure berthierine or pure kaolinite KGa-2 particles, at this observation scale.

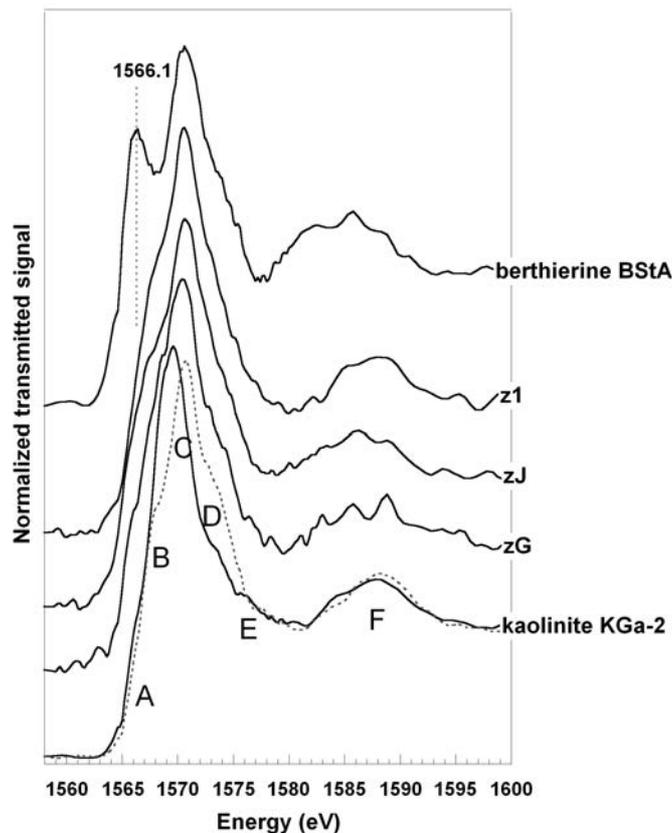


Figure 99. STXM Al K-edge spectra of selected areas of the stacks I and II compared with initial kaolinite KGa-2 and berthierine BStA reference sample spectra.

6.2.3.2. Iron edges

Bulk and Micro-XANES at Fe K-edge

To investigate iron status within neofomed clay minerals, microXAS appeared as the best fitted technique to distinguish contributions from pristine metallic iron and from oxidized iron in eventual oxides and clay mineral phases. Due to the presence of Fe^0 , XAS at Fe K-edge could not be collected in the bulk mode for the coarse fraction. For this sample, microXAS appeared as the only technique able to provide spectroscopic data cleaned out of the contribution of metallic iron. Figure 100 presents normalized micro-XANES spectra collected at the Fe K-edge for different points of interests (POI's) from C and F fractions, as well as bulk-XANES spectra for F fraction, reference samples magnetite, illite, berthierine BStA and chamosite.

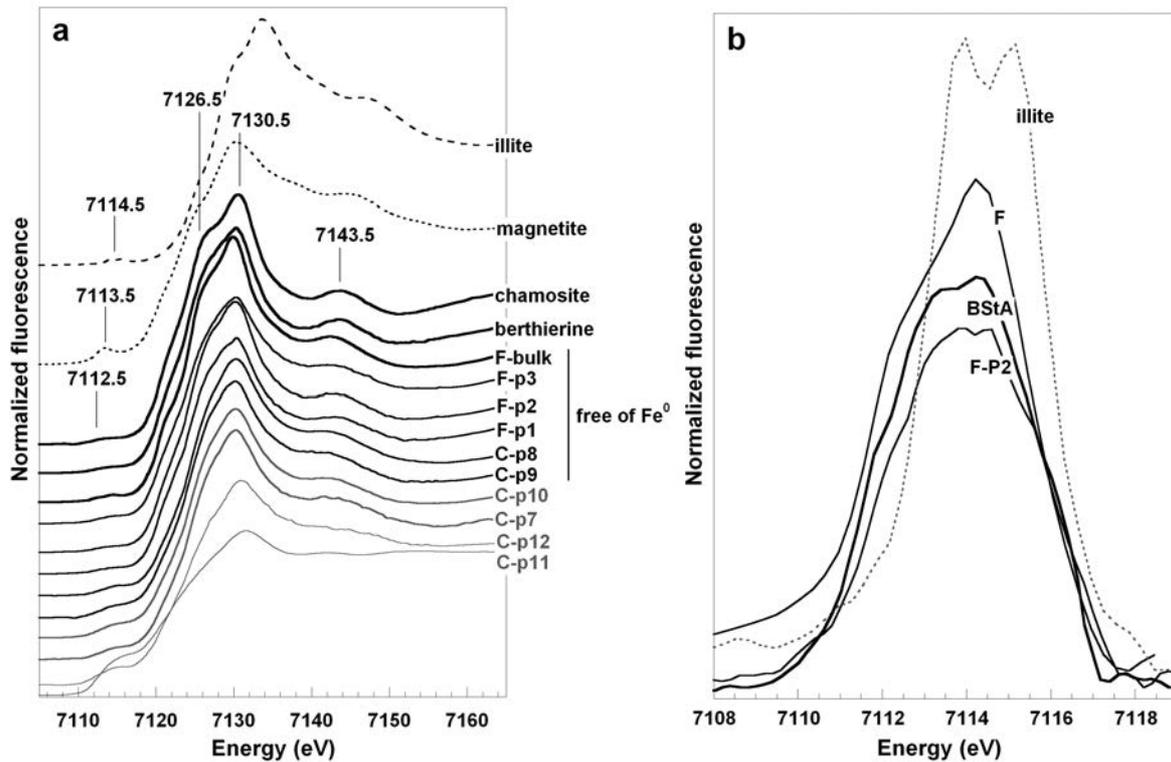


Figure 100. a) Fe K-edge XANES spectra collected at POI's for fine fractions (F) and in bulk mode for fine fraction (F), berthierine BStA, chamosite, magnetite and illite reference samples. b) pre-edge peaks for illite, fine fraction, berthierine BStA and POI F-P2.

According to the edge position and shape, iron valence and coordination is close to this of berthierine BStA, in which iron is mainly Fe^{2+} , for the fine fraction and for all the points of interest of F and C fractions. The pre-edge position and shape suggest that iron is mainly octahedrally coordinated (Wilke et al. 2001; Farges et al. 2004). Variations in the white line intensity are assigned to self-absorption effects due to variations in Fe concentration. However, for several investigated points of the C fraction, the spectra exhibit an striking increase in the pre-edge region, associated with an apparent broadening of the white line and a decrease of the edge step (P12 and P11). Such features were assigned to the presence of Fe^0 in the investigated points, as confirmed by EXAFS curves on the same POIs (not shown). According to this, only P9, P8 as well as F-P1, F-P2 and F-P3, were assumed to be Fe^0 free. Those XANES spectra collected in several points reveal an apparent homogeneity of the iron oxidation state at the scale of the aggregate. However, they do not accurately reproduce the signal of berthierine BStA or chamosite which exhibit a more pronounced broad oscillation at 7147 eV (and a more pronounced shoulder at 7129 eV in the case of the chamosite).

EXAFS experiments

On Figure 101 are reported the EXAFS oscillations at Fe K-edge and corresponding Fourier Transforms of POIs and fine fraction. Are also reported the spectra of fine fraction, berthierine BStA and chamosite collected in bulk mode.

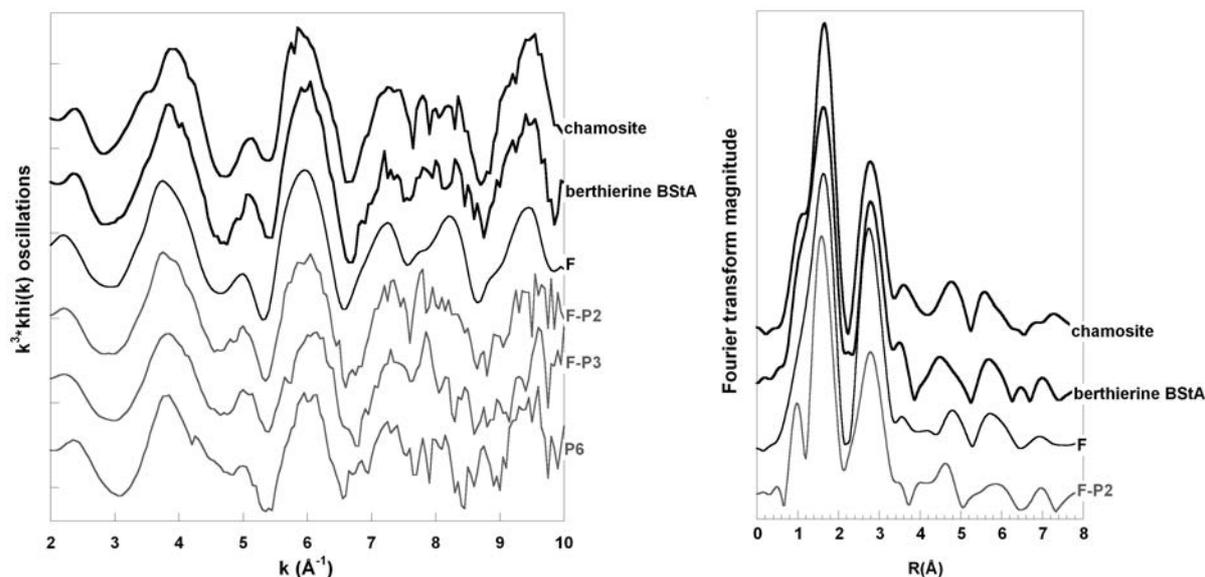


Figure 101. EXAFS oscillations and corresponding Fourier-Transform for POIs and bulk mode data for fine fraction (F), berthierine BStA and chamosite.

Although XANES spectrum of P8 appeared metallic iron free, EXAFS signal of this POI exhibits unexpected attenuation and broadening of the first oscillation centered at 3.7 \AA^{-1} (Figure 101). Furthermore, the Radial Distribution Function obtained by Fourier Transform displays a peak centered at 2.2 \AA which reveals the presence of relatively short Fe-Fe distances ($2.5\text{-}2.6 \text{ \AA}$), assigned to metallic iron contribution. P8 EXAFS oscillations remain influenced by the backscattering signal of Fe^0 , preventing further analysis of this specific POI's.

The signals collected in POI's of fine fraction are rather homogeneous, and close to the corresponding bulk data (Figure 101). The comparison of fine fraction signals (bulk and POI's) with berthierine and chamosite signals suggests that iron local environment is close for all these samples. Concerning the signal obtained for reference samples chamosite and berthierine BStA, one can notice the high similarity between the EXAFS oscillations, although the former is a 14 \AA clay mineral and the latter a 7 \AA clay. Thus, for chamosite, the number of tetrahedral cations increases from two to four in the local neighborhood of iron (Fe-Tet 3.35 \AA), due to the presence of two tetrahedral layers on both sides of the octahedral layer. The contribution of such Fe-Tet pairs appears then to be neglected if iron distribution is assumed to be similar in both clay minerals.

Previous Fe K-edge data collected for a series of clay minerals with varying iron content demonstrate that EXAFS signals are particularly sensitive to the distribution of iron within the octahedral layer (Vantelon et al. 2003). The use of Fourier filtering easily demonstrate that first and second peaks of the RSF provide the major part of the backscattering signal. Moreover, Mössbauer spectroscopy (Rivard et al. 2012) and XANES data demonstrate that iron is mainly octahedrally coordinated. Thus, in this specific case of iron-rich clay minerals, variations of Fe K-edge EXAFS oscillations traduce mainly the distribution of iron in the octahedral layer. Theoretical fitting of fine fraction signal provides a number of $5 (\pm 1)$ Fe-Fe pairs (Figure 102 and Table 16). These fitting parameters, associated with XANES data, demonstrate the formation of trioctahedral clays, displaying mainly Fe^{2+} cations in the octahedral positions. The mean number of Fe-Fe pairs is slightly lower than 6 suggesting the presence of dioctahedral domains, in which the number of Fe-Fe pairs should be equal to 3.

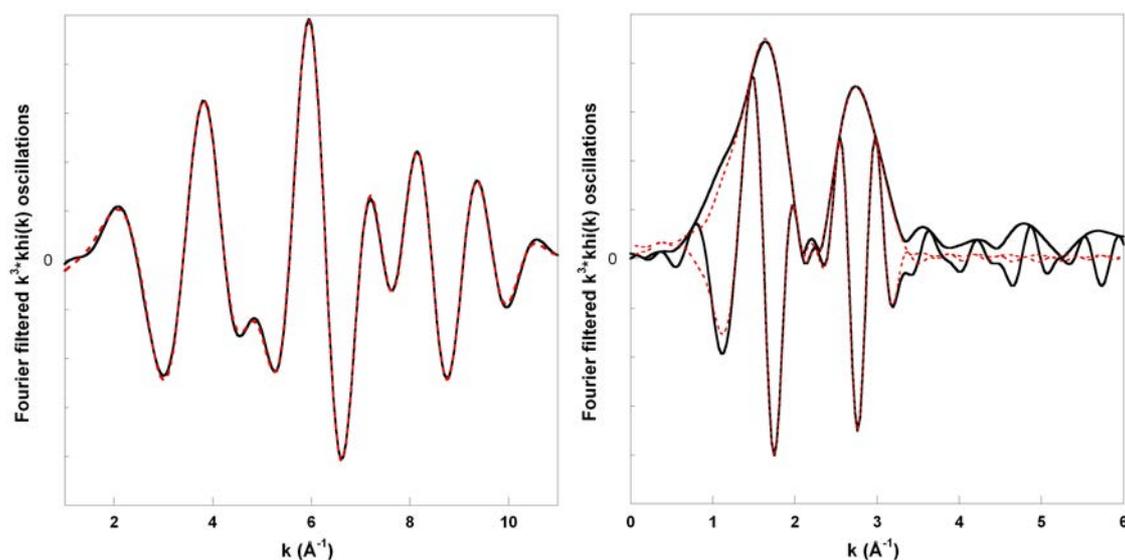


Figure 102. Fourier filtered EXAFS oscillations, Fourier transform magnitude and imaginary parts and fitting curves for the fine fraction.

Table 16. Fitting parameters for EXAFS data of fine fraction.

Amplitude factor $S_0^2 = 0.7$, energy shift $\Delta E = -3$ eV.

1 st coordination sphere			2 nd coordination sphere						R factor			
O	R	σ^2	Fe	R	σ^2	Al	R	σ^2	Si	R	σ^2	
2	1.980	0.0062	5	3.163	0.0087	-	-	-	2	3.216	0.0033	0.0016
4	2.127	0.0052										

Due to the size range of particles ($< 1 \mu\text{m}$), microXAS experiments could not provide information about iron oxidation state at the particle scale. STXM experiments allow decreasing the spatial investigation of one order of magnitude that could then enhance small heterogeneities in Fe speciation and free acquisition from Fe^0 pollution.

Fe oxidation state at particles scale: STXM experiments

Reference spectra

3d transition metal such as Fe display L_{2,3}-edges spectra dominated by dipole transitions from the core 2p level to the empty 3d states, and because of the large Coulomb interaction between these two levels, those transitions are strongly linked to the local electronic structure. L_{2,3}-edges spectra are thus shown to provide information about the oxidation state and symmetry of the 3d transition metals (Van der Laan and Kirkman 1992, Crocombette et al. 1995, Van Aken and Liebscher 2002; Calvert et al. 2005). Figure 103 presents Fe L-edges reference spectra collected for pure and mixed valence compounds. Berthierine BStA is a pure valence compound, constituted of ferrous iron in octahedral symmetry. The corresponding Fe L-edges spectrum present two peaks manifolds at the L₃ (2p_{3/2}) and L₂ (2p_{1/2}) peaks, with large splitting of the lines at both edges, induced by the crystal field and the spin-orbit effects. The global shape can be compared to other Fe L-edges spectra obtained for FeII-oxides (Crocombette et al. 1995, Wasinger et al. 2003, Miot et al. 2009). The L₃ line shows a complex splitting with two lines close in intensity and satellite components on low and high energy sides. Magnetite is a mixed valence compound with three different sites for iron: one third of Fe³⁺ in tetrahedral symmetry, one third of Fe³⁺ in octahedral symmetry and one third of Fe²⁺ in octahedral symmetry. Maghemite is constituted of ferric iron equivalently distributed among octahedral coordination and tetrahedral coordination. Goethite is constituted of octahedrally coordinated ferric iron. Maghemite and goethite both display L₃ and L₂ bands in the same energy range and similar features. The experimental spectrum of maghemite looks close to this of goethite, but some differences can be seen in the L₃ edge shape. In the cases of magnetite (Fe²⁺:Fe³⁺ equal to 0.33) and berthierine BStA (ferrous iron only), the low energy components are increased until to become major components for berthierine BStA.

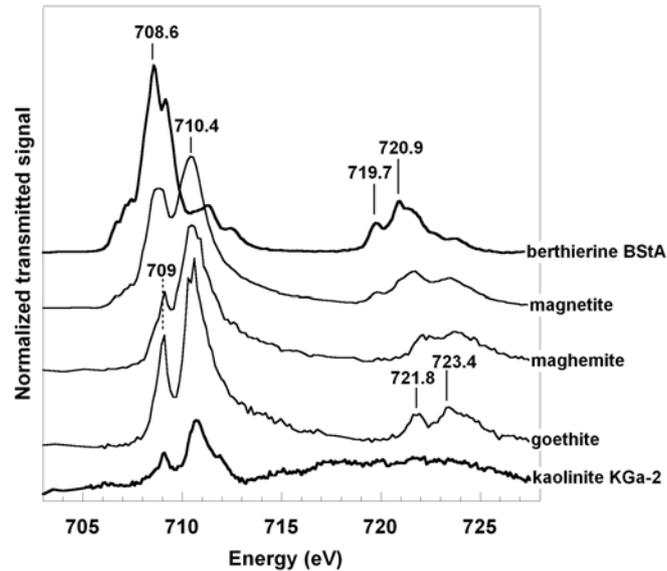


Figure 103. Fe L_{2,3}-edges of initial kaolinite (a) and reference minerals with variable Fe²⁺:Fe³⁺ ratio: goethite (b), maghemite (c), magnetite (d) and berthierine BStA (e).

Figure 104 displays the spectra extracted from the stack I (Figure 95). In the L₃ edge region, all spectra display an intense peak at 708.6 eV and a less intensive peak at 710.6 eV, indicating predominance of Fe²⁺ as compared with reference spectra in Figure 103. However, peaks intensity ratio varies slightly from one spectrum to another suggesting variations of Fe²⁺:Fe³⁺ ratio. Moreover, the intensity ratio of L₂ and L₃ bands is no longer respected for the two spectra at the top of the graph. The corresponding zones zH and zI are thick and iron rich, thus prevent sufficient photons transmission.

To obtain a quantitative estimation of Fe²⁺:Fe³⁺ ratio, linear combination fits were performed using Fe³⁺ and Fe²⁺ reference spectra, collected on the same beamline in similar experimental conditions. Berthierine BStA was selected as the Fe²⁺ reference. Goethite appears to be well representative of octahedral ferric iron and was selected as the Fe³⁺ reference. The use of goethite as Fe³⁺ reference was validated as similar results were obtained using ferrihydrite and hematite reference spectra, providing close Fe²⁺:Fe³⁺ ratios at ± 1 %.

Spectra zA, zD, zE, SF and zG are well fitted and provide a quantitative estimation of Fe²⁺ content ranging between 72 and 81 %. However, fits of zB and zC, yielding Fe²⁺ contents in the same range of values (78 % and 80 %), appear to be of a lower quality level. Indeed, the fitting curves could not reproduce correctly L₂ and L₃ features, tending to overestimate the L₂ bands. Those two spectra were then considered to be saturated. Fe²⁺ content appears rather homogeneous for this region and series of particles.

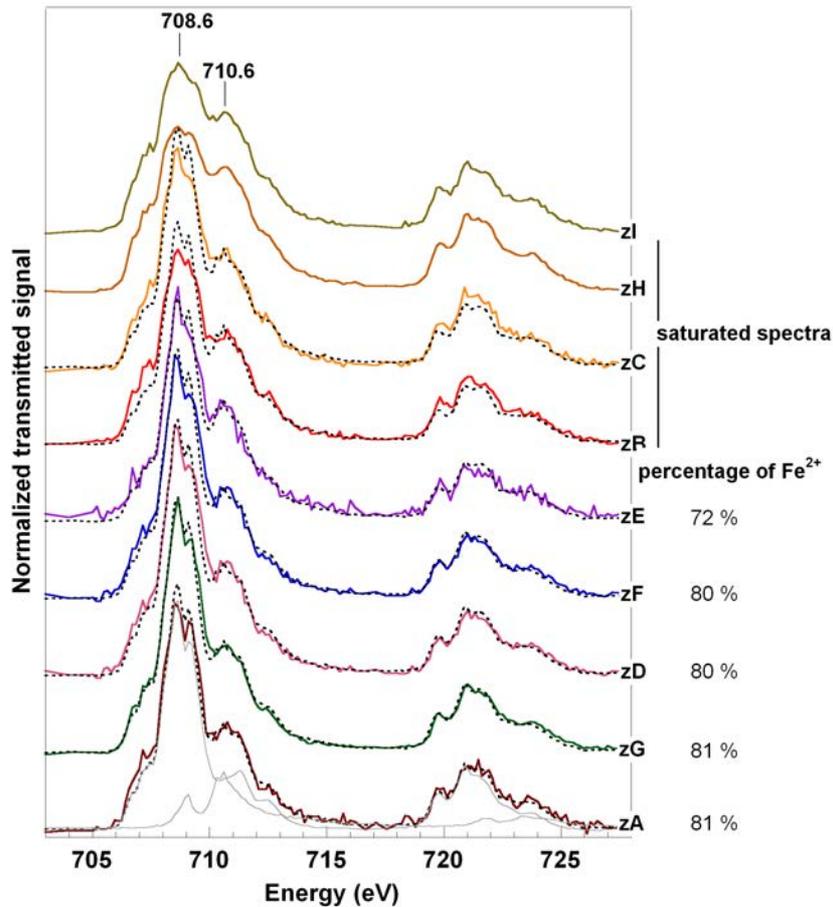


Figure 104. XANES spectra at the Fe $L_{2,3}$ -edges obtained from zones described on Figure 95. Each spectrum area is normalized to 1. Linear combinations (dashed lines) of normalized spectra of berthierine BStA and goethite (gray lines), yield the ferrous iron percentages. Iron atomic percentages were obtained for the same regions using TEM-EDXS.

On the second aggregate of clay particles (Figure 96, STACK II), the set of extracted spectra from the stack are not saturated and correctly fitted by the two pure components (Figure 105). The spatial distribution of iron oxidation state appears more heterogeneous than in the previous stack as the percentage of ferrous iron ranges between 54 and 80%.

One can notice that spectra get noisier with the increase of ferric iron. The signal:noise ratio of STXM spectra is directly related to the iron content as well as to the thickness of investigated areas.

This region was investigated with TEM-EDXS, to complement oxidation state information with iron content distribution for those particles. The iron content values exhibit a general tendency to increase while ferrous iron percentage increases (Figure 106). Such observation was confirmed by the analyses of supplementary regions (not shown) by STXM and TEM-EDXS. Moreover, for all areas investigated with STXM, pure ferric phase could not be evidenced and ferrous iron content was estimated to range between 53 % and 85 %.

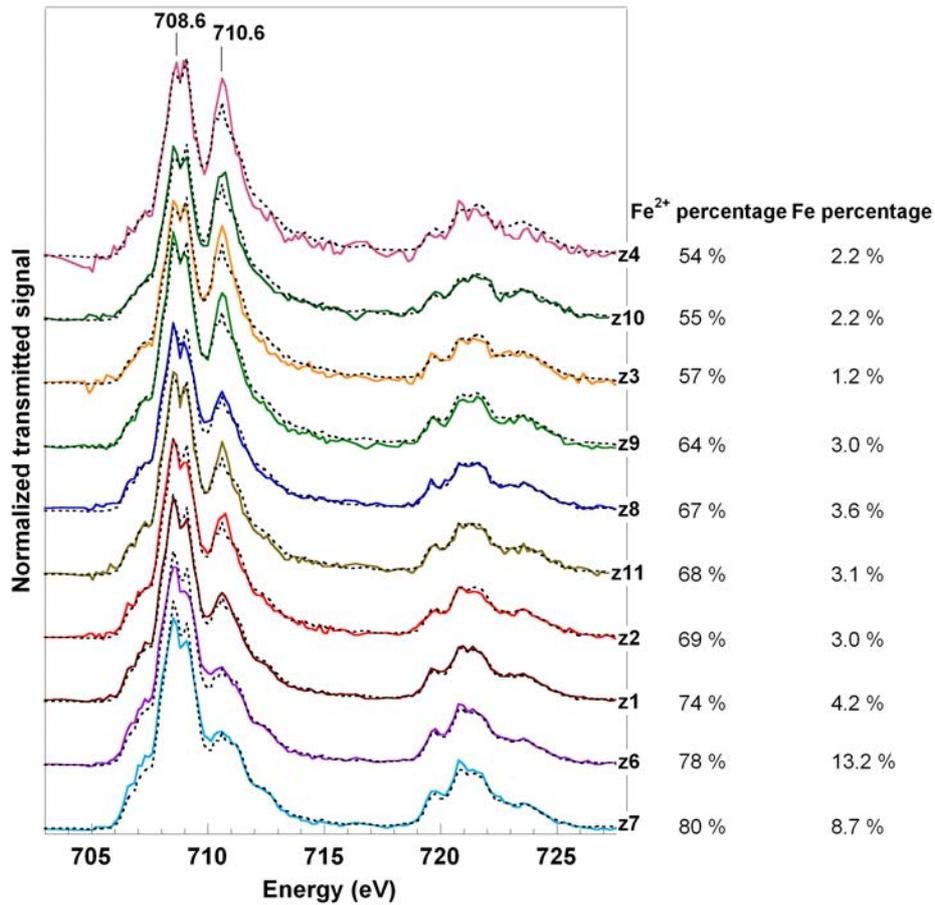


Figure 105. XANES spectra at the Fe L_{2,3}-edges (solid lines) obtained from zones described on Figure 96. Each spectrum area is normalized to 1. Linear combinations (dashed lines) of normalized spectra of berthierine BStA and goethite, yield the ferrous iron percentages. Iron atomic percentages were obtained for the same regions using TEM-EDXS.

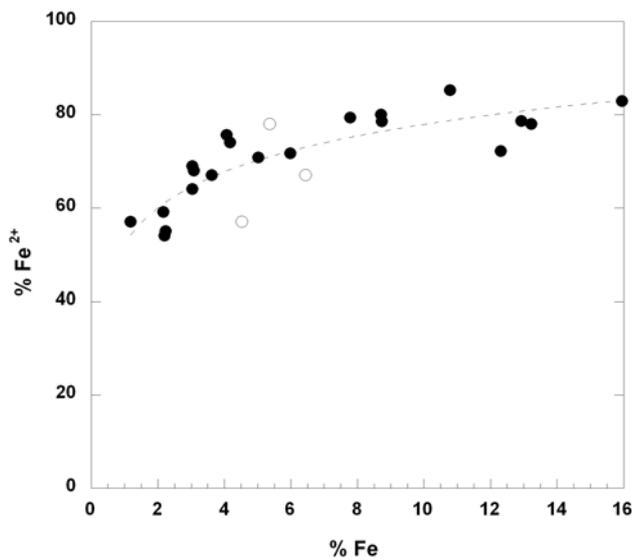


Figure 106. Variations of Fe²⁺ proportion with total Fe content at the particle scale (filled circles, provided by STXM data and TEM-EDXS analysis) and at the bulk scale (empty circles, data from Rivard et al., 2012, Mössbauer spectroscopy).

6.2.4. Discussion

6.2.4.1. Heterogeneity of kaolinite-berthierine mixed-particles

The investigated samples were already shown to be constituted of a mixture of initial kaolinite and berthierine (Rivard et al. 2012). This systematic presence of mixed particles is further validated by the present spectroscopic investigations at different edges. Indeed, while iron status appeared to vary from one particle to another, corresponding silicon and aluminum spectra appeared slightly affected and still close to kaolinite signal at the same edges, confirming that kaolinite layers remain present in all particles.

For iron rich layers, the weak variations observed on XANES spectra at Si K-edge at particle and aggregate scales confirm the presence of silica with a local environment different than in kaolinite and with possible tetrahedral substitutions. Such substitutions are confirmed at Al K-edge with evidence of the presence of tetrahedral aluminum, in agreement with berthierine composition. Octahedral Al remains predominant and the $\text{Al}^{\text{IV}}:\text{Al}^{\text{VI}}$ ratio varies from one particle to another. With the obtained data, it is not possible to conclude on the presence or absence of octahedral Al in iron-rich layers. Concerning iron, spectroscopic data at Fe K-edge suggest that iron is only octahedrally coordinated and clustered in the octahedral layer. At the particle scale, $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ ratio varies with particles showing a heterogeneous repartition of local oxidation states, with a correlation between this ratio and total content in iron (Figure 106). There is then no unique composition for iron-rich layers in by-products. The studied sample is characterized by a double distribution of the berthierine/kaolinite ratio and of the Fe-rich layers composition. A mean composition of the Fe-rich part is then without physical meaning and unit cell composition should only be determined and analyzed at the particle scale.

6.2.4.2. Determination of unit cell compositions

Unit cell compositions are determined for a set of particles combining the TEM-EDXS elementary analyses and local $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ ratio provided by STXM analyses (Table 17). Calculation assumptions take into account above conclusions on the systematic mixture of kaolinite and Fe-rich sub-particles and on Al and Fe repartition in octahedral and tetrahedral sheets. Ideal berthierines are only tri-octahedral but the existence of dioctahedral domains containing both ferric iron and aluminum can not be rejected. The two assumptions have been considered for unit cell calculations. A system with only trioctahedral sheets is here considered and the results with dioctahedral domains can be found in Online Resource.

Table 17. TEM-EDXS chemical compositions of clay particles (atomic percentage) and corresponding $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ ratio determined by STXM.

	1a	2a	3a	4a	5a	9a	10a	11a	13a	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b	9b	10b
Al	16,75	16,57	16,43	16,93	17,68	17,75	12,97	13,52	16,47	15,16	11,72	12,19	10,86	13,61	12,88	14,46	14,72	11,73	14,40
Si	14,39	14,88	14,95	15,43	15,48	15,70	12,42	13,40	15,12	17,77	11,24	12,34	8,95	13,58	12,23	16,22	15,16	12,39	15,83
Fe	2,20	4,17	3,62	2,24	3,04	1,18	13,23	8,71	3,08	2,17	12,93	10,79	15,96	7,79	8,74	4,07	5,02	12,31	5,98
$Fe^{2+}:Fe^{3+}$	1,17	2,85	2,03	1,22	1,78	1,33	3,55	4,00	2,13	1,45	3,68	5,79	4,85	3,85	3,66	3,12	2,42	2,60	2,54

On the basis of a theoretical berthierine, unit cell formula can be written as following:



where x is the substitution rate in tetrahedral sheets and u and t are Fe^{3+} and Al^{3+} substitutions in octahedral sheets, respectively. Electrical neutrality is fulfilled by the following equation:

$$u=x-t.$$

To obtain unit cell formula of Fe-rich layers of each mixed particle, x, u and t must be determined with the corresponding kaolinite (K) and berthierine (B) proportions in the mixed particle. Kaolinite unit cell is based on formula proposed by Mermut et al. 2001, taking into account only Si, Al and Fe and neglecting minor elements such as Ti, Ca, Na and K. Considering thus a mixture of K half unit cells of kaolinite and B half unit cells of berthierine, we can write a matrix equation $E = M \times R$ where E is the vector of elemental compositions in atomic percentage, R the vector of unknown parameters and M the composition matrix:

$$\begin{bmatrix} Si \\ Al \\ Fe^{3+} \\ Fe^{2+} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.99 & 2 & -1 & 0 \\ 1.98 & 0 & 2 & -1 \\ 0.03 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 3 & -1 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} K \\ B \\ Bx \\ Bt \end{bmatrix} \quad \text{equation (1)}$$

The inversion of this square matrix provides K, B, Bx and Bt values, then x and t, used to derive the unit cell composition for each set of data. Meaningful results are obtained only for particles with iron contents greater than 5%(Table 18). These particles are also the Fe^{2+} -richest particles and present a relatively high contribution of berthierine (> 26% with a mean value of 57%, in mass of berthierine). The tetrahedral substitution rates of the newly-formed berthierine remain in the same range of order (0.83-0.91) and are in agreement with berthierine composition but are slightly higher than in samples studied by Brindley, 1982 (0.46-0.85). Octahedral aluminum accounts for 10% of the octahedral composition, which is rather low and in agreement with the fact that EXAFS modeling tends to exclude Fe-Al pairs. To compare with Al K-XANES analysis, the $Al^{IV}:Al^{VI}$ ratio of the whole particle is calculated using the K and B proportions and the Al values in the different sub-particles. The obtained ratios remain in the range 0.15-0.60 (Table 18) which is in agreement with the values obtained from Al XANES spectra linear fitting (Figure 98 b and Table 15).

Table 18. Berthierine structural formula and percentage, $Al^{IV}:Al^{VI}$ ratio in kaolinite-berthierine mixed particles, based on TEM-EDXS and STXM analyses.

		10a	11a	2b	3b	4b	5b	6b	8b	9b	Mean values	Standard deviation
tetrahedral	Si	1.17	1.17	1.11	1.22	1.09	1.16	1.09	1.15	1.12	1.14	0.04
	Al	0.83	0.83	0.89	0.78	0.91	0.84	0.91	0.85	0.88	0.86	0.04
octahedral	Fe²⁺ Tri	2.17	2.17	2.11	2.22	2.09	2.16	2.09	2.15	2.12	2.14	0.04
	Fe³⁺ Tri	0.59	0.50	0.56	0.36	0.43	0.51	0.53	0.77	0.79	0.56	0.14
	Al³⁺ Tri	0.24	0.33	0.33	0.42	0.48	0.34	0.38	0.08	0.09	0.30	0.14
berthierine (mass %)		64	48	69	61	89	44	51	26	61	57	18
$Al^{IV}:Al^{VI}$ in mixed particles		0.50	0.28	0.60	0.39	1.15	0.25	0.34	0.14	0.50	0.46	0.29

Calculated compositions of the berthierines were plotted in a $Fe^{2+VI}-Fe^{3+VI}-Al^{VI}$ ternary diagram, together with literature compositions as references (Figure 107). In this diagram, present berthierines sub-particles have an intermediate composition between berthierine and greenalite-cronstedtite poles. Indeed, in comparison to berthierines studied by Brindley (1982) these berthierines are clearly Fe^{3+} enriched and Al^{VI} -impoverished. The formation of iron-rich clays from kaolinite requires the formation of additional tetrahedra. The absence of iron in tetrahedral sheets and the high Al^{IV}/Al^{VI} suggests that octahedral aluminum of pristine kaolinite is mainly mobilized to form these additional tetrahedral and the charge deficit is compensated by Al in low amount and Fe^{3+} . As a conclusion, these Fe-rich clays correspond to berthierine in point of view of their tetrahedral composition but present intermediary compositions between berthierine and greenalite-cronstedtite for their octahedral composition.

Above results show that half of the studied particles could not be considered as a mixture of kaolinite and berthierine sub-units. These particles display low iron contents and low $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ ratios. Two hypothesis could be proposed for the absence of satisfying results for Fe-poor particles. First, this may be due to the error propagated by low iron contents; kaolinite contribution being strongly predominant, berthierine contribution is sensitive to data scattering on Al and Si. The second hypothesis may consider the presence of other Fe-rich clays. Indeed, these particles also present Al/Si ratios slightly but systematically lower than in Fe-rich particles, between 0.86 and 0.92, indicating an aluminum deficit in comparison to initial kaolinite. Besides, the $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ ratio obtained on bulk sample by Mössbauer analysis is clearly lower (69:31) than that of berthierine mean formula (2.14:0.56, Table 5) which reinforces the hypothesis of the presence of other Fe-clay phases.

It is possible to consider these particles as a mixture of initial kaolinite with cronstedtite or greenalite, two Fe-serpentines which do not contain any aluminum. Indeed, based on the following unit cell formulae of cronstedtite C: $(Si_{2-x}Fe^{3+}_x)_{tet} (Fe^{2+}_{3-x} Fe^{3+}_x)O_5(OH)_4$ and of

greenalite G: $\text{Si}_2(1-x)\text{Fe}^{2+}x\text{Fe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$, the following equations are obtained for K+C mixtures and K+G mixtures, respectively:

$$\begin{bmatrix} \text{Si} \\ \text{Al} \\ \text{Fe}^{3+} \\ \text{Fe}^{2+} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.99 & 2 & -1 \\ 1.98 & 0 & 2 \\ 0.03 & 0 & 2 \\ 0 & 3 & -1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} K \\ C \\ Cx \end{bmatrix} \text{ equation (3)}$$

$$\begin{bmatrix} \text{Si} \\ \text{Al} \\ \text{Fe}^{3+} \\ \text{Fe}^{2+} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.99 & 2 & 0 \\ 1.98 & 0 & 0 \\ 0.03 & 2 & -2 \\ 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} K \\ C \\ Cx \end{bmatrix} \text{ equation (4)}$$

As the equations involve non-square matrix, these systems are solved by least-square method. K+C stable results are obtained for four of the less Fe-rich particles and K+G for three of them. Corresponding unit cell formula are reported in the Table 19. The proportions of these serpentines in mixed particles are low (between 12 and 18%) compared to berthierine-kaolinite particles (Table 18). On the $\text{Fe}^{2+\text{VI}}\text{-Fe}^{3+\text{VI}}\text{-Al}^{\text{VI}}$ ternary diagram (Figure 107), cronstedtites fall in the classical composition range whereas greenalites appear rich in Fe^{3+} compared to reference samples.

Table 19. Cronstedtite and greenalite structural formula and percentages, based on TEM-EDXS and STXM analyses.

		cronstedtites						greenalites				
		2a	3a	13a	7b	Mean values	Standard deviation	1a	4a	5a	Mean values	Standard deviation
tetrahedral	Si	1.62	1.50	1.54	1.65	1.58	0.07	2.00	2.00	2.00	2.00	0.00
	Fe³⁺	0.38	0.50	0.46	0.35	0.42	0.07	-	-	-	-	-
octahedral	Fe²⁺ Tri	2.62	2.50	2.54	2.65	2.58	0.07	1.41	1.57	1.81	1.60	0.20
	Fe³⁺ Tri	0.38	0.50	0.46	0.35	0.42	0.07	-	-	-	-	-
	Fe³⁺ Di	-	-	-	-	-	-	1.06	0.95	0.79	0.93	0.13
Newly-formed 7Å (mass %)		18	15	13	18	16	2	14	12	16	14	2

The 10b analysis results on a more complex mixture as it can be modeled only with 68% kaolinite, 21% berthierine and 11% greenalite, using B and G mean compositions as deduced in Table 18 and Table 19. This complex mixed composition could be explained by (i) the crystallization of different Fe-serpentine species on each basal face of initial kaolinite particle or (ii) by a superimposition of two different mixed particles.

In mixtures with very small proportion of Fe-serpentines corresponding to the two less Fe-rich particles (1,2 and 2,2% for 9a and 1b analyses) it was not possible to propose satisfying unit cell formulas as residual errors in least square analysis was to high.

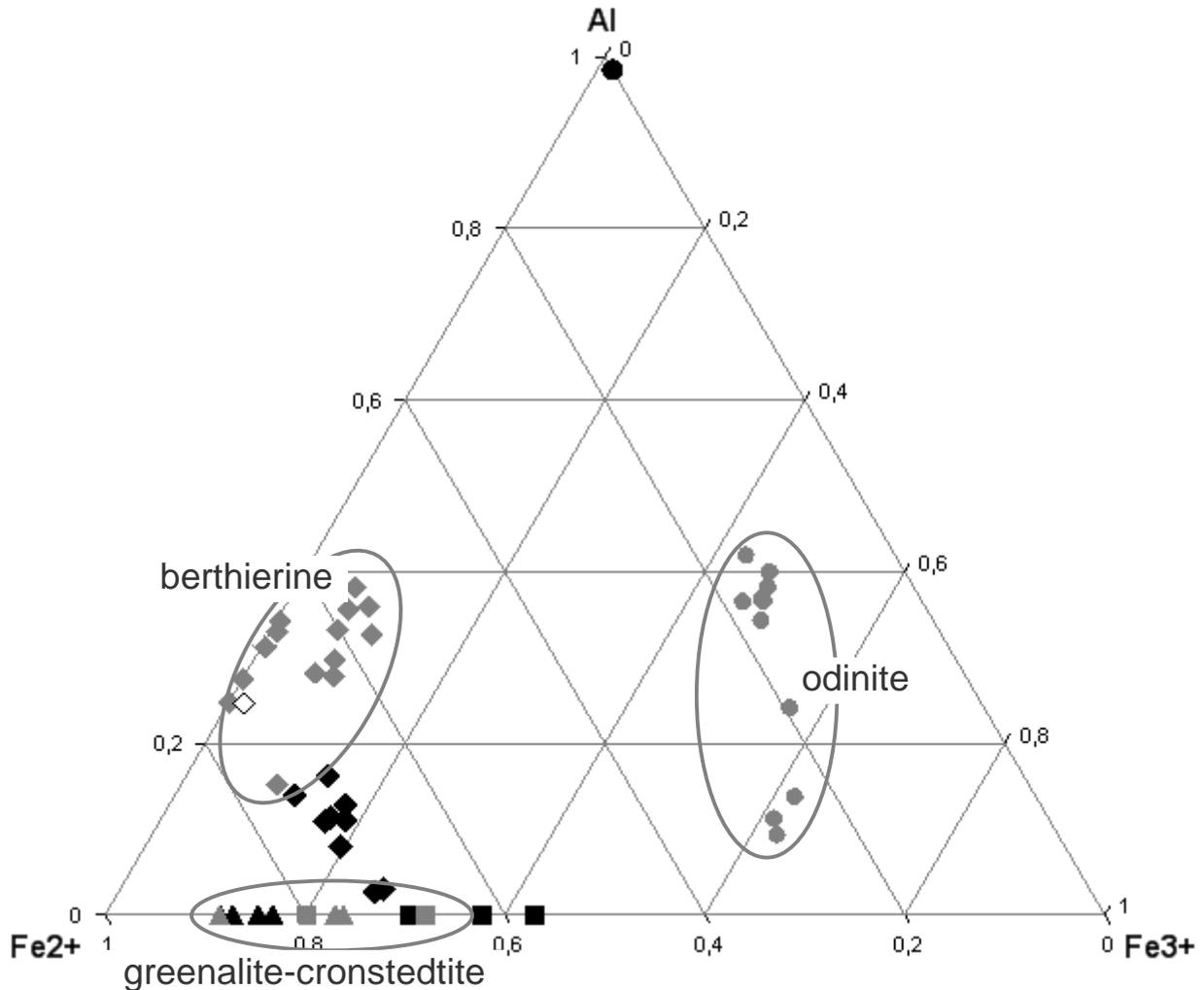


Figure 107. Chemical composition of the octahedral sheet of the clay particles in a $\text{Al}^{3+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ ternary diagram. Initial kaolinite is represented by black circle, calculated composition of berthierines (without octahedral domains) by black diamonds, cronstedtites by black triangles and greenalite by black squares. Literature references are represented by gray symbols: diamonds for berthierine (filled, for Brindley 1982 or empty for berthierine BStA), circles for odinite (Bailey, 1988), triangles for cronstedtite (Geiger et al. 1983, Kogure et al. 2002) and square for greenalite (Guggenheim and Bailey 1989, Devaraju et al. 2000).

6.2.5. CONCLUSION

From a general point of view, spectroscopic data are in accordance with global analysis data previously reported (Rivard et al 2012). For every scale of investigation, particles appear to be constituted of kaolinite and Fe-serpentine layers. With the limited number of investigated particles, no pure Fe-serpentine or kaolinite particles could be evidenced, confirming the idea of Fe-serpentine precipitation onto kaolinite layers surfaces. Moreover, those multi-edge and multi-scale data provided supplementary information about elements distribution that could not be reached with global analysis or TEM-EDXS. We demonstrated the usefulness to acquire information at Al, Si and Fe edges, as the former are related to new Fe-bearing species and kaolinite and the latter to Fe-bearing species only.

Combination of local spectroscopic investigations and quantitative microscopic analyses indicate the local precipitation of different Fe-Serpentines. Variations in term of $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ ratios from one particle to another show the necessity to determine unit cell formula of Fe-serpentine layers for each studied particle. At such a particle scale, berthierine, cronstedtite and greenalite species are evidenced as Fe-serpentine species. In view of the low number of analyzed particles, quantitative information can not be considered significant on the statistical point of view. Nevertheless, XRD and Mössbauer spectroscopy put forward berthierine (Rivard et al., 2012), showing that this clay is predominant in the sample. For greenalite and cronstedtite, low contributions are expected because of their low Fe-serpentine/kaolinite ratios in mixed particles.

Serpentines differ by (i) the presence or the absence of aluminum in the octahedral and tetrahedral sheets, (ii) the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio, (iii) the presence or the absence of Fe^{3+} in the tetrahedral sheets. These variations in local compositions suggest different local environments, in terms of ions availability and oxydo-reduction conditions. The heterogeneity in precipitation products can also be accounted for the evolution of the Fe^0 -kaolinite system with time. It was suggested that the dissolution of kaolinite should occur in two steps with a first short period characterized by preferential silicon dissolution (Rivard et al. 2012). As Fe^0 oxidation is a fast reaction, association between released silicon, Fe^{2+} and Fe^{3+} should result first in the precipitation of cronstedtite and greenalite phases. In a second step, the congruent dissolution of kaolinite releases both Al and Si which favors the precipitation of berthierine as Fe-rich clay. As particles with different Fe-serpentines are rarely evidenced, it seems that berthierine growth on greenalite-cronstedtite surfaces is not possible. Combination of similar spectroscopic and microscopic analyses for lower reaction durations would be necessary to confirm this reaction pathway.

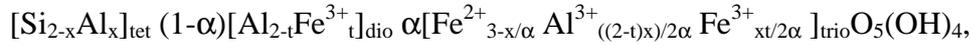
Acknowledgements

This work was financially supported by Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs – French national radioactive waste management agency). The authors gratefully thank Canadian Light Source, Saskatoon synchrotron facility for providing beamtime and technical support for STXM measurements. We also thanks SOLEIL facility for financial and technical supports. This work could not have been done without the collaboration of LUCIA beamline staff Nicolas Tercera, Anne-Marie Flank and Pierre Lagarde. We also thank Valérie Briois from SAMBA beamline for collecting data at Fe K-edge on her "home beamtime". A special thanks goes to Yves Moëlo who provided berthierine sample and to Markus Plaschke who kindly shared Fe-L edge data on reference samples so that we could operate validation tests on the fitting procedure of Fe-L spectra.

ELECTRONIC SUPPLEMENTARY MATERIAL

Berthierine unit cell formula with dioctahedral domains

For the presence of both dioctahedral and trioctahedral domains in berthierine layers, the berthierine unit cell formula can be written as following:



where x and t are the substitution rates in tetrahedral and octahedral sheets, respectively and α , the proportion of trioctahedral domains. Resolution of a such system is possible only with a supplementary equation. The relation $\Sigma R^{3+VI}=1.3\text{Al}^{3+IV}$ established by Brindley, 1982 from the study of a set of natural berthierines is used and yields the following relation $\alpha = 1-0.15x$.

The matrix equation $E = M \times R$ obtained is now the following:

$$\begin{bmatrix} \text{Si} \\ \text{Al} \\ \text{Fe}^{3+} \\ \text{Fe}^{2+} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.99 & 2 & -1 & 0 \\ 1.98 & 0 & 2.3 & -0.65 \\ 0.03 & 0 & 0 & 0.65 \\ 0 & 3 & -1.45 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} K \\ B \\ Bx \\ Btx \end{bmatrix} \text{ equation (2)}$$

In this case, meaningful results (Table 20) are still obtained for iron content greater than 5%. With this assumption the amount of calculated berthierine is slightly higher in sub-particles with mean proportion of 63% of berthierine instead of 57% without dioctahedral domains. The total amount of octahedral aluminum is higher than in the fully trioctahedral assumption. $\text{Fe}^{3+}:\text{Al}^{3+}$ is close to one in dioctahedral domains. The calculated proportions of dioctahedral domains appear rather constant at $11 \pm 1\%$ which was not expected. The careful analysis of the calculation system indicates the obtention of this constant value can be considered as a calculation artifact due to the Brindley formula.

With the dioctahedral assumption, the number of Fe-Al pairs seems high compared to the EXAFS modeling results. As this assumption can not be supported by other experimental information, the fully trioctahedral composition appears more satisfactory.

Table 20. Berthierine structural formula and percentage, $\text{Al}^{IV}/\text{Al}^{VI}$ ratio in kaolinite-berthierine mixed particles, based on TEM-EDXS and STXM analyses, considering both dioctahedral and trioctahedral domains.

