



HAL
open science

**Étude expérimentale des interactions matériau
cemento-bentonitique / argilite / fer et acier
(MREA/CO_x/Fe ou acier) à 90°C en conditions de
stockage géologique profond des déchets radioactifs
(CIGEO)**

Heloïse Verron

► **To cite this version:**

Heloïse Verron. Étude expérimentale des interactions matériau cimento-bentonitique / argilite / fer et acier (MREA/CO_x/Fe ou acier) à 90°C en conditions de stockage géologique profond des déchets radioactifs (CIGEO). Géologie appliquée. Université de Lorraine, 2020. Français. NNT : 2020LORR0205 . tel-03229652

HAL Id: tel-03229652

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03229652>

Submitted on 19 May 2021

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>

Ecole Doctorale SIReNa (Science et Ingénierie des Ressources Naturelles)

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine
Mention « Géosciences »

Soutenue publiquement le 2 décembre 2020

par **Héloïse VERRON**

Etude expérimentale des interactions matériau ciment-bentonitique / argilite / fer et acier
(MREA/COx/Fe ou acier) à 90°C en conditions de stockage géologique profond des déchets
radioactifs (CIGEO)

Membres du jury:

Rapporteurs:

M. Damien GUILLAUME	Professeur, Université Jean Monnet Saint Etienne
M. Laurent TRUCHE	Professeur, Université Grenoble Alpes

Examineurs:

Mme Jocelyne BRENDLE	Professeur, Université Haute Alsace
Mme Régine MOSSER-RUCK	Maître de Conférences, Université de Lorraine
M. Nicolas MICHAU	Docteur, Ingénieur Andra, Châtenay Malabry
M. Franck BOURDELLE	Maître de Conférences, Co-Directeur de Thèse, Université de Lille

Membres invités:

M. Xavier BOURBON	Docteur, Ingénieur Andra, Châtenay Malabry
M. Jérôme STERPENICH	Professeur, Directeur de Thèse, Université de Lorraine

RESUME

Dans le concept actuel de stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde tel qu'envisagé par l'Agence nationale de gestion des déchets radioactifs (Andra ; projet CIGEO), les colis de déchets sont placés dans des alvéoles creusées dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx), et dont le chemisage est en acier faiblement allié. Le COx, et en particulier les pyrites qui le composent, peuvent s'oxyder lors du creusement. Grâce à un montage expérimental original, impliquant plusieurs mélanges pyrite/minéral et un réacteur couplé à un micro chromatographe en phase gazeuse, il est démontré, sur la base de la consommation d'O₂ mesurée, qu'à 100 ° C en présence de calcite, moins de 50 % de la pyrite est oxydée. Cette oxydation implique une acidité susceptible de corroder le chemisage des alvéoles. L'Andra a donc développé et breveté un coulis ciment-bentonitique bas pH ($9 < \text{pH} < 12$) appelé MREA (Matériau de Remplissage de l'Extrados des Alvéoles) pour neutraliser cette perturbation acide transitoire et ainsi limiter la corrosion de l'acier. Celui-ci serait injecté dans l'espace libre entre le chemisage et le COx. Dans le but d'évaluer la capacité de neutralisation du MREA, ainsi que son impact sur la minéralogie de l'argilite et sur la réactivité de l'acier, des expériences d'interaction mettant en jeu ce matériau, le COx sain ou oxydé, du fer métal ou de l'acier faiblement allié ont été réalisées à 90°C en présence de solutions dont les compositions ont été ajustées pour être à l'équilibre avec les matériaux initiaux.

Dans toutes les expériences avec COx et MREA en quantités égales (en masses), avec ou sans métal, les interstratifiés de la fraction argileuse (illite-chlorite et smectite-chlorite) sont déstabilisés et la formation de smectite Mg-Ca (saponite ou vermiculite) est observée. Des hydroxydes de fer ainsi que des silicates riches en fer se forment mais en faible quantité. Pendant les expériences, le suivi *in-situ* et en continu du pH des solutions expérimentales et de la pression partielle d'H₂ résultant de la corrosion anoxique du métal, renseigne sur les équilibres acido-basiques possibles lors des transformations minéralogiques observées (transformation des argiles) et sur l'état d'oxydation du fer et de l'acier. En milieu acide (pH=5,8 à 25°C), simulé par l'injection de 1 bar de CO₂ gazeux dans l'expérience avec du COx oxydé, le métal est presque complètement corrodé et de la sidérite cristallise. Par contre, en milieu proche de la neutralité (pH=6,6) dans l'expérience avec du COx sain, 30 % seulement du métal est oxydé. L'impact d'une plus grande réserve alcaline (MREA/COx = 8) a également été testé dans une expérience en présence d'acier. L'absence d'un dégagement d'H₂ mesurable dans ce cas traduit une diminution drastique du taux de corrosion du métal. L'acidité générée dans les argilites lors du creusement et de l'exploitation est neutralisée par le MREA à condition que la réserve alcaline et par conséquent, la quantité de ce matériau cimentaire injectée soit en adéquation avec l'acidité générée.