		10a	11a	2b	3b	4b	5b	6b	8b	9b	Mean values	Standard deviation
tetrahedral	Si	1.26	1.27	1.21	1.30	1.20	1.24	1.19	1.23	1.22	1.24	0.04
	Al	0.74	0.73	0.79	0.70	0.80	0.76	0.81	0.77	0.78	0.76	0.04
octahedral	Al Dio	0.10	0.12	0.12	0.13	0.15	0.11	0.13	0.05	0.07	0.11	0.03
	Fe³⁺ Dio	0.12	0.10	0.12	0.08	0.09	0.11	0.12	0.18	0.17	0.12	0.03
	Fe²⁺ Tri	1.93	1.93	1.86	1.98	1.84	1.90	1.83	1.88	1.87	1.89	0.05
	Fe³⁺ Tri	0.41	0.34	0.39	0.26	0.29	0.38	0.38	0.60	0.55	0.40	0.11
	Al³⁺ Tri	0.33	0.39	0.40	0.44	0.51	0.38	0.43	0.17	0.23	0.36	0.10

REFERENCES

- Aja SU, Darby Dyar M (2002) The stability of Fe-Mg chlorites in hydrothermal solutions – I. Results of experimental investigations. *Appl Geochem* 17:1219-1239
- Bailey SW (1988) Odinite, a new dioctahedral-trioctahedral Fe³⁺-rich 1:1 clay mineral. *Clay Miner* 23:237-247
- Bardot F, Villiéras F, Michot LJ, François M, Gérard G, Cases JM (1998) High resolution gas adsorption study on illites permuted with various cations: Assessment of surface energetic properties. *J Dispersion Sci Technol* 19:739-759
- Belin S, Briois V, Traverse A, Idir M, Moreno T, Ribbens M (2005) SAMBA a new beamline for X-ray absorption Spectroscopy in the 4-40 keV range. *Phys Scripta T115*:980-983
- Brindley GW (1982) Chemical compositions of berthierines—a review. *Clays Clay Miner* 30:153-155
- Briois V, Vantelon D, Villain F, Couzinet B, Flank AM, Lagarde P (2007) Combining two structural techniques on the micrometer scale: Micro-XAS and micro-Raman spectroscopy. *J Synchrotron Radiat* 14:403-408
- Calvert CC, Brown A, Brydson R (2005) Determination of the local chemistry of iron in inorganic and organic materials. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 143:173-187
- de Combarieu G, Barpoux P, Minet Y (2007) Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling. *Phys Chem Earth* 32:346-358
- Crocombette JP, Pollak M, Jollet F, Thromat N, Gautier-Soyer M (1995) X-Ray absorption spectroscopy at the Fe L_{2,3} threshold in iron oxides. *Phys Rev B: Condens Matter* 52:3143-3150
- Devaraju TC, Laajoki K, Subbarao G (2000) Retrograde chlorine-bearing greenalite from the iron-formation of Kudremukh, Karnataka, India. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* 5:207-216
- Farges F, Lefrère Y, Rossano S, Berthereau A, Calas G, Brown Jr. GE (2004) The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses: A combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. *J Non-Cryst Solids* 334:176-188
- Flank AM, Cauchon G, Lagard P, Bac S, Janousch M, Wetter R, Dubuisson JM, Idir M, Langlois F, Moreno T, Vantelon D (2006) LUCIA, a microfocus soft XAS beamline. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect. B* 246:269–274
- Geiger CA, Henry DL, Bailey SW, Maj JJ (1983) Crystal structure of cronstedtite-2H₂. *Clays Clay Miner* 31:97-108
- Guggenheim S, Bailey SW (1989) An occurrence of a modulated serpentine related to the greenalite-caryopillite series. *Am Mineral* 74:637-641
- Hitchcock A.P (2001) Soft X-ray spectromicroscopy of polymers and biopolymer interfaces. *J Synchrotron Radiat* 8:66–71
- Ildéfonse Ph, Cabaret D, Saintavit Ph, Calas G, Flank AM, Lagarde P (1998) Aluminium X-ray absorption near edge structure in model compounds and Earth's surface minerals. *Phys Chem Miner* 25:112-121
- Jacobsen C, Wirick S, Flynn G, Zimba C (200) Soft X-Ray spectroscopy from image sequences with sub-100 nm spatial resolution. *J Microsc* 197:173-184
- Kaznatcheev KV, Karunakaran Ch, Lanke UD, Urquhart SG, Obst M, Hitchcock AP (2007) Soft X-ray spectromicroscopy beamline at the CLS: commissioning results. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect. A* 582:96–99
- Kogure T (2002) Identification of polytypic groups in hydrous phyllosilicates using electron back-scattering patterns. *Am Mineral* 87:1678-1685
- Kohler E (2001) Réactivité des mélanges synthétiques smectite/kaolinite et smectite/aluminium gel en présence d'un excès de fer métal. Dissertation (DRRT) Evry Val d'Essonne University
- Lerotic M, Jacobsen C, Gillow JB, Francis AJ, Wirick S, Vogt S, Maser J (2005) Cluster analysis in soft X-ray spectromicroscopy: Finding the patterns in complex specimens. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 144–147:1137–1143

- Lerotic M, Jacobsen C, Schäfer T, Vogt S (2004) Cluster analysis of soft X-ray spectromicroscopy data. *Ultramicroscopy* 100:35-57
- Li D, Bancroft GM, Fleet ME, Feng XH (1995) Silicon K-edge XANES spectra of silicate minerals. *Phys Chem Miner* 22:115-122
- Li D, Bancroft GM, Fleet ME, Feng XH, Pan Y (1995) Al K-edge XANES spectra of aluminosilicate minerals. *Am Mineral* 80:432-440
- Mermut AR, Cano AF (2001) Baseline studies of the Clay Mineral Society Source Clays: Chemical analyses of major elements. *Clays Clay Miner* 49:381-386
- Miot J, Benzerara K, Morin G, Kappler A, Bernard S, Obst M, Féraud C, Skouri-Panet F, Guigner JM, Posth N, Galvez M, Brown Jr. GE, Guyot F (2009) Iron biomineralization by anaerobic neutrophilic iron-oxidizing bacteria. *Geochim Cosmochim Acta* 73:696-711
- Newville M, Livin P, Yacoby Y, Rehr JJ, Stern EA (1993) Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment. *Phys Rev B: Condens Matter* 47:14126-14131
- Newville M (2001) EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT. *J Synchrotron Radiat* 8:96-100
- Perronnet M (2004) Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métal. Application au stockage des déchets radioactifs en site argileux. PhD Thesis INPL Nancy
- Plaschke M, Rothe J, Armbruster M, Denecke MA, Naber A, Geckeis H (2010) Humic acid metal cation interaction studied by spectromicroscopy techniques in combination with quantum chemical calculations. *J Synchrotron Radiat* 17:158-165
- Ravel B, Newville M (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J Synchrotron Radiat* 12:537-541
- Rivard C, Pelletier M, Michau N, Razafitianamaharavo A, Bihannic I, Abdelmoula M, Ghanbaja J, Villiéras F (2012) Berthierine-like mineral formation and stability from Fe⁰-kaolinite interaction at 90°C and under anoxic and oxidant conditions. Submitted to *Am Mineral*.
- Schlegel ML, Bataillon C, Benhamida K, Blanc C, Menut D, Lacour JL (2008) Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface: A microscopic-scale study. *Appl Geochem* 23:2619-2633
- Van Aken PA, Liebscher B (2002) Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals: New evaluation schemes of Fe-L_{2,3} electron energy-loss near-edge spectra. *Phys Chem Miner* 29:188-200
- Van der Laan G, Kirkman IW (1992) 2p absorption spectra of 3d transition metal compounds in tetrahedral and octahedral symmetry. *J Phys Condens Matter* 4:4189-4204
- Vantelon D, Montarges-Pelletier E, Michot LJ, Briois V, Pelletier M, Thomas F (2003) Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Phys Chem Miner* 30:44-53
- Wasinger E, de Groot FMF, Hedman B, Hodgson KO, Solomon EI (2003) L-edge X-ray absorption spectroscopy of Non-Heme Iron sites: experimental determination of differential orbital covalency. *J Am Chem Soc* 125:12894-12906
- Wilke M, Farges F, Petit PE, Brown Jr GE, Martin F (2001) Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-Xanes spectroscopic study. *Am Mineral* 86:714-730
- WWW-MINCRYST (2011). Crystallographic and Crystallochemical Database for minerals and their structural analogues <http://database.iem.ac.ru/mincryst>

6.3. Informations complémentaires et conclusion

Les produits de réaction après 1 et 3 mois de réaction ont également été étudiés par XAS et STXM au seuil du fer. Les évolutions concernant les proportions de fer dans les argiles ou la quantité de berthiérine formée, entre les échantillons à 1, 3 et 9 mois, observées par d'autres techniques (DRX, MET, Mössbauer) ne sont pas détectables par XAS. En STXM, après 1 mois de réaction, des particules présentant des rapports Fe^{2+}/Fe^{3+} inférieurs à 1 ont été analysées dans les échantillons à 1 mois alors que pour les échantillons à 9 mois, le Fe^{2+} dominait. Cependant, la faible quantité de particules analysées ne permet pas de dégager une tendance sûre et d'en déduire des informations quantitatives.

La proportion de berthiérine formée, dans nos conditions expérimentales est estimée entre 10 et 30 % de la phases argileuse initiale et est associé à une consommation de 93 % du fer métal. L'interaction du fer avec cette phases argileuses entraîne donc une consommation très rapide du fer. Cependant, la nouvelle phase argileuse formée appartient à la même famille que la kaolinite et présente en conséquence des propriétés proches. De plus, l'intégration de fer dans la structure entraîne une augmentation de la quantité totale d'argile. En considérant une réactivité identique des kaolinites de la fraction argileuse du COx à celle de la kaolinite pure, les modifications de la kaolinite n'engendreront peu ou pas de modifications des propriétés physico-chimiques de la fraction argileuse du COx.

L'étude des interactions entre le fer métal et les autres phases argileuses (illite et smectites) est présentée dans le rapport de Rivard et al. (2010). Des résultats proches de ceux de la kaolinite sont observés sur ces phases argileuses, à savoir la consommation rapide mais partielle du fer métal, la dissolution partielle des phases argileuses initiales et la formation systématique de serpentines ferrifères. Ces résultats seront discutés dans la synthèse générale. Après avoir étudiée la réactivité du COx et de sa fraction argileuse vis-à-vis du fer métal et le comportement d'une phase argileuse pure, le chapitre suivant montre l'influence de la présence de minéraux non argileux sur la réactivité de la fraction argileuse du COx. Ensuite les paramètres tels que la granulométrie du quartz et l'importance du contact physique entre fer métal et argile sont étudiés. Des réactions à court terme sont également réalisées afin d'observer le comportement du système pendant les premières heures de réaction.

Chapitre 7.
Contrôle des réactions d'interaction
Fe⁰-argile

7.1. Contrôle minéralogique de la réaction Fe⁰-SCOx : influence de l'ajout de minéraux accessoires (quartz, calcite, dolomite et pyrite)

Afin d'appréhender le rôle des minéraux non argileux du Callovo-Oxfordien (COx) sur la réaction Fe⁰-COx, des expériences par **ajouts dosés** ont été réalisées sur la fraction argileuse du Callovo-Oxfordien (SCOx). Ces réactions sont comparées aux réactions du COx et de SCOx.

Les minéraux ajoutés sont le quartz, la calcite, la dolomite et la pyrite. Ces minéraux proviennent de la réserve à minéraux du LEM et ont été choisis, d'une part pour leur pureté et d'autre part pour leur granulométrie, compatible avec celles observées dans la roche du COx (Figure 108). La taille de ces minéraux est déterminée par granulométrie laser et la surface spécifique (SS), selon la méthode BET à partir des isothermes d'absorption-désorption d'azote à 77 K.

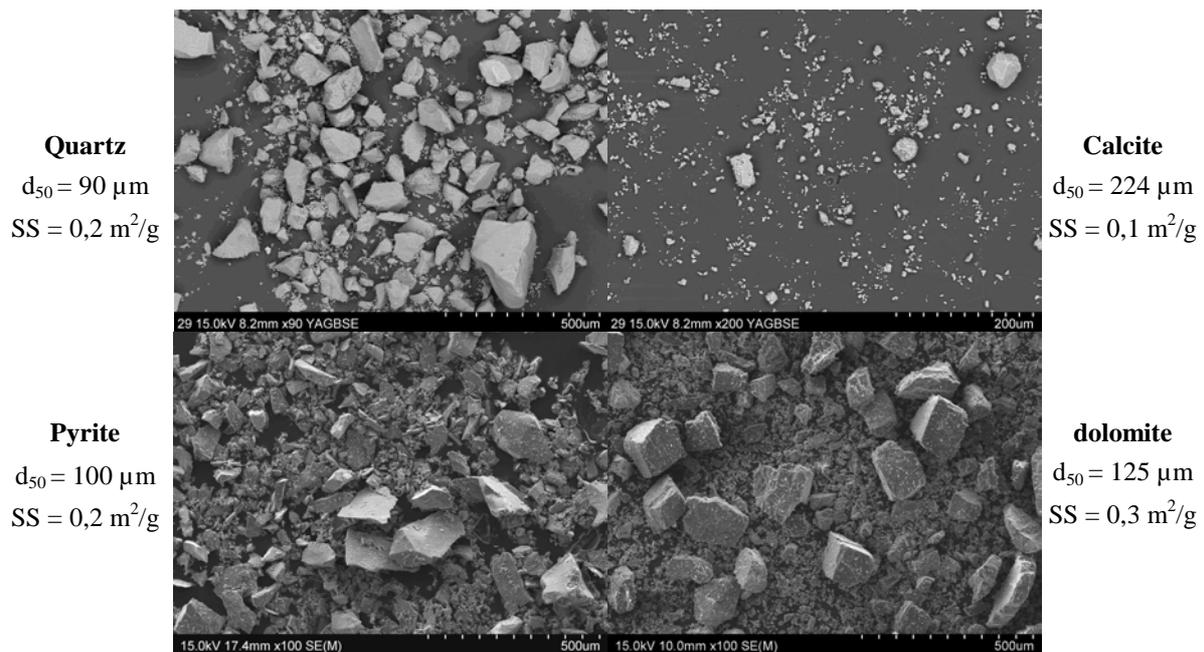


Figure 108. Micrographies MEB des minéraux non argileux avant réaction (quartz, calcite, pyrite et dolomite), d₅₀ et surface spécifique (SS) correspondants.

Les proportions de quartz, calcite et pyrite ont été déterminées de façon à refléter une composition moyenne de la roche du COx : 50 % de phases argileuses, 24,5 % de quartz, 24,5 % de calcite et 1 % de pyrite. Les quantités de solution, d'argile et de Fe⁰ sont identiques à celles utilisées dans les expériences des phases pures et la quantité de minéraux accessoires correspondant à la composition moyenne est ajoutée. La quantité de dolomite (dont l'étude n'était initialement pas prévue) a été fixée de façon à obtenir un rapport argile/dolomite de 20.

Les rapports liquide/minéraux et Fe⁰/minéraux sont en conséquence modifiés par rapport aux expériences mettant en jeu uniquement des phases pures. Le Tableau 18 récapitule les proportions des expériences avec ajouts de minéraux.

Les expériences ont été réalisées pour des durées de 1, 3 et 9 mois et les témoins en absence de fer uniquement pour des durées de 1 et 9 mois. Au vu des faibles modifications observées pour les témoins argile+quartz et argile+calcite, aucune expérience témoin n'a été réalisée pour l'expérience argile+quartz+calcite. L'étude de l'influence de la dolomite n'a été menée que sur une durée de 1 mois.

Tableau 18. Proportions des réactifs utilisés dans les expériences avec ajouts de minéraux.

Expériences	argile		quartz		calcite		dolomite		pyrite		rapport liquide/minéraux	rapport Fe ⁰ /minéraux
	en g	en %	en g	en %	en g	en %	en g	en %	en g	en %		
Argile seule	6	100	-	-	-	-	-	-	-	-	20	0,33
argile+quartz	6	67	2,94	33	-	-	-	-	-	-	13	0,22
argile+calcite	6	67	-	-	2,94	33	-	-	-	-	13	0,22
argile+quartz+calcite	6	50	2,94	25	2,94	25	-	-	-	-	10	0,17
argile+dolomite	6	95	-	-	-	-	0,3	5	-	-	19	0,32
argile+pyrite	6	98	-	-	-	-	-	-	0,12	2	20	0,33

(%) = pourcentage par rapport aux autres minéraux.

Dans tous les cas, le surnageant est limpide et les produits de réaction sont sédimentés au fond du revêtement Téflon. Les argiles ont pris une teinte verdâtre en présence de fer, indiquant la présence de Fe²⁺ et Fe³⁺. En présence de quartz, une partie des produits de réaction forme des encroûtements au fond du revêtement.

7.1.1. Résultats des analyses sur la phase liquide

7.1.1.1. Mesures du pH, du Eh et de la conductivité

Les paramètres physico-chimiques mesurés sur les phases liquides des mélanges SCOx+minéraux non argileux sont récapitulées en Annexe 5 dans le Tableau 41 et les évolutions au cours du temps du pH et du Eh sont présentées sur la Figure 109 et la Figure 110, respectivement, et comparées aux évolutions du COx et de SCOx.

En absence de Fe⁰, les valeurs de pH sont constantes avec le temps. L'ajout de quartz ne modifie pas le pH par rapport à SCOx, l'ajout de pyrite entraîne une très légère augmentation du pH (+0,5) et l'ajout de carbonates tamponne le milieu à un pH proche de 8 comme dans le cas du COx. **En présence de Fe⁰**, une augmentation du pH jusqu'à une valeur comprise entre 9,2 et 10 est observée pour tous les ajouts durant le 1^{er} mois, comme dans le cas de SCOx+Fe. Après 1 mois de réaction, le pH des expériences avec ajout de calcite ou de pyrite ne

présentent pas de variation avec le temps, comme pour SCO_x+Fe alors que le pH des expériences en présence de quartz (ajout de quartz ou ajout de quartz+calcite) présente une diminution entre 1 et 3 mois jusqu'à des valeurs de l'ordre de 8, valeurs proches de celles du CO_x+Fe . La présence de quartz semble donc limiter l'augmentation du pH lors de l'oxydation du Fe^0 .

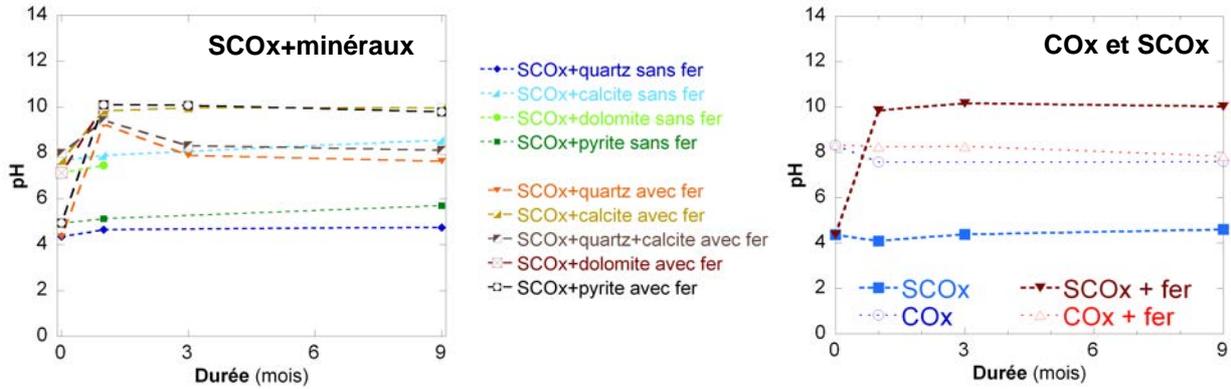


Figure 109. Evolution du pH des mélanges avec ajout de minéraux, du CO_x et de SCO_x , avec ou sans fer.

En absence de fer, les Eh des expériences avec ajout de quartz sont positifs et relativement constants dans le temps, comme observé pour SCO_x . L'ajout de pyrite ou de carbonates entraîne une diminution du Eh, plus marquée pour les carbonates (jusqu'à -50 mV). **En présence de fer**, l'ensemble des solutions présente une diminution du Eh durant le 1^{er} mois. Les valeurs de Eh avec ajouts de pyrite et de calcite suivent les mêmes variations que SCO_x avec diminution plus lente entre 1 et 9 mois et une valeur à 9 mois proche de -400 mV. Au contraire, les Eh en présence de quartz (ajout de quartz et ajout de quartz et de calcite) s'approchent des variations observées sur le CO_x avec une légère augmentation du Eh après 1 mois de réaction et une valeur à 9 mois proche de -200 mV.

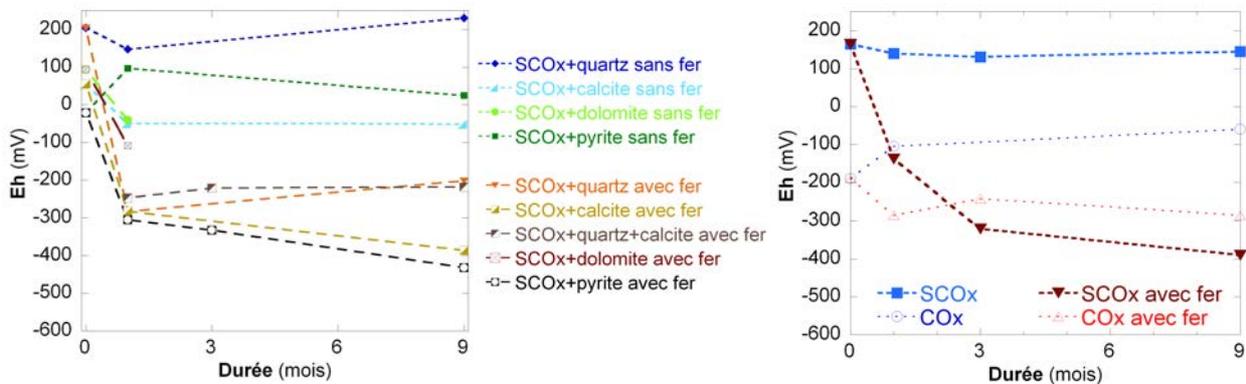


Figure 110. Evolution du Eh des mélanges avec ajout de minéraux, du CO_x et de SCO_x , avec ou sans fer.

En absence de Fe⁰, les carbonates tamponnent le milieu entraînant une augmentation du pH et une diminution du Eh. En présence de Fe⁰ lors de l'ajout de carbonates, le pH et le Eh ne sont plus imposés par les carbonates mais par la réaction d'oxydation du Fe⁰. La présence de quartz est à l'origine des plus faibles augmentation de pH et diminution de Eh du COx en comparaison de SCOx.

7.1.1.2. Dosage des cations en solution

Les données de concentration des cations en solutions et des mélanges SCOx+minéraux non argileux sont récapitulées dans le Tableau 42 en Annexe 5 et les évolutions au cours du temps sont présentées et comparées à celles du COx et de SCOx sur les Figure 111 Figures 110 à 112.

Les concentrations en **sodium** des solutions de SCOx avec ou sans ajout de minéraux présentent toutes une légère augmentation avec le temps, en présence comme en absence de fer. Les concentrations en **calcium** sont plus importantes en présence de carbonates en absence de fer (ajout de calcite, de dolomite et COx). En présence de fer, les solutions avec ajout de quartz (réaction avec ajout de quartz et avec ajout de quartz+calcite) sont en moyenne plus riches en Ca que les autres. Les concentrations du COx en Na sont les plus faibles et en Ca les plus fortes, du fait de l'absence de saturation au sodium des argiles avant réaction, combinée à une dissolution modérée de la calcite.

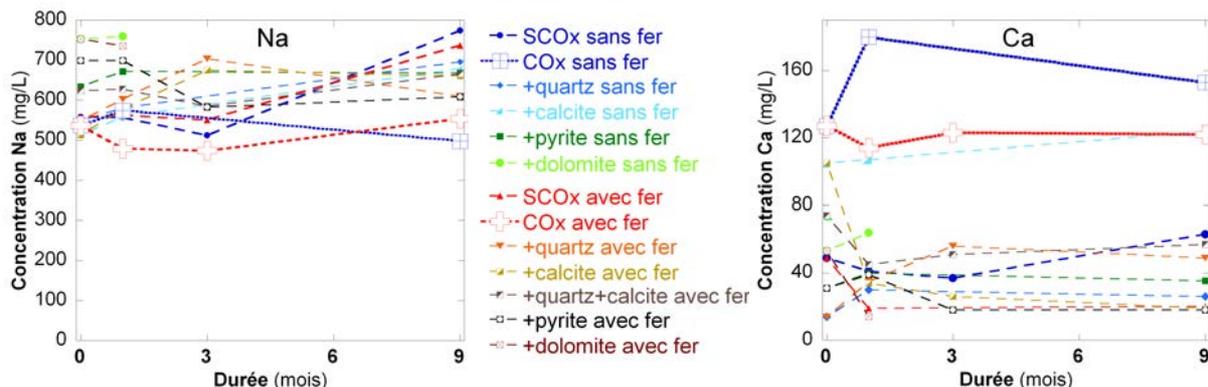


Figure 111. Evolution des concentrations en sodium et calcium des mélanges, du COx et de SCOx, avec et sans fer.

Après réaction **en absence de fer**, les concentrations en **magnésium** sont supérieures à l'état initial sauf lors de l'ajout de calcite où la concentration est proche de 0. Cette concentration quasi-nulle du Mg peut être mise en relation avec la forte concentration en Ca et est probablement due à un échange Ca-Mg entre la calcite et les argiles. Cependant cette observation n'est pas valable pour le COx. La comparaison des essais avec ajout de quartz et de dolomite suggère que ce minéral n'est pas le principal responsable de l'augmentation forte

de la concentration en Mg dans le cas du COx. La présence de Mg en solution semble donc essentiellement attribuée à la dissolution des argiles. En considérant cette possibilité, la dissolution des phases argileuses apparaît plus importante pour le COx qu'au cours des autres essais. **En présence de fer**, des concentrations faibles à nulles sont mesurées pour tous les essais avec SCOx avec ou sans minéraux ajoutés. Seul le COx maintient une concentration non nulle en Mg en solution. Les concentrations en **potassium en présence de fer** augmentent dans tous les cas par rapport aux réactions sans fer mais cette augmentation est nettement plus faible lors de l'ajout de quartz (+ quartz et +quartz+calcite). Cette différence n'est cependant pas visible dans le cas du COx.

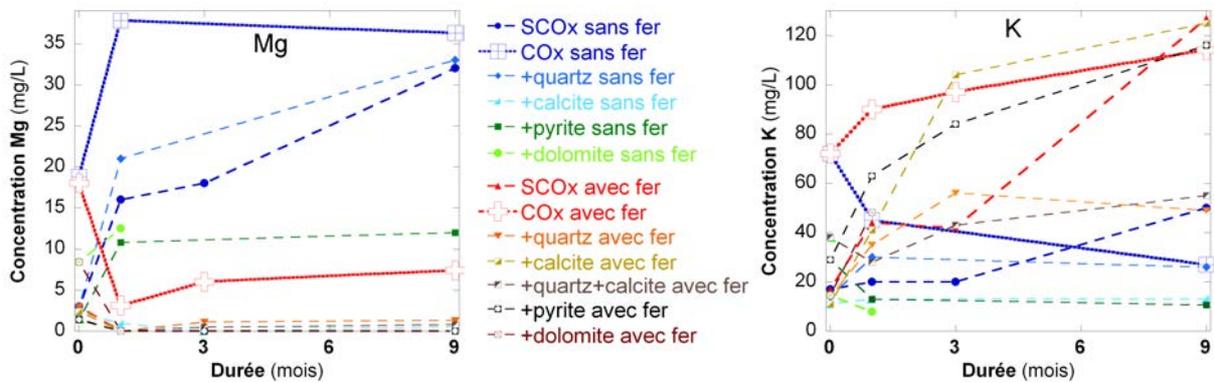


Figure 112. Evolution des concentrations en magnésium et potassium des mélanges, du COx et de SCOx, avec et sans fer.

Les concentrations en silice et en fer présentent dans le cas de SCOx sans fer des variations irrégulières remettant en question la validité des mesures ; ces résultats ne sont donc interprétés.

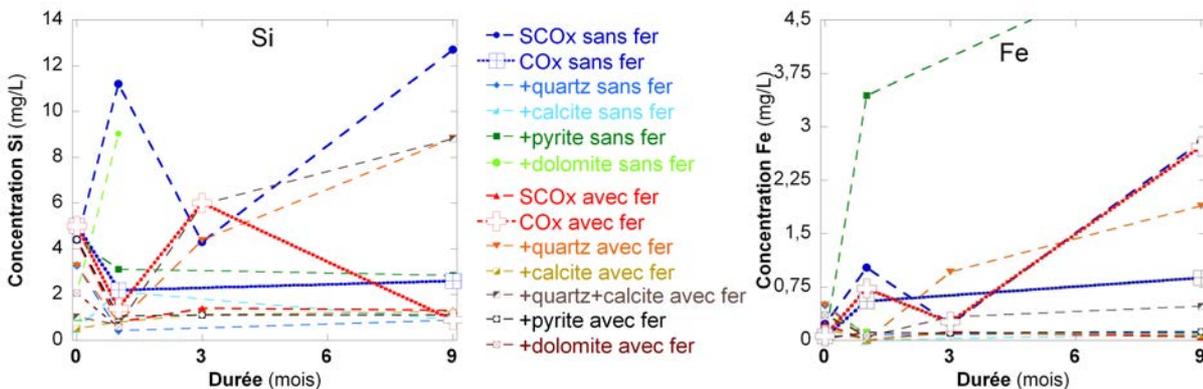


Figure 113. Evolution des concentrations en silicium et fer des mélanges, du COx et de SCOx, avec et sans fer.

En absence de fer, l'ajout de quartz n'entraîne pas d'augmentation de **silice** en solution. **En présence de fer**, des concentrations en Si très faibles sont observées pour toutes les réactions sauf dans le cas des réactions en présence de quartz (8 mg/L). Les concentrations en **fer** des solutions des expériences témoins de SCOx avec ajout de minéraux sont proches de 0 sauf

dans le cas de l'ajout de pyrite pour lequel une augmentation régulière du fer en solution avec le temps est observable (jusqu'à 5,6 mg/L pour 9 m-Fe). En présence de fer, toutes les concentrations sont proches de 0 sauf pour les expériences en présence de quartz (ajout de quartz, quartz+calcite et CO_x) où des teneurs plus élevées sont observées. Cependant ces valeurs restent faibles. Ainsi, 2 mg/L de fer en solution mesurés dans le cas de l'ajout de quartz ne représentent que 0,012 % du fer initialement introduit dans le mélange réactionnel. Cela confirme que la solution n'est jamais le compartiment de stockage du fer.

En absence de fer, un échange Ca-Mg entre la **calcite** et les phases argileuses est observé mais cette modification n'a pas de conséquence sur les concentrations mesurées en présence de fer. La présence de **dolomite** n'entraîne pas d'augmentation significative du Mg en solution. Les ajouts dosés ne parviennent pas à reproduire le comportement du Mg en solution du CO_x, en présence comme en absence de fer. L'ajout de **pyrite** et sa dissolution en absence de fer n'a aucune influence sur la chimie des solutions en présence de fer. En absence de fer, la présence de **quartz** n'entraîne pas non plus de modification de la chimie des solutions. Cependant, en présence de fer et en comparaison avec la réaction de SCO_x, **des modifications sont observées lors de l'ajout de quartz** (réaction +quartz et +quartz+calcite) se traduisant par des augmentations en Si, Fe et Ca ainsi que par une diminution du K en solution. Ces éléments sont disponibles pour l'élaboration de nouvelles phases argileuses mais ne sont pas totalement consommés. Les concentrations en fer restent faibles, confirmant que le fer initialement introduit n'est pas en solution.

7.1.2. Mesure de la capacité d'échange cationique

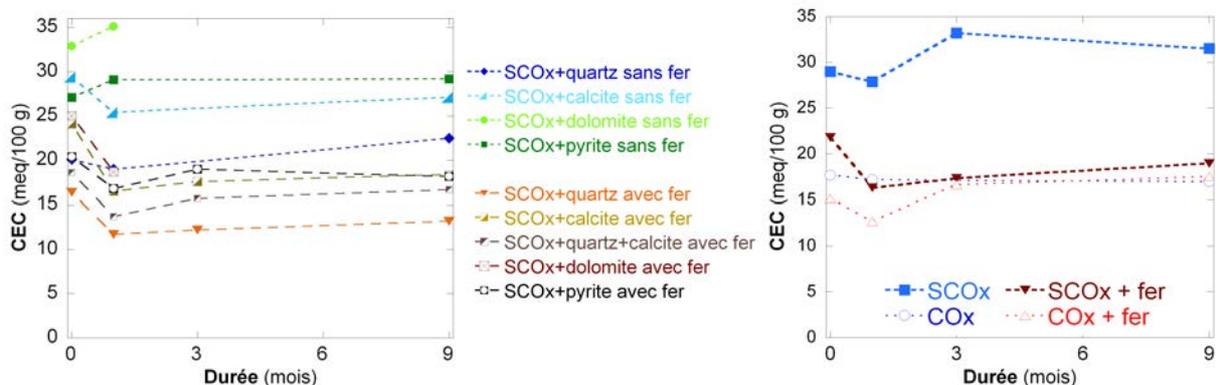
Les données de CEC de SCO_x avec ajouts de minéraux sont rassemblées dans le Tableau 43 en Annexe 5 et l'évolution au cours du temps est présentée sur la Figure 114. Aucune trace de silicium n'a été détectée. Du fer a été détecté uniquement dans le cas de l'expérience SCO_x+pyrite pour le mélange initial (0,56 mg/L). De l'aluminium a été détecté uniquement dans le cas du mélange SCO_x+quartz pour le mélange initial (1,3 mg/L) et après 1 mois sans fer (0,3 mg/L). Une valeur de 1,9 mg/L était détectée pour SCO_x dans l'état initial.

Remarque : Il est tout d'abord nécessaire de rappeler que les CEC sont calculées pour 100 g de **produits de réaction**. La présence de minéraux non argileux entraîne donc une CEC initial des mélanges plus faibles par rapport à la valeur de CEC de SCO_x mesurée pour 100 g d'argile. Les valeurs obtenues dans le cas des ajouts de carbonates sont supérieures à celles des ajouts de quartz, malgré des proportions de minéraux identiques, du fait de la dissolution d'une faible quantité de carbonates lors de l'expérience, comme le montre la différence entre les mesures CEC_{Cat} et $CEC_{Co-A472}$ en absence de fer et les quantités de Ca et Mg dosées. De plus, entre les valeurs sans fer et avec fer, interviennent deux facteurs pouvant éventuellement se compenser :

- la présence et l'évolution de la quantité de produits métalliques (Fe^0 , magnétite...) qui tend à faire diminuer la valeur de la CEC ;
- la présence de quartz ou calcite en quantité différente de celle des échantillons sans fer dans le cas où il y ait eu dissolution différentielle de ces minéraux.

Dans tous les cas, la CEC du mélange initial $SCO_x + \text{minéraux} + Fe^0$ et la quantité de cations échangeables sont calculées à partir des valeurs expérimentales du mélange initial $SCO_x + \text{minéraux}$.

En absence de fer, les valeurs de CEC sont relativement stables avec le temps et les variations en fonction des expériences dépendent du rapport (minéraux argileux)/(minéraux non argileux) et de la présence de phases solubles (carbonates et sulfates). **En présence de fer**, les valeurs des CEC présentent les mêmes variations que celles observées sur le CO_x et SCO_x avec une diminution au cours du 1^{er} mois puis une légère augmentation par la suite.



En absence de fer, une diminution de la quantité de **sodium** échangeable est observée durant le 1^{er} mois pour l'ensemble des essais (Figure 115). En présence comme en absence de fer, la quantité de Na augmente légèrement avec le temps entre 1 et 9 mois. Il est à noter que dans le cas du CO_x , la quantité de Na est plus importante en présence de fer qu'en absence. Les quantités de **calcium** échangeable présentent une diminution entre l'état initial et 1 mois en présence comme en absence de fer, sauf dans le cas de l'ajout de dolomite. Les quantités de Ca du SCO_x et des ajouts restent ensuite constantes au cours du temps ; dans le cas du CO_x , une légère augmentation est observée entre 1 et 3 mois.

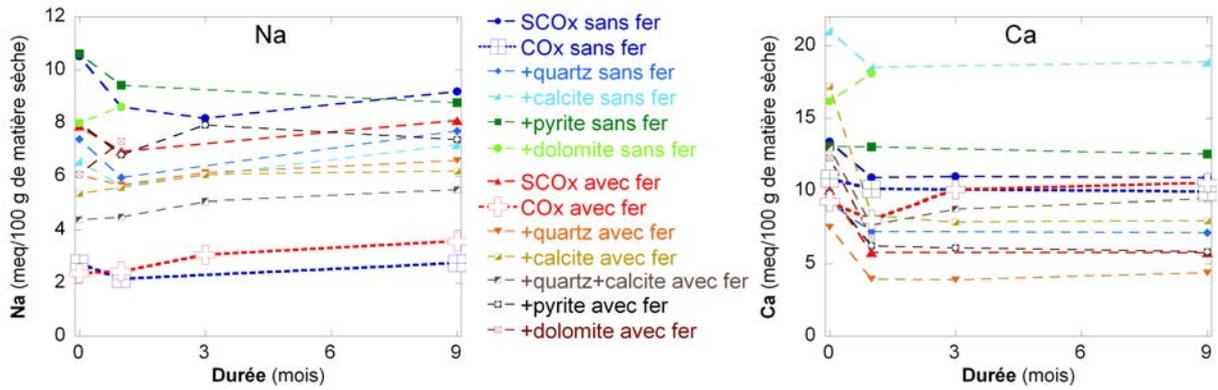


Figure 115. Evolution de la quantité de cations Na et Ca échangeables des mélanges, du COx et de SCOx, en fonction du temps.

En absence de fer, une augmentation importante des quantités de **magnésium** échangeable est observée entre l'état initiale et 1 mois (valeurs entre 2 et 10 meq/100 g, Figure 116) pour l'ensemble des essais sauf en présence de calcite où les valeurs sont proches de 0. Cette augmentation est cohérente avec l'augmentation observée en solution et confirme une dissolution des feuillets argileux lors du chauffage. **En présence de fer**, les quantités de Mg sont inférieures à 1 meq/100 g) pour l'ensemble des expériences. La diminution également observée en phase liquide suggère une consommation du Mg dans la formation de nouvelles phases solides.

En absence de fer, les quantités de **potassium** sont comprises entre 1 et 2 meq/100 g et restent relativement constantes avec le temps (Figure 116). Les valeurs mesurées sont les plus faibles lors de l'ajout de calcite. **En présence de fer** et de quartz (ajout de quartz, de quartz+calcite et COx), les quantités de K restent faibles comme en absence de fer alors que pour les autres essais les quantités augmentent avec le temps et atteignent des valeurs comprises entre 3,5 et 4,5 mg/L. Ces observations sont en accords avec la diminution du K observée en solution en présence de quartz.

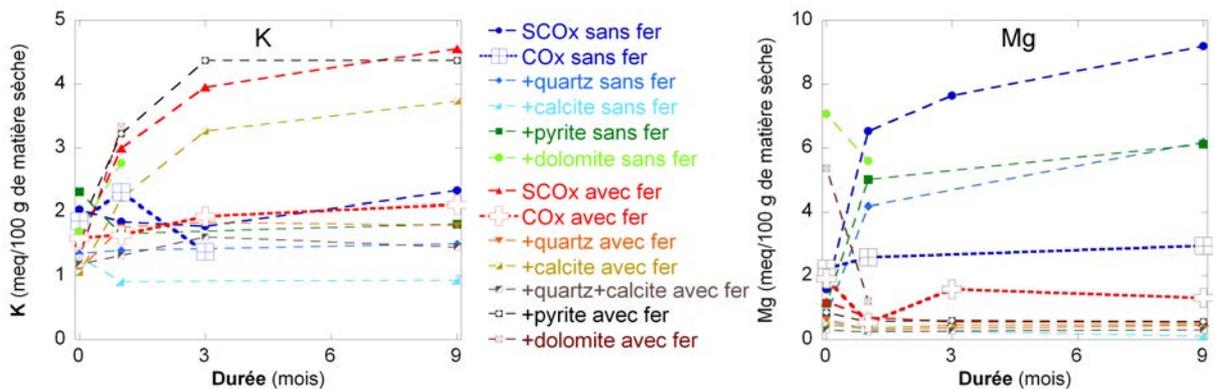


Figure 116. Evolution de la quantité de cations K et Mg échangeables des mélanges, du COx et de SCOx en fonction du temps.

Pour l'ensemble des essais, la CEC présente une évolution globalement identique et il n'y a pas de cations fer échangeables. En présence de fer, une légère diminution de la CEC est observée entre l'état initial et le 1^{er} mois. Par la suite, la CEC augmente légèrement. Des différences au niveau de la répartition des cations sont cependant mises en évidence en fonction des minéraux ajoutés. **La présence de calcite**, entraînant une saturation en Ca de la solution, est responsable d'une quantité de cations Ca plus importante en surface du solide et par conséquent de l'absence des cations Mg et K en solution et à la surface du solide. La modification de la chimie de la solution et des cations en surface des solides en absence de fer n'a cependant pas d'influence sur les essais en présence de fer (même comportement que SCOx). **La présence de dolomite** entraîne une augmentation des cations Mg en surface des solides en absence de fer mais comme pour la calcite, cela n'a pas d'influence sur les expériences en présence de fer. **La présence de pyrite** n'entraîne pas de modification des cations en surface des solides en présence comme en absence de fer. **La présence de quartz** n'entraîne pas de modification en absence de fer. Cependant en présence de fer, la quantité de cations K ne présente pas d'augmentation pour les essais +quartz, +quartz+calcite et COx, contrairement à ce qui est observé en absence de quartz. Cette observation est à corréliser avec la plus faible augmentation de K en solution en présence de quartz. L'augmentation de K étant attribuée principalement à la déstructuration des feuillets d'illite et d'interstratifiés I-S, la présence de silice disponible limiterait la déstabilisation de ces argiles (le quartz fournissant probablement les besoins en silice à la place des argiles).

7.1.3. Résultats des analyses sur la phase solide

7.1.3.1. Observations MEB de la fraction grossière

SCOx+quartz

Après réaction **en absence de fer**, les grains de quartz ne sont pas recouverts de particules argileuses. La plupart des grains conserve leur morphologie initiale avec des faces lisses et des angles saillants. Comme pour le minéral initial, certains grains possèdent des faces rugueuses. Aucune modification de la granulométrie n'est observable.

En présence de fer, aucun grain de Fe⁰ ni de magnétite n'a été observé dans les préparations des échantillons 1 m-Fe et 9 m-Fe,. Les grains de Fe⁰, s'il en reste comme dans le cas des essais avec phases argileuses pures, sont donc tous enrobés de particules argileuses. Les grains de quartz restent visibles et ne présentent pas de modification morphologique ou

granulométrique significative. Deux nouvelles morphologies de particules argileuses riches en fer, déjà observées pour SCO_x , sont visibles en surface des nodules : des particules en alvéoles (Figure 117) et des particules en baguettes et en fines plaquettes (Figure 118 a et b) s'organisant parfois en rosaces. Les particules en forme d'alvéoles n'ont été observées que pour l'échantillon 9 m-Fe SCO_x alors qu'elles sont ici visibles en quantité dans 1 m-Fe SCO_x +quartz. La réaction en présence de quartz semble donc plus avancée.



Figure 117. Micrographie MEB de la fraction grossière de SCO_x +quartz (1 m-Fe) montrant des particules en alvéoles.

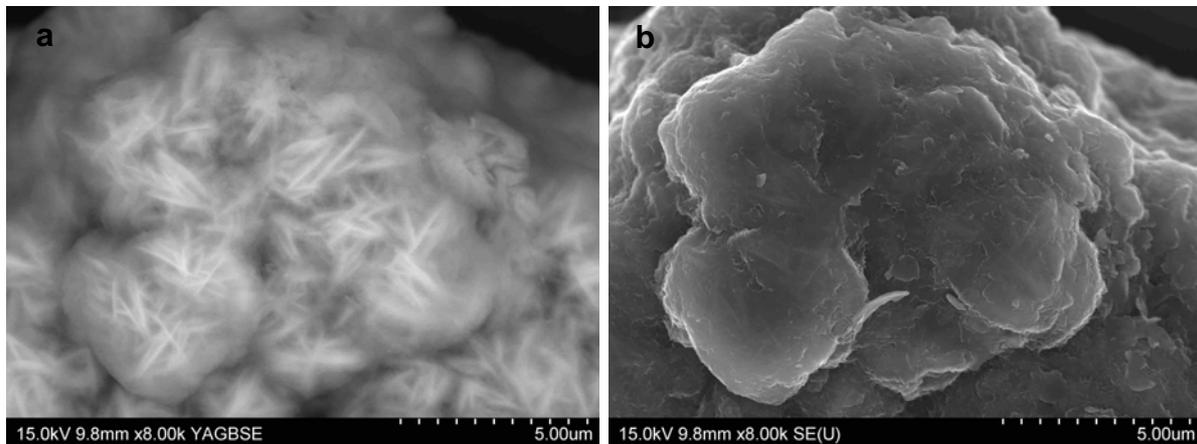


Figure 118. Micrographies MEB de la fraction grossière de SCO_x +quartz (9 m-Fe) : particules en baguettes riches en fer, observé en mode électrons rétrodiffusés (a) et en mode électrons secondaires (b).

SCO_x +calcite

Après réaction **en absence de fer**, les feuillets d'argile ne viennent pas recouvrir les grains de calcite. Initialement, la plupart des grains présente des faces lisses mais certains ont également des faces plus rugueuses. Après réaction, la proportion de grains aux faces lisses semble diminuer mais il persiste à 9 mois de nombreux grains de ce type. Des figures de dissolution des grains de calcite sont observées.

Dans l'échantillon 9 m-Fe, les particules de calcite ne sont pas recouvertes par d'autres minéraux (Figure 119). Le fer métal n'est pas directement visible mais recouvert par des cristaux de magnétite et des particules argileuses (Figure 120 a). De nouveaux phyllosilicates en rosaces sont observés (Figure 120 b) mais aucune structure en alvéoles. Il persiste des argiles ne présentant pas de modification morphologique par rapport à l'état initial.

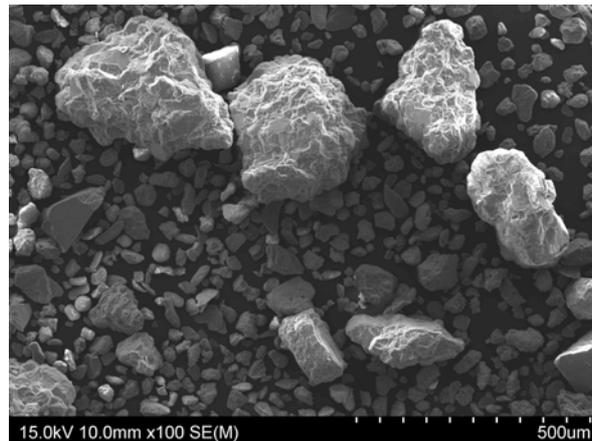


Figure 119. Micrographie MEB de la fraction grossière de l'échantillon SCO_x +calcite (9 m-Fe).

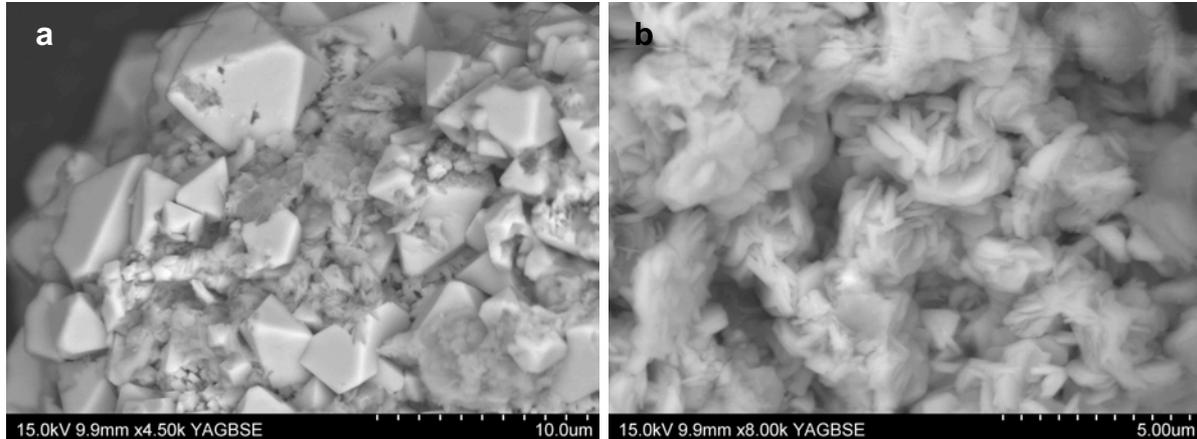


Figure 120. Micrographies MEB de la fraction grossière de l'échantillon SCO_x +calcite (9 m-Fe). a) détail d'un nodule présentant magnétite et particules argileuses riches en fer et b) argiles riches en fer organisées en rosace.

SCO_x +quartz+calcite

Dans l'échantillon 9 m-Fe, les grains de quartz et de calcite sont visibles et non recouverts d'argile, le Fe^0 n'est pas directement observable et la magnétite n'est pas observée. Les trois types d'argiles néoformés riches en fer sont visibles : argiles en plaquettes souples s'organisant en rosaces, fines baguettes/plaquettes (Figure 121 a) et argiles en alvéoles (Figure 121 b).

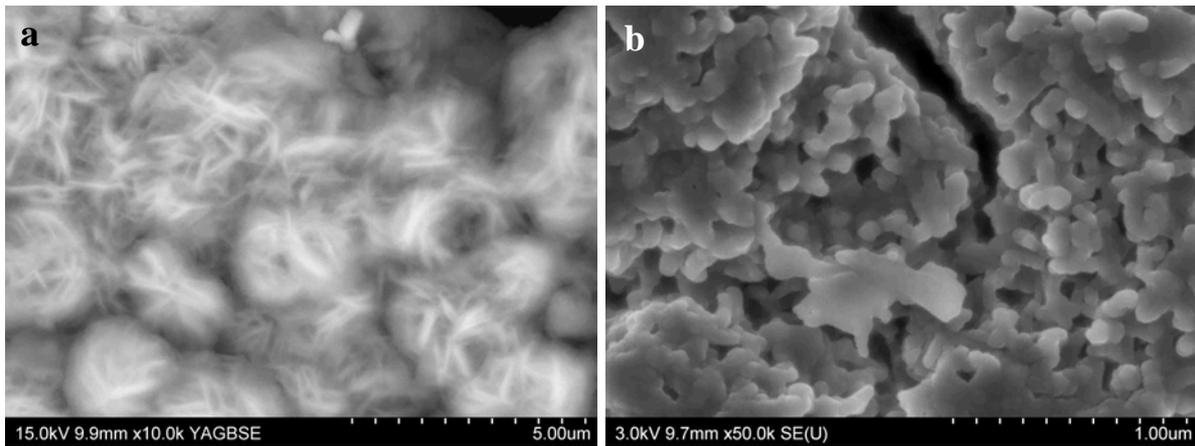


Figure 121. Micrographies MEB de la fraction grossière de $SCOx$ +quartz+calcite, 9m-Fe. (a) argiles en fines baguettes organisées en rosaces, (b) argiles en alvéoles.

$SCOx$ +dolomite

Après réaction en **absence de fer**, la plupart des grains de dolomite présentent des figures de dissolutions : trous, fissures et bords des grains plus arrondis qu'initialement.

Dans l'échantillon 1 m-Fe, les grains de dolomite ne sont pas recouverts par les particules argileuses et présentent les mêmes figures de dissolution qu'en absence de fer (Figure 122, 1). Le reste de la fraction grossière est constitué de larges agglomérats de particules argileuses (2), de quelques rares grains de Fe^0 partiellement recouverts d'argiles et de magnétite (3) et d'agglomérats mêlant magnétite et particules argileuses en forme de baguettes (4). Peu de modifications morphologiques des particules argileuses sont observées dans cette expérience en comparaison des autres ajouts.

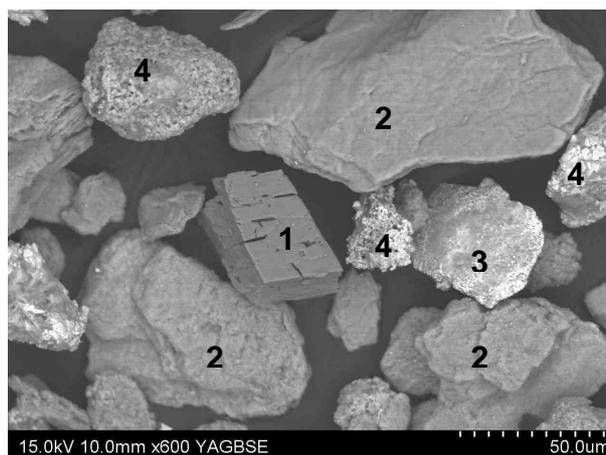


Figure 122. Micrographies MEB de la fraction grossière de $SCOx$ +dolomite, 1 m-Fe, vue générale de la préparation. (1) dolomite avec figure de dissolution, (2), agrégats argileux, (3) grains de Fe^0 partiellement recouverts d'argile, (4) agglomérats de magnétite et de particules argileuses riches en fer.