ABSTRACT

In the current concept of radioactive waste deep geological disposal planned by Andra (French national radioactive waste management agency) (CIGEO project), waste containers are stored into disposal cells drilled into the Callovo-Oxfordian claystone (COx) and encircled by a carbon steel liner. COx and in particular its pyrites, can be oxidized during the drilling of cells. Thanks to an original experimental set-up, involving several pyrite/mineral mixtures and a reactor coupled to a micro gas chromatograph, it is demonstrated, based on the measured O₂ consumption that at 100°C in presence of calcite, less than 50% of the pyrite is oxidized. This oxidation induces a transient acidic plume and consequently the corrosion of the steel liner. Andra has developed and patented a low-pH (9<pH<12) cementitious bentonitic grout called MREA to neutralize this transient acidic disturbance and limit the steel corrosion. This material will be injected into the empty space between the steel liner and the COx. To evaluate the neutralization capacity of MREA, and its impact on the COx mineralogy and the reactivity of steel, interaction experiments were done between MREA, COx (oxidized or not), iron or carbon steel, at 90°C in presence of solutions with compositions at equilibrium with the initial materials.

In all experiments with COx and MREA in equal proportions, with or without metal, interstratified clay minerals are destabilized and formation of Mg-Ca smectite (saponite or vermiculite) is observed. Fe-hydroxides and Fe-rich silicates are formed but in small amounts. During the experiments, the in-situ continuous pH measurement of the experimental solution and of partial pressure of H₂ produced by the anoxic corrosion of metal, inform on possible acido-basic equilibria while mineralogical transformations (clay transformation) and on the oxidation state of iron and steel. In an acidic medium (pH=5.8 at 25 °C), simulated by 1 bar of CO₂ added into the experimental system and in presence of the oxidized COx, metal is almost totally corroded and siderite crystallizes. Whereas in a neutral medium (pH=6.6) and in presence of the non-oxidized COx, only 30 % of metal is corroded. Impact of a higher alkaline reserve (MREA/COx=8) was also tested by an experiment with carbon steel. The absence of measurable H₂ produced into this experiment correspond to a drastic diminution of carbon steel corrosion rate. This study has demonstrated that MREA is competent to neutralize the transient acidic plume generated by the claystone during the drilling and the exploitation of the disposal, provided that an adequate alkaline reserve, i.e. an enough amount of this material is injected.

REMERCIEMENTS

Voici venu la zone d'expression libre dans un manuscrit de thèse, les fameux remerciements ! Je tiens tout d'abord à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à rendre ces 4 années les plus agréables possibles.

Je voudrais remercier mes encadrants de thèse : Jérôme Sterpenich, d'avoir accepté de diriger cette thèse au pied levé ; Franck Bourdelle, de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet et Régine Mosser-Ruck pour ces longues discussions scientifiques. Je voudrais aussi remercier Nicolas Michau et Xavier Bourbon, et à travers eux l'Andra, pour nous avoir accompagné dans ce projet de thèse et l'avoir financé.

Viens ensuite le moment de remercier les membres du jury d'avoir bien voulu juger mon travail malgré les conditions particulières : Damien Guillaume et Laurent Truche pour avoir lu et décortiqué les 232 pages de ce manuscrit, Jocelyne Brendlé pour avoir présidé mon jury et mon équipe encadrante. Merci à tous !

Je veux maintenant remercier toutes les personnes qui ont rendu ce travail de thèse agréable. Toute l'équipe de la plateforme géochimie organique : Catherine Lorgeoux et Delphine Catteloin merci à vous pour votre aide et pour m'avoir guidée dans le monde merveilleux de la chimie organique et des chromatographes. Mention spéciale à Aurélien Randi, qui m'a formée et aidée à l'utilisation des autoclaves et de la boîte à gants. Enfin je tiens à remercier tous les doctorants de la plateforme : Clotilde, Axel, Marie-Astrid et Rémi (oui je t'inclus chez les doctorants) pour avoir supporté mes questions de néophytes sur la chimie organique et surtout pour les soirées jeux/GoT/barbeuc sur la péniche qui sont indispensables pour relâcher la pression.

Je voudrais également remercier le personnel des différentes plateformes que j'ai pu utiliser durant ma thèse, le SARM pour les analyses géochimiques, Elise et Andreï du SCMEM pour les observations en microscopie électronique, Mustapha du LCPME pour le Mössbauer, Isabelle du LIEC pour la DRX et toute l'équipe en charge du MET à Lille. Merci à vous pour votre patience et votre disponibilité pour une petite doctorante !

J'en profite pour remercier tous les doctorants et post-doctorants de GeoRessources « d'en bas » qui sont passés par le 5^{ème} ou le 6^{ème} étage et qui ont contribué à la bonne ambiance durant la thèse : Hélène, François, Pierre, Maxime, Yoram, Dimitri, Nora, Julien, Audrey et tous les autres qui se vexeront sûrement de ne pas voir leurs noms ici mais la mémoire a quelques ratés en fin de rédaction, j'espère qu'ils me pardonneront.