SCOx+pyrite

L'observation de la fraction grossière de l'échantillon 1 m-Fe montre la présence de nodules d'argiles plus ou moins modifiés et de grains de fer, partiellement recouverts de cristaux de magnétite. Contrairement aux autres expériences, les grains de Fe^0 ne sont pas systématiquement recouverts de feuillets argileux et des structures de dissolution sont visibles sur leur surface (Figure 123 a). Une inclusion de la fraction grossière en résine permettrait de savoir si certains grains de Fe^0 sont tout de même recouverts d'argile. La présence de soufre est détectée ; il est soit au sein d'agrégat de particules argileuses et non directement observable, soit déposé sur des grains de fer. La phase argileuse est constituée de particules néoformées riches en fer, en forme de rosaces ou d'alvéoles (Figure 123 c, d) et également d'argile ne présentant pas de modification de leur morphologie initiale, avec des feuillets bien ordonnés.

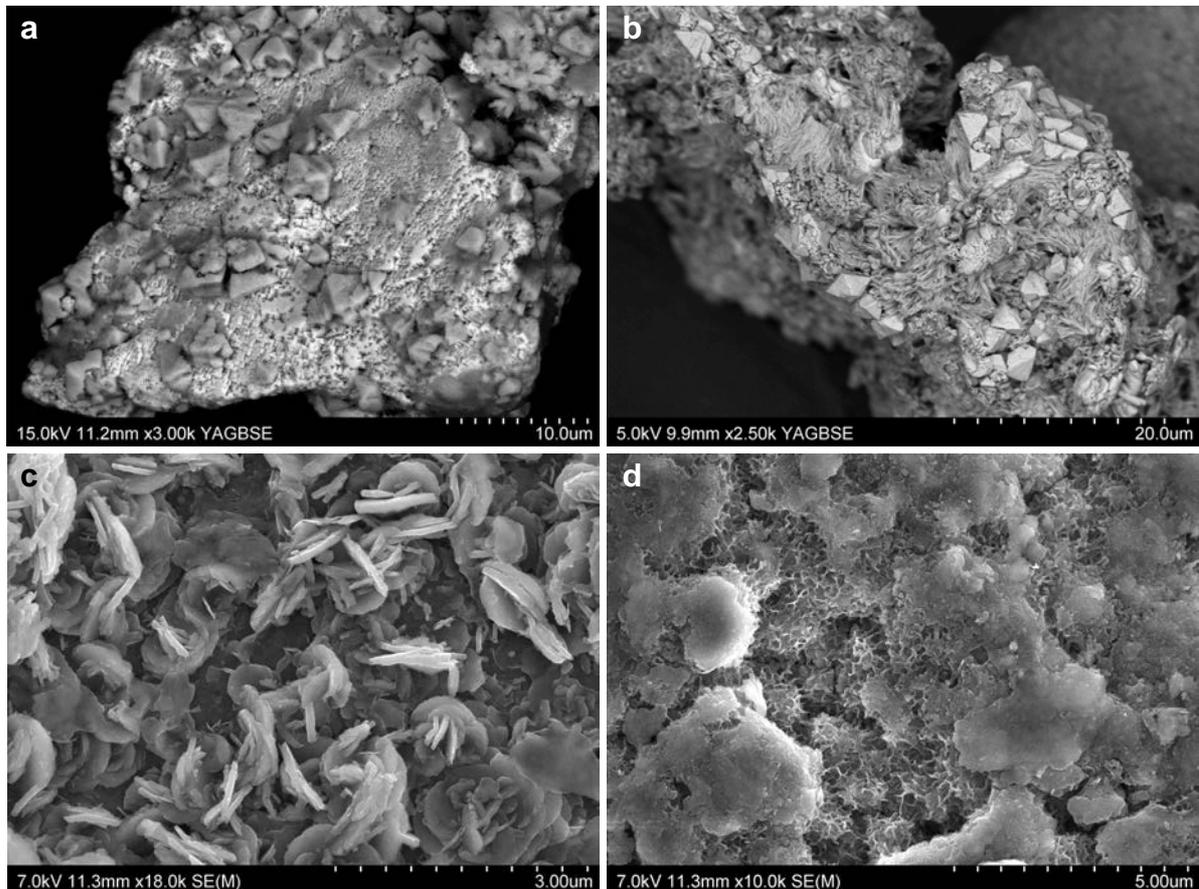


Figure 123. Micrographies MEB de la fraction grossière de SCOx+pyrite, (a) 1 m-Fe, grain de Fe^0 partiellement recouvert de magnétite et présentant des figures de dissolution, (b) 9 m-Fe, magnétite et particules argileuses riches en fer, (c) 1 m-Fe, particules argileuses organisées en rosaces et (d) 1 m-Fe, particules argileuses en alvéoles.

Les grains de Fe⁰ de l'échantillon 9 m-Fe ne sont plus directement visibles car ils sont probablement entièrement recouverts de cristaux de magnétite. Au contact de la magnétite, des particules argileuses néoformées, riches en fer sont observées (Figure 123 b) et les structures en rosaces sont toujours visibles. La fraction grossière contient également des particules d'une trentaine de microns, formées de bâtonnets orientés et constituées de fer et de soufre dans des proportions équivalentes (Figure 124 a et b). Ce même minéral est également observé au niveau de cavités au sein de pyrite légèrement oxydée (Figure 124 c et d). Sa structure en bâtonnet indique qu'il s'agit probablement de machinawite FeS plutôt que de pyrrhotite (Fe_{1-x}S).

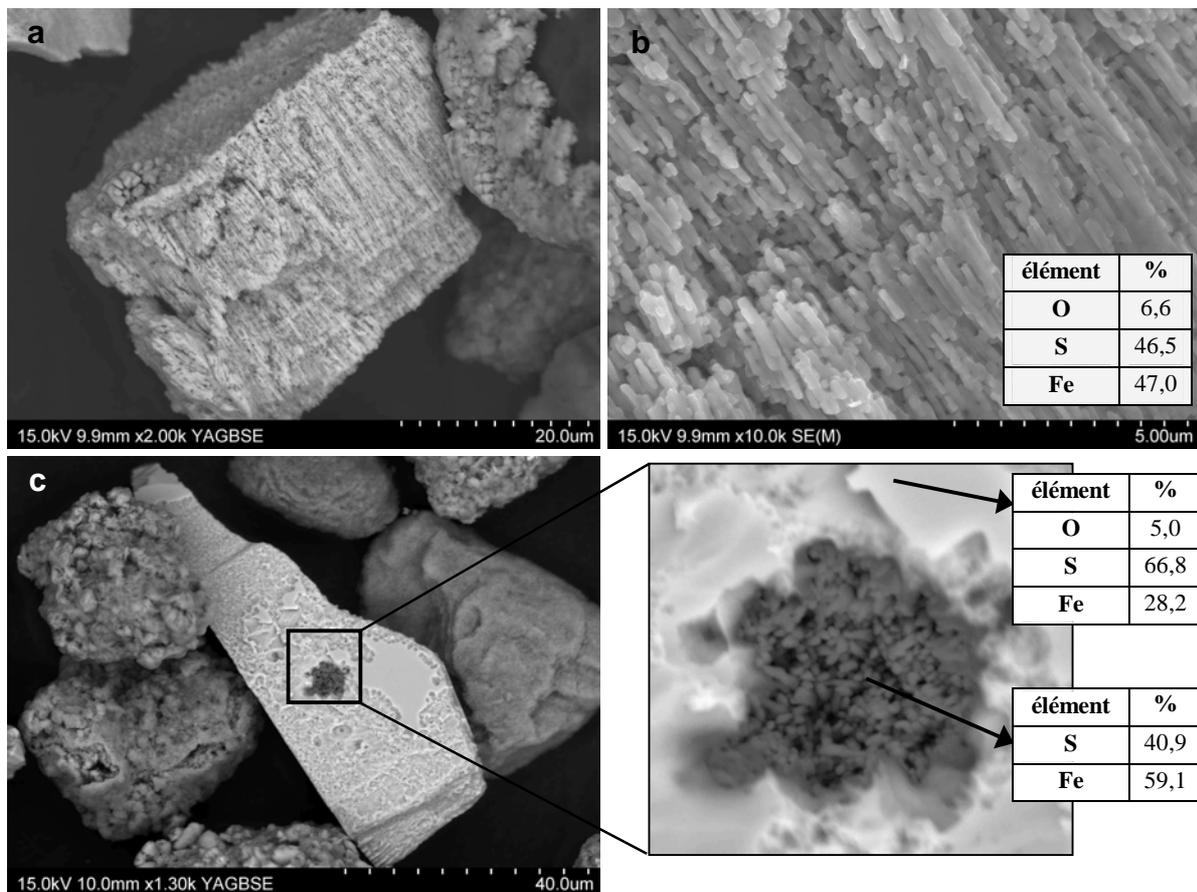


Figure 124. Micrographies MEB de la fraction grossière de SCOx+pyrite, 9 m-Fe. Présence de mackinawite supposée.

Les observations au MEB concernant la fraction grossière des échantillons SCOx avec ou sans ajouts de minéraux et le COx sont résumées dans le Tableau 19, les cases blanches correspondant à l'absence d'observation et les cases grisées à l'observation. Lors de l'ajout de quartz, la magnétite n'est jamais observée et lors de l'ajout de pyrite, un sulfure de fer se forme et constitue un puits de fer supplémentaire.

Tableau 19. Récapitulatif des observations MEB des mélanges avec ajouts de minéraux, du COx et de SCOx.
blanc = non observé, gris = observé.

	Fe ⁰ nu	morphologie des phases argileuses			magnétite	particularités
		plaquettes en rosace	alvéoles/chevelure	baguettes/fines plaquettes		
COx						quartz non observé, autres minéraux observés
SCOx						
+ quartz						quartz visible
+ calcite						calcite visible
+quartz+calcite						quartz et calcite
+dolomite						dolomite visible
+ pyrite						pyrite visible sulfures de fer

7.1.3.2. Observations MET des particules argileuses de la fraction fine

Des particules riches en fer et présentant une morphologie en chevelure sont observées dans tous les cas (sauf pour l'ajout de pyrite) mais celles-ci sont plus ou moins bien cristallisées selon les minéraux ajoutés (Figure 125).

En présence de **quartz** (ajout de quartz et ajout de quartz et de calcite) ces particules sont observées en abondance dès 1 mois de réaction (Figure 125 a, c).

En présence de **dolomite**, une seule particule à été observée après 1 mois de réaction et celle-ci n'a pas tout à fait la même morphologie qu'habituellement (Figure 125 d).

Lors de l'ajout de **calcite**, les particules en chevelure ne sont observées qu'après 3 ou 9 mois de réaction (Figure 125 b).

En présence de **pyrite**, de nombreux sulfures de fer en batonnets, d'une taille de 100 nm à 1 µm sont observés. La morphologie de cette phase s'apparente à celle préalablement observée au MEB dans la fraction grossière. L'analyse EDS indique des proportions en fer et en soufre proches. Il pourrait donc également s'agir de mackinawite.

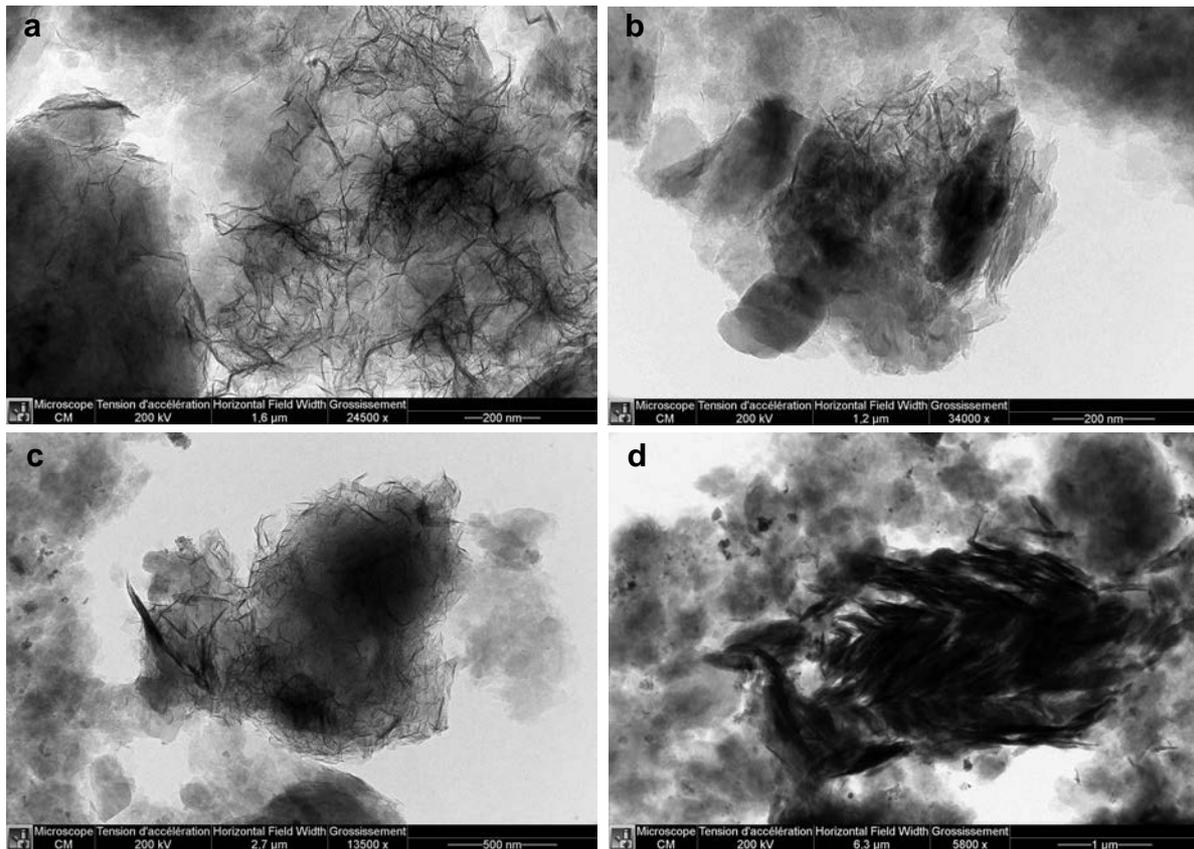


Figure 125. Micrographies MET de la fraction fine des produits de réaction (a) de SCO_x +quartz, 9 m-Fe, (b) de SCO_x + calcite, 9 m-Fe, (c) de SCO_x +quartz+calcite, 1 m-Fe et (d) de SCO_x +dolomite, 1 m-Fe.

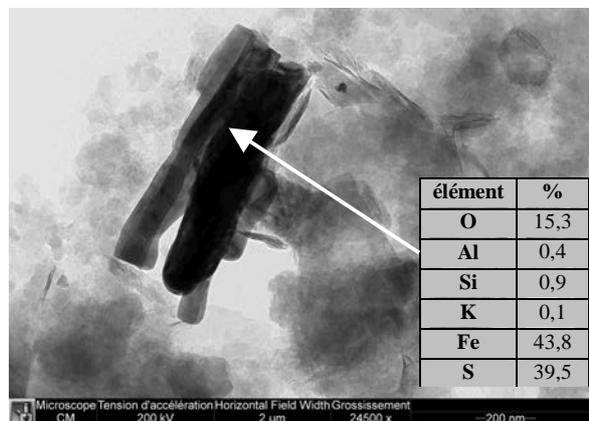


Figure 126. Micrographie MET de la fraction fine des produits de réaction SCO_x +pyrite, 9 m-Fe.

Les observations MET montrent la formation de phases riches en fer à la morphologie en chevelures comme celles observées dans le CO_x et SCO_x . La formation de ces phases semble plus précoce en présence de quartz. La présence de pyrite entraîne la formation d'un minéral, dans la fraction fine comme la fraction grossière de l'échantillon, pouvant être de la mackinawite.

7.1.3.3. Evolution de la surface spécifique. Cas de l'ajout de quartz

Seuls les échantillons avec ajouts de quartz ont été caractérisés par adsorption d'azote à 77 K. **En absence de fer**, les isothermes d'adsorption-désorption à l'azote présentent des allures identiques à celles du COx et de SCOx avec une faible hystérèse (Figure 127 a et p. 99 et 120 pour COx et SCOx). La surface spécifique BET déduite des isothermes ne présentent pas de variation significative avec le temps (Tableau 15 et Figure 127b).

Après réaction **en présence de fer**, les isothermes montrent un élargissement progressif de leur hystérèse, comme observé dans le cas du COx. La surface spécifique diminue tout d'abord entre l'état initial calculé et 1 mois de réaction puis elle augmente avec le temps de la même façon que pour le COx. Cette augmentation s'accompagne également d'une augmentation de la surface des mésopores, comme dans le cas du COx. Ces observations suggèrent que les évolutions texturales différentielles du COx et de SCOx sont à relier à la présence ou l'absence de quartz. La détermination de la surface spécifique des autres produits de réaction des mélanges permettrait de s'assurer qu'aucun autre minéral ne joue de rôle dans l'augmentation de la surface spécifique.

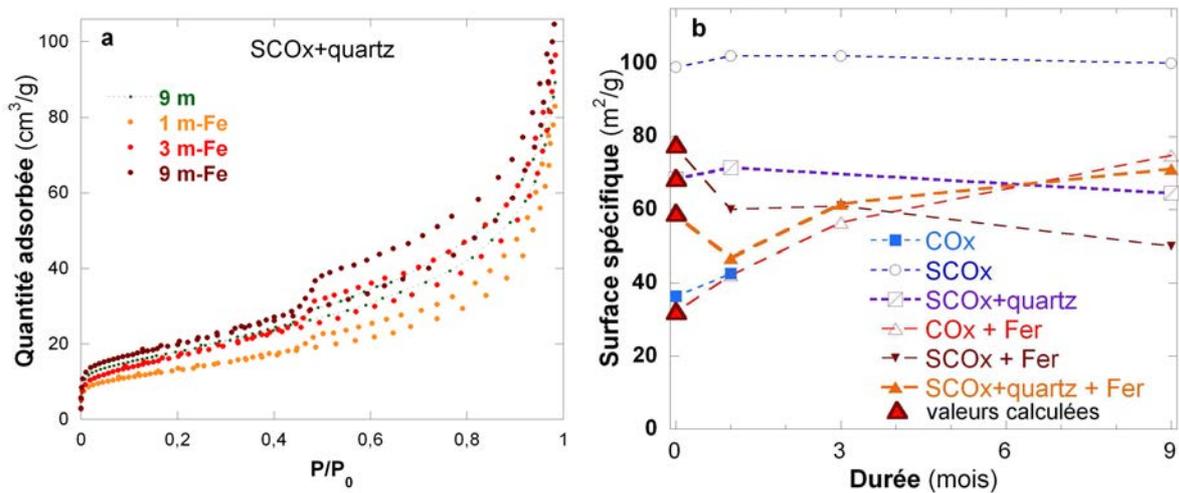


Figure 127. a) isothermes d'adsorption désorption à l'azote des mélanges SCOx+quartz, b) évolution de la surface spécifique des mélanges SCOx+quartz, comparée à celles du COx et de SCOx.

Tableau 20. Surface spécifique (SS) BET, SS microporeuse et volume mésoporeux des échantillons SCOx+quartz après réaction en présence ou en absence de fer.

	SS BET m ² /g	SS microporeuse m ² /g	Volume mésoporeux BJH (branche de désorption) cm ³ liq/g
1 m + quartz	71,5	-	0,127
9 m + quartz	64,5	-	0,131
Mélange Fe⁰+argile+quartz (valeurs calculées)	58,4	-	0,103
1 m-Fe	46,8	0,7	0,121
3 m-Fe	61,5	-	0,144
9 m-Fe	71,1	3,0	0,156
Erreur	1,5	1,5	0,01

Les évolutions texturales identiques du COx et des expériences avec ajout de quartz suggèrent que la présence de ce minéral est à l'origine de l'augmentation de la surface spécifique dans le COx et qu'il joue un rôle important dans l'évolution morphologique des particules argileuses.

7.1.3.4. Analyses chimiques des particules argileuses par MET-EDS

Les moyennes des analyses par MET-EDS sont récapitulées dans le Tableau 42 en Annexe 6 et l'évolution de la proportion moyenne de fer au cours du temps est présentée sur la Figure 128. Pour tous les ajouts, un important enrichissement en fer se produit pendant le 1^{er} mois puis se poursuit jusqu'à 9 mois mais de façon moins marqué. Dans le cas du COx, l'enrichissement est plus important durant le 1^{er} mois et une légère diminution de la teneur en fer est mesurée entre 1 et 9 mois. Cependant, après 9 mois de réaction, les particules argileuses des différents essais présentent toutes des teneurs moyennes en fer du même ordre de grandeur : entre 5,6 et 7 %, les expériences avec ajouts ayant des proportions en fer systématiquement légèrement supérieures. Les expériences réalisées avec ajout de minéraux suggèrent que leur présence favorise légèrement l'enrichissement en fer des particules argileuses. Cependant les écarts-types sont largement supérieurs aux différences observées entre les expériences et cette influence n'apparaît pas lors de l'analyse du COx non purifié.

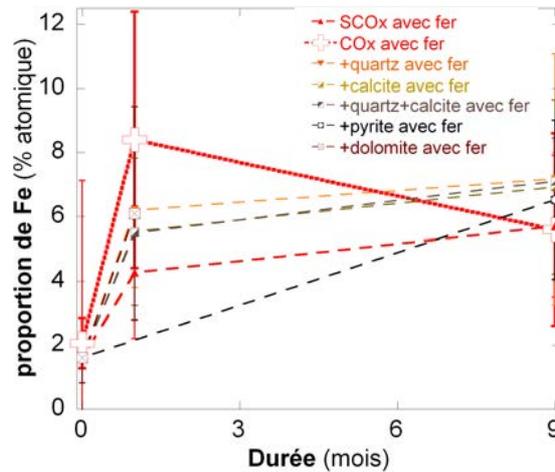


Figure 128. Evolution de la teneur moyenne en fer des particules argileuses des mélanges, du COx et de SCOx. Ces moyennes intègrent les particules en chevelure, particulièrement riches en fer.

En présence de fer, la composition chimique des particules argileuses évolue de façon différente en fonction de la présence ou non de quartz (Figure 129 a). En effet, pour les expériences avec ajout de quartz, ajout de quartz+calcite et dans le cas du COx, l'enrichissement en fer se réalise au détriment de l'aluminium alors que la proportion de silice diminue très peu. Le rapport Al/Si passe ainsi de 0,60 initialement à 0,46 0,47 et 0,43 pour les échantillons 9 m-Fe +quartz, +quartz+calcite et COx, respectivement. Les particules les plus riches en fer des échantillons 9 m-Fe sont fortement appauvries en aluminium (Figure 129 a). Au contraire, pour les autres expériences sans ajout de quartz, le rapport Al/Si est conservé (0,57 et 0,6 pour 9 m-Fe pour +calcite et +pyrite, respectivement, Figure 129 b). Dans le cas de la dolomite, le rapport Al/Si augmente même après 1 mois de réaction (0,67). La présence de silice semble donc contrôler la cristalochimie des particules argileuses.

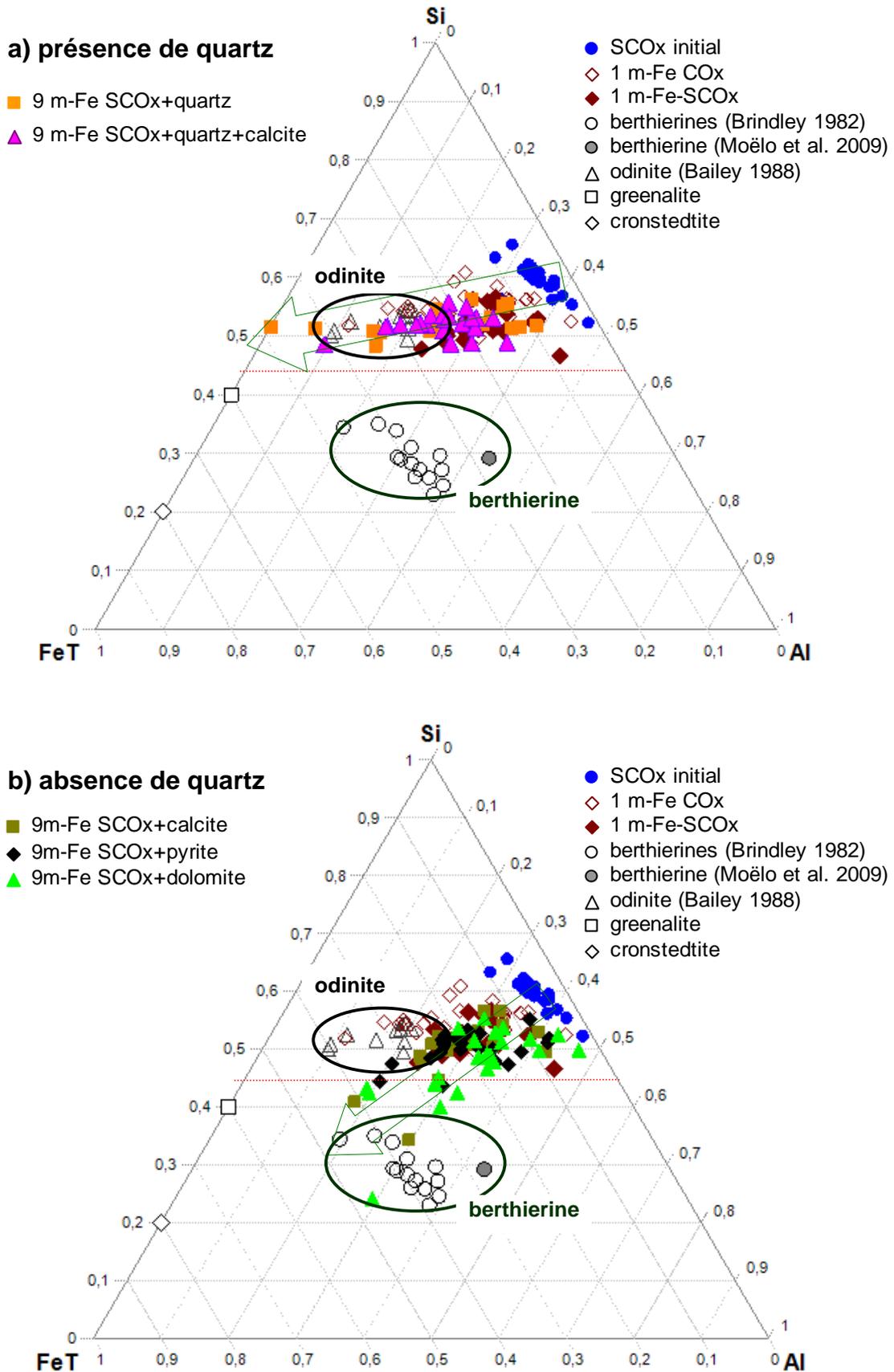


Figure 129. Evolutions cristallochimiques des particules argileuses dans le diagramme Al-Si-Fe en fonction du minéral ajouté, état initial et 9 m-Fe. a) en présence de quartz (+quartz, +quartz+calcite et COx), b) en absence de quartz (+calcite, +dolomite, + pyrite et SCOx).

Il est cependant à noter que l'évolution du rapport Al/Si n'est visible qu'après 9 mois de réaction. En effet, après 1 mois de réaction, les rapports Al/Si restent proches de 0,6 pour l'ensemble des expériences avec ajouts de minéraux (données en Annexe 6 et Figure 130). Cette observation suggère une évolution du système et une formation des particules argileuses en deux temps. Les particules argileuses riches en fer formées durant le premier mois présentent un rapport Al/Si identique à l'état initial suggérant la formation de ces particules à partir des éléments des particules argileuses pré-existantes. Dans un second temps, une source de silice supplémentaire permet un enrichissement relatif des phases argileuses formées riches en fer. Cette observation n'est pas faite dans le cas du COx où l'appauvrissement relatif en aluminium est visible dès le premier mois. La dissolution du quartz dans le cas des ajouts pourrait donc présenter un retard à la dissolution par rapport au quartz du COx.

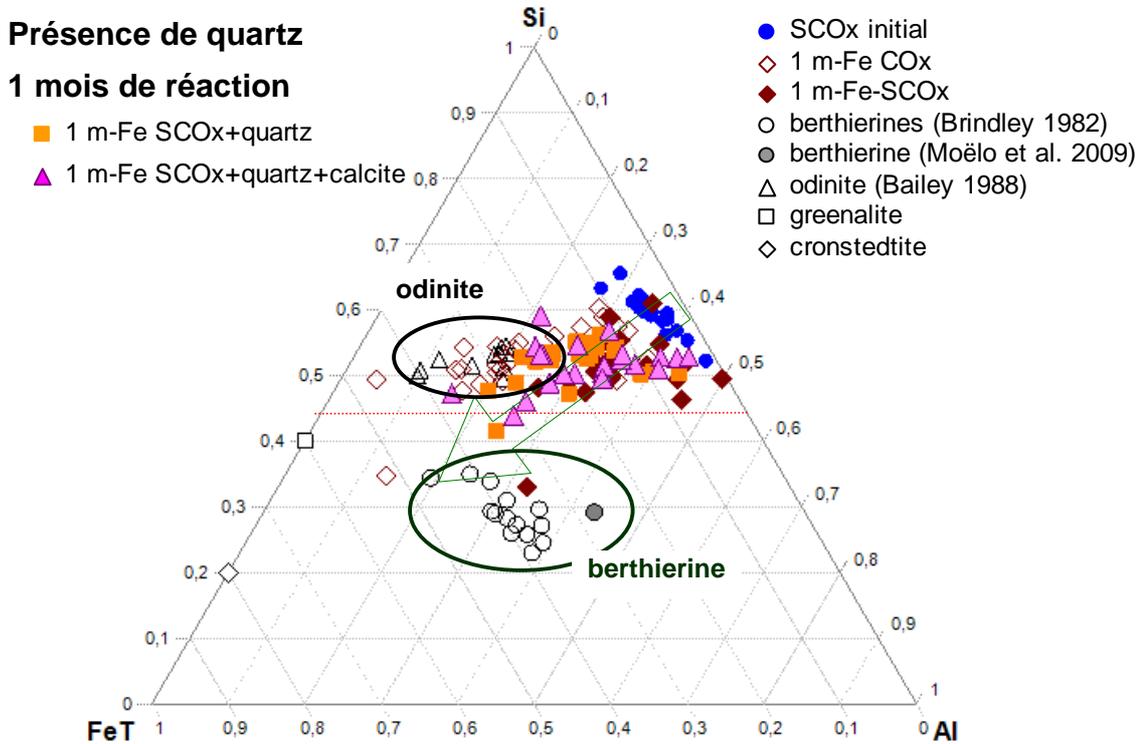


Figure 130. Evolutions cristallochimiques des particules argileuses dans le diagramme Al-Si-Fe en fonction du minéral ajouté, état initial et 1 m-Fe en présence de quartz (+quartz, +quartz+calcite et COx).

L'enrichissement en fer des particules argileuses semble légèrement plus important lors de l'ajout de minéraux non argileux. En présence de quartz, l'enrichissement en fer s'accompagne à long terme (9 m-Fe) d'un enrichissement relatif en Si par rapport à l'Al. A plus court terme (1 m-Fe), les rapports Al/Si des particules argileuses sont relativement constant par rapport à l'état initial. Ces observations suggèrent une évolution en deux temps avec une disponibilité en Si tardive, provenant d'un retard à la dissolution du quartz, en comparaison de la réaction avec le COx non purifié.

7.1.3.5. DRX des produits de réaction des mélanges

Observations qualitatives

Les tendances observées lors de la réaction entre le Fe⁰ et SCO_x sont également observées au cours de toutes les réactions des mélanges SCO_x+Fe⁰+minéraux non argileux :

- diminution importante de la quantité de Fe⁰ entre 0 et 1 mois et diminution plus faible entre 3 et 9 mois ;
- inversion du rapport d'intensité des raies à 7 et 10 Å et apparition ou modification de la forme de certaines raies vers 4,7, 3,63 et 2,53 Å indiquant la formation d'une phase diffractant à 7 Å de type berthiérine, chamosite ou odinite.
- dans les réactions sans ajout de quartz, le quartz présent en impureté dans l'argile purifiée disparaît totalement.

En présence de **quartz**, une légère diminution de l'intensité des raies du quartz est observée en présence comme en absence de fer. En présence de fer, aucune trace de magnétite n'est visible sur les diffractogrammes.

En présence de **calcite**, une diminution de l'intensité des raies de la calcite est observée en présence comme en absence de fer. De la magnétite est formée dès 1 mois de réaction.

En présence de **quartz et de calcite**, la diminution des raies du quartz et de la calcite est également observée en présence comme en absence de fer. La magnétite n'est pas détectée.

En présence de **dolomite**, une diminution de l'intensité des raies de la dolomite est observée en présence comme en absence de fer. De la magnétite est formée dès 1 mois de réaction.

En présence de **pyrite**, l'intensité des raies de la pyrite diminue en présence comme en absence de fer et les raies ne sont plus détectables en présence de fer. De la magnétite est formée dès 1 mois de réaction. Une nouvelle raie à 5,37 Å confirme la présence d'un sulfure de fer (Figure 131) préalablement observé par les techniques de microscopie. Cependant, celui-ci n'est pas parfaitement identifié mais il ne s'agit ni de pyrrhotite ni de mackinawite. Trois puits de fer sont donc identifiés dans les produits de réaction : argile ferrifère, magnétite et sulfure de fer.

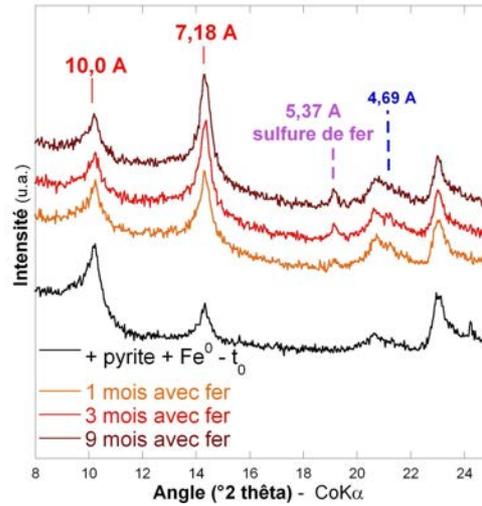


Figure 131. Diffractogrammes sur poudres non orientées des échantillons avec ajout de pyrite.

Evolution quantitative

Evolution du Fe⁰

Quelle que soit le minéral ajouté, la consommation du Fe⁰ suit la même tendance que celle observées pour le COx et SCOx avec une consommation très importante au cours du 1^{er} mois puis une consommation fortement ralentie entre 1 et 3 mois (Figure 132). En fin de réaction, l'intensité intégrée de la raie du Fe⁰ a diminué d'au moins 70 %. L'ajout de minéraux non argileux entraîne une augmentation de la consommation du Fe⁰ : après 9 mois de réaction, la réaction de SCOx seule est en effet celle où l'intensité de la raie du fer est la plus intense en fin de réaction (32 %) et celle du COx, celle où la diminution de l'intensité est la plus marquée. Les réactions en présence de quartz (COx, SCOx+quartz et SCOx+quartz+calcite) sont celles qui présentent les diminutions d'intensité les plus importantes après 1 mois de réaction.

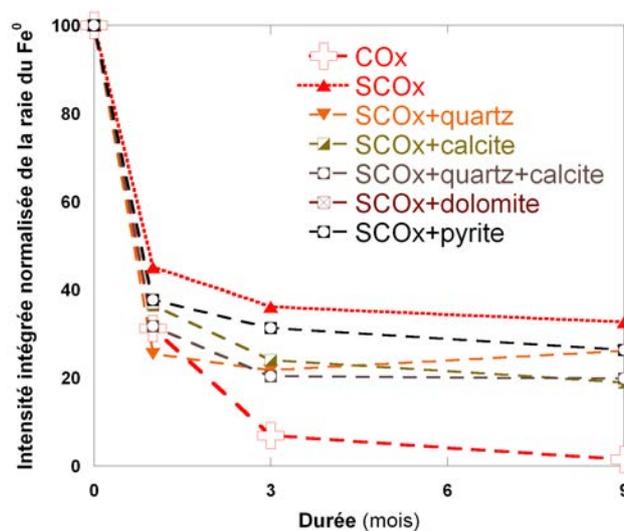


Figure 132. Evolution de l'intensité intégrée de la raie du Fe⁰ en fonction du temps du COx, de SCOx et des ajouts de minéraux.

Evolution des raies à 7 et 10 Å.

En présence de fer, une diminution importante de l'intensité de la **raie à 10 Å** est observée pour toutes les expériences (Figure 133 a). Si en présence de quartz et de pyrite, la diminution est plus importante après 1 mois de réaction que dans les autres cas, les valeurs observées après 9 mois de réaction sont toutes très proches. La diminution de l'intensité des raies à 10 Å s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de la **raie à 7 Å** (Figure 133b). L'augmentation est équivalente pour tous les mélanges sauf pour l'ajout de quartz+calcite où l'augmentation de l'intensité est nettement moins marquée.

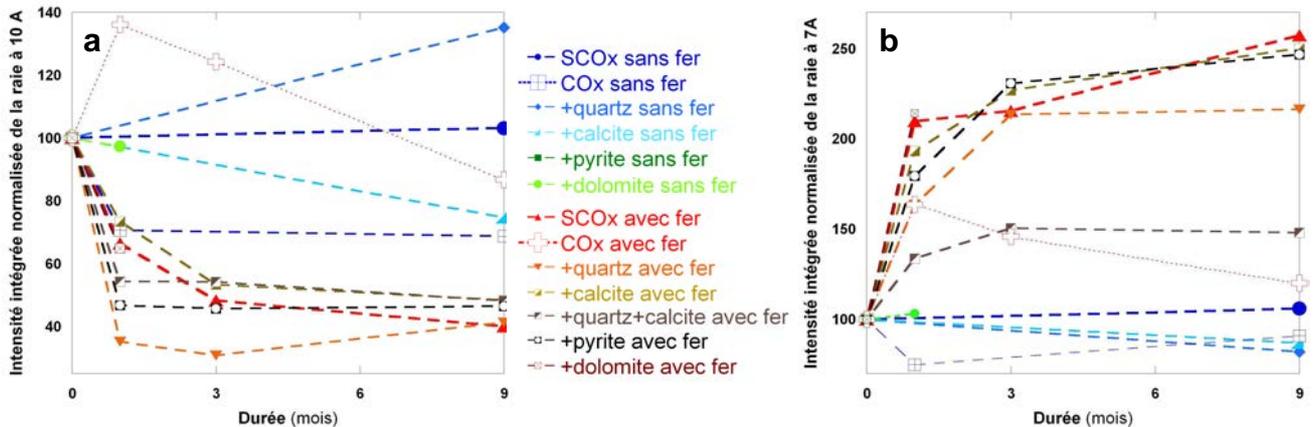


Figure 133. Evolution de l'intensité intégrée des raies à 10 Å (a) et à 7 Å (b) en fonction du temps selon les ajouts de minéraux.

Evolution des minéraux non argileux ajoutés

L'intensité des raies du quartz et de la calcite peuvent être influencées par la granulométrie des grains, susceptible de varier au cours de la réaction entre l'état initial et l'état final.

En absence de fer, pour les expériences avec ajout de quartz une diminution de l'intensité intégrée des deux raies principales du **quartz** est observée entre l'état initial et 9 mois de réaction (Figure 134). Dans le cas du COx, aucune évolution significative des intensités intégrées n'est observée ce qui signifie que le quartz ajouté dans les mélanges est instable en absence de fer.

En présence de fer, une diminution des intensités est observée pour les deux raies mais de légères variations sont observées dans le cas de l'ajout de quartz et de l'ajout de quartz+calcite entre l'évolutions des raies principales. Ces différences peuvent s'expliquer en partie par l'influence possible de l'évolution des phases argileuses. En effet, la raie à 3,34 Å du quartz (101) est superposée à la réflexion 003 des argiles et la raie à 4,26 Å du quartz (100) est dans le pied de la raie 02-,11- des argiles. De plus, il est possible que les plus gros grains de quartz présentent une orientation des grains dans le porte échantillon lors de la mesure. En comparaison avec le COx, la diminution de l'intensité des raies est similaire durant le 1^{er} mois mais par la suite, la diminution est beaucoup plus faible. De plus, les variations observées

avec le mélange de départ sont identiques après 9 mois de réaction en présence ou en absence de Fe⁰ ce qui ne permet pas d'attribuer directement de rôle au fer dans la dissolution du quartz.

La diminution de l'intensité intégrée de la raie principale de la **calcite** est importante entre 0 et 1 mois en présence de Fe⁰ mais par la suite, les intensités intégrées présentent une augmentation lente pour les deux mélanges avec calcite (Figure 135). Après 9 mois de réaction, les valeurs des intensité intégrées sont proches en présence comme en absence de fer et sont plus faibles qu'initialement.

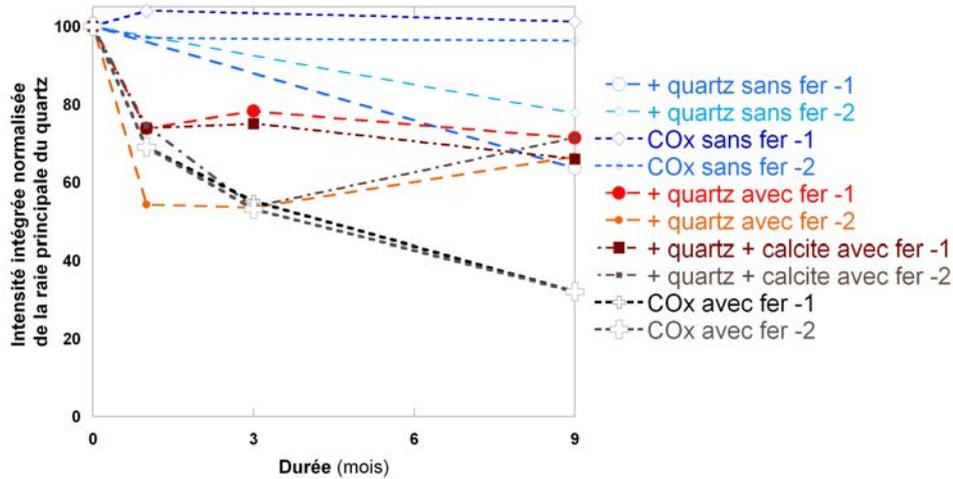


Figure 134. Evolution de l'intensité des raies principales du quartz en fonction du temps. 1 et 2 correspondent aux raies à 3,33 et 4,26 Å, respectivement.

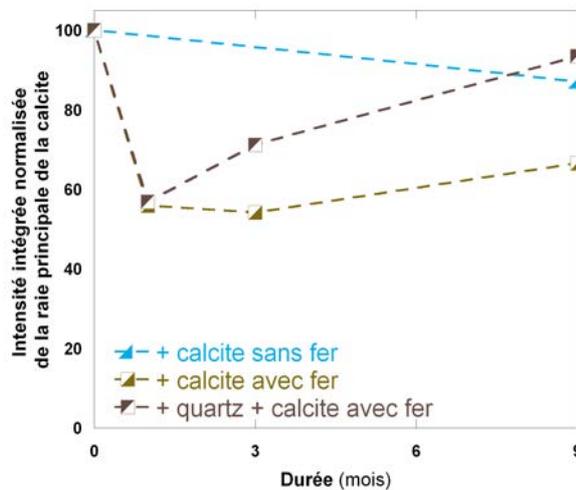


Figure 135. Evolution de l'intensité de la raie à 3,04 Å de la calcite en fonction du temps.

Pour l'ensemble des essais sur SCO_x avec ou sans minéraux accessoires, la dissolution des phases à 10 Å et la précipitation de nouvelles phases diffractant à 7 Å sont observées. En présence de quartz, la magnétite n'est pas détectée et en présence de pyrite, un sulfure de fer est formé. Il faut noter ici qu'en présence de calcite, la formation de nouveau carbonate de type sidérite, n'est pas détectée.

Le quartz et la calcite utilisés dans les mélanges se dissolvent partiellement du simple fait d'être mis dans une suspension argileuse chlorurée salée et chauffés à 90°C. Ces expériences ne permettent pas de mettre en évidence d'influence de la présence du fer sur la dissolution de ces deux minéraux. La dissolution rapide du quartz après 1 mois de réaction en présence de fer dans le cas des ajouts est même en opposition avec la suggestion d'un retard à la dissolution du quartz, émise suite aux analyses MET-EDS. La mesure des intensités intégrées des raies permet d'avoir une estimation de l'évolution des minéraux mais des quantifications plus précises seraient nécessaires à la poursuite des interprétations.

7.1.3.6. Détermination de la nature des phases à 7 Å néoformées (ajout de quartz).

Les diffractogrammes X ne permettent pas de discriminer directement les serpentines ferrifères de certains types de chamosites. La réalisation d'inclusion en résine de la fraction fine des produits de réaction et de coupes ultrafines permet de mesurer l'espacement des feuillets des particules argileuses (mesure d'une cinquantaine de particules pour chaque échantillon). Ces analyses ont été réalisées sur la fraction fine de l'échantillon 3 m-Fe SCO_x+ quartz. Initialement, aucune particule à 7 Å n'est mesurée malgré la présence de kaolinite dans la fraction argileuse (Figure 136 a). Les particules de kaolinite n'ont pas été observées probablement du fait de leur faible taille par rapport aux autres particules argileuses. Sont donc initialement mesurées essentiellement des illites et des interstratifiés illite-smectites, ainsi qu'une chlorite. Après 3 mois de réaction en présence de fer, une quantité importante de phases à 7 Å est mesurée, confirmant ainsi la formation de nouvelles phases. Une seule particule à 14 Å est mesurée, comme initialement. Ces analyses permettent de conclure qu'il n'y a pas de formation de phase à 14 Å de type chamosite.

Dans certains cas, phase à 7 et à 10 Å sont observées accolées, comme précédemment observées lors de l'étude de la kaolinite (Figure 136 b).

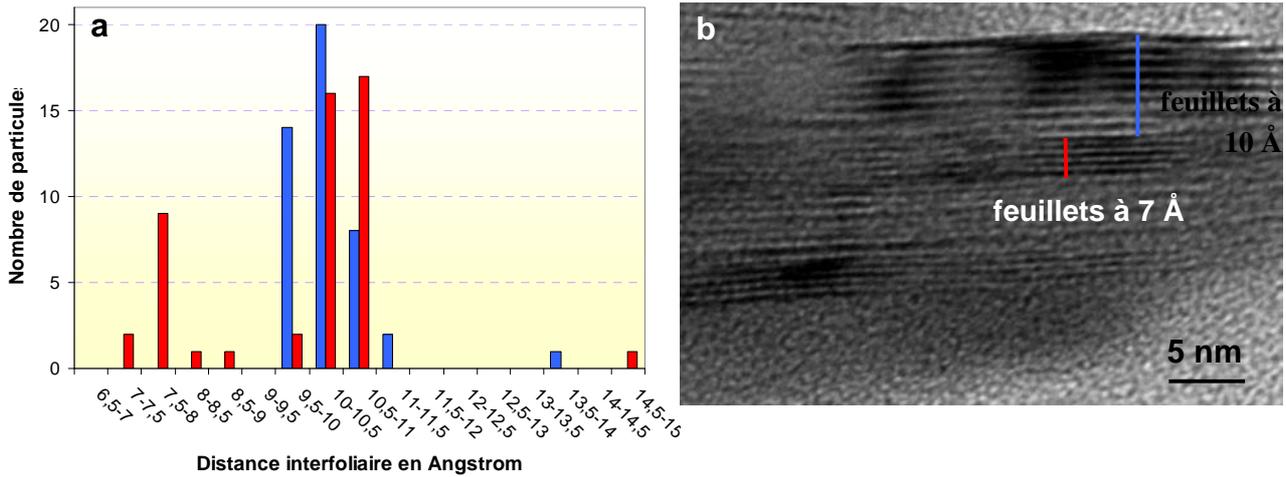


Figure 136. a) mesure des distances interfoliaires de particules argileuses par MET-HR de SCOx (bleu) et de 3 m-Fe SCOx+quartz (rouge) et b) micrographies MET-HR montrant la présence de phases à 7 et à 10 Å accolées dans cet échantillon.

7.1.3.7. Spectroscopie infrarouge

La plupart des évolutions des spectres infrarouges après réaction des produits de réaction avec ajouts de minéraux en présence de fer sont identiques à celles de SCOx :

- légère atténuation de l'intensité du signal après réaction en présence de fer ;
- atténuation forte des deux doublets du quartz ;
- nouvelle bande vers 650 cm^{-1} ;
- nouvelle bande vers 3500 cm^{-1} et modification du massif des vibrations des Si-O-Si (atténuation de la bande vers 873 cm^{-1}) attribuées à la formation de serpentines ferrifères.

Lors de l'ajout de **quartz** en absence de fer, une très légère diminution de l'intensité des doublets du quartz est observé. En présence de fer, l'atténuation des doublets et des bandes correspondants aux vibrations harmoniques des Si-O du quartz (1993 , 1875 , 1795 et 1530 cm^{-1}) sont visibles, comme dans le cas du COx.

En présence de **pyrite**, il faut noter l'importante de l'augmentation de la bande à 1090 cm^{-1} . par rapport à celle observée sur les spectres des autres mélanges. Cette bande ne correspond pas à un sulfure (ceux-ci ne sont visibles qu'à basse fréquence).

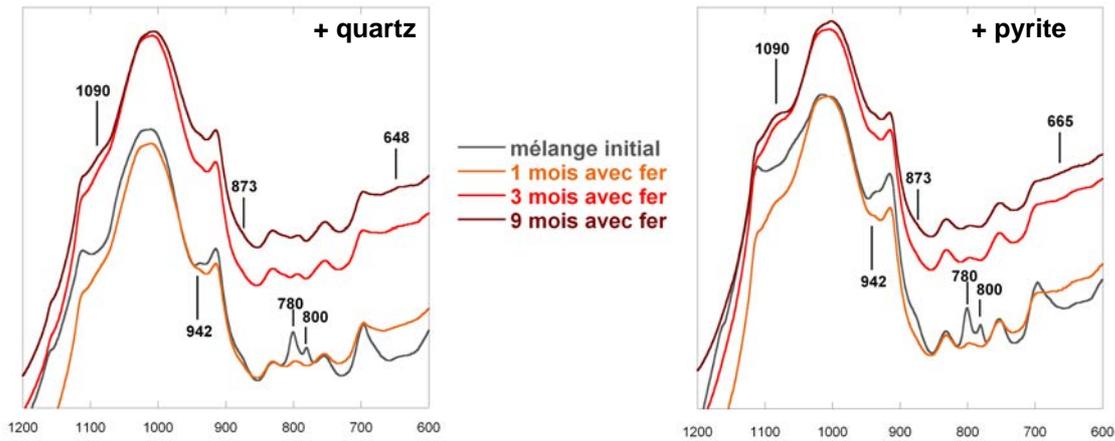


Figure 137. Spectres infrarouges en réflexion diffuse des mélanges avec quartz et avec pyrite.

L'analyse des produits de réaction par spectroscopie infrarouge ne met pas en évidence de différence significative avec les observations faites sur SCO_x . La formation de serpentine ferrifère est confirmée pour tous les mélanges. Dans le cas de l'ajout de quartz, les proportions de quartz diminuent avec le temps et de façon plus marquée en présence de Fe^0 , contrairement à ce qui est observé en DRX. Lors de l'ajout de carbonates, la présence de sidérite n'est pas détectée.

7.1.4. Conclusions

L'ajout de minéraux non argileux entraîne une consommation légèrement plus importante et plus rapide du Fe^0 ainsi qu'un enrichissement en fer des argiles en moyenne légèrement plus important par rapport à SCO_x . En présence de **calcite** ou de **dolomite**, aucune autre modification significative de l'évolution de la réaction n'est observable. Si la composition de la solution est modifiée en absence de fer, l'impact sur la solution et sur les phases argileuses (composition et quantité) reste faible. En particulier, il faut souligner l'absence de formation de sidérite. En présence de **pyrite**, le Fe^0 n'est pas entièrement recouvert par les argiles et des sulfures de fer se forment, constituant ainsi un 3^{ème} puits de fer en plus des argiles ferrifères et de la magnétite. Celui-ci ne constitue cependant pas un puits prédominant puisque les quantités de phases à 7 Å et de magnétite formées ainsi que l'enrichissement en fer des particules argileuses sont équivalents à ceux observés pour SCO_x .

En présence de **quartz**, des modifications importantes de la chimie de la solution sont observées, avec ou sans fer, avec diminution du pH, augmentation du Eh et diminution de la concentration en K. En présence de fer, l'augmentation de la concentration en Si et en Fe est également observée. Sur les produits de réactions, trois différences majeures peuvent être dégagées :

- la **modification de la composition chimique** des particules argileuses avec une diminution du rapport Al/Si avec l'enrichissement en fer. Cette observation peut-être reliée directement à la présence de quartz dans l'échantillon, constituant une source de silice pour les particules argileuses. Dans les autres cas, l'unique source de silice est la phase argileuse et le rapport Al/Si est conservé dans les particules argileuses lors de l'enrichissement en fer. Il est à noter ici qu'une différence est observée dans le cas de l'ajout de quartz entre la composition des particules argileuses après 1 mois de réaction, qui conservent le rapport Al/Si des particules initiales, et les particules argileuses analysées après 9 mois de réaction présentant une diminution de ce rapport, comme dans le cas du COx. Un retard à la dissolution du quartz ajouté dans le mélange est proposé pour expliquer cette différence de concentration : dans un premier temps, seules les particules argileuses se dissolvent et fournissent la silice puis dans un deuxième temps, la dissolution du quartz contribue à l'apport de silice. Les variations de pH et Eh mesurées (Figure 109 et Figure 110) sont cohérentes avec ce retard possible de dissolution. En effet, pH et Eh en présence de quartz suivent la même évolution entre 0 et 1 mois que celles des expériences sans quartz mais entre 1 et 3 mois, le pH diminue légèrement et le Eh augmente légèrement pour s'approcher des valeurs obtenues sur la roche totale du COx. La DRX ne confirme cependant pas cette tendance.

- **l'absence de magnétite** à relier avec les modifications des conditions de pH et de Eh de la solution. La couche de passivation, formée dans les autres cas autour des grains de Fe⁰ est absente. Cette différence pourrait expliquer la consommation du Fe⁰ légèrement plus importante durant le premier mois et l'enrichissement en fer des phases argileuses plus important en présence de quartz que pour SCOx seul. Cependant les durées de réaction ne permettent pas d'observer de façon très marquée cette différence. Des expériences sur des durées inférieures à 1 mois mettraient peut-être d'avantage en évidence le phénomène de consommation rapide du Fe⁰ et d'enrichissement précoce des argiles en fer.

- **l'augmentation de la surface spécifique** des produits de réaction, s'expliquant en partie par l'augmentation de la quantité de phases argileuses dans l'échantillon. Du fait de la disponibilité de silice, il est possible de former des particules argileuses en quantité plus importante que dans le cas du SCOx ou des autres ajouts. La dissolution des particules argileuses initiales et la formation de serpentines ferrifères de plus petite taille que les

particules initiales contribuent également à l'augmentation de la surface spécifique des produits de réaction.

Il est à noter également que les **variations entre la CEC_{Cat} et la $CEC_{Co-A472}$** sont plus importantes dans le cas des ajouts de quartz et de pyrite que pour SCO_x ou $SCO_x+calcite$ (Annexe 3 et Annexe 5 Annexe 1). Ces résultats suggèrent que le Fe^0 subit une attaque plus violente en présence de quartz et de pyrite (Annexe 1). L'absence de recouvrement des grains de Fe^0 par les particules argileuses dans les cas de l'ajout de quartz et de pyrite, contrairement à SCO_x et $SCO_x+calcite$, peut être reliée à cette attaque plus violente.

Les **carbonates et la pyrite** n'influencent donc pas de manière significative l'évolution de la réaction SCO_x . Les réactions avec **ajout de quartz** présentent une évolution différente et cette évolution est la même que celle de la réaction du CO_x non purifiée. La présence de quartz change le chemin réactionnel, entraînant une modification de la chimie de la solution et de la nature des produits formés : absence de magnétite et particules argileuses enrichies en Si, tendant d'avantage vers le pôle odinite que vers le pôle berthiérine.

Cependant deux différences importantes sont observées entre la réaction du CO_x et celles de SCO_x avec ajout de quartz. Pour le CO_x , **le Fe^0 est entièrement consommé** après 9 mois de réaction alors que pour $SCO_x+quartz$ et $SCO_x+quartz+calcite$, il persiste du Fe^0 en fin de réaction. De plus, la **quantité de quartz consommée** au cours de la réaction est plus importante dans le cas du CO_x qu'avec SCO_x . Cette différence pourrait s'expliquer par une granulométrie du quartz différente, par des variations dans la nature de la surface des grains de quartz et par l'absence d'une étape de mise en équilibre de ces minéraux avec la solution chlorurée-salée initiale. Enfin, il serait intéressant de savoir si une source de silice, immédiatement disponible, permettrait de déplacer d'avantage la réaction vers la formation de particules dépourvues d'aluminium.

L'influence de la granulométrie et de la nature de l'apport en silice est abordée dans la partie suivante de ce chapitre. Dans un deuxième temps, sont présentées une étude fer-argile réalisée avec des temps de réactions courts (inférieurs à 1 mois) ainsi qu'une étude sur l'importance du contact entre le Fe^0 et les argiles.

7.2. Influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'évolution des réactions Fe⁰-argile.

7.2.1. Quelle est l'influence de la taille de la granulométrie du quartz et de la source de silice ?

7.2.1.1. Objectifs

Les expériences d'interaction Fe⁰-SCO_x+quartz ne mettent pas en évidence une consommation importante du quartz ajoutée. Or, dans les expériences réalisées avec le CO_x non purifié ainsi que pour certains essais réalisés par le G2R, une consommation importante du quartz est observée, pouvant aller jusqu'à une disparition totale selon les conditions (Pierron et al., 2009). Dans les expériences utilisant le CO_x non purifié, celui-ci est au préalable broyé afin de s'affranchir de tout problème d'hétérogénéité. Au contraire, dans les essais avec ajouts dosés de quartz, la granulométrie du quartz (d₅₀ = 91 µm) a été choisie de façon à être dans le même ordre de grandeur que le quartz du CO_x avant broyage. Cependant cette granulométrie ne reflète pas parfaitement celle du quartz qui est d'une part, mal décrite et d'autre part, hétérogène (présence de grains de l'ordre du mm et de grains inférieurs à 2 µm). La granulométrie du quartz pourrait avoir une forte influence sur la consommation de celui-ci et éventuellement sur la vitesse de corrosion du Fe⁰ et la formation de nouveaux produits : plus les grains de quartz sont de petite taille, plus la réactivité semble forte.

Afin de tester cette hypothèse, des expériences d'interaction entre le Fe⁰ et SCO_x avec ajout de silice ont été réalisées en diminuant la granulométrie du quartz et en utilisant des colloïdes de silice. Les solutions ont été analysées comme précédemment et les produits de réaction solides ont été caractérisés par DRX et MET.

7.2.1.2. Adaptation du protocole

Quartz broyé

Le quartz utilisé est au préalable broyé dans le bol en carbure de tungstène d'un micro-broyeur automatique (pulverisette 6, Fritsch, durée du broyage : 2 min). Le d₅₀, déterminé à l'aide d'un granulomètre laser Sympatec Helos, est de 17 µm (contre 91 µm initialement). La surface spécifique BET est de 0,8 m²/g (contre 0,2 m²/g pour le quartz non broyé). L'observation MEB du quartz broyé ne révèle pas de modification de la surface ni de la forme générale des grains.

Colloïdes de silice

La silice colloïdale utilisée est le Ludox TM-40, fournie par Aldrich. La granulométrie est évaluée par le fournisseur à 22 nm ; la mesure au nanosizer donne une granulométrie légèrement supérieure (38 nm). La surface spécifique donnée par le fournisseur est de l'ordre de 140 m²/g. La silice étant en suspension dans l'eau (40 % en masse), les proportions de Ludox et de solution chlorurée-salée ont été ajustées (7,3 g de Ludox, 116 mL de solution pour 6 g de SCOx et 2 g de fer) afin d'obtenir des proportions de Ludox identiques aux proportions de quartz. La silice colloïdale est ajoutée à l'argile et au Fe⁰ sous atmosphère anoxique au cours du protocole classique de conditionnement. Un blanc en absence de fer est également réalisé.

7.2.1.3. Résultats

Visuellement, aucune différence n'est observable entre la réaction avec le quartz initial et avec le quartz broyé. En présence de Fe⁰ et de Ludox, les produits de réaction obtenus sont également verdâtres et avec ou sans fer, la silice colloïdale séchée est bien visible, séparée du reste de l'argile lors de la centrifugation.

Analyses chimiques de la solution

Après réaction avec du quartz broyé, le pH du surnageant de la suspension est inférieur et le Eh légèrement supérieur aux valeurs obtenues lors de la réaction en présence de quartz non broyé (Tableau 21). En présence de Ludox, le pH en absence de fer est plus élevé qu'en présence de quartz et l'ajout de fer ne modifie que très peu cette valeur ; le Ludox semble ainsi contrôler le pH de la suspension.

Tableau 21. Valeurs de pH, Eh et conductivité des solutions de SCOx avec ajout de silice.

		pH		Eh (mV)		conductivité (mS/cm)	
		sans fer	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer	avec fer
avec quartz non broyé	t ₀	4,4	n.r.	204	n.r.	3,2	n.r.
	1 mois	4,7	9,3	148	-283	2,9	2,9
avec quartz broyé	1 mois	n.r.	7,8	n.r.	-220	n.r.	2,8
avec Ludox	1 mois	6,6	7,0	-142	-195	2,7	2,7

n.r. = expérience non réalisée

En absence de fer, lors de l'ajout de colloïdes de silice, la chimie de la solution est fortement modifiée par rapport à la réaction en présence de quartz non broyé : les concentrations en

potassium, magnésium et calcium sont plus faibles, alors que celles en aluminium et silicium sont plus importantes.

En présence de fer, l'ajout de quartz broyé ou de colloïdes de silice entraîne la diminution des concentrations en potassium et en calcium et l'augmentation de celles en magnésium, en silicium et en fer par rapport à l'ajout de quartz non broyé. Dans le cas du quartz broyé, ces variations sont faibles et les quantités de fer en solution sont inférieures ou égales à 1 mg/L. Cependant ces variations sont beaucoup plus marquées dans le cas des colloïdes. **La concentration en fer (sous forme Fe²⁺) est relativement élevée (19 mg/L).**

Tableau 22. Dosage des éléments en solution de SCOx avec ajout de silice.

	Concentration en mg/L										
	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Fe ²⁺	Si	Mn	Ti	P
solution initiale (valeurs calculées)	476		152								
avec quartz non broyé sans fer	581	30	49	20,7	<1	0,1	0,1	0,43	0,18	<0,005	<0,05
avec colloïdes sans fer	762	7	21	5,1	5,19	0,4	0,3	2,58	0,04	<0,005	2,34
avec quartz non broyé avec fer	603	35	38	< 0,5	<1	< 0,02	0,1	0,77	<0,005	<0,005	<0,05
avec quartz broyé avec fer	734	24	37	0,6	<1	1,0	0,8	1,84	<0,005	<0,005	<0,05
avec colloïdes avec fer	686	4	20	1,6	<1	19,1	18,3	3,28	0,03	<0,005	0,60
Incertitudes (%)	5	2	2	2	10	5	5	10	10	10	10

En présence de fer, le broyage du quartz entraîne une diminution du pH et une augmentation du Eh mais n'a pas d'influence majeure sur la composition de la solution après 1 mois de réaction. L'ajout de colloïdes de silice abaisse le pH et le Eh, entraîne des diminutions du Ca et du K et la présence de Fe en quantité non négligeable dans la solution.

DRX des produits de réaction

L'échantillon **SCOx+quartz broyé** présente des évolutions similaires à celles de l'échantillon SCOx+quartz, après 1 mois de réaction en présence de fer (Figure 138) :

- diminution forte de la raie du fer métal ;
- diminution de l'intensité des raie du quartz ;
- augmentation de la ligne de base entre 0 et 18°2θ ;
- diminution de l'intensité de la raie à 10 Å, augmentation de celle à 7,18 Å et légère augmentation et modification de la forme des raies à 4,69 et 3,63 Å indiquant la formation de berthiérine ou d'odinite ;
- absence de raie à 2,53 Å (raie principale de la magnétite et raie 111 de la berthiérine).

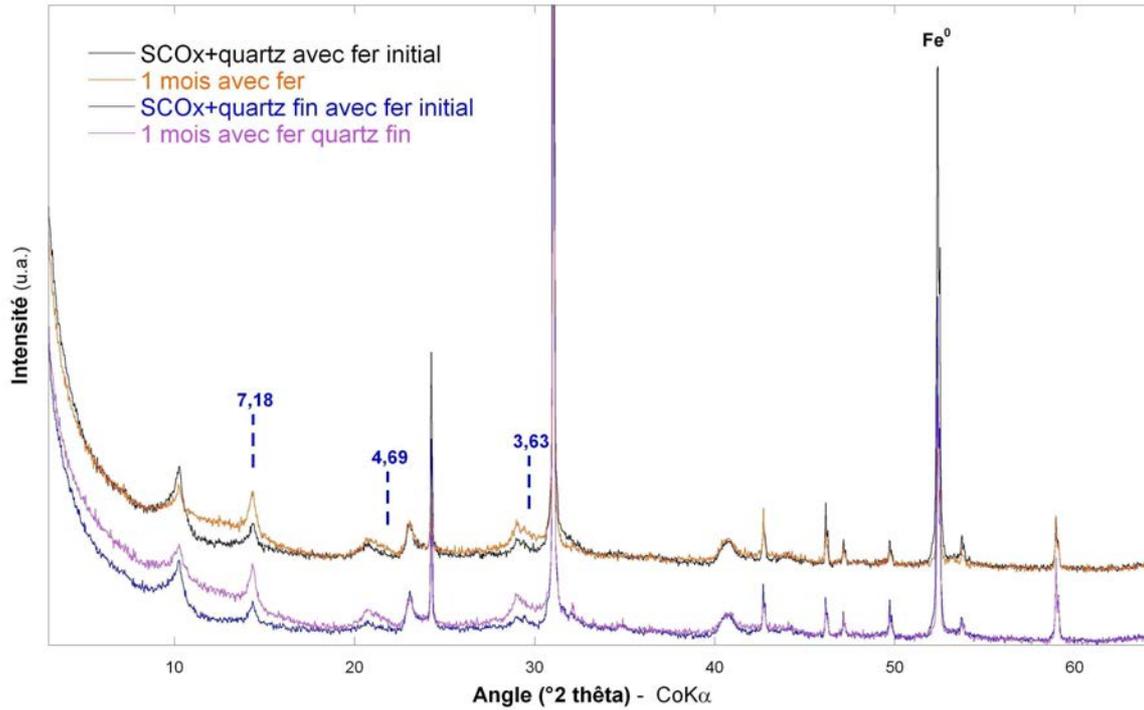


Figure 138. Diffractogrammes X sur poudres des mélanges initiaux SCOx+quartz et des échantillons 1 m-Fe SCOx+quartz.

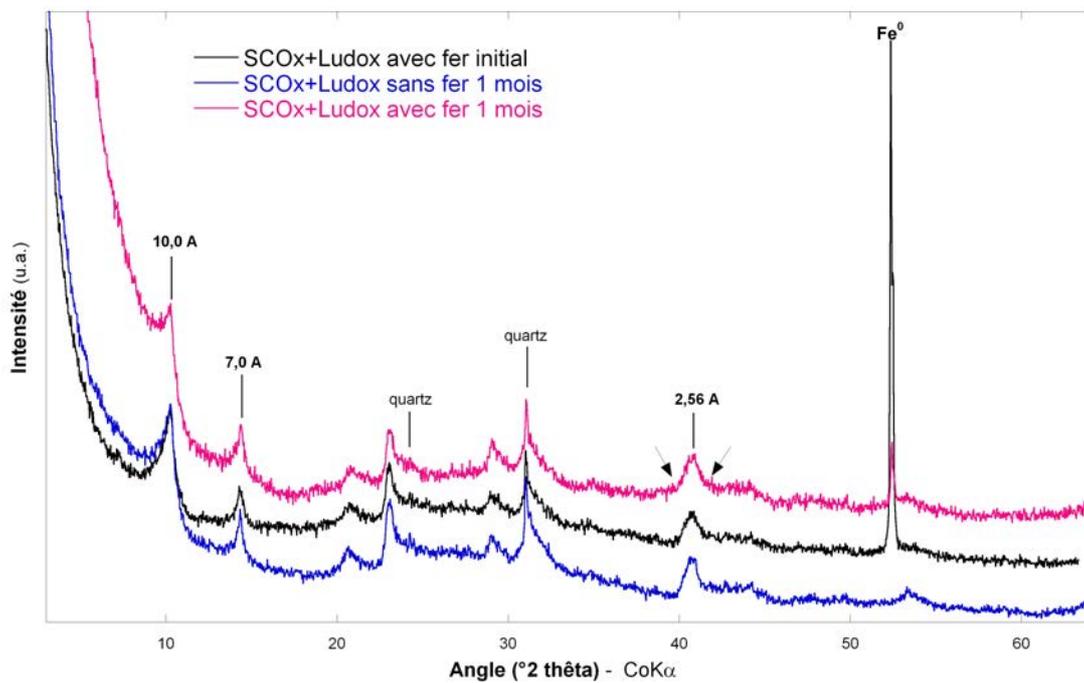


Figure 139. Diffractogrammes X sur poudres des mélanges initiaux de SCOx+Ludox et des échantillons 1 m-Fe SCOx+Ludox.

Les **colloïdes de silices** apparaissent sur les diffractogrammes sous forme d'une bosse entre 15 et 40°2θ (Figure 139).

Les modifications observables après réaction avec le Fe^0 sont les suivantes :

- augmentation du bruit de fond par rapport au mélange initiale ;
- diminution de l'intensité de la raie du Fe^0 ;
- diminution apparente de l'intensité de la raie à 10 \AA et augmentation de la hauteur de la ligne de base aux petits angles ;
- élargissement de la base de la raie à $2,56 \text{ \AA}$.

Aucune augmentation de l'intensité de la raie à 7 \AA n'est observable. De plus, le quartz résiduel non éliminé au cours de la purification n'est pas consommé, contrairement aux expériences avec SCOx .

L'évolution quantitative relative du Fe^0 et de la raie à 7 \AA est présentée sur la Figure 140. La diminution du Fe^0 est ainsi légèrement plus importante dans le cas du quartz non broyé et des colloïdes de silice. La consommation du fer n'est donc pas directement corrélée à la granulométrie de la silice. L'évolution de l'intensité de la raie à 7 \AA est plus marquée dans le cas du quartz broyé suggérant la formation de quantité plus importante de serpentines ferrifères en présence de quartz broyé. Aucune modification n'est discernable concernant l'intensité de cette raie dans le cas de l'ajout de Ludox. L'évolution de la raie à 10 \AA n'est pas présentée du fait de la modification importante de la ligne de base en fonction des expériences et de l'ajout de Fe^0 .

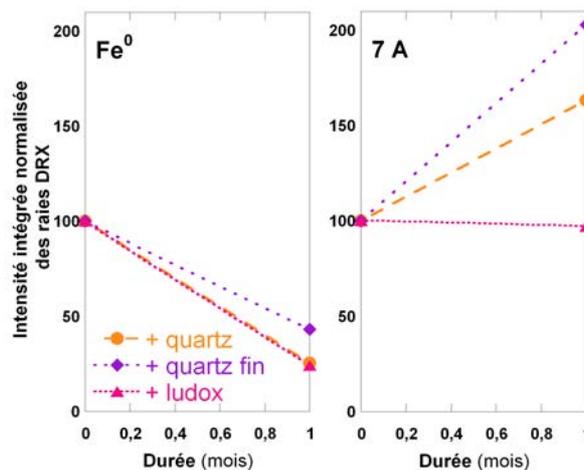


Figure 140. Evolution de l'intensité intégrée des raies du Fe^0 et des phases à 7 \AA en fonction de la nature de l'apport en silice.

Il n'est pas possible de relier directement la consommation du Fe^0 avec la granulométrie du quartz. La quantité de phases à 7 \AA formée est plus importante avec le quartz broyé qu'avec le non broyé. En présence de colloïdes de silice, le quartz résiduel n'est pas consommé et la formation de phase à 7 \AA n'est pas détectée.

Observations et analyses par MET-EDS des particules argileuses de la fraction fine

L'observation des particules argileuses montre en **présence de quartz broyé** la formation de particules argileuses ferrifères en chevelure (11 % de fer pour la particule de la Figure 141b). Comme dans le cas du quartz non broyé, quelques rares oxydes de fer de petites tailles (< 200 nm) sont également observés, mêlés aux particules argileuses.

L'observation des produits de réaction de SCO_x en **présence de Fe^0 et de Ludox** montre que les colloïdes de silice sont agglutinés sur les particules argileuses. Certaines particules en sont cependant dépourvues et les analyses EDS, réalisées au niveau de zones dépourvues de colloïdes de silice, révèlent que celles-ci se déposent préférentiellement sur les interstratifiés illite-smectites plutôt que sur les illites (Figure 141 c et d). Les phases en chevelure n'ont pas été observées dans ces expériences.

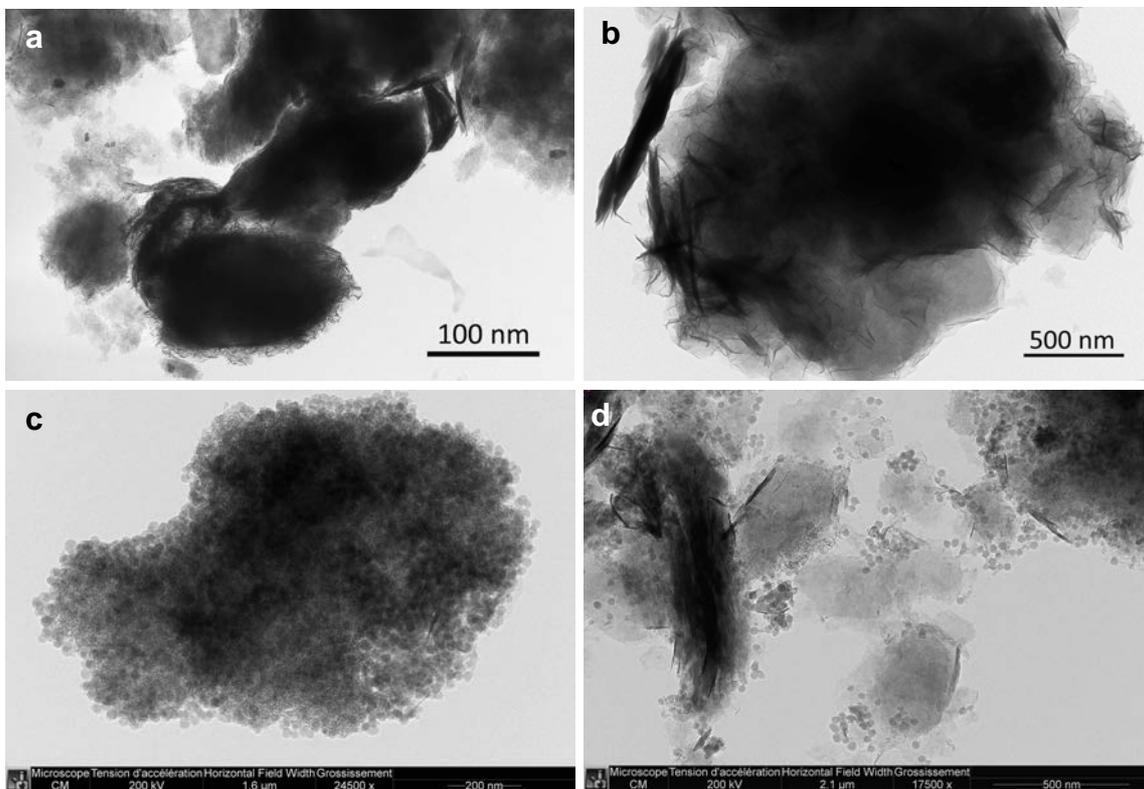


Figure 141. Micrographies MET de particules argileuses des échantillons 1 m-Fe en présence de fer de a) SCO_x +quartz et b) SCO_x +quartz broyé et c) et d) SCO_x +Ludox.

Les résultats moyens des analyse MET-EDS sont récapitulées dans le Tableau 23 et les particules analysées sont placées dans le diagramme ternaire Al-Si-Fe de la Figure 142.

En présence de quartz broyé, un **enrichissement en fer** des particules argileuses légèrement plus important est observé que dans le cas du quartz non broyé. Au contraire, en présence de Ludox, l'enrichissement en fer est fortement atténué par rapport aux deux cas précédents. Le **rapport Al/Si** en présence de quartz broyé diminue dès 1 mois de réaction (0,43 contre 0,60

initialement dans SCOx) et les particules analysées sont proches du pôle odinite. Cette diminution est également observée pour le COx et pour SCOx+quartz, mais uniquement après 9 mois de réaction pour cette dernière expérience. En présence de Ludox, la diminution du rapport Al/Si est d'avantage prononcée (0,43) qu'en présence de quartz broyé. L'analyse des produits de réaction de l'expérience témoin (ajout de colloïdes) montre que les particules argileuses ne s'enrichissent pas en Si du fait de la présence de colloïde de silice et du chauffage à 90°C. Cette expérience permet également de vérifier que toutes les colloïdes sont visibles au MET et qu'il est peu probable que des colloïdes aient été analysés en même temps que les particules argileuses, sur l'échantillon avec fer. Enfin, les colloïdes de silice n'ont pas été spécifiquement analysées après réaction en présence de fer ; l'association de fer ou non à ces colloïdes reste une inconnue.

Tableau 23. Analyses par MET-EDS des particules argileuses des expériences avec ajout de silice. Abondance des éléments en pourcentage atomique, moyenne sur une vingtaine de particules. M = moyenne, E-C = écart-type.

	SCOx initiale		avec quartz non broyé		avec quartz broyé		avec colloïdes de silice sans fer		avec colloïdes de silice avec fer	
	M	E-C	M	E-C	M	E-C	M	E-C	M	E-C
O	63,5	1,9	64,3	1,8	63,4	1,9	64,3	4,2	63,1	2,0
Na	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1
Mg	1,3	0,8	0,8	0,9	0,6	0,5	1,0	0,8	0,8	0,9
Al	11,4	1,4	9,7	1,9	8,7	2,5	12,0	2,3	9,2	1,6
Si	19,0	1,3	17,1	1,4	17,9	3,5	18,8	2,2	21,4	2,8
K	2,9	0,9	1,7	0,9	1,9	0,9	2,2	1,8	1,3	0,9
Ca	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe	1,6	0,8	6,2	2,4	7,3	6,3	1,6	1,3	4,1	1,8
Al/Si	0,60	-	0,57		0,49	-	0,63		0,43	-

La formation de particules argileuses ferrifères proches des odinites est observée en présence de quartz broyé. En présence de Ludox, les particules argileuses présentent également un enrichissement en fer mais moindre et les ions fer sont en compétition avec la silice disponible.

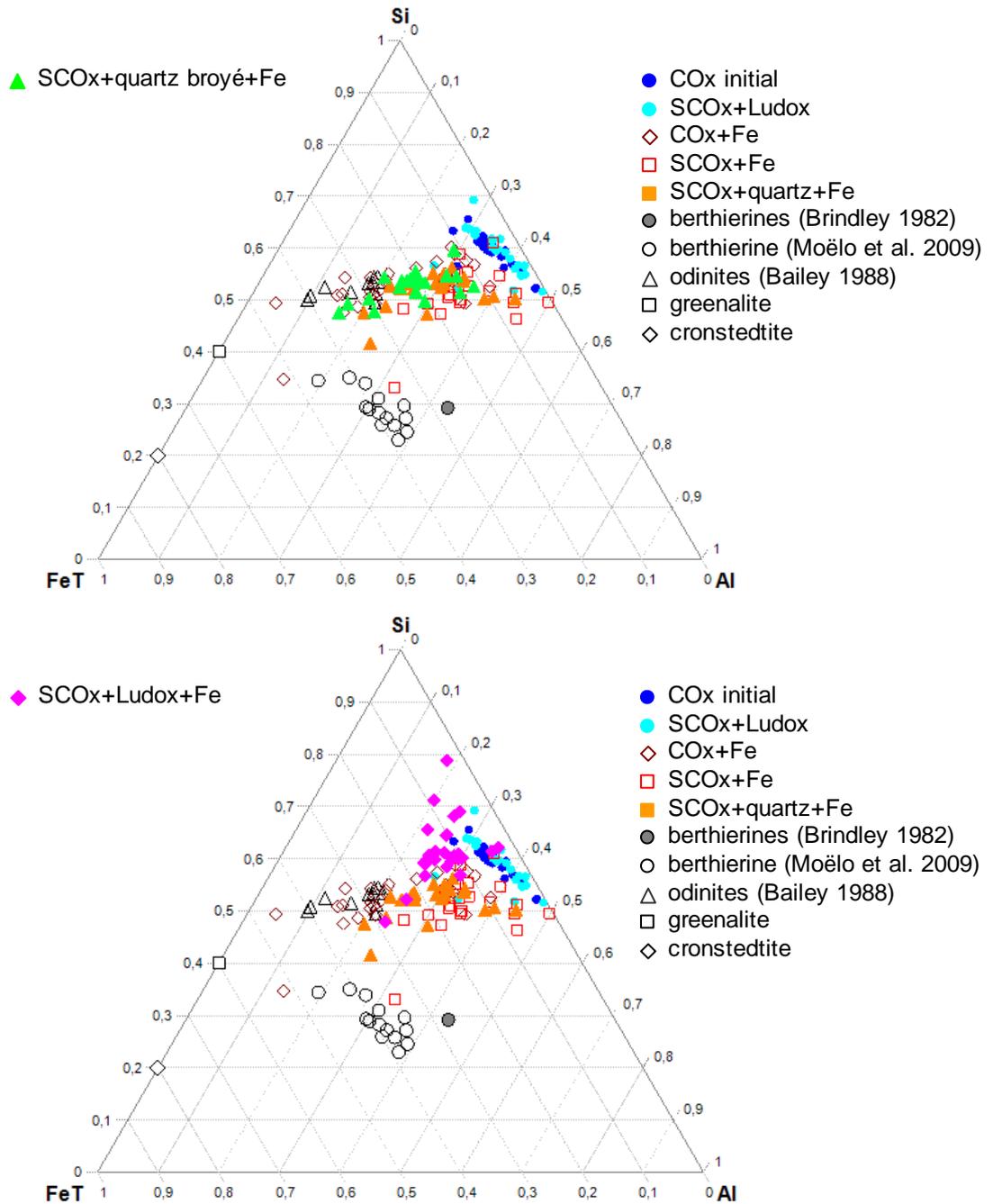


Figure 142. Evolutions cristallochimiques des particules argileuses dans le diagramme Al-Si-Fe en fonction de l'apport en quartz (quartz, quartz broyé ou colloïdes de silice).

7.2.1.4. Conclusions sur l'influence de la granulométrie du quartz et la disponibilité en silice

Le broyage du quartz n'influence pas de façon significative la chimie de la solution. Concernant la phase solide, la dissolution du Fe⁰, la formation de serpentines ferrifères et l'absence de magnétite sont observées comme dans le cas de l'ajout de quartz non broyé. L'impact du broyage du quartz ne concerne pas la nature des phases mais est d'ordre

cinétique. En effet, la disponibilité en silice est plus importante dès le début de la réaction grâce à une dissolution rapide du quartz, facilitée par le broyage (augmentation de la surface spécifique et création de surfaces fraîches, plus réactives). Les particules argileuses formées dès un mois sont en conséquent enrichies en silice. Dans le cas du quartz non broyé, cette enrichissement relatif n'est observé qu'après 9 mois de réaction.

L'ajout de colloïdes de silice à SCO_x entraîne des modifications de la chimie de la solution avec un pH plus faible par rapport à SCO_x et au CO_x en présence de fer. La quantité de potassium soluble est plus faible et celle de Fe^{2+} est plus élevée que pour SCO_x . Le plus faible pH ne semble pas dû à une moindre consommation de Fe^0 que dans le cas de SCO_x +quartz mais à la présence des colloïdes qui, du fait de leur importante surface spécifique, tamponnent la solution. Aucune nouvelle espèce minérale n'est mise en évidence après réaction en présence de fer (ni magnétite ni serpentine ferrifère observée par microscopie ou en DRX). L'ensemble des phases argileuses est tout de même enrichi en fer mais de façon plus modérée que dans le cas de SCO_x avec ajout de quartz. Le rapport Al/Si des particules argileuses après réaction est encore plus faible que dans le cas de l'ajout de quartz broyé. Il y aurait donc une compétition entre silice et fer disponibles en solution pour la formation de nouvelles particules argileuses. Cette compétition pourrait expliquer la présence de fer en solution. De plus, la plus faible quantité d'argile destabilisée due au faible pH (se traduisant par une concentration faible en potassium), pourrait entraîner une moindre remobilisation du fer en solution. Le quartz résiduel n'est pas dissous ce qui confirme que le compartiment colloïdale est la source de silice privilégiée pour la formation de particules argileuses ferrifères. Les diffractogrammes et l'enrichissement en silice, observé au MET, suggèrent une évolution de ces particules vers un pole smectitique.

La **granulométrie du quartz** et la **disponibilité du quartz** n'influencent pas de façon significative la consommation du Fe^0 dans notre dispositif expérimental. Cependant, ces paramètres ont un impact sur la composition des particules argileuses. Une granulométrie faible entraîne une dissolution plus facile et une libération rapide de silice, disponible pour l'élaboration de nouvelles phases argileuses ferrifères. Cependant, une quantité importante de silice disponible limite la teneur moyenne en fer dans la structure des argiles. Les variations de dissolution du quartz entre le CO_x et SCO_x +quartz peuvent donc être attribuées au moins en partie à des différences de granulométrie du quartz.

D'autres facteurs tels que la nature de la surface réactionnelle du quartz, la présence d'autres minéraux non argileux (feldspaths potassiques par exemple) et également les valeurs des rapports fer/argile et solide/liquide choisis peuvent également contribuer aux différences observées entre les essais avec ajouts de quartz et les essais avec le CO_x non purifié concernant la dissolution du quartz et du fer et l'enrichissement des argiles en fer.

7.2.2. Quelle est l'évolution du système Fe⁰-argile à court terme ?

7.2.2.1. Contexte et objectif de l'étude

Les résultats obtenus lors des réactions d'interaction **Fe⁰-kaolinite** montrent que la majeure partie du fer consommée l'est au cours du premier mois et que l'enrichissement en fer des argiles se fait principalement pendant cette période. Entre 1 et 9 mois, la consommation du Fe⁰ continue mais de façon plus modérée. Afin de savoir si les évolutions observées après 1 mois de réaction se produisent de façon très rapide (dès le premier jour par exemple ou la première semaine), des essais à courts termes ont été réalisés afin d'observer l'évolution du système aux temps courts.

7.2.2.2. Protocole

Les protocoles de conditionnement, stockage et démantèlement sont identiques à ceux des expériences classiques sous atmosphère anoxique. L'argile utilisée est la kaolinite KGa-2 et les durées choisies sont d'un (24 h) et six jours. Aucune expérience témoin en absence de fer n'a été réalisée.

7.2.2.3. Résultats

Comme observé sur les essais à plus longs termes, le surnageant est limpide et les produits solides, sédimentés au fond du pot, ont pris une teinte verdâtre indicatrice de la présence de Fe²⁺.

Caractérisation de la phase liquide

Les valeurs numériques des mesures et analyses de la solution sont récapitulées en Annexe 6 p 323. Après 1 et 6 jours de réaction, les pH sont supérieurs et les Eh inférieurs aux valeurs de l'expérience à 1 mois (Figure 143). La valeur de pH est plus élevée après 6 jours (9,6) qu'après 1 jour (9,3) ce qui indique que la réaction n'est probablement pas totalement amorcée après 1 jour.

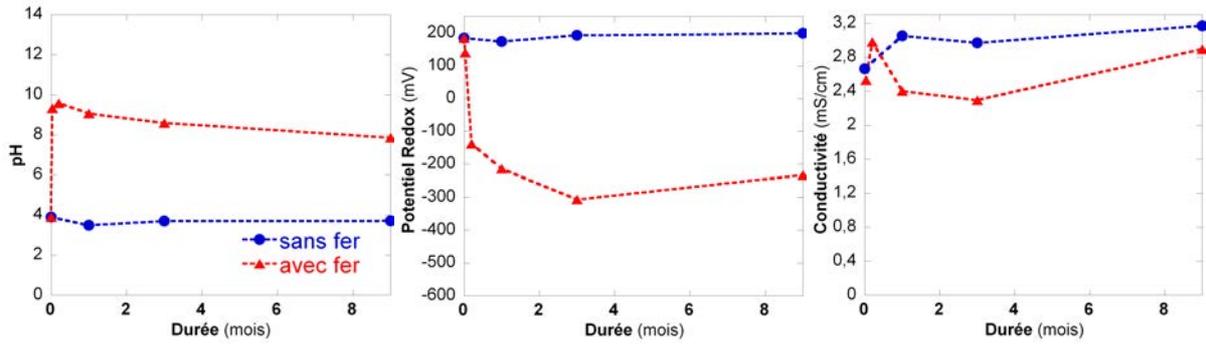


Figure 143. pH, Eh et conductivité des solutions de KGa-2 à court et long termes.

De légères variations de la composition de la solution sont observées en fonction de la durée de réaction (Figure 144). Les concentrations en **potassium** et en **silicium** augmentent progressivement avec le temps alors que la concentration en **magnésium** diminue rapidement et atteint des valeurs nulles à 6 jours. Cela confirme une mobilisation rapide de la faible quantité de magnésium en solution dans les produits de corrosion (ce magnésium est initialement du Mg échangeable). Les concentrations en **fer** après réaction restent très faibles (valeur maximale mesurée : 0,43 mg/L de Fe²⁺ après 9 mois de réaction).

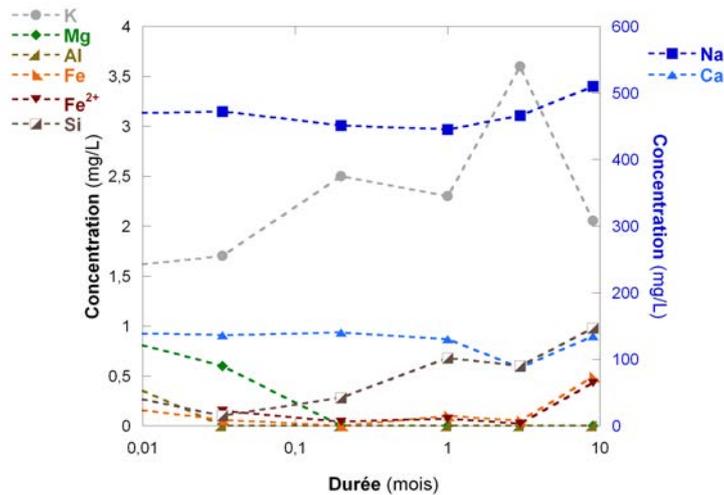


Figure 144. Concentrations des éléments en solution de KGa-2 en fonction du temps (échelle logarithmique).

Caractérisations de la phase solide

Observation et analyses chimiques par MET-EDS

Les observations au MET montrent que certaines particules de kaolinite présentent des bordures légèrement plus émoussées que les argiles initiales dès 1 jour de réaction (Figure 145 a et b). Les modifications restent cependant très faibles par rapport à celles observées après 1 mois de réaction (Figure 145 c).

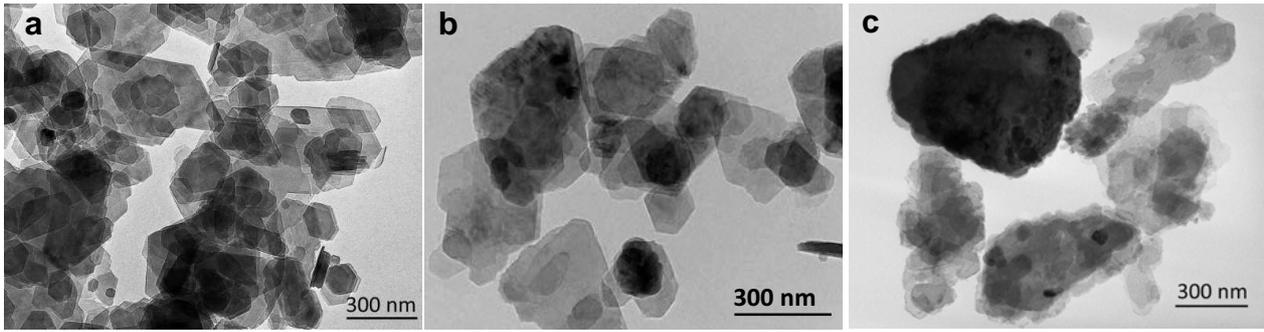


Figure 145. Micrographies MEB a) KGa-2 initiale, b) après 1 jour de réaction, c) après 1 mois de réaction en présence de Fe⁰.

Les analyse EDS (Tableau 24) indiquent un enrichissement en fer non négligeable dès le premier jour de réaction : une teneur moyenne en fer de 1,0 % est mesurée contre 0,3 % initialement. L'intégration du fer dans les particules argileuse débute donc précocement.

Tableau 24. Analyses chimiques par EDS (exprimées en % atomique) des particules argileuses, moyenne sur 10 à 20 particules choisies aléatoirement.

	argile initiale		après 1 jour avec fer		après 1 mois avec fer	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
O	66,2	1,6	67,6	1,2	65,1	2,7
Al	16,7	0,9	15,7	0,7	14,7	2,3
Si	16,8	0,8	15,6	0,6	14,9	2,2
Fe	0,3	0,1	1,0	0,5	5,3	4,9
Al/Si	0,99		1,00		0,99	

Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes réalisés sur les produits de réaction à court terme (Figure 146) montrent une diminution notable de l'intensité de la raie du Fe⁰. Ces raies restent cependant beaucoup plus intenses qu'après 1 mois de réaction. La phase à 7 Å est en cours de formation avec l'apparition des raies à 2,53 et à 2,71 Å (uniquement à 6 jours) ainsi que l'élargissement vers les grands angles de la raie 001. L'absence de la 2^{ème} raie de la magnétite ne permet pas de déterminer si la magnétite se forme à ce stade.

Ces échantillons n'ont pas été analysés par spectroscopie Mössbauer. Il est possible d'établir une relation linéaire entre l'intensité intégrée de la raie de diffraction du Fe⁰ et la proportion de Fe⁰ mesurée par spectroscopie Mössbauer dans les échantillons après réaction (Tableau 25, Figure 147). Les intensités intégrées de la raie du Fe⁰ sont également mesurées sur les DRX du mélange de départ et d'un mélange Fe⁰-KGa-2 contenant 2 % en masse de Fe⁰. Les proportions de fer restantes déduites de cette corrélation sont de 72 et 55 % après 1 et 6 jours de réaction respectivement.

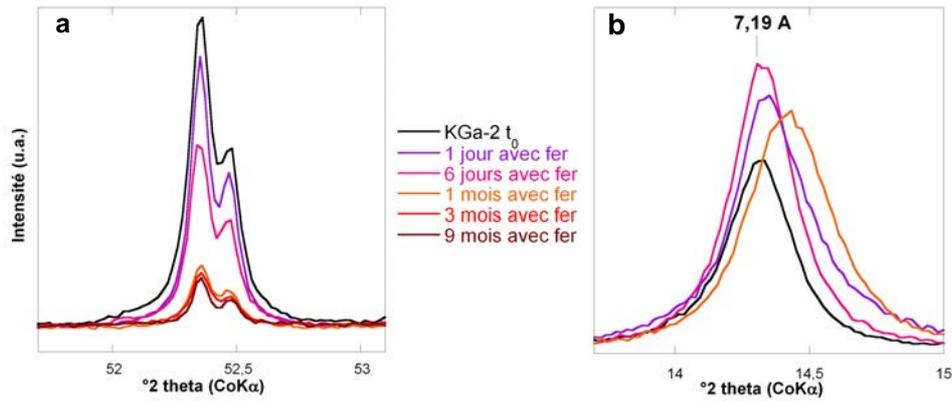


Figure 146. Diffractogrammes X sur poudre désorientée de KGa-2 avant et après réaction en présence de fer, à court et à long terme en présence de standard. a) raie du Fe⁰, b) raie 00L.

Tableau 25. Valeurs d'intensité intégrées de la raie du Fe⁰ et abondance de Fe⁰ correspondante (les valeurs en rouge sont celles déduites de la corrélation).

durée	intensité intégrée raie Fe ⁰	abondance de Fe ⁰
0	4,773	100
1 jour	3,623	72
6 jours	2,744	55
1 mois	1,173	17
3 mois	0,720	11
9 mois	0,568	7
-	0,227	2

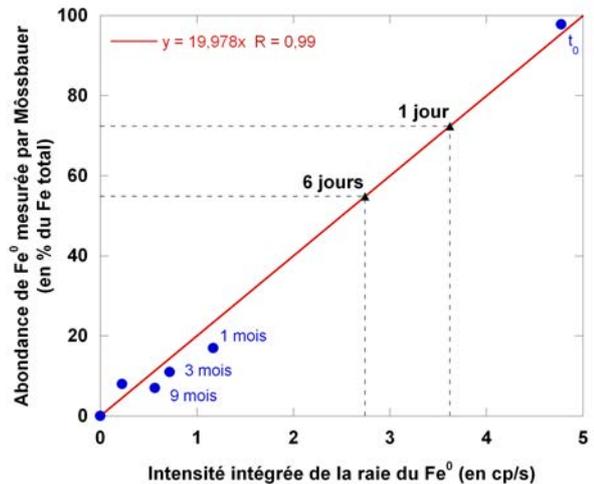


Figure 147. Abondance du Fe⁰ en fonction de l'intensité intégrée de la raie du Fe⁰.

7.2.2.4. Conclusion

Ces essais à courts termes montrent que le pH est rapidement fortement basique (9,1 après 24 h de réaction) et atteint une valeur proche de 10 après 6 jours de réaction. A aucun moment le fer n'est en solution. La rapidité de la réaction entre le Fe⁰ et la kaolinite est confirmée puisqu'une estimation indique que 28 % du Fe⁰ est consommé dès le premier jour (45 % après 6 jours) et que les argiles contiennent 1 % de fer après 1 jour de réaction. La formation de nouvelles phases à 7 Å est également observée dès le 1^{er} jour de réaction.

Si un flash de pH est mis en évidence dans notre système réactionnel, l'évolution du pH ne se fera probablement pas aussi rapidement dans le milieu naturel lors du stockage des déchets radioactifs. La cinétique de nos expériences n'est donc pas la même que celle qui sera potentiellement observée en milieu naturel.

7.2.3. Le contact physique entre le Fe⁰ et les argiles est-il indispensable à la réaction d'interaction Fe⁰-argile ?

7.2.3.1. Contexte et objectif de l'étude

L'objectif est de comprendre le rôle de l'interface entre les grains de Fe⁰ et les argiles. Le contact physique est-il indispensable à la consommation du fer et à l'évolution des phases argileuses ? Au contraire, la solution peut-elle servir de vecteur aux ions Fe (et aux autres ions provenant de l'argile). Dans ce cas, les évolutions du Fe⁰ et des phases argileuses sont-elles identiques ou non, à celles observées avec contact ?

Un essai préalable d'expériences sans contact physique entre les particules argileuses et les grains de Fe⁰ a été réalisé par M. Perronnet au cours de sa thèse (2004) sur une smectite. Le Fe⁰ a été séparé de l'argile par une membrane de dialyse et l'expérience réalisée sous atmosphère initialement oxydante. Cet essai a montré que le contact physique entre le Fe⁰ et la smectite est nécessaire à la réactivité (ou bien que la vitesse de réaction est beaucoup plus lente par cet intermédiaire). Cependant, un unique essai a été réalisé et des fuites au niveau de la membrane de dialyse sont suspectées. Il s'agit donc ici de confirmer et de compléter ces données, en milieu anoxique, et sur différentes phases argileuses.

7.2.3.2. Mise en place du protocole

Des essais préliminaires ont été réalisés sur la kaolinite KGa-2 afin de mettre au point le protocole d'interaction Fe⁰-argile (matériel, quantité de phases argileuses, proportions et mode d'introduction des réactifs...). Le lecteur intéressé par les expériences réalisées et la démarche adoptée peut se référer au rapport ANDRA de Rivard et al. (2010) en pages 212 à 219.

7.2.3.3. Matériel

Afin de séparer physiquement le Fe⁰ des argiles, une cellule en polypropylène a été dessinée et usinée (LEM/CRPG, Figure 148). La cellule est constituée d'un corps muni de deux bouchons à vis présentant une ouverture. Une membrane de dialyse en cellulose régénérée (marque Spectrum[®], valeur de coupure de 6 à 8 kDa) est disposée entre le bouchon et le corps fermant ainsi l'ouverture des bouchons. Des joints nitriles assurent l'étanchéité au niveau des contacts membrane/polypropylène.

En raison du faible volume de la cellule (8 cm³), les proportions classiques n'ont pu être utilisées. De plus, le choix a été fait de conserver les rapports fer/argile de 1/3 et argile/solution de 1/20 à **l'intérieur de la cellule** (soit 8 mL de solution pour 0,40 g d'argile). L'immersion totale de la cellule dans le réacteur étant nécessaire, le rapport global

argile/solution **dans le réacteur** diminue alors fortement, (la quantité de 120 mL de solution dans le réacteur est conservée). Le Tableau 26 résume les proportions utilisées. Les essais ont été réalisés sur la **kaolinite KGa-2**, la **smectite SWy-2** et l'**illite-T3** (taille la plus petite).

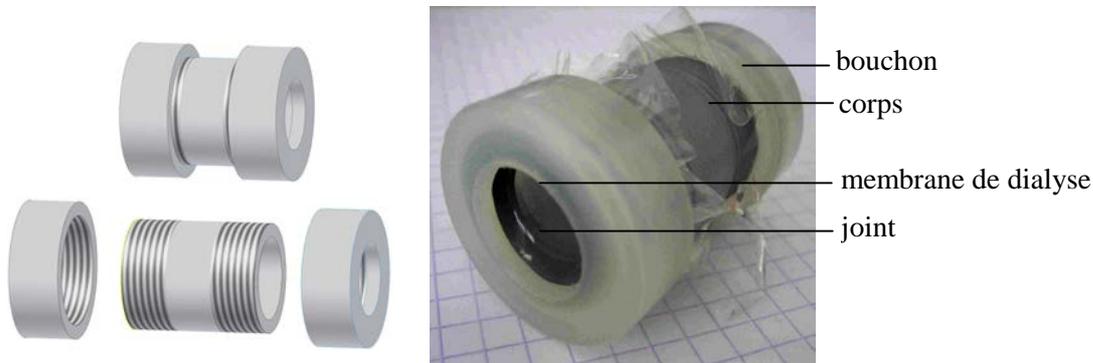


Figure 148. Schéma et photographie de la cellule permettant de séparer physiquement le Fe⁰ de l'argile et laissant passer les ions en solution.

Tableau 26. Rapports fer/argile et argile/solution utilisés dans les différents compartiments au cours des essais avec et sans contact.

	fer/argile	argile/solution global	argile/solution cellule	argile/solution réacteur
avec contact	0,33	0,05	0	0,05
sans contact	0,33	0,0033	0,05	0

7.2.3.4. Protocole

Une extrémité de la cellule est fermée à l'aide d'une membrane humidifiée, 0,40 g d'argile sont placés dans la cellule puis celle-ci est remplie de solution chlorurée-salée. La seconde extrémité de la cellule est fermée par une membrane et la solution chlorurée-salée est versée dans le réacteur (120 mL au total). Les étapes suivantes sont réalisées sous atmosphère anoxique (N₂). L'ensemble est mis à dégazer par bullage d'azote pendant 45 min puis le Fe⁰, sous forme de poudre (0,13 g) est ajouté dans le réacteur. Le réacteur est fermé puis maintenu à 90°C pendant 1 mois. Le réacteur est ensuite ouvert sous atmosphère anoxique et la solution centrifugée à 46 300 g pendant 45 min. Les produits ferreux sont lyophilisés et le pH, le Eh et la conductivité de la solution sont mesurés sous atmosphère anoxique à 25°C. Le contenu de la cellule est congelé directement dans la cellule puis est lyophilisé.

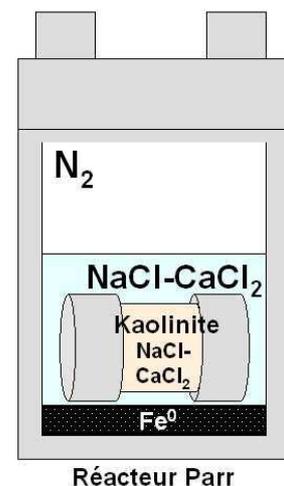


Figure 149. Schéma du dispositif des expériences sans contact physique entre le Fe⁰ et les argiles.

7.2.3.5. Résultats

Les solutions sont limpides et les produits ferreux sont noirs, déposés au fond et sur les parois du revêtement téflon. Les membranes ne sont pas colmatées et les argiles ont pris une légère teinte verdâtre (plus marquée pour les argiles localisées à proximité des membranes).

Caractérisation de la phase liquide

Les valeurs de pH des solutions du réacteur sont plus élevées que les valeurs initiales des solutions équilibrées mais restent plus faibles que celles obtenues lors des expériences avec contact (Tableau 27). Les valeurs des différentes argiles sont proches les unes des autres (valeurs entre 7,6 et 7,9). La différence observée avec les essais avec contact est probablement due à la plus faible quantité de Fe⁰ introduite dans les expériences sans contact (0,13 au lieu de 2 g). Tous les Eh ont des valeurs proches (-290 à -262 mV) mais la comparaison avec le mode contact diffère d'une argile à l'autre : très légère diminution pour KGa-2 et ill-T3 et augmentation importante pour SWy-2. Les conductivités mesurées sont du même ordre de grandeur que celles des expériences avec contact.

Les concentrations de **calcium** en solution sont plus importantes que celles des états initiaux et des essais avec contact du fait d'une quantité d'argile trop faible pour observer un échange Na-Ca entre la solution et l'argile comme dans le cas des essais avec contact (nettement observable pour la smectite et l'illite). Les plus faibles concentrations en **sodium** observées pour l'illite et la smectite confirment que l'échange Na-Ca est moins important. Les concentrations en **magnésium** sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sans contact sauf dans le cas de l'illite où les valeurs sont plus faibles. Cela est également dû à un effet de dilution : plus faible quantité d'illite introduite pour un même volume de solution que dans les expériences avec contact.

La présence de **fer** en quantité non négligeable en solution est systématiquement observée pour les trois argiles. Pour l'illite et la smectite, le fer est uniquement présent sous forme Fe²⁺. Dans le cas de la kaolinite, la quantité de fer dosée est près de trois fois plus importante que pour les deux autres argiles mais la moitié uniquement est dosée sous forme Fe²⁺. Cette particularité n'est pour l'instant pas expliquée et il pourrait être intéressant de renouveler l'expérience pour confirmer cette différence. En absence d'argile, lors de la réaction du Fe⁰ seul et lors des expériences avec contact, des quantités très faibles de fer sont dosées. Cela signifie donc que la simple présence d'argile impose des conditions physico-chimiques favorisant le maintien de Fe²⁺ en solution (dissolution du fer privilégiée, précipitation sous forme d'oxydes de fer limitée ou absence ou limitation de l'intégration du Fe²⁺ dans l'argile).

Tableau 27. pH, Eh, conductivité et dosage des éléments en solutions des expériences sans contact après 1 mois de réaction, comparées aux expériences avec contact. Les concentrations sont exprimées en mg/L.

	pH	Eh (mV)	conductivité (mS/cm)	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe total	Fe ²⁺	Si
valeurs calculées de la solution initiale				476		152					
KGa-2 initiale	3,9	184	2,7	462	1,3	146	1,6	1,7	0,5	n.a.	0,9
KGa-2 sans contact	7,6	-262	2,6	546*	1,4	163	<0,5	<1	13,6	6,7	0,3
KGa-2 avec contact	9,1	-214	2,4	445	2,3	130	<0,5	<1	0,1	0,07	0,7
SWy-2 initiale	7,0	-22	2,5	606	3,6	33,9	2,3	<1	0,4	n.a.	10,4
SWy-2 sans contact	7,9	-264	2,7	609	2,1	125	2,4	<1	3,5	3,0	0,30
SWy-2 avec contact	9,4	-532	3,2	659	2,4	14,5	<0,5	<1	0,2	0,10	2,2
ill-T3 initiale	5,6	24	3,1	571	5,4	30,5	1,0	<1	0,3	n.a.	7,1
ill-T3 sans contact	7,9	-290	2,6	591	4,7	148	2,5	<1	4,6	4,7	1,16
ill-T3 avec contact	9,3	-270	2,6	604	11,7	19,4	<0,5	<1	<0,02	0,11	1,3
Fe⁰ + solution	9,0	-288	3,0	465	1,69	152	<0,5	<1	0,03	0,03	0,15
Incertitudes (%)				5	2	2	2	-	5	5	10

n.a.=non analysé. = valeur anormalement élevée.*

Diffraction des rayons X

Le diffractogramme des **produits ferreux** issus de l'expérience avec kaolinite, montre la formation de magnétite en quantité plus faible que pour la réaction du Fe⁰ sans argile (Figure 150). Le rapport des intensités de la raie du Fe⁰ sur la raie de la magnétite est de 0,6 pour le Fe⁰ seul et de 9,8 pour la réaction sans contact. De nouvelles raies signalées en bleu sont observables entre 9 et 3 Å³. Leur intensité étant faible, l'attribution n'est pas certaine. La raie à 9,42 Å peut correspondre à une espèce de type zéolite ou à un sulfure d'aluminium ; les raies à 7,11, 4,75 et 3,55 Å traduisent probablement la présence de clinochlore et la raie à 3,12 pourrait correspondre à un sulfure. Des éléments (Al, Si, Mg...) ont donc transités de la cellule (contenant initialement l'argile) vers le réacteur (contenant initialement le Fe⁰).

Les diffractogrammes des **argiles** contenus dans la petite cellule ne montrent pas de différence significative avec ceux des argiles de départ. Aucune nouvelle phase n'est visible (absence de phase à 7 Å et de magnétite) et dans le cas de la kaolinite, le décalage de la raie 001 vers les grands angles est négligeable.

³ Les bombements observés vers les petits angles sont dus à l'utilisation d'un porte-échantillon différent de celui utilisé pour l'autre échantillon en raison du peu de matière disponible (0,13 g de Fe⁰ initialement introduit).

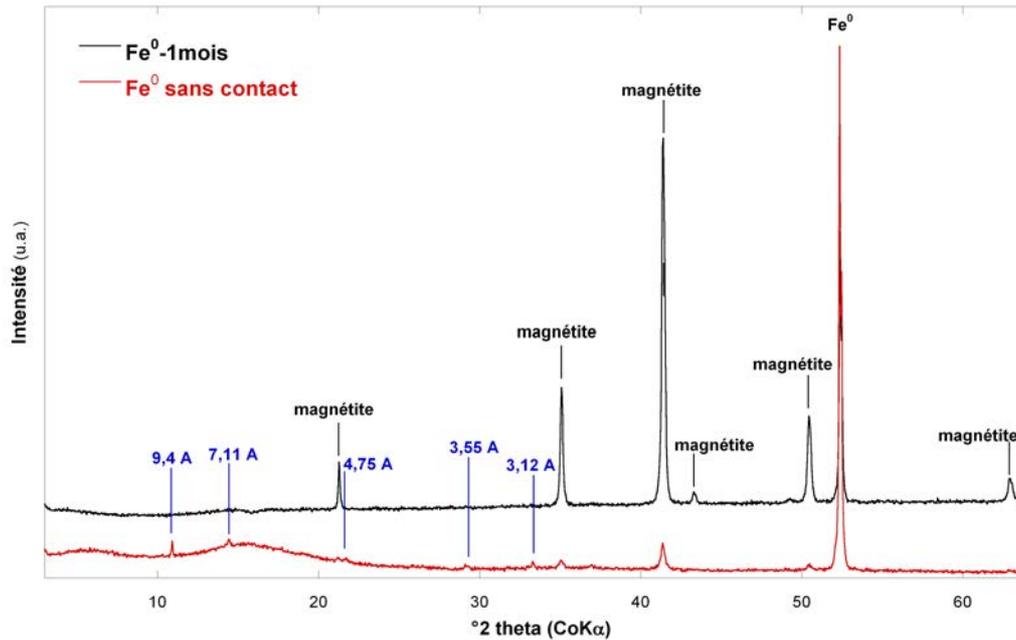


Figure 150. Diffractogrammes X des produits ferreux sans contact, comparé aux produits de la réaction Fe⁰ sans argile.

Observations et analyses au MEB des produits ferreux

L'observation des produits ferreux issus de la réaction avec la **kaolinite** montre que les grains de Fe⁰ sont entièrement recouverts d'une fine couche d'oxydes de fer granuleuse. Les seules zones où le Fe⁰ est visible résultent probablement du broyage des produits après lyophilisation (rayures visibles). Au contraire, dans le cas de l'**illite**, les grains de Fe⁰ ne sont que partiellement recouverts par ces mêmes petits oxydes de fer. Lorsque le Fe⁰ réagit sans argile, des oxydes de fer se forment également à sa surface mais ceux-ci sont constitués de cristaux de plus grande taille et ne recouvrent pas entièrement le Fe⁰ après 1 mois de réaction.

Dans le cas de la **kaolinite**, sur la plupart des grains de Fe⁰, des particules extrêmement fines et en texture de voile sont visibles (Figure 151a). L'analyse EDS révèle la présence de Si, Al, Fe, O, Ca, Na ainsi que de soufre en quantité non négligeable (jusqu'à 5 % d'après l'analyse semi-quantitative EDS). Dans le cas de l'**illite**, les grains de Fe⁰ sont également partiellement recouverts de particules silicatées s'organisant en pelotes (Figure 151b). Ces particules sont essentiellement constituées de silice, de fer, d'oxygène et la présence de soufre est également observée au cours de certaines analyses. Des éléments provenant des argiles, Al et Si, ont donc transité de la cellule vers le compartiment contenant le fer. La présence de soufre, déjà détectée par DRX et observée au MEB dans les deux échantillons n'est pour l'instant pas expliquée (pollution ?).

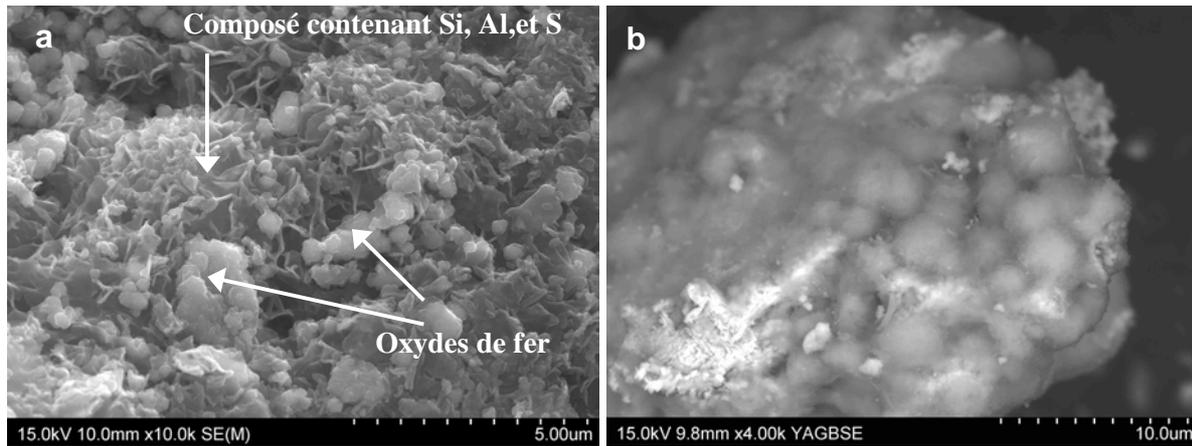


Figure 151. Micrographies MEB de la surfaces des grains de Fe⁰ après réaction sans contact (a) entre la kaolinite et le Fe⁰, (b) entre l'illite et le Fe⁰.

Observations et analyses par MET-EDS des phases argileuses

La majorité des particules de kaolinite ne présente pas de modification morphologique et conserve leur forme hexagonale caractéristique et la netteté de leurs bordures. Seules quelques rares particules ont des contours moins nets. Les particules argileuses de la smectite SWy-2 après réaction ne montrent aucune variation morphologique.

Les analyses EDS récapitulées dans le Tableau 28 indiquent un enrichissement en fer pour l'ensemble des particules de kaolinite analysées et une proportion de fer moyenne de 0,51 % (contre 0,27 % initialement). Cet enrichissement est inférieur à celui observé pour une même durée en mode contact (5,3 %) mais est cependant significatif. Les analyses sur la smectite montrent également un enrichissement en fer du même ordre de grandeur.

Tableau 28. Analyses par MET-EDS des particules argileuses de KGa-2 et SWy-2 initial et après 1 mois de réaction, avec ou sans contact. Résultats exprimés en pourcentage atomique, moyenne sur une vingtaine de particules. M = moyenne ; E-C = écart-type.

	KGa-2						SWy-2					
	initiale		sans contact		avec contact		initiale		sans contact		avec contact	
	M	E-C	M	E-C	M	E-C	M	E-C	M	E-C	M	E-C
O	66,2	1,6	65,9	1,8	65,1	2,7	64,5	2,6	63,0	5,4	65,4	0,9
Na	-	-	-	-	-	-	1,6	0,2	0,2	0,4	0,1	0,1
Mg	-	-	-	-	-	-	1,2	0,1	0,9	0,2	0,8	0,1
Al	16,7	0,9	16,8	1,0	14,8	2,3	9,3	0,6	9,6	1,1	8,2	0,4
Si	16,8	0,8	16,8	0,9	14,9	2,2	22,0	1,6	22,7	3,3	18,3	0,9
K	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Ca	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1	1,0	0,6	0,3	0,1
Fe	0,3	0,1	0,5	0,2	5,3	4,9	1,2	0,2	2,4	1,8	7,0	1,0

7.2.3.6. Conclusion

En absence de contact physique entre l'argile et le Fe⁰, l'augmentation du pH est plus faible que lors des expériences avec contact du fait d'un rapport Fe/solution utilisé inférieur. Du fer ferreux est mesuré en quantité non négligeable dans les solutions, contrairement aux expériences précédentes. Enfin, la présence de magnésium est également détectée (pour la smectite et l'illite) alors que celui-ci est absent lors de l'interaction avec contact.

Une faible proportion de Fe⁰ a évolué en oxydes de fer dans le réacteur. La consommation du Fe⁰ est plus faible que lorsque le Fe⁰ réagit seul et la morphologie des oxydes de fer est différente (cristaux plus petits et moins bien cristallisés). Cette différence est probablement due à la plus faible augmentation de pH du milieu. De plus, de part la finesse des grains d'oxydes de fer, cette couche de passivation est peut-être plus homogène et protège ainsi d'avantage le Fe⁰ de la poursuite de l'oxydation. Des phyllosilicates riches en fer sont observés dans ce compartiment indiquant une dissolution, au moins partielle, de l'argile initiale de la cellule et la migration de ces éléments à travers la membrane vers le compartiment contenant le Fe⁰.

Les phases argileuses situées à l'intérieur de la cellule n'ont pas subi de transformation morphologique similaire à celles observées lors des réactions avec contact et aucune nouvelle phase n'est détectée par DRX. Cependant, les analyses MET-EDS montrent systématiquement un léger enrichissement en fer des particules argileuses. Cela signifie donc que le contact physique entre le Fe⁰ et les particules argileuses n'est pas indispensable à l'enrichissement en fer des particules argileuses et à la formation de nouvelles phases silicatées. Les ions fer mais également les ions Al, Si et Mg utilisent la solution comme vecteur de transport. La présence d'une quantité importante d'ions Fe²⁺ en solution en mode sans contact confirment que la solution peut servir de compartiment de stockage dans certaines conditions et lorsque la demande en cations fer est faible (peu d'argile et particules éloignées des cations fer).

Les modifications des phases argileuses restent cependant peu avancées par rapport à celles observées lors d'un contact Fe⁰-argile. Le rapport fer/solution plus important utilisé dans ce dispositif limite l'augmentation du pH par rapport aux expériences avec contact et par conséquent limite la dissolution des phases argileuses initiales et la remobilisation du fer dans des silicates de fer. De plus, les modifications de plus faible ampleur observées en mode sans contact sont aussi probablement dues à des paramètres géométriques : surface d'échange plus limitée, distance plus importante entre le fer et les argiles et présence de la membrane ralentissant le transfert des ions.

Du fait des pH plus faibles enregistrés en mode sans contact, il est difficile d'estimer le rôle du contact physique par rapport à celui de l'élévation de pH dans le déclenchement et l'accélération de la réaction. Il serait pour cela nécessaire d'obtenir une augmentation du pH identique à celles observées au cours des réactions avec contact en utilisant le même rapport Fe/solution.

Dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, cette situation sans contact peut apparaître d'avantage significative que les expériences avec contact. En effet, dans nos systèmes réactionnels, la quantité de particules argileuses pouvant être en contact avec le fer métal est importante en raison du fort rapport fer/argile utilisé. Au contraire, dans les conditions de stockage, très peu de particules argileuses seront en contact direct avec les tubes guides métalliques en comparaison de la quantité d'argile pouvant être impactée par les fluides. De plus, cet échange des éléments par la solution aura peut-être lieu directement entre les tubes guides et l'argilite si des interstices persistent entre ces deux éléments.

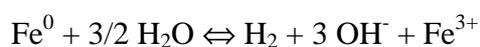
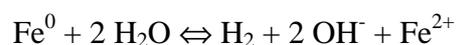
Chapitre 8.

Conclusions

Les argiles étant considérées comme les phases les plus réactives du COx vis à vis du Fe⁰, les études ont été focalisées dans un premier temps sur ces phases argileuses. Les différentes familles d'argile ont été étudiées séparément afin de comprendre leurs mécanismes d'interaction et d'estimer leur contribution dans la réactivité du COx. Le système fer-kaolinite a été plus particulièrement étudié car peu d'études ont été menées jusque-là sur cette phase et les premiers résultats obtenus sous atmosphère anoxique non contrôlée apparaissaient contradictoires (forte consommation du fer mais peu de transformation de l'argile). De plus, cette phase argileuse est relativement simple chimiquement ce qui permet d'accéder plus facilement aux mécanismes de transformation. Les différences de réactivité entre le COx et sa fraction argileuse SCOx, en terme d'oxydation du fer et d'enrichissement en fer des argiles, nous ont conduit à nous intéresser aux minéraux non argileux du COx. Ce point est devenu particulièrement important car la forte augmentation de la vitesse de corrosion du fer dans une suspension d'argilite du COx en comparaison d'une suspension de smectite MX80 a notamment été confirmée par plusieurs observations au sein du GL-VFA.

8.1. Une évolution similaire des différentes phases argileuses constitutives de l'argilite du COx

Dans nos conditions expérimentales, quelle que soit l'argile utilisée (illite, smectite, kaolinite ou fraction argileuse du COx) la réaction avec le Fe⁰ en solution chlorurée-salée à 90°C et sous atmosphère anoxique entraîne une oxydation rapide, mais partielle, du Fe⁰. L'oxydation anodique du fer et l'hydrolyse cathodique de l'eau, selon les réactions suivantes, libèrent des ions OH⁻ en solution et de l'H₂, entraînant une augmentation du pH et le déplacement du système vers un état réducteur.



Pour toutes les argiles, TO comme TOT, une dissolution des phases argileuses initiales et la formation **de serpentines ferrifères** sont observées. L'amplitude des transformations varie cependant d'une argile à l'autre. Les quantités de Fe⁰ consommées sont les moins importantes dans le cas de l'illite (Figure 152a) alors que la kaolinite est la phase argileuse pure pour laquelle la consommation de Fe⁰ est la plus importante. La **dissolution des phases argileuses** initiales et le **pourcentage moyen de fer** dans les particules argileuses (MET-EDS) varient également d'une argile à l'autre (Figure 152 b). La teneur en fer moyenne des particules d'illite et de kaolinite est plus faible que dans le cas des smectites. Pour toutes les phases argileuses, les écart-types sont très importants du fait de la présence de particules très riches en fer.

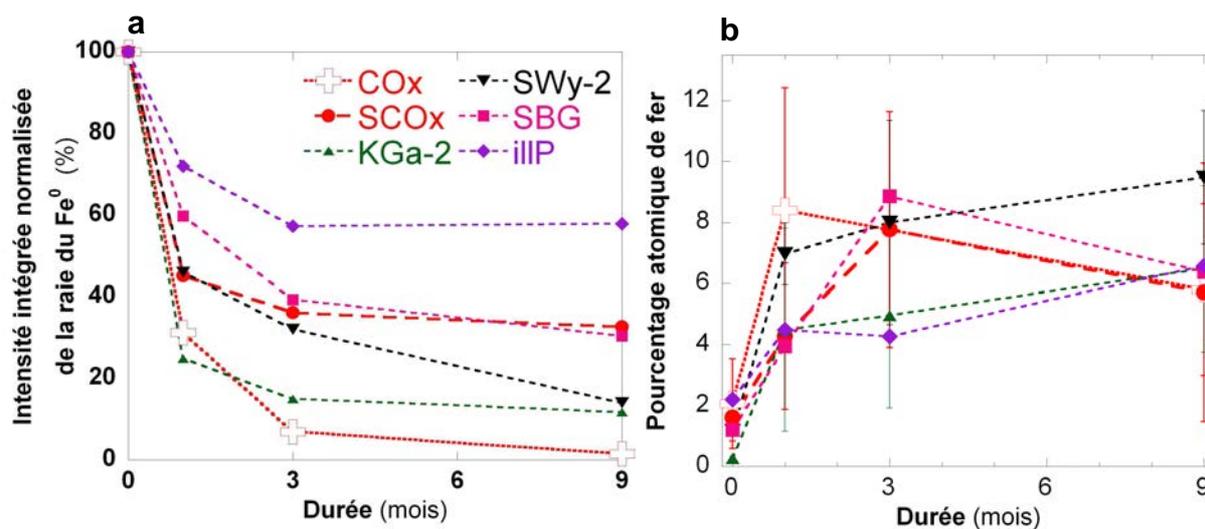


Figure 152. a) évolution de l'intensité intégrée de la raie de diffraction principale du Fe⁰ en fonction du temps et de la phase argileuse. b) évolution de la proportion de fer dans les particules argileuses de la fraction fine en fonction du temps et de la phase argileuse, mesurée par MET-EDS. COx = argilite du Callovo-Oxfordien, SCox = fraction argileuse du COx, KGa-2 = kaolinite de Géorgie, SWy-2 = smectite du Wyoming, SBG = smectite de la bentonite de Géorgie, ill-P = illite du Puy.

Une différence concerne également la quantité de serpentine ferrifère formée, également très variable selon les argiles. Bien que ces phases soient difficilement quantifiables, les quantités formées en présence d'illite et de smectite SBG apparaissent plus faibles que dans le cas de la kaolinite et de la smectite SWy-2. L'existence de fortes variations de réactivité selon les smectites, déjà mis en évidence par Lantenois et al. (2005) et Perronnet et al. (2007) est vérifiée. Pour ces trois paramètres, SCox occupe généralement une position intermédiaire.

Avec les données à disposition, il n'est actuellement pas possible d'établir une relation directe entre la consommation de fer, la proportion de fer dans les particules argileuses et la quantité de serpentines ferrifères formées pour les différentes phases argileuses. En effet, si dans le cas de l'illite, les variations sont cohérentes (faible consommation du fer, peu de fer dans les argiles, peu de serpentines ferrifères formées), cette tendance ne s'applique pas à la kaolinite pour laquelle la consommation du fer est la plus importante alors que l'enrichissement moyen des particules argileuses reste relativement faible. La formation de magnétite en quantité variable selon les argiles ainsi que le mécanisme de formation des nouvelles phases ferrifères (voir paragraphe 8.3 p 277) peuvent expliquer ces différences.

8.2. Une réaction rapide conduisant à des produits hétérogènes

Les expériences à court terme sur la kaolinite illustrent la rapidité de la réaction liée au **flash basique** et à l'augmentation de Eh observés dès le premier jour de réaction. Ces évolutions résultent de l'oxydation très rapide du fer. L'utilisation d'un rapport fer/liquide plus faible pour les essais sans contact par rapport aux essais traditionnels montre que l'ampleur de la variation de pH est fonction de ce rapport, ou plus probablement du **rapport surface de**

fer/quantité de liquide. De la même manière, les **expériences sans contact** et avec ajout de colloïdes de silice à SCO_x sont les deux séries d'expériences où il n'y a peu ou pas d'augmentation du pH, **présence de fer en solution**, absence de phase à 7 \AA et enrichissement en fer très faible des particules argileuses. Si en mode sans contact, la faible réactivité peut être en partie attribuée à des paramètres géométriques (distances fer-argile) et dans le cas de l'ajout de colloïdes de silice, à la compétition entre fer et silice, la faible réactivité peut également être expliquée par la faible augmentation du pH. Ainsi, les réactions pourraient être déclenchées par le franchissement d'un **seuil de pH** que l'on peut rapprocher du seuil en rapport fer/argile mis en évidence par Perronnet et al. (2008). Une modification de la surface spécifique du fer, dépendant directement de la nature de l'apport en fer (plaques, grains, nanoparticules) entraînerait probablement des variations de pH importantes. Il pourrait donc être intéressant d'évaluer l'impact d'une variation de surface spécifique des grains de fer sur la réactivité du système Fe^0 -argile.

La comparaison des résultats obtenus à 1, 3 et 9 mois confirme que la plupart des transformations se déroulent au cours du premier mois. Par la suite, les transformations se poursuivent mais de façon beaucoup plus lentes. Dans nos conditions expérimentales, l'analyse des **systèmes aux temps courts** semble suffisante pour l'étude des mécanismes.

Une conséquence de la rapidité de la réaction est la **forte hétérogénéité** des produits obtenus à toutes les échelles, les équilibres locaux forçant les précipitations. Au niveau de l'échantillon, fractions fines et fractions grossières diffèrent morphologiquement et chimiquement. A l'échelle des agrégats et des particules, proportions de fer mais également rapports $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ varient selon les particules.

8.3. La précipitation des serpentines ferrifères en relation avec la phase argileuse initiale

L'étude de l'interaction Fe^0 -kaolinite montre que les feuillets de serpentines ferrifères précipitent sur les surfaces basales des particules de kaolinite (Figure 153).

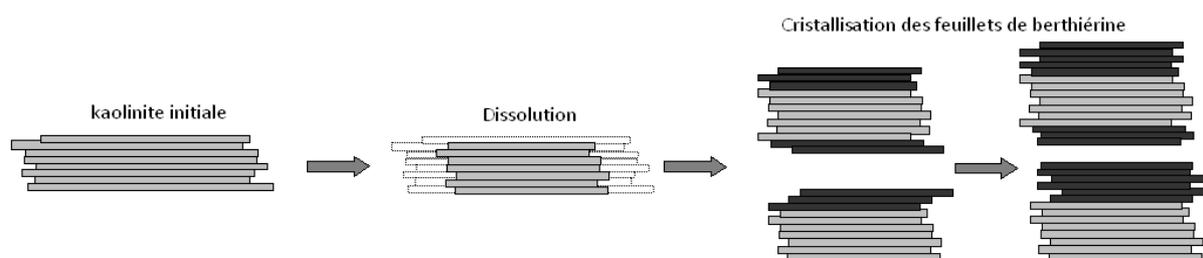


Figure 153. Mécanisme de transformation de la kaolinite en un mélange serpentine ferrifère-kaolinite en présence de Fe^0 à 90°C sous atmosphère anoxique.

Ce mécanisme est proposé sur la base des analyses MET-EDS (enrichissement systématique en fer des particules argileuses et absence de pôle pur kaolinite ou serpentine), des mesures d'absorption d'argon basse pression (estimation des largeurs et hauteurs des particules) et des analyses DRX (calculs du nombre de feuillets cohérents dans les espèces argileuses). La présence systématique de particules mixtes kaolinite-serpentine ferrifères est également confirmée par les techniques de spectroscopies XAS et STXM. Pour les autres argiles, les mesures d'adsorption basse pression n'ont pas été réalisées mais les analyses MET-EDS indiquent également un enrichissement systématique des argiles et l'absence des phases argileuses initiales. Comme pour la kaolinite, une déstabilisation modérée des phases argileuses initiales et l'absence d'interstratifiés avec les serpentines-Fe sont mises en évidence par DRX. Ces résultats suggèrent la formation de particules mixtes argile initiale-serpentine ferrifère démixées telle que démontrée pour la kaolinite.

La précipitation des serpentines ferrifères sur les surfaces basales des particules argileuses initiales d'illite et de smectite peut apparaître comme un phénomène moins favorable que pour les kaolinites dans lequel cas, phase initiale et phase néoformée sont toutes deux des phases à 7 Å. Cependant, une croissance à partir des faces latérales apparaît de ce fait encore moins favorable. L'hypothèse d'une précipitation des serpentines ferrifères sur les faces basales des particules argileuses préexistantes d'illite et smectite est renforcée par l'observation en HRTEM pour l'illite et SCO_x + quartz (seuls produits de réaction analysés par cette méthode), de serpentines directement en contact avec des feuillets d'illite (Figure 154).

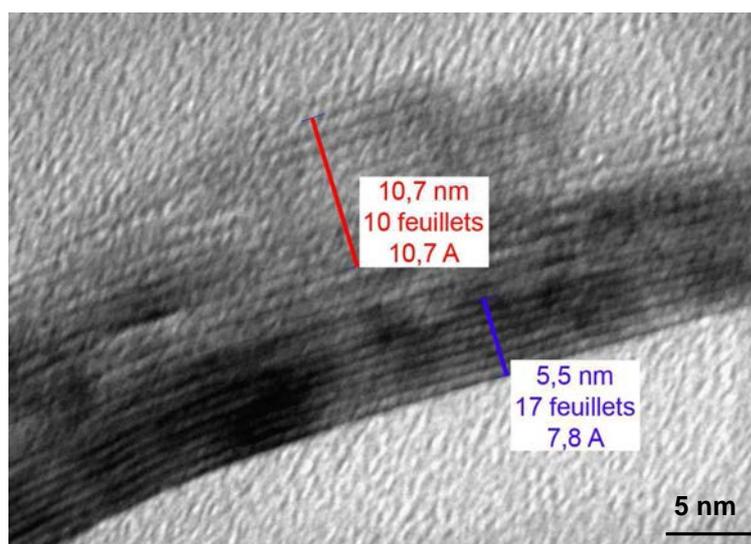


Figure 154. Micrographie HRTEM de coupe des particules argileuses (ill-T3) après réaction (9 m-Fe) montrant des particules à 10 Å (illite initiale) et à 7 Å (serpentine ferrifère) accolées.

Ce phénomène n'est pas le seul mécanisme car la précipitation de serpentines ferrifères se produit également de façon indépendante des particules initiales de smectite et d'illite. En effet, des particules argileuses néoformées présentant des morphologies en chevelure ou en fines baguettes, totalement différentes des particules argileuses initiales sont systématiquement observées au MET pour l'illite, les smectites, le COx et SCOx. Ces dernières observations sont compatibles avec les mécanismes de croissance au sein de gel dans le cas de l'interaction Fe^0 -smectite proposés par Lantenois et al. (2005) et Perronnet et al. (2008). Pour ces argiles TOT deux types de précipitation de serpentines ferrifères seraient donc possibles. Les produits d'interaction Fe^0 -illite et Fe^0 -bentonite de Géorgie ont également été analysés par XAS et STXM. L'exploitation de ces résultats pourrait apporter d'avantage d'informations sur les deux types de mécanismes de croissance des serpentines ferrifères dans les argiles TOT.

8.4. Les serpentines ferrifères, des phases argileuses instables

Dans le cas du système kaolinite-berthierine, une relation directe est établie entre la proportion de Fe^{2+} dans les phases argileuses ferrifères, mesurée par spectroscopie Mössbauer, et le Eh de la solution (Figure 155 a). Pour les autres phases argileuses, les points obtenus ne montrent pas une telle corrélation.

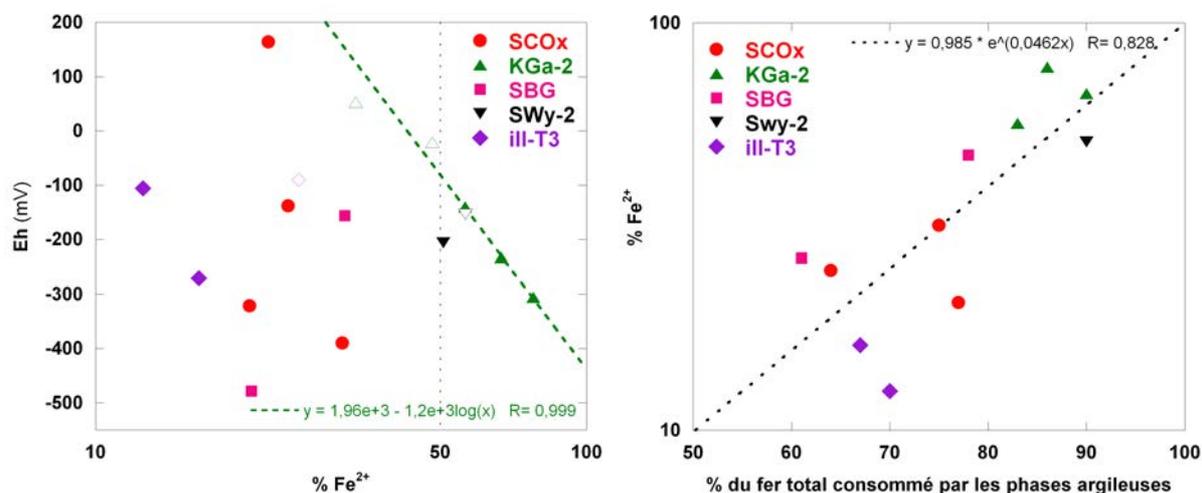


Figure 155. a) évolution du Eh de la solution en fonction du pourcentage de Fe^{2+} dans les particules argileuses (données Mössbauer). Les figurés vides correspondent aux données obtenues pour les expériences avec entrée d'oxygène, b) pourcentage de Fe^{2+} en fonction du pourcentage atomique de fer dans les particules argileuses (par rapport à l'ensemble du fer dans l'échantillon), déterminés par spectroscopie Mössbauer.

La Figure 155 a indique également une forte hétérogénéité de proportion de Fe^{2+} dans les argiles après réaction en fonction de la nature de l'argile de départ. Pour la kaolinite, le Fe^{2+} domine systématiquement alors que pour les autres argiles étudiées le Fe^{3+} est prédominant

(SCOx, illite et smectite du Wyoming) ou le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} est proche de 1 (bentonite de Géorgie). Les variations de proportions de Fe^{2+} en fonction des argiles peuvent être mises en relation avec la proportion de fer consommé dans les phases argileuses (Figure 155 b, données de spectroscopie Mössbauer correspondant à la proportion de fer dans les phases argileuses par rapport au fer total de l'échantillon, à ne pas confondre avec le pourcentage atomique de fer dans les particules argileuses⁴). En effet, la kaolinite présentant la proportion de Fe^{2+} la plus importante est l'argile qui entraîne la consommation de plus de Fe^0 , l'illite a la plus faible proportion de Fe^{2+} et est celle pour laquelle la proportion de fer dans les argiles est la plus faible et les points de SCOx occupent une position intermédiaire. Ces variations de comportement entre les argiles peuvent également être liées à la nature des phases argileuses formées. Dans le cas de la kaolinite, la précipitation de berthiérine, odinite et cronstedtite sont observée ; le seul cation divalent que contient cette argile est le Fe^{2+} . Au contraire pour les autres argiles, l'évolution se fait d'avantage vers le pôle odinite des serpentines qui contient deux types de cations divalents en position octaédrique : Fe^{2+} et Mg^{2+} . L'intégration du Fe^{2+} est probablement plus favorable dans le cas de la kaolinite que pour les autres argiles, du fait de l'absence de compétition entre Mg^{2+} et Fe^{2+} . De plus, la cristallisation d'une quantité plus importante de particules argileuses nécessite la formation d'une quantité supérieure de tétraèdres. Une fort taux de substitution tétraédrique Al/Si permet cette augmentation mais nécessite l'intégration d'autres ions trivalents dans les octaèdres, l' Al^{3+} étant principalement mobilisé dans les tétraèdres des nouvelles phases ferrifères. Cette hypothèse permet donc l'intégration de Fe^{3+} dans les octaèdres plus facilement que le Fe^{2+} dans les argiles TOT. Les proportions de Fe^{2+} relativement élevées pour des consommations de fer faibles observées dans le cas de la smectite de la bentonite de Géorgie (SBG) peuvent s'expliquer par l'existence des deux populations de serpentines ferrifères. Il a été montré (Rivard et al. 2010) que les particules en chevelure, très riches en fer, sont appauvries en Mg^{2+} et sont donc également probablement les plus riches en Fe^{2+} . Ces dernières étant les particules argileuses les plus riches en fer total, malgré leur faible proportion dans les produits de réaction, contribuent à une part importante du signal Mössbauer.

Il est à noter que la relation entre le pourcentage de Fe^{2+} et le pourcentage de fer dans les argiles, visible à l'échelle globale des échantillons et valable pour les différentes phases

⁴ Dans le cas de la kaolinite, le pourcentage atomique de fer mesuré par MET-EDS sur les particules argileuses est relativement faible par rapport à l'ensemble des autres phases argileuses alors que la consommation du Fe^0 introduit initialement dans le système par les particules argileuses, mesurée par spectroscopie Mössbauer est la plus importante. Cette différence s'explique probablement par une la taille plus importante des kaolinites par rapport aux autres argiles et par l'absence de cristallisation de Fe-serpentines seules. En conséquence, pour une particule de kaolinite analysée, la proportion de serpentine ferrifère par rapport à celle de kaolinite est probablement plus faible que dans le cas des autres phases argileuses.

argileuses a également été observé par STXM à l'échelle particulaire pour la kaolinite (Figure 106 p 208).

L'étude de l'influence de l'entrée d'O₂ sur le système initialement anoxique a montré que la stabilité des serpentines ferrifères dépend des conditions redox du système. L'apport d'oxygène au système entraîne une oxydation du Fe²⁺ structural en Fe³⁺, comme celle présentée dans les travaux de Stucki et al. (1984, 2011) mais également un exsolution importante du fer conduisant à la dissolution des serpentines ferrifères, à la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de phases argileuses proches des argiles initiales.

L'ensemble des phases argileuses constituant la fraction argileuse du Callovo-Oxfordien est donc susceptible de réagir avec le Fe⁰ et la réaction de ces phases conduit à la formation des mêmes phases argileuses : les serpentines ferrifères. Les principales évolutions observées pour le système COx-Fe⁰ sont identiques à celles des phases argileuses pures (consommation du fer, dissolution modérée des particules argileuses, formation de serpentines ferrifères, enrichissement en fer des particules argileuses) mais apparaissent nettement moins visibles dans nos rapports expérimentaux choisis du fait de la présence des autres minéraux (notamment concernant la formation des serpentines ferrifères et la dissolution des phases préexistantes). Les observations sur le SCOx sont souvent intermédiaires entre les extrêmes des phases argileuses pures étudiées ce qui montre la contribution des différentes familles d'argiles. Cependant, l'interaction de la roche du COx avec le Fe⁰ se distingue de ces réactions par la consommation totale du Fe⁰ après 9 mois de réaction.

8.5. Le système COx-Fe⁰ évolue de la même façon que le système SCOx+quartz-Fe⁰

Les expériences sur le COx, SCOx et SCOx+quartz montrent que le quartz guide l'évolution de la réaction du COx. L'augmentation du pH et le chauffage à 90°C entraînent une libération de silice en solution par dissolution du quartz. Les particules argileuses ferrifères alors formées présentent un rapport Al/Si plus faible que les particules initiales (et plus faible qu'en absence de quartz). Disposant d'une source de silice supplémentaire, les particules sont enrichies en silice mais il est également possible de former d'avantage de particules argileuses ce qui entraîne une consommation d'ions OH⁻ et conduit à une diminution modérée du pH. En présence de quartz il n'y a pas de formation de magnétite, contrairement à ce qui est observé dans le cas des phases argileuses pures. De plus, les variations entre CEC_{Cat} et CEC_{A472-Co} suggèrent une attaque plus violente du fer qu'en absence de quartz. Ces trois paramètres, ainsi que l'enrichissement en fer plus important des particules argileuses concourent à la consommation plus rapide du Fe⁰, au moins en début de réaction (1^{er} mois). Cependant des

expériences complémentaires et la quantification précise du fer consommé (spectroscopie Mössbauer par exemple) restent nécessaires pour confirmer formellement l'influence de l'ajout de quartz sur la consommation du fer.

Les conditions redox et la composition chimique des particules argileuses ferrifères des systèmes COx-Fe^0 et SCOx+quartz-Fe^0 sont identiques. Cependant les quantités de fer et de quartz dissoutes dans le cas du COx apparaissent supérieures à celles du système SCOx+quartz-Fe^0 . L'étude de l'influence de la granulométrie du quartz montre que la cinétique de la réaction est accélérée avec la diminution de la taille des grains, permettant probablement une dissolution plus rapide du quartz. La répartition en taille des grains de quartz du COx est très hétérogène mais il existe une population importante de quartz de très petites tailles (inférieure à $10 \mu\text{m}$). La faible granulométrie du quartz du COx expliquerait donc sa forte réactivité.

S'il est avéré que la réactivité des smectites est très variable en fonction de l'argile choisie et que certains paramètres comme la charge tétraédrique, la présence de sodium interfoliaire ou la quantité de Fe^{3+} dans le feuillet octaédrique favorisent la réactivité des smectites (Lantenois et al., 2005), la présence de silice dans la phase initiale pourrait également déplacer la réactivité du système. Ce pourrait notamment être le cas des travaux de Perronnet et al. (2007) dans lesquels la smectite la plus réactive parmi les trois étudiées (OrduArtikli, Nontronite et Prassa) est celle qui contient de l'opale-CT en impureté.

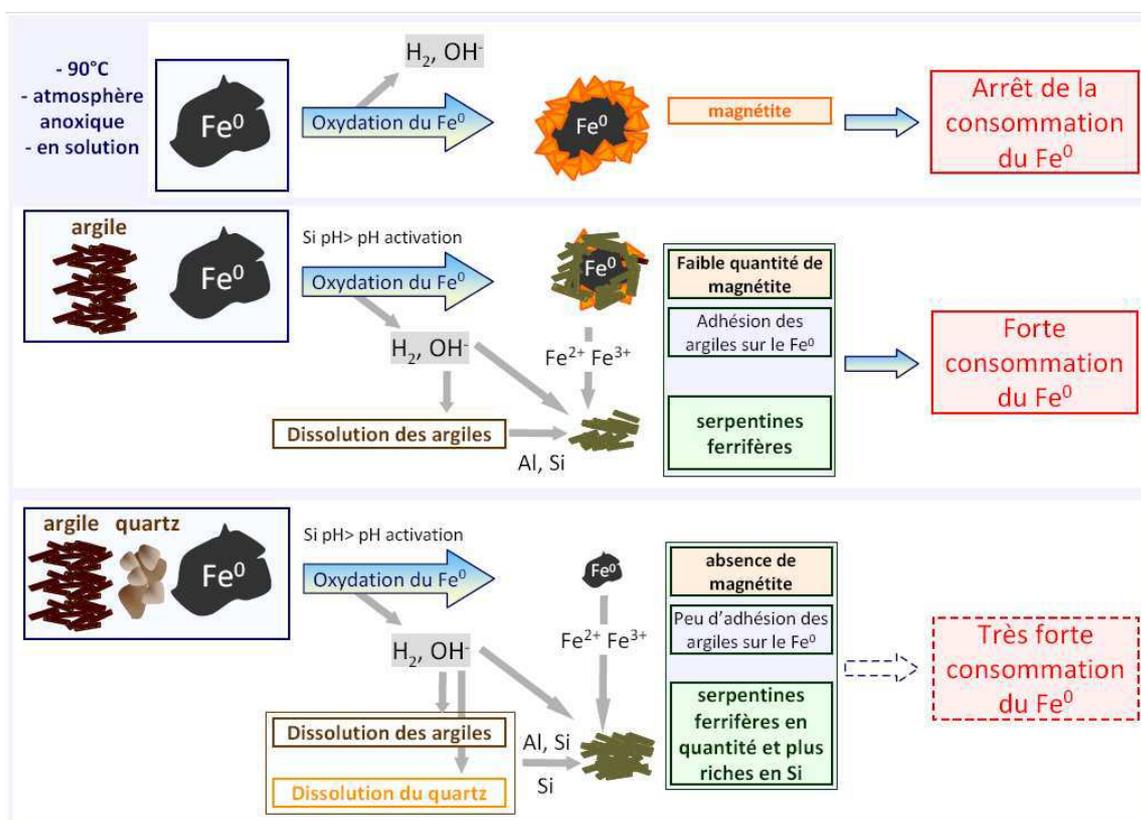


Figure 156. Mécanismes d'interaction Fe^0 -argile et influence du quartz.

Les informations obtenues à partir des expériences sur les phases pures et les ajouts de minéraux non argileux permettent de proposer le schéma réactionnel en Figure 156. En absence d'argile, la réaction d'oxydation du Fe^0 est arrêtée par la mise en place d'une couche protectrice de magnétite. En présence d'argile, l'oxydation du Fe^0 entraîne la dissolution des argiles si un seuil de pH est atteint, fournissant les éléments nécessaires à la précipitation des serpentines ferrifères. Le recouvrement des grains de Fe^0 par les particules argileuses, la faible quantité de magnétite formée limitant la protection du Fe^0 et la formation d'argile ferrifères contribuent à une consommation importante du Fe^0 . La dissolution du quartz fournit une source additionnelle de silice permettant la formation de serpentines ferrifères plus riches en fer et en silice et en plus grandes quantités. Cette formation abondante, associée à l'absence de recouvrement des grains de Fe^0 par les particules argileuses et à l'absence de magnétite semble contribuer à une consommation encore plus importante du Fe^0 .

8.6. Contributions des techniques spectroscopiques XAS et STXM

L'utilisation des techniques de XAS et de STXM pour la caractérisation des produits de réaction Fe^0 -kaolinite a permis de confirmer la présence de particules mixtes Fe-serpentine-kaolinite. L'analyse à l'échelle particulaire a mis en évidence l'hétérogénéité du système concernant les rapports $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ dans les particules argileuses après 9 mois. La combinaison avec les analyses élémentaires (MET-EDS) a permis la proposition de formules structurales des serpentines ferrifères formées (berthiérine, cronstedtite et greenalite). La nature mixte kaolinite-serpentine ferrifère des particules a cependant rendu l'exploitation des analyses plus compliquée que dans le cas où les particules argileuses ferrifères auraient cristallisé de façon séparée de la kaolinite. En effet, au seuil du fer, les informations obtenues concernent directement la nouvelle phase ferrifère tandis qu'au seuil du silicium et de l'aluminium, les signaux obtenus résultent de la contribution de la kaolinite initiale et de la serpentine formée. Il est alors relativement difficile de dégager les informations concernant la phase ferrifère de celle de l'argile initiale. Les informations obtenues restent donc moins résolues que ce qu'il est possible d'obtenir par de telles techniques sur des phases argileuses pures.

8.7. Des systèmes expérimentaux aux conditions de stockage

L'ensemble des expériences a été réalisé sous atmosphère azotée en **absence de CO_2** et en solution chlorurée-salée non carbonatée ce qui ne correspond pas aux conditions de l'eau du CO_x en milieu naturel. Cependant, les expériences avec ajout de carbonates (calcite et dolomite) n'ont montré aucune modification significative de la réaction $\text{Fe}^0\text{-SCO}_x$. En

particulier, la formation de sidérite n'a pas été observée, contrairement à d'autres expériences mettant en jeu COx et fer (Schlegel et al., 2008). L'apport de carbonates sous forme de calcite n'est donc pas suffisant à la formation d'une telle phase et il semblerait que la présence de CO₂ gazeux soit nécessaire.

L'objectif de l'étude du système fer-argile en suspension était de mieux comprendre les mécanismes d'interaction Fe⁰-argile et de caractériser les transformations des phases argileuses. Dans ce sens, les rapports fer/argile et argile/solutions ont été choisis afin de favoriser les transformations des argiles. La conséquence de ces choix est la création d'une **flash basique** "artificiel" dès les premières heures de la réaction du à l'oxydation très rapide du Fe⁰ en solution, entraînant une transformation très rapide des particules argileuses. Il est possible que cette accélération de la réaction conduise également à emprunter des **chemins réactionnels différents** de ceux observés dans le cas du stockage. Les expériences réalisées en milieu non dispersé, par exemple en utilisant des blocs d'argilite du COx (de Combarieu et al., 2011) montrent également la formation d'argile ferrifères dont des serpentines. Même si les chemins réactionnels sont légèrement différents, les produits formés restent identiques.

Les expériences réalisées avec ajout de quartz n'ont pas permis de reconstituer totalement la réaction du COx en termes de consommation du Fe⁰ et du quartz. Ces expériences suggèrent cependant que la faible granulométrie du quartz est en partie responsable de ces consommations plus importantes. Une séparation des grains de quartz du COx et une étude granulométrique approfondie permettraient de confirmer le rôle de la granulométrie du quartz dans l'augmentation de la réactivité. De plus, la réactivité du mélange SCOx+pyrite+quartz n'a pas été étudiée alors qu'en présence de pyrite, les grains de fer ne sont pas recouverts d'argile et l'attaque du Fe⁰ apparaît également violente (différence CEC_{CAI}-CEC_{A472-Co}), comme dans le cas des mélanges avec quartz. La réalisation d'un tel essai permettrait d'ajouter l'apport de réactivité de ces deux minéraux. Enfin, la réalisation d'essais sur des temps plus courts, comme cela a été fait pour la kaolinite, apporterait probablement des informations supplémentaires sur les mécanismes initiaux de la réactivité. Dans le cas de SCOx avec et sans quartz, cela permettrait de savoir si l'oxydation du fer est beaucoup plus rapide au début de la réaction en présence de quartz et d'étudier la nature des premières particules formées dans le cas du quartz broyé (contribution de la silice du quartz ou uniquement de celle des particules argileuses initiales).

BIBLIOGRAPHIE

- Aagard P., Jahren J.S., Harstad A.O., Nilsen O., Ramm M. (2000) Formation of grain-coating chlorite in sandstones. Laboratory synthesized vs. Natural occurrences. *Clay Miner.* **35**, 261-269.
- Aja S. U., Darby Dyar M. (2002) The stability of Fe-Mg chlorites in hydrothermal solutions – I. Results of experimental investigations. *Appl. Geochem.* **17**, 1219-1239.
- Andra (2005) Dossier 2005 Argile - Synthèse : Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse. Disponible sur www.andra.fr.
- Andra (2009) Référentiel du site Meuse/Haute-Marne, Présentation générale. Rapport ANDRA C.RP.ADS.09.0007.
- Bailey S.W. (1988) Odinite, a new dioctahedral-trioctahedral Fe³⁺-rich 1:1 clay mineral. *Clay Miner.* **23**, 237-247.
- Bardot F., Villiéras F., Michot L.J., François M., Gérard G., Cases J.M. (1998) High resolution gas adsorption study on illites permuted with various cations: Assessment of surface energetic properties. *J. Dispersion Sci. Technol.* **19**, 739-759.
- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. (1951) The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I: Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373-380.
- Bauer A., Schäfer T., Dohrmann R., Hoffmann H., Kim J.L. (2001) Smectite stability in acid salt solutions and the fate of Eu, Th and U in solution. *Clay Miner.* **36**, 93-103.
- Belcourt (2009) La perturbation chimico-minéralogique (hydratation, états d'oxydation et eau interstitielle) de la zone perturbée excavée et ses relations avec la perturbation texturale et mécanique ; application aux argilites des galeries de Bure. Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, France.
- Belin S., Briois V., Traverse A., Idir M., Moreno T., Ribbens M. 2005. SAMBA a new beamline for X-ray absorption Spectroscopy in the 4-40 keV range. *Physica Scripta* **T115**, 980-983.
- Bildstein O., Trotignon L., Perronnet M., Jullien M. (2006) Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. *Phys. Chem. Earth* **31**, 618-625.
- de Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.G., Brokhoff J.C.P., Van Der Heuvel A., Osinga Th.J. (1966) The t-curve of multimolecular N₂ adsorption. *J. Colloid Interf. Sci.* **21**, 405-414.
- de Boer J.H. de, Linsen B.G., Osinga Th.J. (1965). Studies on pore systems in catalysts. VI. The universal t-curve. *J. Catal.* **4**, 643-648.
- Bonneville S., Van Cappellen P., Behrends T. (2004) Microbial reduction of iron(III) oxyhydroxides: effects of mineral solubility and availability. *Chem. Geol.* **212**, 255– 268.
- Borden D., Giese R.F. (2001) Baseline studies of the Clay Mineral Society Source Clays: Cation Exchange Capacity measurement by the ammonia-electrode method. *Clays Clay Miner.* **49**, 444-445.
- Bottero J.Y., Arnaud M., Villiéras F., Michot L.J., de Donato P., François M. (1993) *J. Colloid Interf. Sci.* **159**, 45-52
- Brégoïn S. (2004) Variabilité spatiale et temporelle des caractéristiques du Callovo-Oxfordien de Meuse/Haute-Marne. Thèse ENSMP, France.
- Brindley G.W. (1982) Chemical compositions of berthierines-a review. *Clays Clay Miner.* **30**, 2, 153-155.
- Brindley G.W. Brown G. (1980) Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification. London Mineralogical Society.
- Brindley G.W. (1951) The crystal structure of some chamosite minerals. *Mineral. Mag.* **29**, 502-525.
- Brindley G. W., Goodyear J. (1948) X-ray studies of halloysite and meta-halloysite-II. The transition of halloysite to meta-halloysite in relation to relative humidity: *Mineral. Mag.* **28**, 407-422.
- Briois V., Vantelon D., Villain F., Couzinet B., Flank A.-M., Lagarde P. 2007. Combining two structural techniques on the micrometer scale: Micro-XAS and micro-Raman spectroscopy. *Journal of Synchrotron radiation* **14**, 403-408.

- Browning L.B., McSween Jr H.Y., Zolensky M.E. (1996) Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2621-2633.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319.
- Caillère S., Hénin S. (1954) *Bull. Gr. Fr. Argiles* **6**, 23-29.
- Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982) *Minéralogie des argiles 2. Classification et nomenclature*. Edition Masson, 189 p.
- Calvert C.C., Brown A., Brydson R. 2005. Determination of the local chemistry of iron in inorganic and organic materials. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **143**, 173-187.
- Calvin W.M., King T.V.V. (1997) Spectral characteristics of iron-bearing phyllosilicates: Comparison to Orgueil (CI1), Murchison and Murray (CM2) *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 693-701.
- Carlson L., Karnland O., Oversby V.M., Rance A., Smart N., Snellman M., Vähänen M., Werme L.O. (2007) Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite. *Phys. Chem. Earth* **32**, 334-345.
- Carroll S.A., Walther J.V. (1990). Kaolinite dissolution at 25°, 60° and 80°C. *Am. J. Sci.* **290**, 797-810.
- Carroll-Webb S.A., Walther J.V. (1988). A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2609-2623.
- Chang S., Bunch T.E. (1986) Clays and organic matter in meteorites. In *Clay Minerals and the Origin of Life*, 116-129.
- Charpentier D., Devineau K., Mösser-Ruck R., Cathelineau M., Villiéras F. (2006) Bentonite-iron interactions under alkaline condition: an experimental approach. *Appl. Clay Sc.* **32**, 1-13.
- Chipera S.J., Bish D. L. (2001) Baseline studies of the Clay Mineral Society Source Clays: Powder X-ray diffraction analyses. *Clays Clay Miner.* **49**, 398-409.
- Claret F. (2001) Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses. Contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Thèse de l'Université Joseph Fourier, France.
- Claret F., Sakharov B.A., Drits B., Meunier A., Griffault L., Lanson B. (2004). Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays Clay Miner.* **52**, 515-532.
- Coy J. M. D. (1980) Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: The contribution of Mössbauer spectroscopy. *Atom Energy Rev* **18**, 73-123.
- de Combarieu G., Barboux P., Minet Y. (2007) Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modeling. *Phys. Chem. Earth* **32**, 346-358.
- de Combarieu G., Schlegel M.L., Neff D., Foy E., Vantelon D., Barboux P., Gin S. (2011) Glass-iron-clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment. *Appl. Geochem.* **26**, 65-79.
- Crocombette J.P., Pollak M., Jollet F., Thromat N., Gautier-Soyer M. 1995. X-Ray absorption spectroscopy at the Fe L_{2,3} threshold in iron oxides. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **52**, 5, 3143-3150.
- Cuttler A.H. (1980) The behaviour of a synthetic ⁵⁷Fe doped kaolin: Mössbauer and electron paramagnetic resonance studies. *Clay Miner.* **15**, 429-444.
- Delineau T. (1994) Les argiles kaoliniques du Bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallochimique, spéciation du fer et applications. These de l'INPL, France.
- Devaraju T.C., Laajoki K., Subbarao G. Retrograde chlorine-bearing greenalite from the iron-formation of Kudremukh, Karnataka, India. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* **5**, 207-216.

- Devineau K., Bihannic I., Villiéras F., Montargès-Pelletier E., Maddi S., Barrés O., Pelletier M., Razafitianamaharavo A., Michot L., Jdid E.A. (2005) Compréhension du comportement à long terme d'une barrière ouvragée en argile pour le stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. Rapport ANDRA C.RP.1ENG.05.1.
- Dogan A.U., Dogan M., Onal M., Sarikaya Y., Aburub A., Wurster D.E. (2006) Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method. *Clays Clay Miner.* **54**, 62-66.
- Drits V.A., Tchoubar C. (1990) Determination of the Structural Characteristics of Mixed-Layer Minerals. In *X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures*. Springer Verlag, p. 305-360.
- Farges F., Lefrère Y., Rossano S., Berthereau A., Calas G., Brown Jr. G.E. 2004. The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses: A combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. *J. Non-Cryst. Solids* **334**, 3, 176-188.
- Farmer V.C. (1974) Layer silicates. In *Infrared Spectra of Minerals*, Farmer V.C. ed., Mineralogical Society, London, pp. 331-363.
- Flank A.-M., Cauchon, G., Lagard P., Bac S., Janousch M., Wetter R., Dubuisson J.-M., Idir M., Langlois F., Moreno T., Vantelon D. (2006) LUCIA, a microfocuss soft XAS beamline. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **246**, 269–274.
- Fritz S.J., Toths T.A. (1997) An Fe-bertherine from cretaceous laterite: Part II. Estimation of Eh, pH and pCO₂ conditions of formation. *Clays Clay Miner.* **45**, 580-586.
- Fysh S.A., Cashion J.D., Clark P.E. (1983) Mössbauer effect studies of iron in kaolin. I. Structural iron. *Clays Clay Miner.* **31**, 285-292.
- Gabis V. (1958) Etude préliminaire des argiles oligocènes du Puy en Velay (Haute-Loire). *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **LXXXVI**, 315-354.
- Gabis V. (1963) Etude minéralogique et géochimique de la série sédimentaire oligocène du Velay. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **LXXXI**, 183-185.
- Gaucher E., Robelin C., Matray J.M., Négrel G., Gros Y., Heitz J.F., Vinsot A., Rebours H., Cassagnabère A., Bouchet A. (2004) ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian–Oxfordian formation by investigative drilling. *Phys. Chem. Earth* **29**, 55-77.
- Geiger C.A., Henry D.L. Bailey S.W., Maj J.J. 1983. Crystal structure of cronstedtite-2H₂. *Clays and Clay Minerals* **31**, 97-108.
- Gloaguen E., Branquet E., Boulvais P., Moëlo Y., Chauvel J.-J., Chiappero P.-J., Marcoux E. Palaeozoic oolitic ironstone of the French Armorican Massif: a chemical and structural trap for orogenic base metal–As–Sb–Au mineralisation during Hercynian strike-slip deformation. *Miner. Deposita* **42**, 399-422.
- Gregg S.J., Sing K.S.W. (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed. Academic Press, London.
- Guggenheim S., Bailey S.W. 1989 An occurrence of a modulated serpentine related to the greenalite-caryopilite series. *Am. Mineral.* **74**, 637-641.
- Guillaume D. (2002) Etude expérimentale du système fer – smectite en présence de solution à 80 et 300°C. Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I, France.
- Guillaume D., Neaman A., Cathelineau M., Mösser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villiéras F., Michau N. (2004). Experimental study of the transformation of smectite at 80°C and 300°C in the presence of Fe oxides. *Clay Miner.* **39**, 17-34.
- Guillaume D., Neaman A., Cathelineau M., Mösser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villiéras F., Baronnet A., Michau N. (2003) Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic Fe. *Clay Miner.* **38**, 281-302.

- Guillemot D., Yven B., Vigneron G. et Plas F. (2009) Composition minéralogique des argilites du Callovo-Oxfordien. Rapport KMFIAEAP090002.
- Habert, B. (2000) Réactivité du fer dans les gels et les smectites. Thèse de l'Université de Paris 6, France.
- Hassan M.S., Villieras F., Razafitianamaharavo A., Michot L.J. (2005) Role of exchangeable cations on geometrical and energetic surface heterogeneity of kaolinites. *Langmuir* **21**, 12283-12289.
- Hiller S., Velde B. (1992) Chlorite interstratified with 7 Å mineral: an example from offshore Norway and possible implications for the interpretation of the composition of diagenetic chlorites. *Clay Miner.* **27**, 475-486.
- Hitchcock A. P. (2001) Soft X-ray spectromicroscopy of polymers and biopolymer interfaces. *J. of Synchrotron Radiat.* **8**, 66-71.
- Hornibrook E.R.C., Longstaffe F.J. (1996) Berthierine from the lower cretaceous Clearwater formation, Alberta, Canada. *Clays Clay Miner.* **44**, 1-21.
- Iijima A., Matsumoto R. (1982) Berthierine and chamosite in coal measures of Japan. *Clay Clay Miner.* **30**, 264-274,
- Ildefonse Ph., Cabaret D., Sainctavit Ph., Calas G., Flank A.-M., Lagarde P. 1998. Aluminium X-ray absorption near edge structure in model compounds and Earth's surface minerals. *Phys. Chem. Miner.* **25**, 112-121.
- Jacobsen C., Wirick S., Flynn G., Zimba C. (2001) Soft X-Ray spectroscopy from image sequences with sub-100 nm spatial resolution. *J. Microsc.* **197**, 173-184.
- Janot C., Gilbert H., Tobias C. (1973) Caractérisation de kaolinites ferrifères par spectrométrie Mössbauer. *Bulletin B. Soc. Fr. Mineral Cr.* **96**, 281-291.
- Jarlbring M., Gunneriusson L., Hussmann B., Forsling W. (2005) Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.* **285**, 212-217.
- Kaméi G., Oda C., Mitsui S., Shibata M., Shinosaki T. (1999) Fe(II)-Na ion exchange at interlayers of smectite: adsorption-desorption experiments and a natural analogue. *Eng. Geol.* **54**, 15-20.
- Katti D.R., Shanmugasundaram V. (2001) Influence of swelling on the microstructure of expansive clays. *Can. Geotech. J.* **38**, 175-182.
- Kaznatcheev K. V. (2007) Soft X-ray spectromicroscopy beamline at the CLS: commissioning results. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **582**, 96-99.
- Kodama H., Longworth G., Townsend M.G. 1982. A Mossbauer investigation of some chlorites and their oxidation products. *Can. Mineral.* **20**, 585-592.
- Kogure T. 2002. Identification of polytypic groups in hydrous phyllosilicates using electron back-scattering patterns. *American Mineralogist* **87**, 1678-1685
- Kohler, E. (2001) Réactivité des mélanges synthétiques smectite/kaolinite et smectite/aluminium gel en présence d'un excès de fer métal. DRRT génie des matériaux. Université Evry Val d'Essonne, France.
- Landais P. (2006) Advances in geochemical research for the underground disposal of high-level, long-lived radioactive waste in clay formation. *J. Geochem. Explor.* **88**, 32- 36.
- Lantenois S. (2003) Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C. Thèse de l'Université d'Orléans, France.
- Lantenois S., Lanson B., Muller F., Bauer A., Jullien M., Plançon A. (2005) Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays Clay Miner.* **53**, 597-612.
- Larsen O., Postma D. (2001) Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1379-2001.

- Lear P.R., Stucki J.W. (1989) Effects of iron oxidation state on the specific surface area of nontronite. *Clays Clay Miner.* **37**, 547-552.
- Lerotic M., Jacobsen C., Gillow J.B., Francis A.J., Wirick S., Vogt S., Maser J. (2005) Cluster analysis in soft X-ray spectromicroscopy: Finding the patterns in complex specimens. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144–147**, 1137–1143.
- Lerotic M., Jacobsen C., Schäfer T., Vogt S. (2004) Cluster analysis of soft X-ray spectromicroscopy data. *Ultramicroscopy* **100**, 35-57.
- Li D., Bancroft G.M., Fleet M.E., Feng X.H. 1995. Silicon K-edge XANES spectra of silicate minerals. *Phys. Chem. Miner.* **22**, 2, 115-122.
- Li D., Bancroft G.M., Fleet M.E., Feng X.H., Pan Y. 1995. Al K-edge XANES spectra of aluminosilicate minerals. *Am. Mineral.* **80**, 5-6, 432-440.
- Mackenzie K.J.D., Berezowski R.M. (1983) Thermal and Mossbauer studies of iron-containing hydrous silicates. V. Berthiérine. *Thermochim. Acta* **74**, 291-312.
- Mackenzie K.J.D., Berezowski R.M. (1981) Thermal and Mossbauer studies of iron-containing hydrous silicates. III. Cronstedtite. *Thermochim. Acta* **44**, 171-187.
- Madsen F.T. (1998) Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Miner.* **33**, 109-129.
- Manjanna J., Kozaki T., Sato S. (2009) Fe(III)-montmorillonite: Basic properties and diffusion of tracers relevant to alteration of bentonite in deep geological disposal. *Appl. Clay Sc.* **43**, 208-217.
- Mantin I., Glaeser R. (1960) Fixation des ions cobalthexamines par les montmorillonites acides. *Bull. Groupe Fr. argiles* **12**, 188.
- Marel, H.W.v.d. et Beutelspacher, H. (1976) Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, Amsterdam.
- Martin F.A., Bataillon C., Schlegel M.L. (2008) Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions. An integrated experiment. *J. Nucl. Mater.* **379**, 80–90,
- Mermut A. R., Cano A. F. (2001) Baseline studies of the Clay Mineral Society Source Clays: Chemical analyses of major elements. *Clays Clay Miner.* **49**, 381-386.
- Michot L.J., François M., Cases J.M. (1990) Continuous volumetric procedure for gas adsorption. A mean to study surface heterogeneity. *Langmuir* **6**, 677-681.
- Michot L.J., Bihannic I., Porsch K., Maddi S., Baravian C., Mougél J., Levitz P. (2004) Phase diagrams of wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir* **20**, 10829-10837.
- Miot J., Benzerara K., Morin G., Kappler A., Bernard S., Obst M., Féraud C., Skouri-Panet F., Guigner J.-M., Posth N., Galvez M., Brown Jr. G.E., Guyot F. (2009) Iron biomineralization by anaerobic neutrophilic iron-oxidizing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 696–711.
- Moëlo Y., Léone P., Matsushita Y., Mancini-Le Granvalet M., Deniard P. (2009) Berthiérine hydrothermale de Saint-Aubin-des-Châteaux. 7^{ème} colloque GFA, Toulouse, France.
- Moll W. F. (2001). Baseline studies of the Clay Mineral Society Source Clays: Geological origin. *Clays Clay Miner.* **49**, 372-373.
- Montes-H. G., Duplay J., Martinez L., Géraud Y., Rousset-Tournier B. (2003) Influence of interlayer cations on the water sorption and swelling–shrinkage of MX80 bentonite. *Appl. Clay Sc.* **23**, 309-321
- Montes-Hernandez G., Beeck P., Renard F., Quirico E., Lanson B., Chiriarc R., Findling N. (2004) Fast Precipitation of Acicular Goethite from Ferric Hydroxide Gel under Moderate Temperature (30 and 70 °C) *Cryst. Growth Des.* **11**, 2264–2272.
- Montes H.G., Fritz B., Clement A., Michau N. (2005) Modelling of transport and reaction in a engineered barrier for radioactive waste confinement. *Appl. Clay Sci.* **29**, 155-171.

- Montes-H. G., Duplay J., Géraud Y., Martinez L. (2006) Several textural properties of compacted and cation-exchanged bentonite. *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 1769-1774.
- Morel L.R. (1957) Etude expérimentale des phénomènes d'échange sur différents minéraux argileux. *Ann. Agr.* **8**, 5-90.
- Mosser-Ruck R., Cathelineau M, Guillaume D., Charpentier D., Rousset D., Barres O., Michau N. (2010) Effects of temperature, pH, and iron-clay and liquid-clay ratios on experimental conversion of dioctahedral smectite to berthierine, chlorite, vermiculite, or saponite. *Clays Clay Miner.* **2**, 280-291.
- Mösser-Ruck R., Cathelineau M. (2004) Experimental transformation of Na,Ca-smectite under basic conditions at 150°C, *Appl. Clay Sc.* **26**, 259-273.
- Müller-Vonmoos M., Kahr G., Madsen F.T. (1990) Investigation of kinnekulle k-bentonite aimed at assessing the long-term stability of bentonites under repository conditions. *Eng. Geol.* **28**, 269-280.
- Nakaoka K., Yamamoto S., Hasegawa H., Kawamura H., Kitayama K., Saito N., Ichikawa Y., Kawamura K., Nakano M. (2004) Long-term consolidation mechanisms based on micro-macro behavior and in situ XRD measurement of basal spacing of clay minerals. *Appl. Clay Sci.* **26**, 521-533.
- Neaman A., Guillaume D., Pelletier M. et Villiéras F. (2003). The evolution of textural properties of Na/Ca-bentonite following hydrothermal treatment at 80 and 300°C in the presence of Fe and/or Fe oxides. *Clay Miner.* **38**, 213-223.
- Newville M. (2001) IFEFFIT: Interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 2, 322-324.
- Newville M., Livin P., Yacoby Y., Rehr J.J., Stern E.A. 1993. Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment. *Physical Review B: Solid State* **47**, 21, 14126-14131.
- Odin G.S. (1988) Green Marine Clays. Developments in Sedimentology, **45**. Editeur G.S. Odin. Elsevier, Amsterdam.
- Odin G.S. (1990) Clay mineral formation at the continent-ocean boundary: the verdin facies. *Clay Miner.* **25**, 477-483,
- Orsiny L., Rémy J.-C. (1976) Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Bull. Ass. Fr. Science du sol* **4**, 269-275.
- Osacky M., Sucha V., Czimerova A., Madejova J. (2010) Reaction of smectites with iron in a nitrogen atmosphere at 75°C. *Appl. Clay Sc.* **50**, 2, 237-244.
- Perronnet M. (2004) Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique. Application au stockage des déchets radioactifs en site argileux. Thèse de l'INPL, France.
- Perronnet M., Villieras F., Jullien M., Razafitianamaharavo A., Raynal J., Bonnin D. (2007) A link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1463-1479.
- Perronnet M., Jullien M., Villieras F., Raynal J., Bonnin D. Bruno G. (2008) Evidence of a critical content in Fe(0) on FoCa7 bentonite reactivity at 80°C. *Appl. Clay Sc.* **38**, 187-202.
- Petit S., Decarreau A. (1990) Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Miner* **25**, 181-196.
- Petit S., Madelova J., Decarreau A., Martin F. (1999) Characterization of octahedral substitutions in kaolinites using near infrared spectroscopy. *Clays Clay Miner.* **47**, 1, 130-108.
- Pierron O. (2011) Interactions eau-fer-argilite : Rôle des paramètres Liquide/Roche, Fer/Argilite, Température sur la nature des phases minérales. Thèse de l'Université Henri Poincaré, France.
- Pierron O., Mösser-Ruck R., Cathelineau M. (2009) Evolution de l'argilite en présence de fer metal et d'une solution saline. Rapport Andra C.RP.0G2R.09.0002.

- Prélot B., Villiéras F., Pelletier M., Gérard G., Gaboriaud F., ehehardt J.-J., Perrone J., Fedoroff M., Jeanjean J., Lefèvre G., Mazerolles L., Pastol J.-L., Rouchaud J.-C., Lindecker C. (2003) Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites. *J. Colloid Interf. Sci.* **261**, 244-254.
- Pusch R., Kasbohm J., Thao H.T.M. (2010) Chemical stability of montmorillonite buffer clay under repository like conditions. A synthesis of relevant experimental data, *App. Clay Science* **47**, 113–119.
- Ravel B., Newville M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537-541.
- Rivard C., Pelletier M., Villiéras F. (2010). Mécanismes d'interaction Fe⁰-argiles. Rapport final du LEM, Décembre 2010. Rapport Andra C.RP.1ENG.10.0004.
- Rivard C., Pelletier M., Michau N., Razafitianamaharavo A., Abdelmoula M., Ghanbaja J., Villiéras F. (2012). Berthierine-like mineral formation and stability from Fe⁰-kaolinite interaction at 90°C and under anoxic and oxidant conditions. Soumis à *Am. Mineral.*
- Rivkin A.S., Volquardsen E.L., Clark B.E. (2006) The surface composition of Ceres. Discovery of carbonates and iron-rich clays. *Icarus* **185**, 563-567.
- Rousset D. (2002) Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Thèse Université Louis Pasteur, France.
- Rozenson I., Heller-Kallai L. (1978) Order-disorder phenomena accompanying the dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. *Clays Clay Miner.* **28**, 391-392.
- Russell, J.D. et Fraser, A.R. (1994) Infrared methods. In *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods* (EDX. M.J. Wilson). Chapman & Hall, London.
- Ryan P.C., Hillier S. (2002) Berthierine/chamosite, corrensite, and discrete chlorite from evolved verdine and evaporite-associated facies in the Jurassic Sundance Formation, Wyoming. *Am. Mineral.* **87**, 1607-1615.
- Sammartino S. (2001) Construction d'un modèle conceptuel de la porosité et de la minéralogie dans les argilites du site de Bure, Rapport Andra n°D.RP.0ERM.01.018.
- Savage D., Watson C., Benbow S., Wilson J. (2010) Modelling iron-bentonite interactions. *Appl. Clay Sc.* **47**, 91-98.
- Sayed Hassan M. (2005) Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption d'azote. Thèse de l'INPL, France.
- Sayed-Hassan M., Villieras F., Gaboriaud F., Razafitianamaharavo A. (2006) AFM and low-pressure argon adsorption analysis of geometrical properties of phyllosilicates. *J. Colloid Interf. Sci.* **296**, 614-623.
- Schlegel M. L., Bataillon C., Benhamida K., Blanc C., Menut D., Lacour J.-L. (2008) Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high temperature iron-clay interface: A microscopic-scale study. *Appl. Geochim.* **23**, 2619-2633.
- Schlegel M. L., Bataillon C., Blanc C., Prêt D., Foy E. (2010) Anodic activation of iron corrosion in clay media under water-saturated conditions at 90 °C: characterization of the corrosion interface. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 1503-1508.
- Smyth J.R. Dyar M.D., May H.M., Bricker O.P., Acker J.G. (1997) Crystal structure refinement and Mössbauer spectroscopy of an ordered, triclinic clinocllore. *Clays Clay Miner.* **45**, 544-550.
- Steadman R., Youell R.F. (1957) Crystallography and thermal transformations of cronstedtite. *Nature* **180**, 1066-1067.
- Steadman R., Youell R.F. (1958) Mineralogy and crystal structure of greenalite. *Nature* **181**, 45.
- Stucki J.W., Wu J., Gan H., Komadel P., Banin A. (2000) Effects of iron oxidation state and organic cations on dioctahedral smectite hydration. *Clays Clay Miner.* **48**, 290-298.

- Stucki J.W., Low P.F., Roth C.B., Golden D.C. (1984) Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling. *Clays Clay Miner.* **32**, 357-362.
- Stucki J.W. (2011) A review of the effects of iron redox cycles on smectite properties. *C. R. Geoscience* **343**, 199-209.
- Todd E.C., Sherman D.M., Purton J.A. 2003. Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS₂) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2137–2146.
- Toths T.A., Fritz S.J. (1997) An Fe-bearing bertherine from cretaceous laterite: Part I. Characterization. *Clays Clay Miner.* **45**, 564-579.
- Van Aken P.A., Liebscher B. 2002. Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals: New evaluation schemes of Fe-L_{2,3} electron energy-loss near-edge spectra. *Phys. Chem. Miner.* **29**, 188-200.
- Van der Laan G., Kirkman I.W. 1992. 2p absorption spectra of 3d transition metal compounds in tetrahedral and octahedral symmetry. *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 4189-4204.
- Vantelon (2001) Répartition des cations dans la couche octaédrique des montmorillonites : répercussions sur les propriétés colloïdales. Thèse de l'INPL, France.
- Vantelon D., Montarges-Pelletier E., Michot L.J., Briois V., Pelletier M., Thomas F. 2003 Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Phys. Chem. Miner* **30**, 1, 44-53.
- Villieras F., Cases J.M., François M., Michot L.J., Thomas F. (1992) Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modelling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* **8**, 1789.
- Villieras F., Michot L.J., Bardot F., Cases J.M., François M., Rudzinski W. (1997) An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir* **8**, 1104-1117.
- Villieras F., Michot L.J., Cases J.M., Bérend I., Bardot F., François M., Yvon J. (1997) Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **104**, 573-623.
- Villieras F., Mamleev V.S., Nicholson D., Cases J.-M. (2002) Adsorption of Spherical Molecules in Probing the Surface Topography: 2. Model of Conditional Probabilities *Langmuir* **18**, 3963-3979.
- Wasinger E., de Groot F.M.F., Hedman B., Hodgson K.O., Solomon E.I. 2003. L-edge X-ray absorption spectroscopy of Non-Heme Iron sites: experimental determination of differential orbital covalency. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12894-12906.
- Wilke M., Farges F., Petit P.E., Brown G.E. Jr., Martin F. 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-Xanes spectroscopic study. *Am. Mineral.* **86**, 714-730.
- Wilson J., Cressey G., Cressey B., Cuadros J., Ragnarsdottir K. V., Savage D., Shibata M. (2006) The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 323-336.
- WWW-MINCRYST (2012). Crystallographic and Crystallochemical Database for minerals and their structural analogues <http://database.iem.ac.ru/mincryst>.
- Yven B., Sammartino S., Géraud Y., Homand H., Villieras F. (2007) Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne Region (Eastern Paris Basin). *Mem. Soc. Geol. Fr.* **178**, 73-90.
- Zegeye A., Abdelmoula M., Usman M., Hanna K., Ruby C. (2011) In situ monitoring of lepidocrocite bio-reduction and magnetite formation by reflection Mössbauer spectroscopy. *Am. Mineral.* **96**, 1410–1413.
- Zolensky M., McSween Jr H.Y. (1988) Aqueous alteration. In *Meteorites and the early solar system*, 114-143.

ANNEXES

ANNEXE 1. DE LA MESURE DE LA CEC A L'ESTIMATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE FER METAL PAR ECHANGE AVEC UNE SOLUTION DE COBALTIHEXAMINE.

Note : cette annexe pourrait faire l'objet d'une publication mais des analyses complémentaires restent indispensables à la compréhension de l'ensemble des phénomènes observés. Des analyses par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) permettront probablement d'apporter des éléments sur la nature des interactions observées et notamment sur le statut du fer et du cobalt dans les produits d'interaction.

L'objectif de cette étude est de comprendre la façon dont le fer métal influence les valeurs de la CEC calculée à partir de mesures spectrophotométriques et de vérifier la validité des valeurs de CEC calculée par mesure des cations en solution. Nous verrons également comment cette interaction entre le fer métal et la cobaltihexamine peut apporter des informations sur la surface spécifique du fer métal.

Introduction

La Capacité d'Echange Cationique (CEC) d'une argile correspond à la quantité de cations interfoliaires et de bordure échangeables. De nombreuses méthodes de mesure de la CEC des sols et des argiles sont proposées dans la littérature (Bergaya et al., 2006). Elles diffèrent par la nature et la concentration du réactif mis en jeu (bleu de méthylène, acétate, chlorure ou oxalate d'aluminium, chlorure de baryum, acétate d'ammonium, cobaltihexamine, cuivre éthylène diamine, etc...) et en conséquence par le pH et le pouvoir tampon de la solution (Lefèvre, 1961).

Le déplacement des cations échangeables des argiles de façon quasi-quantitative par les ions cobaltihexamine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$) a été mis en évidence par Morel (1957). La mesure de la CEC par colorimétrie a par la suite été décrite par Mantin et Glaeser (1960) en précisant que cette méthode est applicable en milieu acide et neutre mais qu'elle présente des incertitudes en milieu alcalin. Orsini et Remy (1976), en appliquant cette méthode sur des sols, ont montré les avantages de cette méthode par rapport à l'utilisation de l'acétate d'ammonium et ont déterminé le domaine d'application de la méthode (quantité d'ions à introduire pour obtenir un échange total tout en conservant une précision acceptable). Ciesielski et al. (1996) ont comparé différentes manières de calculer la CEC d'échantillon de sol après échange par la cobaltihexamine. Ils montrent que le dosage du cobalt restant en solution par absorption atomique de flamme (CEC_{Co}), le dosage des cations échangés par absorption atomique ou

émission atomique (CEC_{Cat}), le dosage par spectrophotométrie de l'ion ammonium ($CEC_{A636-NH}$) ou de l'ion cobaltihexamine ($CEC_{A472-Co}$) sont des techniques apportant des résultats satisfaisants et équivalents. La spectrophotométrie directe de la solution de cobaltihexamine ($CEC_{A472-Co}$) présente l'avantage d'être une méthode simple, rapide et apportant une bonne répétabilité. Aran et al. (2008) ont mesuré la CEC de différents horizons de sols lorrains et ont montré que les valeurs de $CEC_{A472-Co}$ sont légèrement supérieures aux valeurs de CEC_{Co} ($CEC_{Co} = 0,969.CEC_{A472-Co}$).

La CEC est une méthode intéressante pour suivre les transformations de phases argileuses soumises à des perturbations. Nguetkam et al. (2011) ont suivi l'évolution d'une argile (mélange de kaolinite et d'illite) soumise à des concentrations en acide sulfurique croissantes par mesure de la CEC (échange par la cobaltihexamine). Dans la problématique des interactions fer-argile, Perronnet et al. (2007) ont utilisé la CEC (échange par le cuivre éthylène diamine) pour évaluer le taux de réactivité de montmorillonites et d'une beidellite vis-à-vis du fer métal.

La méthode par échange à la cobaltihexamine a été appliquée pour mesurer la CEC d'échantillons d'argiles ayant réagi avec du fer métal (noté Fe^0). Des différences importantes ont été observées entre les valeurs obtenues par deux méthodes de mesure au niveau des échantillons contenant du Fe^0 . Après une description du protocole d'échange et des méthodes de mesures choisies, le problème rencontré est exposé. Des séries de mesures de CEC de Fe^0 pur ou en mélange avec d'autres minéraux permettent d'expliquer les perturbations rencontrées et montrent qu'il est possible d'utiliser ce biais afin d'évaluer la surface spécifique de Fe^0 contenu dans un échantillon. L'évolution de la surface spécifique du Fe^0 est en effet une information importante dans la problématique de corrosion du fer métal en présence de phases argileuses, pouvant permettre de préciser les mécanismes de corrosion du fer.

1. Protocole de mesure de la CEC par échange à la cobaltihexamine

1.1 Principe

La CEC est déterminée par dosage de la concentration résiduelle en chlorure de cobaltihexamine ($Co(NH_3)_6Cl_3$) restée en solution après déplacement des cations échangeables de l'argile par ce réactif. La CEC s'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100 g de matière.

1.2. Conditions expérimentales et préparation des échantillons

Une solution mère de chlorure de cobalthexamine ($M = 267,5 \text{ g.mol}^{-1}$) à $16,6.10^{-3} \text{ mol/L}$ est préparée ; la cobalthexamine représente dans cette solution 50 meq.L^{-1} . La masse d'échantillon m utilisée pour l'analyse est déterminée d'après Orsiny et Remy (1976) de façon à ce que la quantité de cobalthexamine consommée par l'échantillon soit comprise entre 65 et 90 % de la quantité initiale Q_i (soit entre 45 et 33 meq.L^{-1} pour une concentration initiale de 50 meq.L^{-1}). La prise d'essai est introduite dans un tube à centrifuger et est mélangée à un volume V de 30 mL de solution de chlorure de cobalthexamine. La préparation est agitée pendant 2 h à 30°C pour atteindre l'équilibre puis centrifugée 1 h à 46 000 g. Chaque échantillon est réalisé en doublon.

1.3. Dosage du cobalt en solution par spectrophotométrie UV-Visible : $CEC_{A472-Co}$

Le cobalt restant dans le surnageant est dosé par spectrophotométrie (bande d'absorption du cobalt à 472 nm) en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons. Pour chaque échantillon, les mesures sont doublées puis la moyenne est établie sur les deux prises d'essai si les valeurs sont proches. Les expériences sont renouvelées en cas d'écart trop important entre les deux mesures.

1.4. Dosage par ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) : CEC_{Co}

Le cobalt restant dans le surnageant est dosé par spectrométrie de masse sur un appareil Thermo Elemental X7 au SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, Vandoeuvre-lès-Nancy, France).

1.5. Dosage par absorption atomique des cations échangés : CEC_{Cat}

Le dosage des cations Na, K, Ca, Mg, Fe, Al et Si est réalisé sur un appareil Perkin Elmer AA800 au LEM. Un étalonnage est réalisé pour chaque élément avec une matrice identique à celle des échantillons (solution mère de cobalthexamine). La CEC_{Cat} correspond à la somme des contributions de chacun des cations dosés.

La comparaison des valeurs obtenues par dosage du cobalt restant en solution (CEC_{Co} ou CEC_{472-Co}) avec les valeurs CEC_{Cat} permet de déduire la présence de phases solubles dans les échantillons (carbonates, sulfates...), dont les ions correspondants (Na, Ca, Mg,...) ne sont pas détectés en spectrophotométrie mais sont dosés en même temps que les cations échangés dans la solution.

2. Différence observée entre $CEC_{A472-Co}$ et CEC_{Cat}

Des mesures de CEC ont été réalisées sur des échantillons d'argile après réaction en présence de Fe^0 (25 % en masse) dans une solution chlorurée-salée, sous atmosphère anoxique et à 90°C pour différentes durées (pour la description détaillée du protocole et la caractérisation des produits de réaction, se référer à Rivard et al. 2012). La CEC a également été mesurée sur les échantillons témoins (argile sans Fe^0) et sur l'argile de départ. L'argile utilisée initialement est la fraction argileuses de la roche du Callovo-Oxfordien, SCOx (Bure, France). Cette argile a été au préalable purifiée et saturée au sodium. DRX et spectroscopie infrarouge confirment notamment que la phase purifiée ne présente pas d'impureté de type carbonate ou sulfate (Rivard et al. 2012). Sa surface spécifique, déterminée par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller, Brunauer et al., 1938), est de $99 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ et sa CEC de 25 meq/100 g. Le Fe^0 est fourni par Riedel-de-Haen et présente une pureté $\geq 99,5 \%$. Son d_{50} est de 40 μm et sa surface spécifique BET de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$).

Après réaction, la solution a été séparée de la phase solide par centrifugation mais aucun rinçage ni séparation des produits de réaction n'a été réalisé. Des analyses minéralogiques sur la phase solide (DRX, FTIR, MET) ont montré que les produits de réaction sont constitués d'argiles plus ou moins modifiées et enrichies en fer, de Fe^0 et d'oxydes de fer en faible quantité (Rivard et al. 2012).

Les résultats, présentés dans le Tableau 29, montrent une légère différence entre les valeurs de CEC_{Cat} et de CEC_{472-Co} pour les échantillons sans fer (1 à 2 meq de plus pour la CEC_{Cat}). Cette différence est due la présence de sels ($NaCl$ et $CaCl_2$) précipités à la surface des argiles lors de la lyophilisation (les ions correspondant étant présents en faible quantité dans la solution interstitielle des argiles après centrifugation). Dans le cas des argiles ayant réagi avec du Fe^0 , une différence importante est observée entre les valeurs de CEC_{Cat} et de CEC_{472-Co} quel que soit le temps de réaction. La valeur de la CEC_{472-Co} est surestimée du fait d'une concentration résiduelle en cobalthexamine moindre mesurée. Cette diminution ne peut être attribuée uniquement à l'échange des cations de l'argile. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées : formation d'un complexe coloré avec le fer faussant le dosage de la cobalthexamine, réaction d'oxydoréduction entre le fer et le cobalt, précipitation de la cobalthexamine sur le fer ou les oxydes de fer. Une interaction physique forte entre le fer métal et le cobalt est en effet possible, le cobalt étant à l'état naturel le plus souvent associé au fer et au nickel.

Tableau 29. CEC et quantités d'ions échangeables après échange par la cobaltihexamine (en milliéquivalents pour 100 g d'échantillon sec). Prise d'essai = 0,5 g.

	CEC _{Cat}	CEC _{A472-Co}	concentration en cobaltihexamine (mol/L)	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si
initiale équilibrée*	29,0	26,2	45,8	10,52	2,04	13,38	1,15	1,93	<0,02	<1
1 mois sans fer	27,9	26,9	45,5	8,61	1,85	10,92	6,52	<0,5	<0,02	<1
3 mois sans fer	33,2	31,3	44,8	8,19	1,78	10,98	7,63	<0,5	<0,02	4,6
9 mois sans fer	31,5	30,3	45,0	9,19	2,33	10,81	9,19	<0,5	<0,02	<1
1 mois avec fer	16,3	90,7	36,9	6,94	2,99	5,78	0,63	<0,5	<0,02	<1
3 mois avec fer	17,3	76,2	37,3	9,63	3,95	3,14	0,56	<0,5	0,03	<1
9 mois avec fer	19,0	77,1	39,2	8,09	4,55	5,76	0,55	<0,5	<0,02	<1
Erreur	1,0	1,0	0,2	0,005	0,003	0,075	0,001	0,15	0,01	0,8

* : argile initiale équilibrée pendant 24 h avec la solution chlorurée-salée utilisée lors des réaction Fe⁰-argiles.

3. Etude de l'interaction du fer métal et de la magnétite avec la cobaltihexamine

3.1. Expériences

Pour étudier l'interaction entre la cobaltihexamine et le fer sous différents degrés d'oxydation, des mesures de CEC ont été réalisées avec des masses croissantes de Fe⁰ et de magnétite (Fe₃O₄) sous forme de poudre (masse utilisée entre 0,01 à 5 g). Le Fe⁰ est identique à celui utilisé dans les expériences d'interaction Fe⁰-argile décrites précédemment. La magnétite est fournie par Prolabo (granulométrie de 16 µm et surface spécifique de 3,5_{+/-}0,5 m²/g). Au cours de ces essais, le fer en solution a également été dosé par ICP-MS au SARM.

3.2. Résultats

Les résultats des mesures de CEC sont présentés dans le Tableau 30 et sur la Figure 157 et exprimés en fonction des surfaces de Fe⁰ ou de Fe₃O₄ introduites dans la prise d'essai (calculées en utilisant la valeur déterminée par BET). Quel que soit l'essai, le volume de solution de cobaltihexamine introduite *V* est constant donc la concentration en cobalt et la quantité de matière de cobalt sont reliées directement par la constante 1/*V*. Les analyses par ICP-MS montrent qu'il n'y a jamais d'ion fer en solution. D'autre part, les concentrations en cobalt dosées par ICP-MS sont cohérentes avec celles obtenues par dosage spectrophotométrie UV-visible ce qui signifie que la mesure spectrophotométrique des ions cobaltihexamine résiduels en solution est correcte et non perturbée par la formation d'un autre complexe coloré venant se superposer à la bande d'adsorption. Comme observées par Aran et al. (2008), les valeurs de CEC_{A472-Co} sont légèrement plus faibles que celles de CEC_{Co}. La relation obtenue à partir de nos mesures CEC_{Co}=0,976.CEC_{A472-Co}, est proche de celle établie par Aran et al. (2008) (dans le cas du Fe⁰, seules les valeurs strictement inférieures à 1 g de fer

introduit on été prises en compte, les suivantes ne vérifiant pas les conditions définies par Orsiny et Rémy, 1976).

Tableau 30. Résultats des analyses avec Fe^0 et Fe_3O_4 .

		Fe^0				Fe_3O_4				
masse en g	surface en m^2	dosage A472-Co		concentration en Co par ICP-MS (mol/L)	surface en m^2	dosage A472-Co		concentration en Co par ICP-MS (g/L)		
		concentration				CEC meq/100 g	concentration		CEC meq/100 g	
		cobaltihexamine meq/L	Co (mol/L)	cobaltihexamine meq/L			Co (mol/L)			
0	0,000	50,0	0,017	-	0,016	0,00	50,1	0,017	-	0,016
0,01	0,001	49,5	0,017	165	0,016	0,04	49,8	0,017	55	0,016
0,1	0,010	48,7	0,016	39	0,016	0,36	49,8	0,017	6	0,016
0,15	0,015	47,9	0,016	41	0,016	0,53	49,7	0,017	6	0,016
0,2	0,020	47,2	0,016	42	0,015	0,70	49,7	0,017	4	0,016
0,25	0,025	46,4	0,015	43	0,015	0,88	49,7	0,017	3	0,016
0,5	0,050	42,0	0,014	48	0,014	1,76	49,7	0,017	2	0,016
0,75	0,075	36,0	0,012	56	0,012	2,63	49,7	0,017	1	0,016
1	0,101	32,1	0,011	53	0,011	3,52	49,6	0,017	1	0,016
3	0,301	12,1	0,004	38	0,004	10,52	49,1	0,016	1	0,016
5	0,500	6,4	0,002	26	0,003	17,50	48,5	0,016	1	0,016

En présence de magnétite, les valeurs de CEC calculées sont proches de 0 quelle que soit la quantité introduite. La CEC obtenue pour la plus petite quantité de magnétite introduite est anormalement élevée. Cela est due à la très faible masse de produit introduite (0,01 g) engendrant une erreur très importante sur la valeur de la CEC. La concentration en cobaltihexamine et la valeur de CEC résultante ne sont donc pas affectée par la présence de magnétite.

En présence de Fe^0 , les valeurs de CEC obtenues ne sont pas négligeables et varient avec la quantité de Fe^0 introduite. Comme observée dans le cas de la magnétite, la valeur obtenue pour la plus petite quantité de Fe^0 se situe dans un ordre de grandeur supérieur à celui des autres valeurs du fait de la très faible quantité de masse introduite (erreur importante sur le calcul de la CEC). Les autres valeurs sont entre 26 et 56 meq et une légère augmentation est observable jusqu'à des valeurs inférieures à 0,1 m^2 puis les valeurs diminuent légèrement. L'analyse par MEB-EDS de la surface des grains de Fe^0 après échange (congélation et lyophilisation des grains de fer sous atmosphère anoxique) montre la présence de 1 à 6 % de cobalt en surface des grains de Fe^0 . Le phénomène observé semble être un phénomène de surface ; les résultats sont donc par la suite exprimés en fonction de la quantité de surface de matériau introduite.

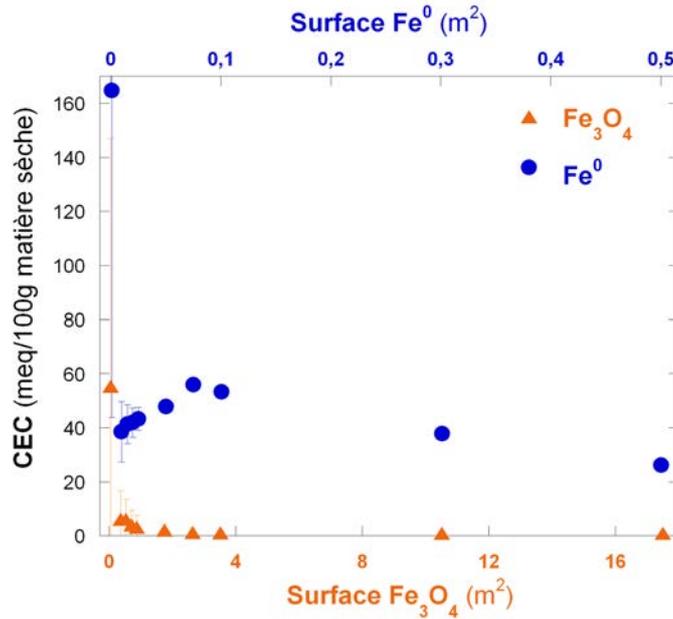


Figure 157. CEC_{A472-Co} mesurées pour les séries de Fe⁰ et de Fe₃O₄.

La Figure 158 montre que la concentration en ions cobalt (C_{Co}) décroît avec l'augmentation de la surface de Fe⁰ dans la prise d'essai (S_{Fe} , Figure 158). Entre 0 et 0,1 m² (correspondant à 1 g de Fe⁰ introduit), dans le cas de la mesure par spectrophotométrie, la décroissance est linéaire selon la relation :

$$C_{Co} = 0,017 - 0,061 \cdot S_{Fe} \quad (1)$$

Pour des quantités de surfaces supérieures à 0,1 m², la décroissance de la concentration en cobalt se fait de façon exponentielle. Cela signifie donc que le phénomène entraînant la diminution de la concentration en cobalt est atténué à partir d'une surface de 0,1 m², probablement du fait d'une quantité initiale de cobaltihexamine très faible par rapport à la quantité de Fe⁰ (les conditions définies d'après Orsiny et Rémy (1976) ne sont d'ailleurs plus vérifiées à partir de 0,1 m²).

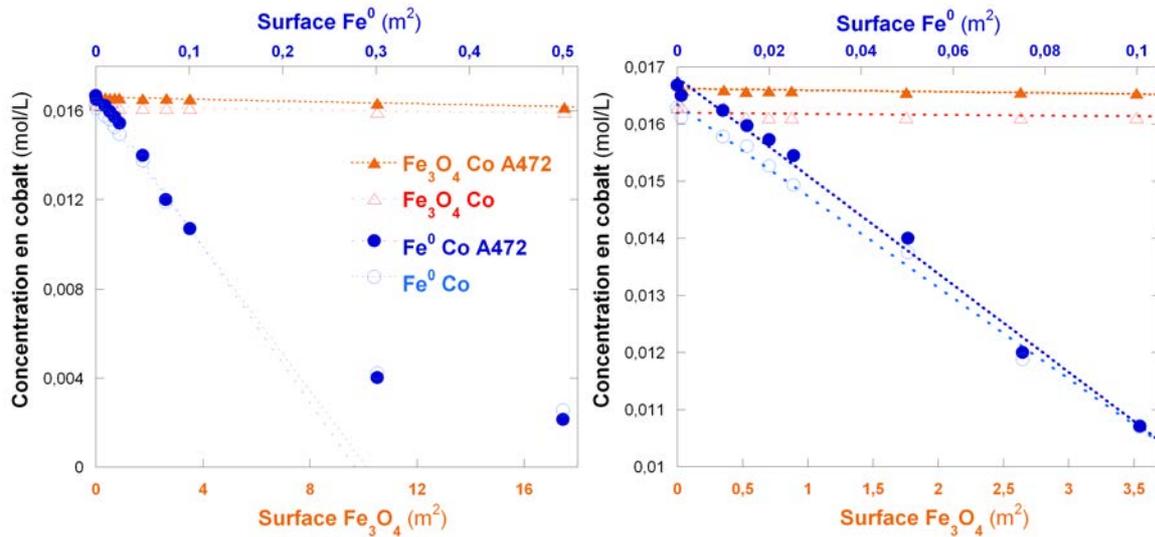


Figure 158. Evolution des concentrations en cobalt par mesures spectrophotométriques et chimiques en fonction de la surface de produit introduit (à gauche, agrandissement entre 0 et 0,1 m² de Fe⁰ introduite).

3.3. Conclusions sur la validité des mesures de la CEC en présence de Fe⁰

La présence de magnétite ne perturbe pas la concentration en cobaltihexamine et la détermination de la CEC.

La concentration en cobaltihexamine dans la solution est fortement affectée par la présence de Fe⁰. Pour des quantités de surfaces introduites inférieures à 0,1 m² et avec une concentration initiale de cobaltihexamine correspondante à 50 meq/L, l'évolution de la concentration en cobaltihexamine est linéaire ce qui signifie qu'il persiste une quantité suffisante de cobaltihexamine pour permettre l'échange avec des phases argileuses. Lors de l'ajout d'une quantité de surface inférieure à 0,1 m² de Fe⁰ les conditions de validité définies d'après Orsiny et Rémy (1976) sont en effet toujours respectées. Les produits de réaction entre du Fe⁰ et l'argile étudiée contiennent moins de 0,1 g de Fe⁰ dans la prise d'essai et les concentrations finales en cobaltihexamine vérifient les conditions de validité de la mesure (quantité minimale de cobaltihexamine de 37,3 meq/L, Tableau 29). Dans nos conditions expérimentales, la fixation du cobalt sur le Fe⁰ (i) ne limite donc pas l'échange entre les cations de l'argile et la cobaltihexamine et (ii) ne fausse pas le dosage chimique des ions. Les mesures du cobalt en solution (par spectrophotométrie ou par dosage chimique) ne doivent cependant pas être prises en compte pour déterminer la CEC de tout échantillon contenant du Fe⁰ mais les valeurs obtenues par dosage chimique des cations échangés (CEC_{Cat}) sont justes.

4. Application de l'échange par la cobalthexamine à la détermination de la surface spécifique de Fe⁰

4.1 Expériences sur des mélanges de Fe⁰ et d'un autre composé possédant une CEC ou non

Des mesures de CEC ont été réalisées sur des mélanges en proportions connues de Fe₃O₄ avec Fe⁰ et d'une argile avec Fe⁰. L'argile choisie est une smectite (bentonite de Géorgie fournie par Iko et purifiée) possédant une CEC_{A472-Co} de 97 meq/100 g. Les résultats concernant les mélanges sont présentés dans le Tableau 31 et le Tableau 32. Le calcul de la CEC_{Cat} pour 100 g d'argile donne des valeurs constantes de l'ordre de 93 meq/100 g ce qui confirme que l'interaction du Fe⁰ avec la cobalthexamine n'affecte pas la mesure de la CEC_{Cat}.

La Figure 159 présente la concentration en cobalt en fonction de la surface de Fe⁰ introduite. Pour les deux séries, les points se répartissent selon une droite de pente proche de celle de la droite d'équation (1) obtenue dans le cas du Fe⁰ seul. Cependant les droites obtenues dans le cas des mélanges ne sont pas superposables à celle du Fe⁰ seul.

Dans le cas des mélanges avec magnétite, la droite est décalée vers les basses concentrations de 0,001 mol/L et ce, malgré l'absence d'interaction entre la magnétite et la cobalthexamine. Ainsi, l'équation de la droite de corrélation obtenue est la suivante :

$$C_{Co} = 0,016 - 0,063.S_{Fe} \quad (2)$$

Les valeurs des surfaces de Fe⁰ déduites de la mesure de la CEC sont en conséquences relativement proches des valeurs théoriques mais en moyenne légèrement surestimées. Le calcul de l'erreur sur la surface de Fe⁰ introduite par la méthode des moindres carrés donne une valeur de 0,014 m².

Dans le cas des mélanges avec argile, la droite de corrélation est fortement décalée vers les basses concentrations en cobalthexamine. Cette différence correspond à la valeur de la CEC de l'argile (concentration finale en cobalt correspondant à 0,0134 mol/L pour une concentration initiale en solution de 0,0167). La droite de corrélation obtenue est la suivante :

$$C_{Co} = 0,013 - 0,076.S_{Fe} \quad (3)$$

Les surfaces de Fe^0 déduites des CEC réalisées sur ces mélanges sont légèrement surestimées par rapport aux proportions réelles du fait du léger décalage de la droite vers les basses concentrations par rapport à la valeur de l'argile initiale sans fer mais l'erreur reste cependant relativement faible ($0,015 \text{ m}^2$).

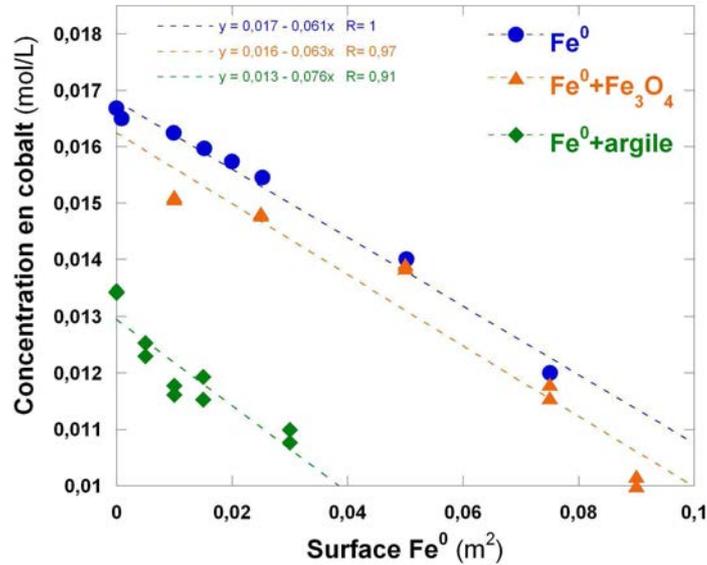


Figure 159. Concentrations en cobalt en fonction de la surface de Fe^0 introduite dans la prise d'essai.

Tableau 31. Résultats des analyses sur les mélanges $Fe^0 + Fe_3O_4$ en proportions connues (résultats par dosage spectrophotométrique uniquement).

masse en g		surface en m^2		concentration en Co (mol/L)	concentration en cobaltihexamine (meq/L)	surface de Fe^0 déduite de (1) dans la prise d'essai en m^2
Fe^0	Fe_3O_4	Fe^0	Fe_3O_4			
0,1	0,9	0,010	3,15	0,0151	45,3	0,028
				0,0151	45,2	0,029
0,25	0,75	0,025	2,63	0,0148	44,4	0,033
				0,0148	44,5	0,033
0,5	0,5	0,050	1,75	0,0139	41,6	0,049
				0,0139	41,7	0,048
0,75	0,25	0,075	0,88	0,0116	34,7	0,087
				0,0118	35,4	0,083
0,9	0,1	0,090	0,35	0,0102	30,5	0,110
				0,0100	30,0	0,112

Tableau 32. Résultats des analyses sur les mélanges Fe⁰ + argile en proportions connues.

masse en g		surface de Fe ⁰ en m ²	CEC en meq/100 g		ΔCEC	Dosage A472-Co		
Fe ⁰	argile		A472-Co	Cat		concentration en Co (mol/L)	Concentration en cobaltihexamine (meq/L)	surface de Fe ⁰ déduite de (1) dans la prise d'essai en m ²
0	0,3	0	97	101	-4	0,0134	40,3	-
			97			0,0134		
0,05	0,3	0,005	113	80	26	0,0123	36,9	0,019
			107			0,0125		
0,1	0,3	0,01	114	70	38	0,0116	34,8	0,030
			110			0,0118		
0,15	0,3	0,015	96	62	33	0,0119	35,8	0,030
			104			0,0115		
0,3	0,3	0,03	89	46	37	0,0108	32,3	0,043
			86			0,0110		

A partir de l'équation (3), il est possible de relier directement la différence de CEC $\Delta CEC = CEC_{A472-Co} - CEC_{Cat}$ à la surface de Fe⁰ présente dans la prise d'essai par la relation suivante :

$$S_{Fe} = \frac{1}{0,07642} \left(0,01295 - \frac{1}{3} \left(Q_i - \Delta CEC \frac{m}{V \cdot 100} \right) \right) \quad (4)$$

4.2. Application à des mélanges réactionnels pour évaluer la surface spécifique du Fe⁰

4.2.1. Echantillons analysés

Les équations (2) et (4) reliant la concentration en cobaltihexamine à la surface de Fe⁰ et la ΔCEC ont été utilisées pour calculer l'évolution de la surface spécifique du Fe⁰ (SS_{Fe}) dans deux types d'échantillons :

- deux échantillons de Fe⁰ ayant réagi en solution chlorurée-salée sans oxygène à 90°C pendant 1 et 9 mois. Une analyse par diffraction des rayons X a montré que les produits de réaction sont uniquement du Fe⁰ et de la magnétite (Rivard 2011).
- la série d'échantillons SCOx étudiée en CEC au paragraphe 2 ainsi que quatre autres séries d'échantillons d'argiles (kaolinite, illite et smectites) ayant réagi dans des conditions similaires à la série SCOx. Dans tous les cas, les argiles utilisées pour les réactions sont purifiées et ne contiennent donc pas de phases solubles pouvant engendrer une différences entre CEC_{A472-Co} et CEC_{Cat}.

4.2.2. Résultats

Produits de réaction du Fe⁰

Les proportions de Fe⁰ et de magnétite de ces mélanges ont été déterminées à partir des diffractogrammes X, réalisés en présence de standard (Rivard 2011). Après avoir calculé la surface de Fe⁰ dans la prise d'essai à partir de l'équation (2), il est possible de déduire la surface spécifique des grains de fer (SS_{Fe}) après réaction. Des valeurs de 0,13 et 0,09 m²/g sont obtenues pour les échantillons après 1 et 9 mois de réaction respectivement contre 0,1 m²/g pour la surface initiale. Le Fe⁰ ne présente donc pas d'évolution significative de sa surface spécifique par rapport à l'état initial au cours de sa réaction avec une solution chlorurée-salée sous atmosphère anoxique.

Tableau 33. Résultats des analyses sur des produits de réactions contenant du Fe⁰ et de la magnétite. SS_{Fe} = surface spécifique du Fe⁰.

échantillon	masse en g		concentration Co (g/L) A472-Co	surface de Fe ⁰ déduite de (2) dans la prise d'essai en m ²	proportion de Fe ⁰ dans l'échantillon (DRX) en % massique	SS _{Fe} en m ² /g	
	Fe ⁰	Fe ₃ O ₄				moyenne	
Fe ⁰ -1 mois	0,25		0,0154	0,014	46	0,12	0,13
	0,75		0,0134	0,045		0,13	
Fe ⁰ -9 mois	0,25		0,0175	0,009	44	0,08	0,09
	0,75		0,0144	0,029		0,09	

Produits de réaction du Fe⁰ et des argiles

Ces échantillons contiennent des phases argileuses à l'origine d'une CEC. En utilisant l'équation (4) il est possible, à partir de la différence de CEC, de calculer la surface de Fe⁰ dans la prise d'essai, ces échantillons ne contenant pas de phase soluble. Connaissant la proportion de Fe⁰ dans ces échantillons (analyses Mössbauer et DRX, Rivard 2011), la surface spécifique du fer (SS_{Fe}) après réaction a été calculée (Tableau 34).

Tableau 34. Résultats des mesures de CEC et surface spécifique du Fe^0 dans des mélanges Fe^0 -argile après réaction. SCOx= fraction argileuse du Callovo-Oxfordien. Kaolinite = Kaolinite de Géorgie 2 (Clay Mineral Society), illite = illite du Puy en Velay (France, Socodis), smectite 1 = smectite du Wyoming 1 (Clay Mineral Society), smectite 2 = bentonite de Géorgie (IKO).

	proportion de Fe^0 (% massique)	CEC meq/100 g			surface de Fe^0		
		A472-Co	Cat	Δ CEC	déduite de (4) en m^2	spécifique en m^2/g	
1 mois sans fer		27	28	1	-	-	
SCOx	1 mois	7	91	16	75	0,062	2,1
	3 mois	6	76	17	60	0,057	2,0
	9 mois	4	77	19	59	0,057	2,8
	1 mois sans fer		3	4	1	-	-
kaolinite	1 mois	4	26	3	24	0,068	1,1
	3 mois	3	21	3	19	0,039	1,3
	9 mois	2	19	3	17	0,049	1,9
	1 mois sans fer		37	40	2	-	-
illite	1 mois	10	50	23	29	0,045	0,6
	3 mois	5	52	24	30	0,046	1,1
	9 mois	5	49	29	23	0,036	0,9
	1 mois sans fer		92	127	36	-	-
smectite 1	1 mois	10	202	70	167	0,094	3,1
	3 mois	7	211	73	173	0,098	4,5
	9 mois	2	262	71	226	0,127	24,2
	1 mois sans fer		101	122	21	-	-
smectite 2	1 mois	10	152	77	96	0,055	1,9
	3 mois	8	161	78	104	0,060	2,4
	9 mois	5	197	77	141	0,080	5,6

Dans ces expériences, la présence de sels ($NaCl$ et $CaCl_2$) entraîne une augmentation de la CEC_{Cat} par rapport à la $CEC_{A472-Co}$ en absence de fer. La différence observée entre ces deux valeurs après 1 mois de réaction sans fer est donc préalablement soustraite à la valeur de CEC_{Cat} des échantillons ayant réagi en présence de fer, avant de calculer le Δ CEC. Si l'impact est faible sur les kaolinites ou les illites, l'influence n'est pas négligeable sur les smectites qui, du fait de leur propriété de gonflement retiennent d'avantage de solution interstitielle contenant les ions Na et Ca.

Pour toutes les argiles, une augmentation de SS_{Fe} est observée après 1 mois de réaction et dans la majorité des cas, cette valeur continue d'augmenter avec le temps de réaction. Dans le cas de SCOx, la SS_{Fe} est multipliée par 20 entre l'état initial ($0,1 m^2/g$) et 1 mois de réaction ce qui montre que l'attaque du fer est très violente et ne se fait pas de façon uniforme (golfs de corrosion, fractures, piqûrations). Avec le temps, la SS_{Fe} augmente légèrement en moyenne ($2,8 m^2/g$ après 9 mois de réaction).

Dans le cas de kaolinite, malgré une consommation très rapide du Fe^0 au cours de la réaction (83 % consommé après 1 mois de réaction), l'augmentation de la SS_{Fe} est moins marquée que dans le cas de SCOx puisque les SS_{Fe} calculées sont comprises entre 0,6 et 1,1 m^2/g . L'illite présente une augmentation de SS_{Fe} du même ordre de grandeur que KGa2 , malgré une consommation du Fe^0 moindre. Enfin les smectites présentent, comme le COx , une attaque violente du fer puisque dès 1 mois de réaction la SS_{Fe} a fortement augmenté. Cependant contrairement au COx , la SS_{Fe} augmente fortement avec le temps et cette augmentation est très marquée dans le cas de la smectite du Wyoming 1 (SS_{Fe} de 24,2 et 5,6 m^2/g pour la smectite du Wyoming 1 et pour la bentonite de Georgie respectivement). En présence de smectites, l'attaque du Fe^0 semble ainsi beaucoup plus violente. La présence d'argile entraîne donc une augmentation de la SS_{Fe} par rapport à ce qui est observé sans argile et cette augmentation est fonction de la nature des argiles.

5. Conclusion

Lors de la mesure de la CEC par échange à la cobaltihexamine, le dosage du cobalt chimique ou par spectrophotométrie ne peut être utilisé pour calculer la CEC d'un échantillon contenant du Fe^0 , une interaction forte entre le Fe^0 et le cobalt se produisant. Il est nécessaire d'utiliser la méthode par dosage des cations échangés.

Le calcul de la différence entre les valeurs obtenues par dosage du cobalt et celles obtenues par dosage des cations échangés après réaction avec la cobaltihexamine permet une estimation quantitative de la surface spécifique du Fe^0 présent dans un échantillon analysés par CEC dans le cas où la proportion massique de Fe^0 est connue. Cette évaluation est réalisable sur des échantillons contenant du Fe^0 et d'autres minéraux possédant ou non une CEC, à condition que les échantillons soient dépourvus de phase soluble. Il est possible de couvrir une large gamme de surfaces de fer en ajustant la concentration de cobaltihexamine aux quantités de Fe^0 et aux valeurs de CEC des autres minéraux en présence. Cette technique présente l'avantage d'accéder à la surface spécifique du Fe^0 uniquement, sans prendre en compte celles des autres minéraux présents développant une surface spécifique importante (argile) ou étant non séparable de certains minéraux liés au Fe^0 (magnétite). Cette technique peut avoir de nombreuses applications dans le domaine de l'étude de la corrosion du fer, en apportant des informations sur l'évolution de la surface du Fe^0 . Enfin, il est à noter que le même phénomène a été observé lors de la mesure de la CEC par échange avec l'ion cuivre-éthylène diamine.

Bibliographie

- Aran D., Maul A., Masfaraud J.-F. (2008) A spectrophotometric measurement of soil cation exchange capacity based on cobalthexamine chloride absorbance. *C.R. Geosciences* **340**, 865-871.
- Bergaya F., Lagaly G., Vayer G. (2006) Cation and anion exchange. In Handbook of Clay Science, Elsevier, 979-1001.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2, 309-319.
- Ciesielski H., Sterckeman T. (1997) Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effect of experimental conditions. *Agronomie* **17**, 1-7.
- Lefèvre P. (1961) Capacité d'échange. Discussion et choix des méthodes. *Ann Agron (Paris)* **12**, 169-206.
- Mantin I., Glaeser R. (1960) Fixation des ions cobalthexamines par les montmorillonites acides. *Bull. Groupe Fr. argiles* **12**, 188.
- Morel L.R. (1957) Etude expérimentale des phénomènes d'échange sur différents minéraux argileux. *Ann. Agr.* **8**, p 5-90.
- Nguetnkam J.P., Kamga R., Villiéras F., Ekodeck G.E., Razafitianamaharavo A., Yvon J. (2011) Alteration of cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents *Appl. Clay Sc.* **52**, 1-2, 122-132.
- Orsiny L., Rémy J.-C. (1976) Utilisation du chlorure de cobalthexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Bull. Ass. Fr. Science du sol* **4**, 269-275.
- Perronnet M., Villiéras F., Jullien M., Razafitianamaharavo A., Raynal J., Bonnin D. (2007) Towards a link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites and their stability in the context of metallic corrosion. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1463-1479.
- Rivard C. (2011). Contribution à l'étude de la stabilité des minéraux constitutifs de l'argilite du Callovo-Oxfordien en présence de fer à 90°C. Thèse de l'INPL, France.
- Rivard C., Pelletier M., Michau N., Razafitianamaharavo A., Abdelmoula M., Ghanbaja J., Villiéras F. 2012. Berthierine-like mineral formation and stability from Fe⁰-kaolinite interaction at 90°C and under anoxic and oxidant conditions. Submitted to *Am Mineral*.

ANNEXE 2. PROTOCOLES DE PURIFICATION DES ARGILES

Purification et séparation en taille de la bentonite de Géorgie

Purification

Disperser 50 g d'argile dans 1,5 L d'eau ultra pure pendant 4 h. Passer la solution 10 min aux ultrasons. Laisser décanter la solution en cônes d'Imhoff pendant 2 h et récupérer le surnageant à l'aide d'une seringue munie d'un tuyau.

Ajouter environ 200 g d'acétate de sodium ($M=136 \text{ g.mol}^{-1}$) dans les 1,5 L de surnageant afin d'obtenir une solution d'acétate de sodium molaire. Agiter la solution pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales.

Ajuster le pH de la solution à 5 par addition d'acide acétique.

Verser la suspension dans un ballon tricol et le placer dans le chauffe-ballon.

Mettre en place l'agitation à l'aide d'une petite pâle.

Lancer le chauffage et maintenir à 85°C pendant 2 h au minimum, en régulant le pH à 5 par ajout d'acide acétique.

Laisser refroidir la solution.

Centrifuger la solution à 7500 g pendant 40 min.

Disperser le culot dans 1,5 L d'une solution de NaCl molaire. Passer la solution 10 min aux ultrasons puis agiter la solution pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales.

Passer la solution 10 min aux ultrasons.

Répéter les 3 points précédents 2 fois.

Centrifuger la solution à 7500 g pendant 40 min.

Disperser le culot dans 1,5 L d'eau ultra pure. Passer la solution 10 min aux ultrasons puis agiter la solution pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales.

Mettre l'argile dans les membranes de dialyse (membrane en cellulose régénérée, seuil de rétention : 14 000 Da) et placer celles-ci dans de l'eau déminéralisée.

Changer l'eau une à deux fois par jour et mesurer la conductivité. Lorsque celle-ci est inférieure à 15 μS , utiliser de l'eau ultra-pure.

Sortir les membranes de dialyse lorsque la conductivité de l'eau est inférieure à 4 μS .

Agiter la solution à l'aide d'un agitateur à pales pendant 4 h.

Laisser décanter la solution en cônes pendant 24 h et récupérer le surnageant à l'aide d'une seringue munie d'un tuyau.

Séparation en taille

Centrifuger la solution à 7500 g pendant 90 min. Récupérer le surnageant dans un bécher.

Récupérer le culot et le lyophiliser ; il s'agit de l'argile de taille 1.

Centrifuger le surnageant à 26 700 g pendant 90 min. Récupérer le surnageant dans un bécher.

Récupérer le culot et le lyophiliser ; il s'agit de l'argile de taille 2.

Centrifuger le surnageant à 34 800 g pendant 90 min. Récupérer le surnageant dans un bécher.

Récupérer le culot et le lyophiliser ; il s'agit de l'argile de taille 3.

Purification et séparation en taille de la smectite SWy2

Purification

Disperser 200 g d'argile dans 4 L de solution de NaCl molaire, pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales.

Centrifuger la suspension à 7500 g pendant 45 min.

Répéter les 2 étapes précédentes 2 fois.

Disperser le culot pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales, dans 10 L d'eau déminéralisée.

Mettre l'argile dans les membranes de dialyse (membrane en cellulose régénérée, seuil de rétention : 14 000 Da) et placer celles-ci dans de l'eau déminéralisée.

Changer l'eau une à deux fois par jour et mesurer la conductivité. Lorsque celle-ci est inférieure à 15 μ S, utiliser de l'eau ultra-pure.

Sortir les membranes de dialyse lorsque la conductivité de l'eau est inférieure à 4 μ S.

Laisser décanter la suspension en cônes pendant 24 h et récupérer le surnageant à l'aide d'une seringue munie d'un tuyau.

Séparation en taille

Centrifuger le surnageant à 7500 g pendant 90 min.

Récupérer le surnageant dans un bécher.

Récupérer le culot en le diluant de l'eau ultra pure puis le mettre en étuve (80°C) ; il s'agit de l'argile de taille 1.

Renouveler cette étape une seconde fois.

Centrifuger le surnageant à 25 700 g pendant 90 min.

Récupérer le surnageant dans un bécher.

Récupérer le culot en le diluant de l'eau ultra pure puis le mettre en étuve (80°C) ; il s'agit de l'argile de taille 2.

Centrifuger le surnageant à 34 800 g pendant 90 min

Récupérer le surnageant dans un bécher.

Récupérer le culot en le diluant de l'eau ultra pure puis le mettre en étuve (80°C) ; il s'agit de l'argile de taille 3.

Purification de l'illite du Puy

(d'après *F. Bardot, 1998*)

Passer aux ultrasons les agrégats argileux (de 2 à 3 cm) à raison de 600 g d'argile par litre d'eau déminéralisée.

Tamiser la pulpe à 125 µm, puis 38 µm en voie humide. Passer les refus aux ultrasons puis les tamiser une seconde fois et ainsi de suite pour la totalité du solide à purifier.

Mettre l'argile en étuve à 80°C pendant 2 jours jusqu'à évaporation totale de la solution puis la broyer dans un mortier en agate.

Disperser 50 g d'illite dans 1,2 L de solution d'acétate de sodium molaire (CH₃COONa) pendant 4 h sous agitation à l'aide d'un agitateur à pales.

Ajuster le pH de la suspension à 5 par addition d'acide acétique.

Verser la suspension dans un ballon tricol et le placer dans le chauffe-ballon.

Mettre en place l'agitation à l'aide d'une petite pale.

Lancer le chauffage et maintenir à 80°C pendant 2 h au minimum, en régulant le pH à 5 par ajout d'acide acétique (CH₃COOH).

Laisser refroidir la solution.

Centrifuger la suspension à 25 700 g pendant 20 min et disperser le culot dans 1,2 L d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) molaire.

Passer la solution aux ultrasons (1 à 2 passages de 10 min par cycle de 10 s avec un arrêt de 5 min entre chaque passage) puis la disperser pendant 1 à 2 h sous agitation.

Répéter les 2 points précédents 2 fois.

Centrifuger la suspension à 25 700 g pendant 20 min et disperser le culot dans 1,2 L d'eau ultra-pure. Passer la solution aux ultrasons puis la disperser pendant 1 à 2 h sous agitation.

Mettre l'argile dans les membranes de dialyse (membrane en cellulose régénérée, seuil de rétention : 14 000 Da) et placer celles-ci dans de l'eau déminéralisée.

Changer l'eau une à deux fois par jour et mesurer la conductivité. Lorsque celle-ci est inférieure à 15 µS utiliser de l'eau ultra-pure.

Sortir les membranes de dialyse lorsque la conductivité de l'eau est inférieure à 4 µS.

Agiter la solution à l'aide d'un agitateur à pales pendant 4 h.

Disperser le culot dans 1,2 L d'eau ultra-pure, passer la suspension aux ultrasons puis la disperser par agitation pendant 1 à 2 h.

Centrifuger la suspension à 25 700 g pendant 1 h. Le culot est constitué de deux parties : le fond du culot est grisâtre et correspond à l'argile de taille 2, la partie supérieure prend la forme d'un gel verdâtre ; il s'agit de la taille 3.

Centrifuger le surnageant à 34 800 g pendant 45 min. Récupérer le gel verdâtre, le congeler et lyophiliser et l'ajouter à l'argile de taille 3.

Purification de l'argilite du Callovo-Oxfordien

Disperser 400 g d'argile sous forme de graviers de 1 à 2 cm dans 2 L d'eau ultra pure pendant 3 jours.

Passer la solution 10 min aux ultrasons.

Tamiser la suspension à 32 µm par voie humide. Passer les refus aux ultrasons pendant 10 min et les tamiser à nouveau.

Mettre l'argile en étuve à 80°C pendant 2 jours jusqu'à évaporation totale de la solution.

Disperser 60 g d'argile dans 1,5 L de solution d'acétate de sodium molaire (CH₃COONa) pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales.

Ajuster le pH de la suspension à 5 par addition d'acide acétique.

Verser la suspension dans un ballon tricol et le placer dans le chauffe-ballon.

Mettre en place l'agitation à l'aide d'une petite pale.

Lancer le chauffage et maintenir à 80°C pendant 2 h au minimum, en régulant le pH à 5 par ajout d'acide acétique (CH₃COOH).

Laisser refroidir la solution.

Centrifuger la suspension à 7500 g pendant 40 min.

Disperser le culot dans 1,5 L d'une solution de NaCl molaire. Passer la suspension 10 min aux ultrasons puis agiter la suspension pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales.

Passer la suspension 10 min aux ultrasons puis centrifuger la suspension à 7500 g pendant 40 min.

Répéter les 3 points précédents 2 fois.

Disperser le culot dans 1,5 L d'eau ultra pure. Passer la suspension 10 min aux ultrasons puis agiter la suspension pendant 12 h à l'aide d'un agitateur à pales.

Mettre l'argile dans les membranes de dialyse (membrane en cellulose régénérée, seuil de rétention : 14 000 Da) et placer celles-ci dans de l'eau déminéralisée.

Changer l'eau une à deux fois par jour et mesurer la conductivité. Lorsque celle-ci est inférieure à 15 µS, utiliser de l'eau ultra-pure.

Sortir les membranes de dialyse lorsque la conductivité de l'eau est inférieure à 4 µS.

Agiter la solution à l'aide d'un agitateur à pales pendant 4 h.

Laisser décanter la suspension en cônes pendant 24 h et récupérer le surnageant à l'aide d'une seringue munie d'un tuyau.

Centrifuger le surnageant à 34 800 g pendant 90 min.

Récupérer le culot, le congeler et le lyophiliser.

ANNEXE 3. RESULTATS NUMERIQUES DES CARACTERISATIONS DES PRODUITS DE REACTION COX-Fe⁰ ET SCOX-Fe⁰.

Tableau 35. Valeurs de pH, Eh, conductivité et dosage des éléments en solution (Fe - SCOx).

	pH	Eh (mV)	conductivité (mS/cm)	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe total	Fe ²⁺	Si	Na/Ca
solution initiale (valeurs calculées)				476		152						3,1
solution initiale (valeurs mesurée)	4,4	164	2,7	558	17	49	3	< 1	0,23	n.a.	4,4	11,4
1 m	4,1	140	3,7	557	20	41	16	< 1	1,02	1,08	11,2	13,6
3 m	4,4	131	3,3	512	20	37	18	< 1	0,23	0,21	4,3	13,8
9 m	4,6	145	3,2	774	50	63	32	< 1	2,79	3,41	12,7	12,3
1 m-Fe	9,8	-138	2,6	563	44	19	< 0,5	< 1	< 0,02	0,03	0,8	29,6
3 m-Fe	10,2	-321	2,3	551	42	4*	< 0,5	< 1	0,12	0,09	1,4	137,8
9 m-Fe	10,0	-390	3,0	737	127	20	< 0,5	< 1	0,05	0,12	1,3	36,9
Incertitude (%)	-	-	-	5	2	2	2	-	5	5	10	-

En italique = le surnageant a été filtré à 0,2 µm après décongélation. Les valeurs sont corrigées des pertes en eau dues à la fuite des réacteurs Nalgène.

n.a. = non analysé

* = valeur douteuse.

Tableau 36. CEC et répartition des cations (Fe-SCOx).

	CEC _{Cat}	CEC _{A472-Co}	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Rapport Na/Ca
SCOx initial	24,8	25,0	18,59	1,97	1,08	1,58	1,53	<0,02	<1	17,2
SCOx initial équilibré (valeurs mesurées)	29,0	26,2	10,52	2,04	13,38	1,58	1,93	<0,02	<1	0,8
1 m	27,9	26,9	8,61	1,85	10,92	6,52	<0,5	<0,02	<1	0,8
3 m	33,2	31,3	8,19	1,78	10,98	7,63	<0,5	<0,02	4,61	0,8
9 m	31,5	30,3	9,19	2,33	10,81	9,19	<0,5	<0,02	<1	0,9
mélange initial équilibré (valeurs calculées 75 % argile, 25 % Fe ⁰)	21,8	19,7	7,89	1,53	10,04	1,19	1,45	<0,03	< 0,5	17,2
1 m-Fe	16,3	90*	6,94	2,99	5,78	0,63	<0,5	<0,02	<1	1,2
3 m-Fe	17,3	76*	9,63	3,95	3,14*	0,56	<0,5	0,03	<1	3,1
9 m-Fe	19,0	77*	8,09	4,55	5,76	0,55	<0,5	<0,02	<1	1,4
Erreur	1	1	0,005	0,003	0,075	0,001	0,15	0,01	0,8	

(*)Les valeurs de CEC_{A472-Co} sont anormalement élevée en comparaison des valeurs de CEC_{Cat} du fait d'une interaction entre le fer métal et la cobaltihexamine (voir Annexe 1).

* = valeur douteuse.

Tableau 37. Analyses chimiques des phases solides du COx (en pourcentage molaire en considérant l'aluminium constant).

	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Si	Total
COx initial	0,52	4,51	20,4	4,14	4,3	16,6	49,5	100,0
1 m-Fe	0,58	4,45	20,0	4,08	25,1	16,6	49,1	120,0
3 m-Fe	0,74	4,39	19,7	3,95	25,6	16,6	48,2	119,2
9 m-Fe	0,65	4,62	19,58	3,98	25,0	16,6	47,1	117,5

Tableau 38. Analyses chimiques des phases solides de SCOx (en pourcentage molaire, en considérant l'aluminium constant).

	Na	K	Ca	Mg	Fe	Al	Si	Total
SCOx initiale	1,76	7,00	0,06	4,04	5,4	28,3	53,5	100,0
1 m	1,06	6,92	0,35	4,01	5,5	28,3	53,1	99,2
3 m	0,93	6,13	0,28	3,47	5,2	28,3	48,1	92,4
9 m	1,01	6,87	0,33	3,95	5,2	28,3	52,0	97,6
1 m-Fe	1,17	7,15	0,41	4,14	30,2	28,3	53,6	125,0
3 m-Fe	1,45	7,02	0,32	4,11	30,8	28,3	54,4	126,4
9 m-Fe	1,21	6,95	0,46	3,88	30,9	28,3	53,4	125,1

Tableau 39. Analyses par MET-EDS des particules argileuses du COx. Résultats exprimés en % atomique, moyenne sur une vingtaine de particules.

	initial		1 m-Fe (COx)		9 m-Fe (COx)	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type
O	61,6	2,0	63,7	2,91	64,0	1,7
Na	0,0	0,1	0,0	0,01	0,2	0,4
Mg	1,9	2,3	0,8	0,44	0,9	0,5
Al	12,1	1,9	7,7	2,82	8,7	2,6
Si	19,5	2,5	17,8	2,21	17,9	1,1
K	2,8	1,2	1,5	0,65	2,2	0,9
Ca	0,1	0,1	0,2	0,39	0,2	0,3
Fe	2,1	1,5	8,4	4,0	5,8	2,8
Al/Si	0,62		0,41		0,43	

Tableau 40. Analyses par MET-EDS des particules argileuses de SCOx. Résultats exprimés en % atomique, moyenne sur une vingtaine de particules.

	initial		9 m		1 m-Fe		3 m-Fe		9 m-Fe	
	moyenne	écart type								
O	63,5	1,9	62,0	2,0	64,8	2,1	64,0	2,2	63,8	1,7
Na	0,3	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0
Mg	1,3	0,8	1,1	0,7	1,0	1,1	0,7	0,5	0,9	0,3
Al	11,4	1,4	12,2	1,2	11,6	2,2	9,6	2,2	10,1	1,5
Si	19,0	1,3	19,7	1,6	16,5	2,3	16,2	1,9	17,0	1,1
K	2,9	0,9	2,8	0,5	1,6	1,0	1,7	0,8	2,4	0,8
Ca	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
Fe	1,6	0,8	2,0	1,0	4,3	2,4	7,8	3,8	5,7	2,1
Al/Si	0,60		0,62		0,70		0,59		0,61	

ANNEXE 4. PARAMETRES MÖSSBAUER HYPERFINS DE PHASES A 7Å.

Phase à 7 Å	Fe ²⁺		Fe ³⁺	
	Is (mm/s)	Qs (mm/s)	Is (mm/s)	Qs (mm/s)
KGa2 9 m-Fe	1,13	2,53	0,25	0,29
			0,38	0,99
Ill-T3 9 m-Fe	1,13	2,45	0,25	0,35
BG-T3 9 m-Fe	1,13	2,45	0,29	0,29
			0,37	1,1
SWy2-T1 9 m-Fe	1,11	2,50	0,27	0,33
			0,4	0,89
SCOx 9 m-Fe	1,14	2,48	0,33	0,67
Berthiérine St-Aubin-des-Châteaux (France), Moëlo et al, 2009	1,14	2,71	0,27	1,0
	1,13	2,43		
Berthiérine (G2R)	1,11	2,53	0,38	0,71
Berthiérine B1 (Norway) Mackenzie et al. 1983	1,22	2,25	0,33	1,11
			0,26	1,09
Berthiérine B2 (Japan) Mackenzie et al. 1983	1,13	2,58	0,25	1,09
Berthiérine B1 (France) Mackenzie et al. 1983	1,13	2,57	0,38	0,78
Berthiérine B2 (URSS) Mackenzie et al. 1983	1,13	2,78	0,21	0,97
	1,16	2,43		
Cronstedtite Mackenzie et al. 1981	1,21	2,23	0,69	0,79
			0,23	0,52
Ripidolite Mackenzie et al. 1983	1,13-1,14	2,62-2,64	0,38-0,39	0,56-0,61
Chlorite ferrifère Mackenzie et al. 1983	1,13-1,14	2,68-2,72	0,34-0,47	0,82-1,40
Chlorite ferrifère Mackenzie et al. 1983	1,12-1,15	2,30-2,51	0,24-0,39	0,53-0,78
Chlorite ferrifère Mackenzie et al. 1983	1,25-1,26	2,68	0,50-0,53	0,56-0,80
Fe-Clinochlore Kodama et al. 1982	1,13	2,69	0,38	0,65
	1,11	2,46		
Mn-Mg-Chamosite Kodama et al. 1982	1,12	2,70	0,39	0,67
	1,10	2,45		
Mg-Chamosite Kodama et al. 1982	1,13	2,71	0,40	0,67
	1,10	2,47		
Clinochore Smyth et al. 1997	1,13	2,68	0,33	0,80
	1,16	2,37		

ANNEXE 5. RESULTATS DES ANALYSES DES PRODUITS DE REACTION DE SCOX AVEC AJOUT DE MINERAUX ACCESSOIRES.

Tableau 41. Valeurs de pH, Eh et conductivités des solutions des mélanges SCOx+minéraux non argileux.

		pH		Eh (mV)		conductivité (mS/cm)	
		sans fer	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer	avec fer
SCOX + quartz	initiale	4,4	x	204	x	3,2	x
	1 mois	4,7	9,2	148	-283	2,9	2,9
	3 mois	x	7,9	x	-596*	x	3,2
	9 mois	4,7	7,6	230	-202	5,2	2,9
SCOX + calcite	initiale	7,7	x	55	x	3,3	x
	1 mois	7,9	9,8	-50	-282	2,9	2,8
	3 mois	x	10,0	x	-528*	x	3,2
	9 mois	8,6	10,0	-51	-386	4,4	2,7
SCOX + quartz + calcite	initiale	8,0	x	-428*	x	2,8	x
	1 mois	x	9,4	x	-247	x	2,6
	3 mois	x	8,3	x	-221	x	2,7
	9 mois	x	8,1	x	-218	x	2,9
SCOX + dolomite	initiale	7,1	x	94	x	3,0	x
	1 mois	7,5	10,1	-40	-108	3,0	2,9
	3 mois	x	x	x	x	x	x
	9 mois	x	x	x	x	x	x
SCOX + pyrite	initiale	4,9	x	-21	x	2,6	x
	1 mois	5,1	10,1	97	-305	2,7	2,9
	3 mois	x	10,1	x	-332	x	2,8
	9 mois	5,7	9,8	25	-432	3,1	2,8

x = expérience non réalisée.

** = valeur anormale.*

Tableau 42. Résultats des analyses chimiques des phases liquides des mélanges SCOx+minéraux non argileux. Les résultats sont exprimés en mg/L.

	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Fe ²⁺	Si
solution initiale (valeurs calculées)	476		152					
SCOx+quartz	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Fe ²⁺	Si
t₀	549	14	71	3,1	< 1	0,50	n.a.	3,27
1 m	581	30	49	20,7	< 1	0,07	0,06	0,43
9 m	696	26	46	32,7	1,0	0,10	0,10	0,89
1 m-Fe	603	35	38	<0,5	< 1	< 0,02	0,06	0,77
3 m-Fe	704	56	49	1,1	< 1	0,96	0,69	4,38
9 m-Fe	610	49	35	1,3	< 1	1,89	1,62	8,84
SCOx+calcite	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Fe ²⁺	Si
t₀	514	11	105	2,44	< 1	0,17	n.a.	0,51
1 m	559	13	107	0,91	< 1	< 0,02	0,04	2,12
9 m	679	13	124	0,50	< 1	0,09	0,10	0,91
1 m-Fe	579	41	34	< 0,5	< 1	< 0,02	0,06	0,80
3 m-Fe	675	104	26	< 0,5	< 1	0,10	0,26	1,13
9 m-Fe	661	125	19	< 0,5	< 1	0,07	0,08	1,25
SCOx+quartz+calcite	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Fe ²⁺	Si
t₀	624	38	74	1,50	< 1	0,06	0,05	1,02
1 m-Fe	628	278	45	< 0,5	< 1	< 0,02	0,05	0,68
3 m-Fe	585	43	51	0,50	< 1	0,46	0,33	5,95
9 m-Fe	666	55	57	0,83	< 1	0,78	0,48	8,81
SCOx+dolomite	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Fe ²⁺	Si
t₀	753	15	53	8,4	< 1	0,36	n.a.	2,06
1 m	759	8	64	12,5	< 1	0,12	0,06	9,03
1 m-Fe	735	48	14	< 0,5	< 1	0,07	0,06	0,59
SCOx+pyrite	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Fe ²⁺	Si
t₀	634	29	31	1,4	< 1	0,03	< 0,02	4,40
1 m	672	13	41	10,8	< 1	3,44	2,85	3,11
9 m	668	11	35	12,0	< 1	5,60	5,45	2,83
1 m-Fe	699	63	39	< 0,5	< 1	0,11	0,33	1,06
3 m-Fe	583	84	18	< 0,5	< 1	0,10	0,13	1,11
9 m-Fe	609	116	18	< 0,5	< 1	0,12	0,09	1,12
Incertitudes (%)	5	2	2	2	2	5	5	10

En italique = le surnageant n'a pas été filtré avant congélation.

En noir = le surnageant a été filtré à 0,2 µm sous atmosphère anoxique avant congélation.

n.a. = non analysé.

Tableau 43. CEC et quantités d'ions échangeables de SCOx avec ajout de minéraux non argileux. Les résultats sont exprimés en milliéquivalents pour 100 g d'échantillon sec.

	CEC _{A472-Co}	CEC _{Cat}	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Rapport Na/Ca
SCOx+quartz, équilibré	17,7	20,1	7,40	1,35	9,21	0,77	1,33	<0,02	< 1	0,8
1 m	17,6	19,0	5,95	1,40	7,21	4,18	0,29	<0,02	< 1	0,8
9 m	20,4	22,5	7,71	1,50	7,14	6,18	< 0,5	<0,02	< 1	1,1
SCOx+quartz+fer, équilibré (valeurs calculées)	14,5	16,4	6,05	1,10	7,53	0,63	1,09	<0,02	< 1	0,8
1 m-Fe	104	11,7	5,67	1,76	3,96	0,31	< 0,5	<0,02	< 1	1,4
3 m-Fe	108	12,2	6,14	1,84	3,89	0,37	< 0,5	<0,02	< 1	1,6
9 m-Fe	125	13,2	6,59	1,79	4,38	0,44	< 0,5	<0,02	< 1	1,5
Erreur	2	2	0,004	0,002	0,004	0,001	0,15	0,01	0,2	

	CEC _{A472-Co}	CEC _{Cat}	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Rapport Na/Ca
SCOx+calcite, équilibré	23,7	29,4	6,56	1,29	21,03	0,56	< 0,5	<0,02	< 1	0,3
1 m	21,5	25,4	5,65	0,91	18,52	0,29	< 0,5	<0,02	< 1	0,3
9 m	23,7	27,1	7,19	0,93	18,88	0,11	< 0,5	<0,02	< 1	0,4
SCOx+calcite+fer, équilibré (valeurs calculées)	19,3	24,1	5,36	1,05	17,19	0,46	< 0,5	<0,02	< 1	
1 m-Fe	83	16,5	5,57	2,21	8,37	0,37	< 0,5	<0,02	< 1	0,7
3 m-Fe	73	17,6	6,06	3,26	7,87	0,45	< 0,5	<0,02	< 1	0,8
9 m-Fe	85	18,4	6,19	3,73	7,97	0,48	< 0,5	<0,02	< 1	0,8
Erreur	2	2	0,004	0,002	0,004	0,001	0,15	0,01	0,2	

	CEC _{A472-Co}	CEC _{Cat}	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Rapport Na/Ca
SCOx+quartz+calcite, équilibré	19,3	21,8	5,12	1,18	15,12	0,36	< 0,5	<0,02	< 0,5	0,3
SCOx+quartz+calcite+fer, équilibré (valeurs calculées)	16,5	18,6	4,39	1,01	12,94	0,31	< 0,5	<0,02	< 0,5	0,3
1 m-Fe	97	13,7	4,49	1,32	7,65	0,24	< 0,5	<0,02	< 0,5	0,6
3 m-Fe	99	15,7	5,07	1,61	8,78	0,27	< 0,5	<0,02	< 0,5	0,6
9 m-Fe	95	16,7	5,49	1,45	9,47	0,30	< 0,5	<0,02	< 0,5	0,6
Erreur	2	2	0,003	0,002	0,003	0,001	0,1	0,01	0,1	

	CEC _{A472-Co}	CEC _{Cat}	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	Rapport Na/Ca
SCOx+dolomite, équilibré	30	32,9	8,00	1,70	16,17	7,06	< 0,5	<0,02	n.a.	0,5
1 m	35	35,1	8,62	2,76	18,11	5,58	< 0,5	<0,02	n.a.	0,5
SCOx+dolomite+fer, équilibré (valeurs calculées)	23	25,0	6,07	1,29	12,27	5,36	< 0,5	<0,02	n.a.	0,5
1 m-Fe	112	18,7	7,32	3,33	6,82	1,21	< 0,5	<0,02	n.a.	1,1
Erreur	2	2	0,005	0,003	0,075	0,001	0,15	0,01		

	CEC _{A472-Co}	CEC _{Cat}	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si	RapportNa/Ca
SCOx+pyrite, équilibrée	29,2	27,1	10,62	2,31	13,06	1,14	< 0,5	0,56	< 1	10,9
1 m	30,4	29,1	9,43	1,66	13,04	5,00	< 0,5	<0,02	< 1	0,7
9 m	29,9	29,2	8,77	1,81	12,54	6,11	< 0,5	<0,02	< 1	0,7
SCOx+pyrite+ fer, équilibrée (valeurs calculées)	22,0	20,4	8,01	1,74	9,84	0,86				10,9
1 m-Fe	147	16,8	6,81	3,22	6,25	0,56	< 0,5	<0,02	< 1	1,1
3 m-Fe	132	19,0	7,93	4,37	6,11	0,60	< 0,5	<0,02	< 1	1,3
9 m-Fe	101	18,2	7,39	4,37	5,84	0,57	< 0,5	<0,02	< 1	1,3
Erreur	2	2	0,005	0,003	0,075	0,001	0,15	0,01	0,2	

n.a. = non analysé.

Tableau 44. Analyses par MET-EDS des particules argileuses de SCOx avec ajouts de minéraux non argileux. Résultats exprimés en % atomique, moyenne sur une vingtaine de particules.

	SCOx initial		+quartz 1 m		+quartz 1 m-Fe		+quartz 9 m-Fe	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type
O	63,5	1,9	62,3	1,1	64,3	1,8	63,8	1,9
Na	0,3	0,2	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1	0,2
Mg	1,3	0,8	1,8	1,8	0,8	0,9	0,5	0,3
Al	11,4	1,4	11,7	2,1	9,7	1,9	8,1	3,0
Si	19,0	1,3	18,8	2,1	17,1	1,4	17,5	0,9
K	2,9	0,9	2,5	1,0	1,7	0,9	2,0	0,9
Ca	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe	1,6	0,8	2,9	2,1	6,2	2,4	7,2	2,2
Al/Si	0,60		0,62		0,57		0,46	

	+calcite 1 m-Fe		+calcite 9 m-Fe		+ quartz + calcite 1 m-Fe		+ quartz + calcite 9 m-Fe	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type	moyenne	écart type
O	64,1	1,8	63,5	1,8	64,8	1,6	63,7	1,7
Na	0,2	0,3	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3
Mg	0,7	0,3	1,3	1,2	1,0	1,3	0,6	0,3
Al	10,2	2,1	9,5	1,6	9,8	2,3	8,3	1,8
Si	17,2	1,1	16,5	1,8	16,5	1,4	17,5	1,0
K	2,0	0,8	2,1	1,1	2,2	1,1	1,8	0,5
Ca	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe	5,5	2,3	6,9	2,7	5,5	2,7	7,9	2,6
Al/Si	0,59		0,57		0,59		0,47	

	+ dolomite 1 m-Fe		+ pyrite 9 m-Fe	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type
O	64,7	2,2	63,7	1,9
Na	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg	1,2	1,3	0,9	1,1
Al	10,7	2,1	10,0	1,8
Si	15,8	1,7	16,8	1,2
K	1,5	1,1	2,0	0,8
Ca	0,0	0,0	0,1	0,0
Fe	6,1	3,3	6,5	2,5
Al/Si	0,67		0,60	

ANNEXE 6. RESULTATS DES ANALYSES DES PRODUITS DE REACTION DE LA KAOLINITE POUR LES ESSAIS A COURTS TERMES

Tableau 45. Valeurs de pH, Eh, conductivité et dosage des éléments en solution des essais à courts termes.

	pH	Eh (mV)	conductivité (mS/cm)	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe total	Fe ²⁺	Si	Na/Ca
solution initiale (valeurs calculées)	-	-	-	476		152	-	-	-	-	-	3,1
solution initiale (valeurs mesurée)	3,9	184	2,7	462	1,3	146	1,6	1,7	0,52	n.a,	0,9	3,2
1 m	3,5	174	3,1	445	2,3	130	<0,5	<1	0,10	0,07	0,68	3,4
1 jour-Fe	9,3	-140	2,5	472	1,7	136	0,6	<1	0,06	0,15	0,10	3,5
6 jours-fe	9,6	-138	3,0	451	2,5	140	<0,5	<1	< 0,02,	0,04	0,28	3,2
1 m-Fe	9,1	-214	2,4	445	2,3	130	<0,5	<1	0,10	0,07	0,68	3,4
Incertitude (%)	-	-	-	5	2	2	2	-	5	5	10	-

ANNEXE 7. INFLUENCE DE L'ENTREE D'O₂ DANS UN SYSTEME INITIALEMENT ANOXIQUE

1. Contexte et objectif de l'étude

Le concept de stockage des déchets radioactifs prévoyant l'absence d'oxygène au sein du dispositif rapidement après la fermeture de celui-ci, les essais ont été réalisés sous atmosphère anoxique. Cependant de l'oxygène sera présent à très court terme dans le dispositif, pendant le creusement des galeries et la mise en place des colis de déchets. Les réacteurs Nalgène en polypropylène permettant d'étudier une entrée progressive d'O₂, des interactions entre le Fe⁰ et les phases argileuses ont été réalisées dans ces conditions. En effet, au début de la réaction, les réacteurs sont étanches et le système est anoxique. L'entrée d'oxygène est ensuite permise du fait de la progressive perte d'étanchéité du réacteur. Celle-ci est due à la dégradation du polymère et/ou du joint du bouchon résultant de l'augmentation de la pression à l'intérieur du réacteur (H₂O et H₂ produits lors de la réaction d'oxydation du Fe⁰) et de l'éventuelle thermolyse du polymère (élévation de température et présence d'H₂). Cette dégradation entraîne une perméabilité des réacteurs rendant possible les échanges gazeux avec l'extérieur (entrée d'O₂, sortie d'H₂O et de H₂). L'échange d'H₂O entraîne une consommation d'eau non négligeable à l'intérieur du réacteur (33 % de l'eau est consommée dans le cas de la réaction de KGa-2 pendant 9 mois, par exemple).

Le Tableau 46 récapitule l'ensemble des essais d'interaction entre le Fe⁰ et les phases argileuses pures (et avec ajout de quartz ou de calcite pour SCOx) réalisé avec entrée progressive d'oxygène.

Cette partie présente tout d'abord un rapide résumé de l'évolution du Fe⁰ en solution chlorurée-salée et de l'interaction Fe⁰kaolinite avec entrée progressive d'O₂, ces précédents points ayant déjà été présentés dans le chapitre 6. Ensuite, les résultats d'interactions du Fe⁰ avec les autres phases argileuses sont présentés et comparés aux résultats obtenus dans le cas de la kaolinite⁵.

⁵ Cette annexe ne présente qu'une synthèse des résultats. Les données de l'ensemble des caractérisations réalisées sur les produits de réaction sont présentées dans le rapport Andra de Rivard et al. (2010).

Tableau 46. Matrice des expériences d'interaction phases argileuses-Fe⁰ réalisées avec entrée progressive d'oxygène.

Argiles		Durée (mois)		
		1	3	9
Fe ⁰ seul				
KGa-2 KGa-2	kaolinite de Géorgie			
SWy-2 SWy-2	smectite du Wyoming taille 1			
ill	ill-non purifiée	illite du Puy non purifiée		
	ill-T3	illite du Puy purifiée taille 3		
SBG	SBG	smectite de la bentonite de Géorgie		
	SBG-T1	smectite de la bentonite de Géorgie taille 1		
	SBG-T2	smectite de la bentonite de Géorgie taille 2		
	SBG-T3	smectite de la bentonite de Géorgie taille 3		
SCOX	SCOX	argillite du Callovo-Oxfordien purifiée		
	SCOX+Qz	SCOX + quartz		
	SCOX+Cal	SCOX + calcite		

Les cases grisées correspondent aux essais réalisés

2. Quelle est l'influence de l'entrée d'O₂ sur l'évolution du Fe⁰ ?

La réaction du Fe⁰ en solution chlorurée-salée avec entrée d'oxygène conduit, après 1 mois de réaction, à un pH de l'ordre de 6,5 (constant ensuite avec le temps). Le Eh augmente entre 0 et 1 mois puis diminue jusqu'à atteindre une valeur proche de 0 après 10 mois de réaction. Sous atmosphère anoxique, le pH est de l'ordre de 9 et le Eh fortement négatif. Une très faible quantité de fer est dosée en solution avec entrée d'oxygène alors que la concentration est négligeable en absence d'O₂. La consommation du Fe⁰ est quasi-totale dès 1 mois de réaction alors qu'il persiste 56 % du Fe⁰ après 1 mois de réaction sous atmosphère anoxique. Les produits formés à 1 mois de réaction sont des oxydes de fer (magnétite, hématite) ainsi que des hydroxydes de fer (goethite). A partir de 3 mois de la maghémite est également formée.

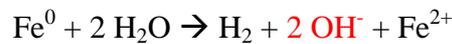
L'entrée d'O₂ déplace le système vers un état plus oxydant par rapport à la réaction sans O₂ entraînant une formation rapide de la magnétite puis sa déstabilisation au profit d'oxydes de fer plus oxydés et d'oxyhydroxydes de fer. La consommation d'une partie de la magnétite entraîne la fragilisation de la couche de passivation probablement mise en place en début de réaction, permettant ainsi la consommation totale du Fe⁰.

3. Quelle est l'influence de l'entrée d'O₂ sur l'évolution de la réaction Fe⁰-kaolinite ?

L'entrée progressive d'O₂ au cours de l'interaction entre le Fe⁰ et la kaolinite de Géorgie entraîne des perturbations notables sur les produits de réaction obtenus à « longs termes » (dans notre cas, 3 et 9 mois). En effet, après 1 mois de réaction, les principaux produits formés sont les mêmes que ceux obtenus sous atmosphère anoxique : serpentines ferrifères et magnétite. Cependant, s'y ajoute également un autre oxyde de fer, la lépidocrocite. L'entrée d'O₂ dans le système entraîne la consommation d'une quantité plus importante de Fe⁰ selon la réaction suivante :



entraînant la formation de magnétite. En présence d'O₂, et après 3 mois de réaction, la réaction suivante, prédominante sous atmosphère anoxique, ne se réalise plus :



Les ions OH⁻ ne sont plus formés et le pH de la suspension diminue alors. Du fait de l'entrée continue d'O₂, le système devient oxydant et les produits initialement formés sont déstabilisés. La magnétite est oxydée en maghémite et autres oxydes et hydroxydes de fer. La berthiérine est destabilisée ; les ions fer relargués en solution sont remobilisés dans la précipitation d'oxydes de fer alors que les ions aluminium et silicium participent à la formation de nouveaux feuillets de kaolinite.

4. L'influence de l'entrée d'O₂ est-elle la même sur l'interaction du Fe⁰ avec d'autres argiles que sur l'interaction Fe⁰-kaolinite ?

Comme observée dans le cas de la kaolinite (Figure 160), des variations de couleur identiques en fonction du temps sont observées : l'argile est verdâtre après 1 mois de réaction puis évolue vers une couleur rougeâtre après 9 mois de réaction.

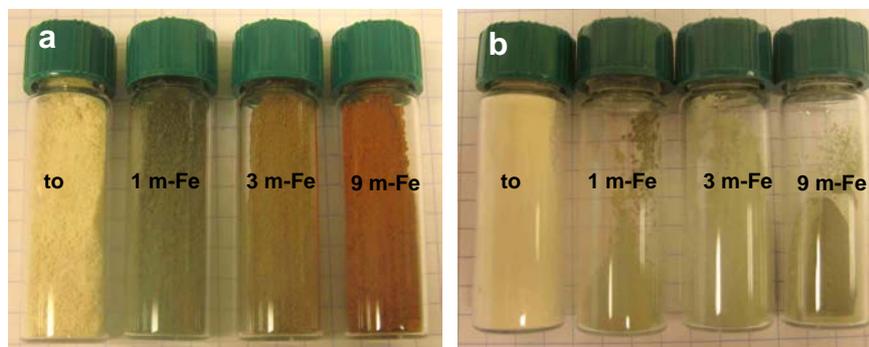


Figure 160. Photographies de la kaolinite initiale et des produits de réaction. a) avec entrée progressive d'O₂, b) sans entrée d'O₂.

1.1 Analyses des phases liquides

Les données de pH, Eh et conductivité sont présentés en fin de chapitre dans les Tableau 47 et Tableau 48. La mesure de ces paramètres sur l'ensemble des phases argileuses pures étudiées⁶ montre une évolution proche de celle observée pour KGa-2 (Figure 161). En absence de carbonate, **le pH** augmente entre 0 et 1 mois puis diminue de façon marquée entre 3 et 9 mois, contrairement à ce qui est observé en milieu anoxique (stabilisation ou légère diminution). **Le Eh** diminue entre 0 et 1 mois puis augmente entre 1 et 9 mois pour atteindre des valeurs positives alors qu'il reste négatif entre 1 et 9 mois sous atmosphère anoxique. Ces évolutions sont d'avantages marquées dans le cas de la kaolinite et de SCOx (en orange et noir sur la Figure 161) que pour l'illite et la smectite.

Les pH des expériences en présence de carbonates (calcite pour SCOx et présence de calcite et dolomite pour l'illite non purifiée) montre une évolution différente : les carbonates tamponnent le milieu et l'augmentation du pH entre 0 et 1 mois et la diminution du pH entre 1 et 9 mois sont plus limitées (mais les valeurs à 9 mois avec O₂ restent plus faible qu'en présence d'O₂). Les évolutions sur le Eh sont également atténuées, le Eh ne remontant pas au-dessus de 0 (mais les valeurs sont supérieures à celles observées en absence d'O₂).

L'augmentation de **la conductivité** avec le temps illustre la concentration des ions en solution du fait des pertes d'eau (échanges gazeux possibles entre l'extérieur et l'intérieur du réacteur).

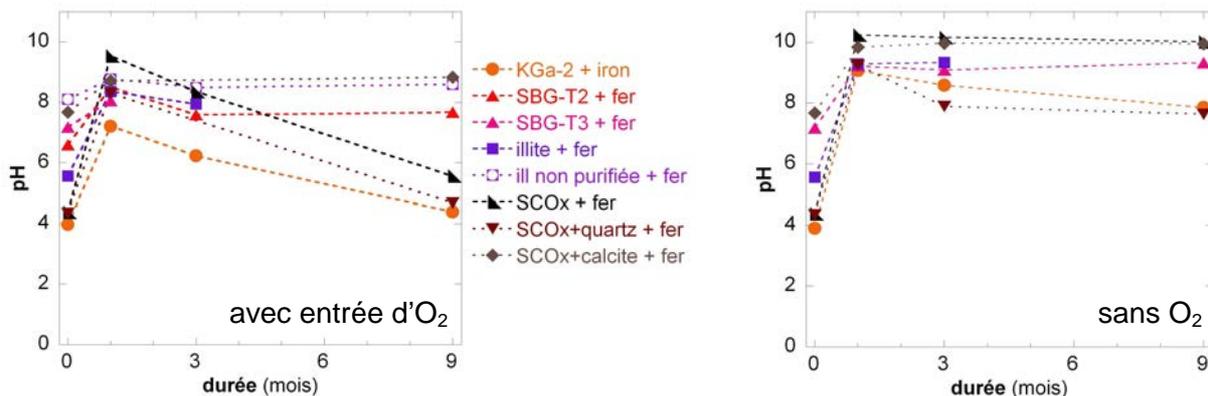


Figure 161. Evolution du pH des solutions après interaction Fe⁰-argile avec entrée progressive d'O₂ (à gauche) et sous atmosphère anoxique contrôlée (à droite).

⁶ Les données concernant SWy-2 ne sont pas présentées sur les graphiques car la majorité des points n'a pas été mesurée en raison des pertes d'eau et du gonflement important de cette smectite (trop peu de solution récupérée pour une mesure correcte).

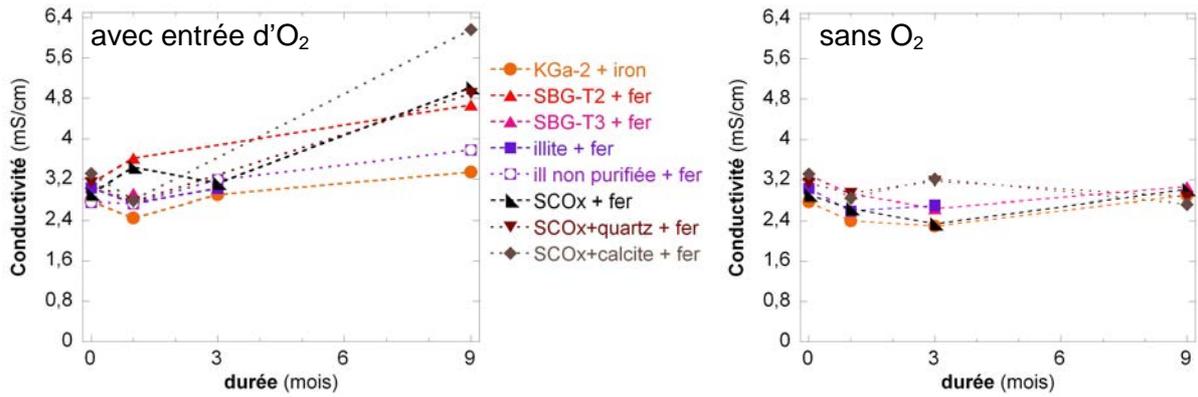


Figure 162. Evolution du Eh des solutions après interaction Fe⁰-argile avec entrée progressive d'O₂ (à gauche) et sous atmosphère anoxique contrôlée (à droite).

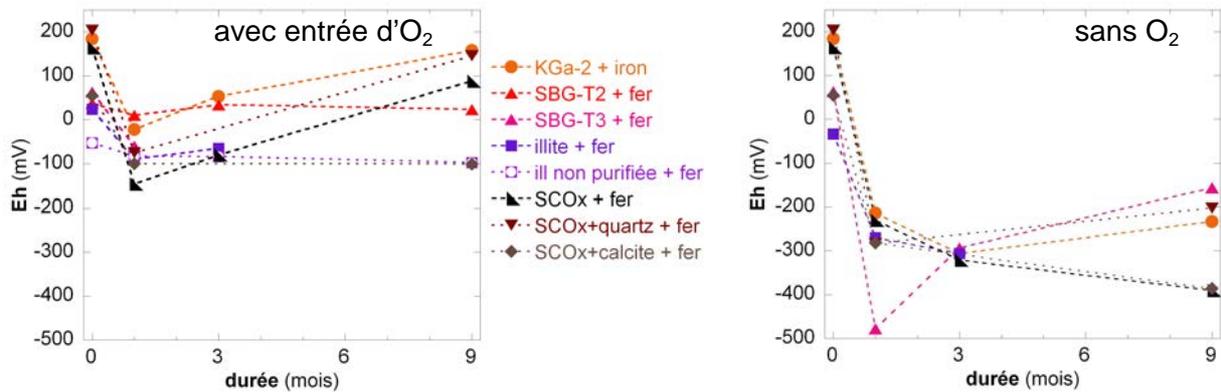


Figure 163. Evolution de la conductivité des solutions après interaction Fe⁰-argile avec entrée progressive d'O₂ (à gauche) et sous atmosphère anoxique contrôlée (à droite).

4.2. Caractérisation des produits de réaction

4.2.1. Observations par microscopies électroniques

Fraction grossière

Les fractions grossières des **phases argileuses purifiées** des échantillons 1 m-Fe et 3 m-Fe (Figure 164) présentent une composition identique à celle de KGa-2. Des nodules d'argiles plus ou moins modifiées (1) et des agglomérats de cristaux de magnétite (2) avec parfois des particules argileuses (3) sont observés. Dans tous les cas, le Fe⁰ n'est pas visible directement soit parce que les grains sont recouverts de particules argileuses ou de magnétite soit car il n'en reste que très peu dans la préparation. Aucun oxydes de fer n'a cependant été observé dans le cas de SWy-2.

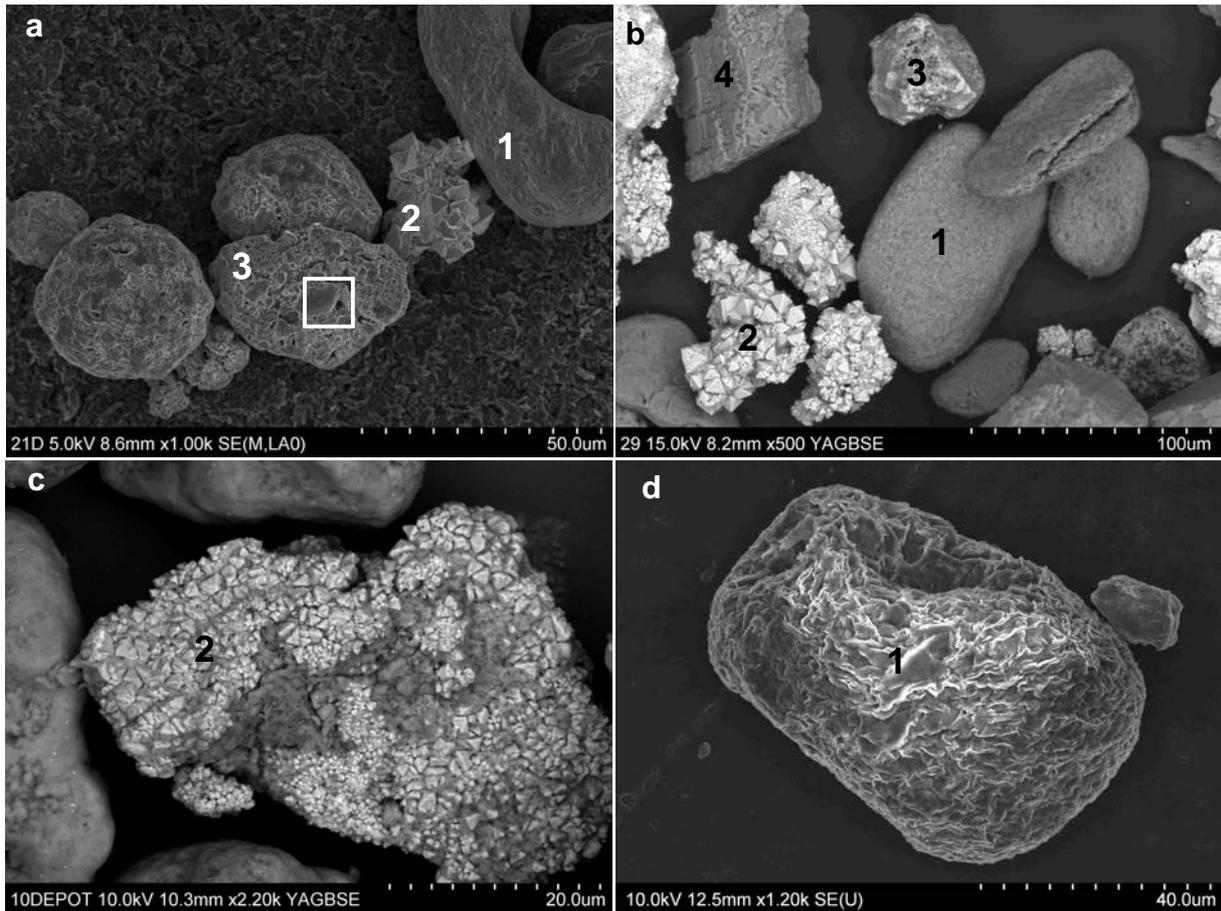


Figure 164. Micrographies MEB de la fraction grossière a) SCOx, 3 m-Fe , b) SCOx+calcite, 1 m-Fe, c) SBG, 1 m-Fe et d) SWy-2, 1 m-Fe. 1) nodule de particules argileuses renfermant probablement du Fe⁰, 2) cristaux de magnétite, 3) nodules d'argiles et de magnétite mêlées et 4) grain de calcite.

Dans certains cas, des particules argileuses riches en fer et de morphologie différente des particules initiales sont observées après 1 mois de réaction. Dans le cas de l'illite, elles se localisent dans des dépressions sur des nodules argileux et sont mêlées ou non à de petits cristaux de magnétite (Figure 165 a). Pour SCOx, elles sont également visibles sur des nodules argileux à proximité de cristaux de magnétite (Figure 165 b).

Aucune observation sur les échantillons 9 m-fe de phases argileuses pures n'a été réalisée.

Dans le cas des **mélanges avec ajout de quartz ou de calcite**, les particules argileuses ne recouvrent pas les grains de quartz ou de calcite (point 4 sur la Figure 164 b). Après 1 mois, de la magnétite est observée sous forme de gros agglomérats bien cristallisés (2 sur la Figure 164). Après 9 mois, des agglomérats de cristaux de magnétite sont toujours visibles mais de nombreux autres types d'oxydes de fer se développent en utilisant comme support de croissance les grains de quartz et de calcite, allant dans certains cas jusqu'à recouvrir quasi-entièrement le grains de quartz ou de calcite (Figure 166), probablement une solution solide magnétite-maghémitite, d'après l'analyse MEB semi-quantitative). Une diversité de forme des

oxydes de fer est observée : cristaux octaédriques, structures arrondies, baguettes... (planches de micrographies présentées dans le rapport Andra Rivard et al. 2010). Le changement de la morphologie et de la nature des oxydes de fer observés sur les échantillons avec ajouts de minéraux accessoires entre 1 et 9 mois de réaction met en évidence la modification du régime du système en terme d'oxydo-réduction.

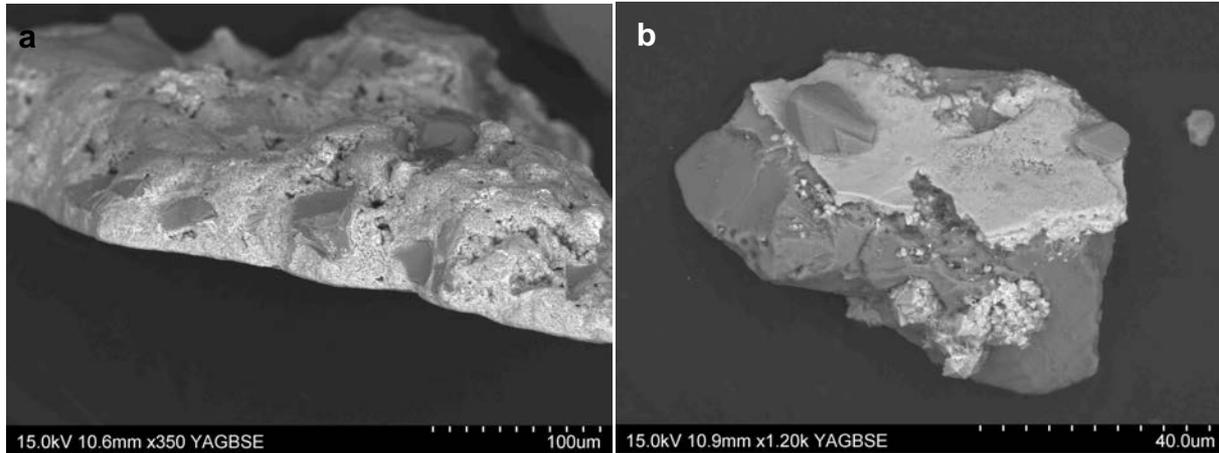


Figure 165. Micrographies MEB de particules argileuses aux morphologies différentes de l'état initial. a) ill-T3 après 1 m-Fe, b) SCOX après 3 m-Fe (agrandissement du cadre de la Figure 164a).

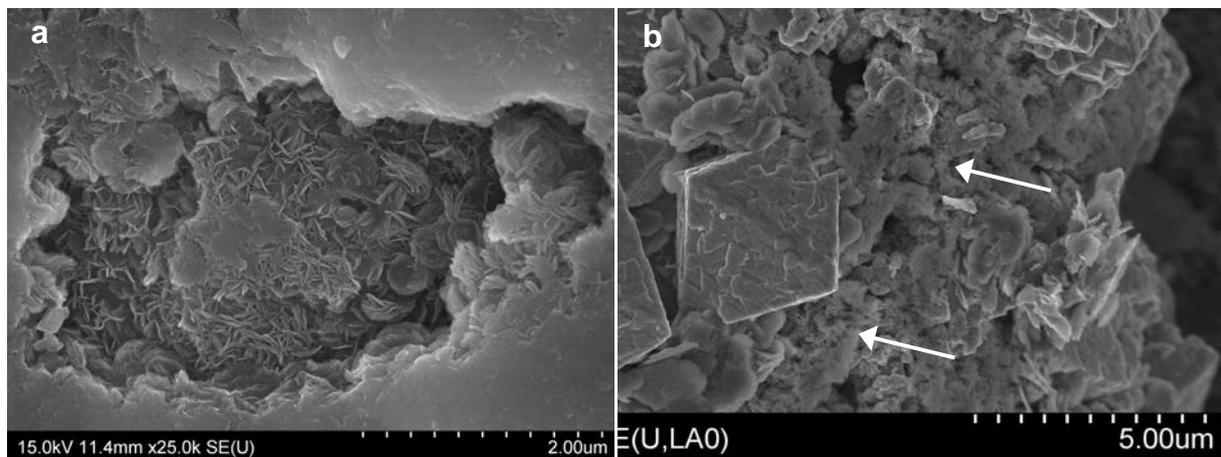


Figure 166. Micrographies MEB d'oxydes de fer croissant sur a) un grain de quartz (1 m-Fe), b) un grain de calcite (1 m-Fe).

Fraction fine

Après réaction avec le Fe⁰, la majorité des particules argileuses conservent leur morphologie initiale. Cependant dans le cas des smectites, et quelques soit la taille de l'argile,⁷ des particules riches en fer et présentant une morphologie en chevelure ont été observées après 1 mois de réaction (Figure 167 b).

⁷ L'échantillon SBG-T3 n'a pas été observé au MET après réaction en présence de Fe⁰.

Dans le cas de l'illite et de SCOx pure ou avec ajout de minéraux, de telles particules n'ont pas été observées dans les préparations.

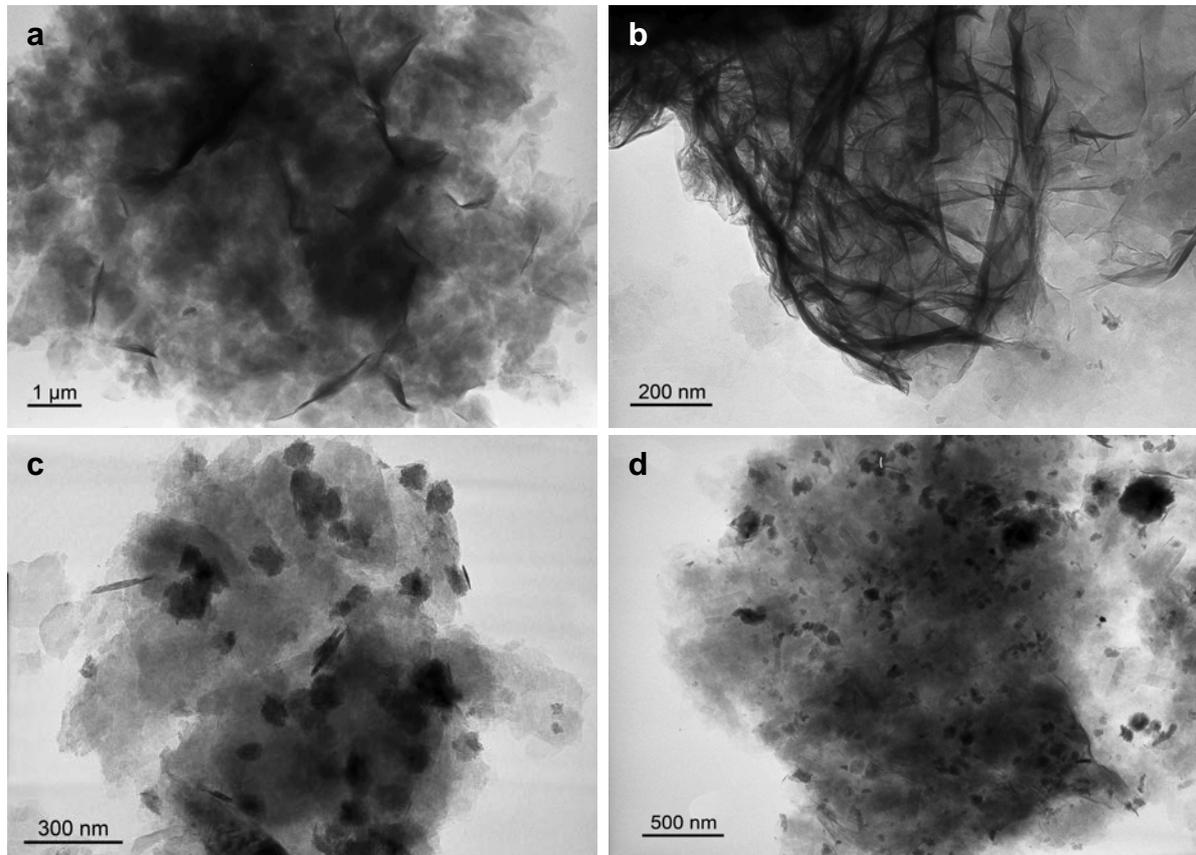


Figure 167. Micrographies MET de la fraction fine des argiles. a) SWy-2 initiale, b) 1 m-Fe SWy-2, c) 1 m-Fe SCOx et d) 1 m-Fe SBG-T2.

Pour toutes les phases argileuses purifiées, de petits oxydes de fer (5 à 100 nm) sont intimement liés aux particules argileuses (Figure 167 c et d). La forme cubique de certains de ces oxydes indique qu'il s'agit de magnétite. D'autres morphologies d'oxydes sont également observables mais la petite taille des particules, leur mauvaise cristallisation ainsi que leur superposition à des feuillets argileux ne permettent pas d'identifier formellement leur nature. Avec le temps, les quantités d'oxydes de fer mêlés aux particules argileuses augmentent. Dans le cas de SCOx 9 m-Fe, des oxydes de fer de taille importante (600 nm) et très bien cristallisés sont également observés en quantité non négligeable. L'analyse EDS de ces particules donne un rapport Fe/O de 0,78 indiquant que ces particules sont probablement de la magnétite (Fe/O magnétite = 0,75).

4.2.2. Analyses par MET-EDS des particules argileuses de la fraction fine

En présence de fer, le comportement des phases argileuses étudiées est identique à celui de la kaolinite : enrichissement en fer des particules argileuses durant le 1^{er} mois lorsque le système est réducteur puis appauvrissement des particules entre 1 et 9 mois lorsque le système devient oxydant. Les réactions de l'illite-T3 et de SCOx présentent un léger décalage temporel puisque les valeurs obtenues à 1 et 3 mois sont très proches l'une de l'autre et ce n'est qu'entre 3 et 9 mois que la diminution de la proportion en fer dans l'argile est visible.

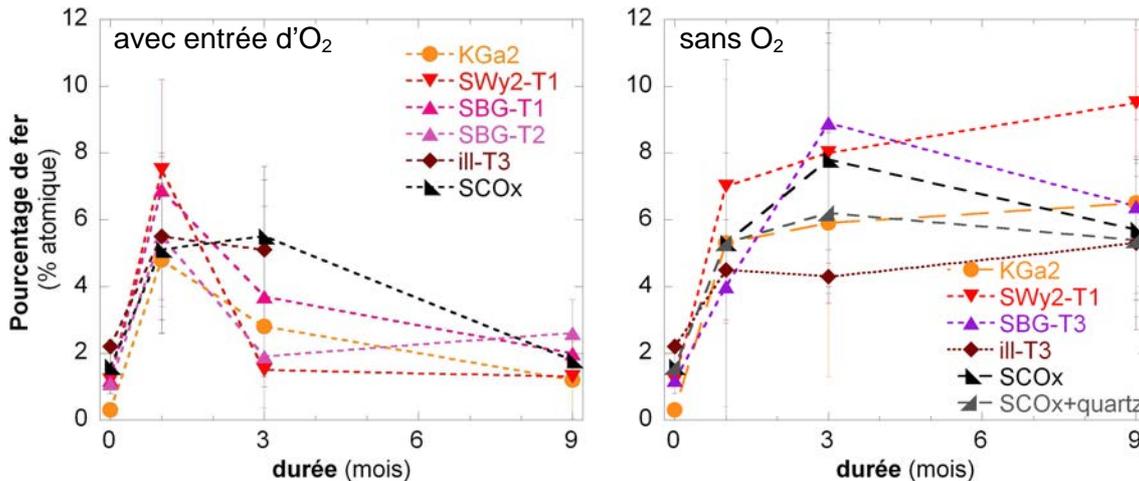


Figure 168. Evolution de la proportion de fer dans les argiles au cours du temps avec entrée progressive d'O₂ (à gauche) et sans O₂ (à droite).

4.2.3. DRX des produits de réaction

Après réaction en présence de fer, une diminution importante de la quantité de Fe⁰ est observée dès 1 mois pour toutes les argiles. Cependant la cinétique d'oxydation du Fe⁰ est variable selon les argiles. La totalité du Fe⁰ disparaît dès 3 mois pour la kaolinite ; la disparition est également très rapide pour SWy-2, l'illite non purifiée et SCOx mais il persiste cependant du fer à 9 mois. Enfin, la consommation est plus modérée pour la bentonite SBG et l'illite purifiée.

Comparativement aux expériences en anoxie contrôlée, la consommation du Fe⁰ est plus rapide pour toutes les argiles. Les différences observées entre les argiles sont globalement identiques en présence comme en absence d'O₂ avec une consommation du Fe⁰ maximale pour KGa-2 et minimale pour l'illite-T3. Cependant en présence d'oxygène, avec SCOx la consommation du Fe⁰ est plus rapide qu'avec SBG ce qui n'est pas le cas en absence d'oxygène.

En présence d'oxygène, la consommation du Fe⁰ ne semble pas influencée par l'ajout de minéraux accessoires à SCOx, alors qu'en anoxie contrôlée l'ajout de minéraux non argileux entraîne une consommation plus rapide et plus importante du Fe⁰.

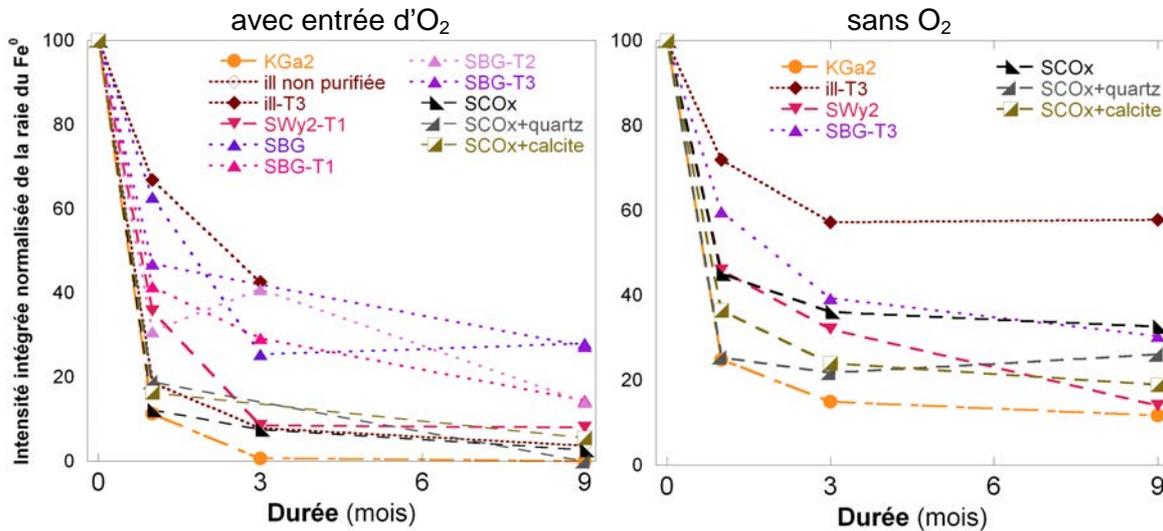


Figure 169. Evolution de l'intensité de la raie du Fe⁰ en fonction du temps et de la nature des argiles avec entrée d'O₂ (à gauche) et sans O₂ (à droite). Mesures réalisées sur les diffractogrammes sans standard.

Comme pour la kaolinite, quatre types d'oxydes de fer apparaissent pour toutes les phases argileuses étudiées. La magnétite est généralement présente dès 1 mois (peu visible pour SWy-2). Par la suite, dans le cas des argiles KGa-2, ill-T3, BG-T3, SCOx seule ou avec minéraux accessoires, la magnétite est consommée au profit d'autres oxydes de fer (maghémite, goethite et lépidocrocite). La transition magnétite-maghémite, observée dans le cas de la kaolinite est nettement visible au niveau de SCOx, seule ou avec minéraux accessoires. Pour les autres phases argileuses (illite non purifiée, BG-T1 et T2, SWy-2), la formation de la magnétite se poursuit entre 1 et 9 mois.

Les phases argileuses initiales présentent une diminution globale de l'intensité de leurs raies 001. Après 1 mois de réaction, une phase à 7 Å apparaît pour tous les types d'argile, comme dans le cas des expériences en anoxie contrôlée. La phase à 7 Å est clairement visible dans le cas de l'illite et de la SWy-2 mais s'exprime sous forme d'une bosse entraînant une variation de la ligne de base par rapport au diffractogramme de l'argile initiale pour les SBG et par une augmentation du rapport d'intensité raie 7 Å/10 Å dans le cas du SCOx (avec ou sans minéraux accessoires) du fait de la présence initiale de kaolinite. La quantité de phase à 7 Å formée semble moindre qu'en anoxie contrôlée. Comme observée pour la kaolinite avec entrée progressive d'oxygène, l'abondance de cette phase diminue généralement entre 1 et 3 mois ; la disparition est même totale dans le cas des smectites. La nouvelle phase à 7 Å n'est

donc pas stable quelque soit l'argile de départ lorsque le milieu devient oxydant. Après 3 et 9 mois de réaction, les intensités des raies 001 initiales des argiles présentent une augmentation par rapport aux intensités observées après 1 mois, indiquant une recristallisation de ces phases initiales, comme dans le cas de la kaolinite. Cependant, les intensités de ces raies restent tout de même plus faibles qu'initialement (quantité moindre, faible cristallisation).

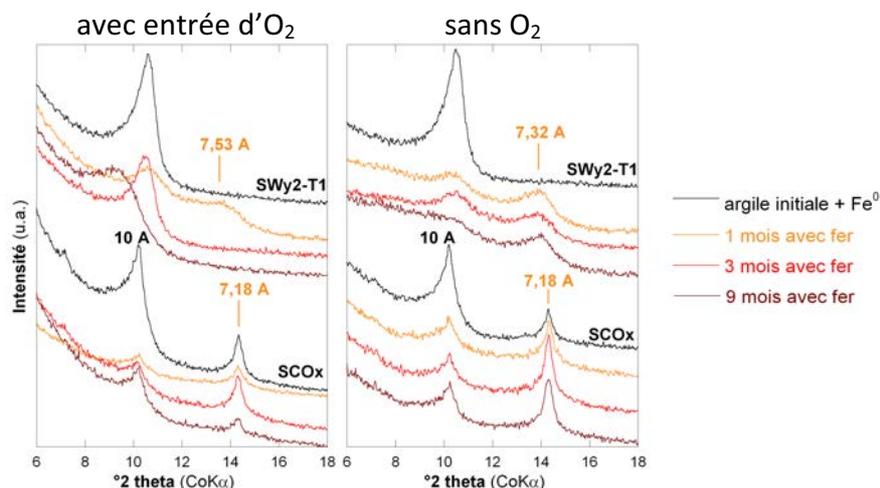


Figure 170. Evolution de l'intensité de la raie à 7 Å en fonction du temps de SCOx et SWy-2 avec entrée d'O₂ (à gauche) et sans O₂ (à droite).

Spectroscopie infrarouge

Après 1 mois de réaction en présence de fer, les modifications des spectres observées pour toutes les argiles sont identiques à celles observées au cours des réaction en absence d'oxygène :

- diminution de l'intensité de la bande vers 3400 cm⁻¹ ;
- modification de la forme du massif des vibrations des Si-O-Si (Figure 171) ;
- pour les smectites et SCOx (seul ou avec ajout de minéraux non argileux), diminution de l'intensité de la bande à 881 cm⁻¹ (bande d'élongation de Fe-Al-OH d'après Farmer (1974), Rozenson et al., (1980) liée à une augmentation du Fe²⁺ dans le feuillet octaédrique). Cette diminution est nettement plus marquée pour SWy-2 que pour les smectites BG ou le SCOx.

Certaines de ces modifications ne sont pas pérennes : les diminutions d'intensité des bandes à 3400 et 881 cm⁻¹ ne sont plus visibles dès 3 mois. La spectroscopie infrarouge confirme donc la formation d'une phase argileuse à 7 Å stable uniquement dans des conditions réductrices. Cependant, excepté pour la kaolinite, le massif des vibrations des Si-O-Si ne reprend pas sa forme originale suggérant que le chemin réactionnel n'est pas totalement réversible dans le cas des argiles TOT puisque la structure initiale de l'argile n'est pas retrouvée.

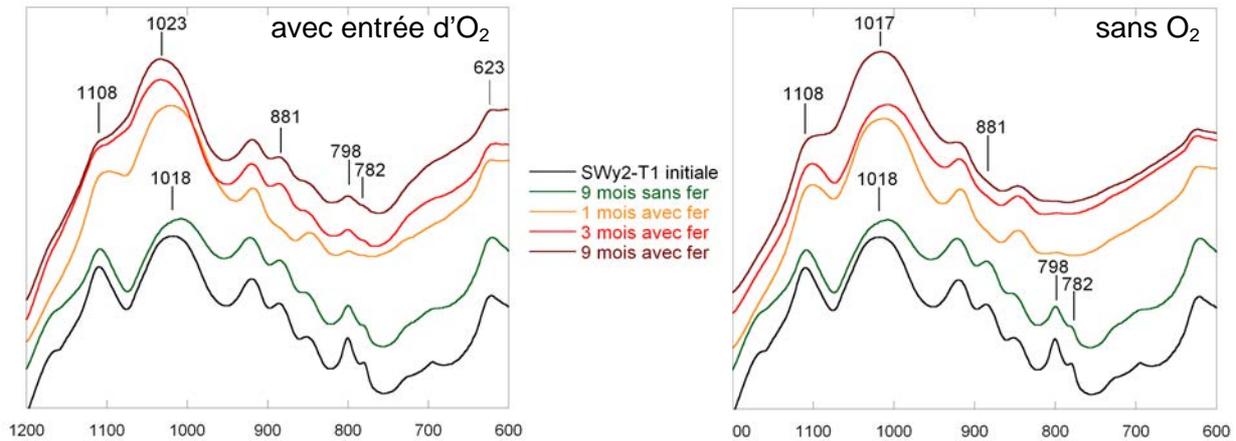


Figure 171. Spectres infrarouges en réflexion diffuse de SWy-2 (massif des vibrations d'élongation), avec entrée d'O₂ à droite et en absence d'O₂ à gauche.

5. Conclusions

L'interaction entre les phases argileuses pures (illite, smectites et SCOx) et le Fe⁰ avec une entrée progressive d'oxygène au sein du réacteur présente de nombreux points communs avec la réaction Fe⁰-kaolinite :

- la **consommation du Fe⁰ est plus rapide** qu'en absence d'oxygène et le cortège d'oxydes et d'hydroxydes de fer (magnétite puis maghémite, hématite, goethite et lépidocrocite) est le même que celui de la kaolinite. Sous atmosphère anoxique, la présence d'argile augmente la consommation du Fe⁰, en empêchant la mise en place de la couche de passivation observée lors de la réaction du Fe⁰ seul. Au contraire sous atmosphère oxydante, la présence d'argile semble protéger le fer et limiter son oxydation. Cependant cette hypothèse nécessite d'être vérifiée en contrôlant les quantités d'O₂ introduites dans le système (il est en effet probable que l'O₂ soit rentré plus vite dans les réacteurs dans le cas du Fe⁰ seul que dans le cas des réactions Fe-argile du fait de la production rapide et massive d'H₂).

- l'évolution de la **réaction en deux temps** est observée. Après 1 mois de réaction, l'état du système est proche de l'état anoxique des expériences sans O₂. Les paramètres physico-chimiques indiquent un système réducteur et les produits de réaction formés, phase à 7 Å et magnétite, sont ceux observés au cours des réactions sans O₂. Après 3 et 9 mois, la diminution du pH et l'augmentation du Eh ainsi que la présence d'un cortège d'oxydes et hydroxydes de fer indiquent que le système devient oxydant. Il faut tout de même noter, comme dans le cas de la kaolinite, qu'après 1 mois de réaction, le système est légèrement moins réducteur dans les réactions en réacteurs Nalgène[®] que dans les réacteurs Parr[®] (Eh légèrement supérieur, oxydation légèrement plus importante du fer et présence de magnétite en plus grande quantité).

- la **réversibilité du système** en terme de quantité de fer intégré, de phase à 7 Å formée et d'argile initiale destabilisée est observée pour l'ensemble des phases argileuses de référence. Cependant, le phénomène apparaît moins réversible pour les argiles TOT que pour les TO puisque pour toutes les argiles TOT étudiées, des modifications persistent en infrarouge au niveau du massif de vibrations des Si-O-Si alors que le spectre infrarouge de la kaolinite après 9 mois de réaction en présence de fer et d'oxygène est superposable à celui de l'argile initiale. La morphologie des particules argileuses initiales n'est cependant pas forcément retrouvée et cela est particulièrement visible dans le cas de la kaolinite qui présente initialement des plaquettes bien cristallisées.

En présence d'O₂, l'**ajout de minéraux accessoires** ne semble pas avoir d'influence sur la consommation du Fe⁰, contrairement à ce qui est observé en absence d'O₂. Cette différence peut s'expliquer par la rapidité de la consommation du Fe⁰ dans le cas de SCOx seul en présence d'O₂. La quantité de fer intégrée dans la structure des argiles en présence de quartz ou de calcite est même moindre que pour SCOx ; cela est probablement due à la précipitation des oxydes et hydroxydes de fer sur les grains de quartz et de calcite. Leur croissance étant facilitées par la présence d'un support, ces oxydes se développent plus rapidement qu'en absence de minéraux accessoires.

VALEURS DES MESURES DE pH, Eh ET CONDUCTIVITES DES SOLUTIONS DES
ESSAIS AVEC ENTREE D'O₂.

Tableau 47. Valeurs de pH, Eh et conductivité des solutions des phases argileuses de référence.

argiles		pH		Eh (mV)		conductivité (mS/cm)		
		sans fer	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer	avec fer	
KGa2	initiale	3,9	x	184	x	2,7	x	
	1 mois	3,5	7,2	174	-21	3,1	2,5	
	3 mois	3,7	6,2	193	53	3,0	2,9	
	9 mois	3,7	4,4	199	158	3,2	3,3	
SBG	SBG	initiale	x	x	x	x	x	x
		1 mois	6,9	8,4	16	-68	2,9	2,9
		3 mois	6,7	8,3	14	-80	3,1	3,1
		9 mois	6,5	7,6	27	38	4,1	4,2
	SBG-T1	initiale	6,5	x	40	x	3,0	x
		1 mois	6,4	9,6	10	-161	x	x
		3 mois	6,7	7,9	10	-53	3,5	3,6
		9 mois	6,5	7,3	38	-13	4,6	5,8
	SBG-T2	initiale	6,6	x	38	x	3,1	x
		1 mois	6,6	8,5	10	-95	3,6	3,6
		3 mois	6,7	7,6	34	-18	x	x
		9 mois	6,8	7,7	24	-34	4,8	4,7
	SBG-T3	initiale	7,2	x	63	x	3,3	x
		1 mois	6,9	8,1	7	-60	3,00	2,92
		3 mois	-	-	-	-	-	-
		9 mois	6,5	x	35	x	4,64	x
SWy2-T1	initiale	x	x	x	x	x	x	
	1 mois	6,4	9,5	25	-154	x	x	
	3 mois	x	7,4	x	-5	x	3,2	
	9 mois	x	x	x	x	x	x	
ill	III-T3	initiale	5,6	x	24	x	3,1	x
		1 mois	6,4	8,4	31	-90	2,7	2,7
		3 mois	7,1	8,0	-15	-65	2,9	3,0
		9 mois	-	-	-	-	-	-
	III-T2	initiale	8,1	x	-53	x	2,8	x
		1 mois	8,5	8,8	-66	-83	2,7	2,7
		3 mois	8,6	8,5	-89	-84	2,8	3,2
		9 mois	8,8	8,6	-106	-97	3,7	3,7

x = non mesuré.

- = expérience non réalisée.

Tableau 48. Valeurs de pH, Eh et conductivité des solutions de SCOx pur et avec ajouts de minéraux.

argiles			pH		Eh (mV)		conductivité (mS/cm)	
			sans fer	avec fer	sans fer	avec fer	sans fer	avec fer
SCOx	SCOx	initiale	4,3	x	164	x	2,7	x
		1 mois	4,1	9,5	140	-146	3,7	3,4
		3 mois	4,4	8,4	131	-80	3,3	3,1
		9 mois	4,6	5,6	145	88	3,2	5,0
	SCOx+quartz	initiale	8,0	x	-428	x	2,8	x
		1 mois	4,7	8,3	148	-75	2,9	2,8
		3 mois	4,7	4,7	143	146	5,2	4,9
		9 mois	4,7	4,7	-83	-100	5,2	4,9
	SCOx+calcite	initiale	7,7	x	55	x	3,3	x
		1 mois	7,9	8,7	-50	-100	2,9	2,8
		3 mois	8,6	8,8	-83	-100	4,4	6,2
		9 mois	8,6	8,8	143	146	4,4	6,2

x = non mesuré.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Bruno LANSON, Directeur de Recherche, Observatoire de Grenoble

Monsieur Thierry ALLARD, Chargé de Recherche, IMPMC, Université de Paris 6 et 7

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame RIVARD Camille

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Contribution à l'étude de la stabilité des minéraux constitutifs de l'argilite du Callovo-Oxfordien, en présence de fer et à 90°C. "

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : « **Géosciences** »

Fait à Vandoeuvre, le 03 novembre 2011

Le Président de l'I.N.P.L.

F. LAURENT

Pour le Président par délégation
Le Directeur Général des Services
de l'INPL

J.Y. RIVIERE



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STABILITE
DES MINERAUX CONSTITUTIFS DE L'ARGILITE DU CALLOVO-OXFORDIEN
EN PRESENCE DE FER A 90°C

Dans le contexte de stockage des déchets radioactifs en profondeur, des interactions entre le fer métal d'une part et la roche du Callovo-Oxfordien (COx), sa fraction argileuse purifiée (SCOx) ou des phases argileuses pures (kaolinite, illite, smectites) d'autre part, sont réalisées à 90°C sous atmosphère anoxique en solution chlorurée-salée. Le rôle des minéraux non argileux du COx est également étudié.

L'oxydation rapide du fer métal entraîne une libération d'ions fer en solution, une augmentation du pH et une diminution du Eh (réducteur). Une dissolution partielle des phases argileuses ainsi que la précipitation de serpentines ferrifères (odinite ou berthierine, principalement) et de magnétite en faible quantité sont alors observées. En cas d'apport d'O₂ au système, les serpentines ferrifères sont déstabilisées. L'exsolution du fer permet la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer et des particules argileuses proches des phases initiales précipitent. Lorsque du quartz est ajouté à SCOx, la dissolution partielle de ce minéral est responsable de la modification des chemins réactionnels. La formation de magnétite est alors limitée et les serpentines ferrifères sont enrichies en silice.

Dans le cas de la kaolinite, DRX, MET, XPS et analyses texturales mettent en évidence la croissance des serpentines ferrifères (berthierines majoritairement) sur la surface basale des kaolinites, formant des particules kaolinite-serpentines démixées. Les techniques spectroscopiques (Mössbauer, XAS et STXM) permettent de déterminer les rapports Fe²⁺/Fe³⁺ et Al^{IV}/Al^{VI} jusqu'au niveau des particules élémentaires et de proposer des formules structurales pour ces serpentines ferrifères.

Mots clés : Callovo-Oxfordien, fer métal, argile, kaolinite, berthierine, quartz, interaction, stabilité, anoxie, STXM.

CONTRIBUTION IN THE STUDY OF THE STABILITY OF CALLOVO-OXFORDIAN CLAY ROCK MINERALS
IN THE PRESENCE OF IRON AT 90°C.

In the context of underground disposal of high-level radioactive waste, interactions between metallic iron and Callovo-Oxfordian rock (COx), its purified clay fraction (SCOx) or pure clay phases (kaolinite, illite, smectites) were investigated at 90°C under anoxic atmosphere in chlorine solution. Role of COx non clay minerals in these reactions was also studied.

Rapid metallic iron oxidation conducts to iron cations release in solution, pH increase (8-10) and Eh decrease (reductive conditions). The partial dissolution of initial clay phases and the crystallization of Fe-serpentines (odinite or berthierine mainly) and of low amount of magnetite were observed. The introduction of O₂ into the system leads to Fe-serpentines destabilisation. Iron exsolution conducts to iron oxides and hydroxides formation and clay particles with composition close to the initial ones precipitate. Addition of quartz into the system leads to the partial dissolution of this mineral and to the modification of reaction pathways. Precipitation of magnetite is reduced and Fe-serpentines are silica enriched.

In the case of kaolinite-metallic iron interaction, combined used of XRD, MET, XPS and textural analyses evidences the growth of berthierine on the basal face of kaolinites, resulting in Fe-serpentine-kaolinite demixed particles. Through the used of spectroscopic analyses (Mössbauer, XAS and STXM), we were able to determine Fe²⁺/Fe³⁺ and Al^{IV}/Al^{VI} ratio in elementary particles, which allows proposing structural formulae for the Fe-serpentines.

Key words: Callovo-Oxfordian clay rock, metallic iron, clay, kaolinite, berthierine, quartz, interaction, stability, anoxic, STXM.