Je veux remercier tout particulièrement mes collègues du bureau 602 a.k.a le bureau des licornes de m'avoir supportée, moi et mes monologues, mes « pertes de QI » et autres craquages en tout genre, pendant ces 3 années : Raphaël, la reine des licornes (il va me détester pour ça, mais moi aussi je t'aime tu sais) et Joséphine, mon rayon de soleil permanent. Merci à vous deux pour tout le soutien et la bonne humeur que vous m'avez apportée, je ne serais sûrement pas là, à rédiger ces remerciements, sans vous ! Je vous aime, punaise (bah oui je reste polie quand même) !

Je voudrais également remercier Julien, qui en plus de travailler avec moi sur ce sujet de thèse, m'a prodiguée de nombreux conseils pour mener à bien ce projet, m'a soutenue dans les moments les plus difficiles et a toujours été présent pour écouter mes tirades d'auto-flagellation. Merci d'avoir été et d'être toujours un si bon ami.

Je n'oublie pas les poitevins, qui ont accompagné les années qui ont précédé ce travail de thèse et qui m'ont accueilli avec chaleur et bonne humeur pour ma 4^{ème} année de thèse et la rédaction de ce manuscrit. Je ne vais pas vous citer pour ne pas en oublier, mais merci beaucoup ! J'en profite pour remercier Eric Ferrage d'avoir gracieusement accepté que je sois dans les locaux de l'équipe HydrASA pour finir de rédiger ma thèse dans les meilleures conditions possibles.

Il est maintenant temps de remercier ceux qui ont toujours été là depuis le départ, qui m'ont toujours soutenue et m'ont toujours dit de faire ce qui me plaisait peu importe où ça me mènerait : mes parents. Il n'y a pas de mots pour vous dire à quel point je vous suis reconnaissante. Merci Maman d'avoir relu ce manuscrit pour chasser toutes les fautes d'orthographe et de syntaxes. Je voudrais également remercier mon frère et ma sœur, qui ne comprennent pas pourquoi j'ai fait ça mais qui sont quand même là pour moi. Promis je ne parlerai pas de cailloux à Noël. Le dernier membre de ma famille que je veux remercier ne lira malheureusement jamais ces lignes mais ma grand-mère a toujours été un soutien sans faille, un refuge et une écoute privilégiée pour moi. Elle n'aura pas eu la fierté de voir sa petite-fille docteure mais je sais qu'elle a été avec moi à toutes les étapes.

Je voudrais aussi remercier ma belle-famille pour son soutien.

Enfin, je voudrais remercier Fabien, pour tout.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES.....	15
LISTE DES TABLEAUX.....	19
GLOSSAIRE.....	22
INTRODUCTION	25
PARTIE I. LES INTERACTIONS ENTRE LES DIFFERENTS MATERIAUX : ETAT DE L'ART	33
I. 1. Interactions Argiles/Fer.....	33
I. 1. 1. Effet de la nature des argiles	33
I. 1. 2. Effet de la composition de la solution et du pH	35
I. 1. 3. Effet de la temperature	37
I. 1. 4. Effet de la surface spécifique du fer et de la nature des produits de corrosion	38
I. 1. 5. Effet du temps de réaction	40
I. 1. 6. Comparaison Fer et Acier	40
I. 2. Interactions Argilite/Ciment ou béton.....	42
I. 2. 1. Introduction : Les matériaux cimentaires.....	42
I. 2. 2. Effet de la composition de la solution et du pH	43
I. 2. 3. Particularité du béton bas pH.....	44
I. 2. 4. Effet de la circulation d'eau à l'interface béton/argilite	45
I. 3. Interactions ciment ou béton/métal.....	48
I. 3. 1. Effet de la composition de la solution	48
I. 3. 2. Effet de la température	50
I. 3. 3. Effet du ratio liquide/solide	51
PARTIE II. DEMARCHE EXPERIMENTALE ET METHODES DE CARACTERISATION	55
II. 1. Démarche expérimentale.....	55
II. 1. 1. Les dispositifs expérimentaux.....	55
II. 1. 2. Le protocole expérimental.....	58
II. 1. 2. 1. Préparation des réactifs et conditions expérimentales	58
II. 1. 2. 2. Protocole de traitement des produits de réaction après expérience.....	60
II. 2. Méthodes de caractérisation	62
II. 2. 1. La diffraction des rayons X.....	62
II. 2. 1. 1. Analyse des poudres désorientées : préparation et conditions analytiques	63
II. 2. 1. 2. Analyse des dépôts orientés : préparation et conditions analytiques.....	63
II. 2. 1. 3. Méthode de Holtzappel.....	64

II. 2. 2.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	65
II. 2. 3.	Microscopie électronique à transmission (MET)	65
II. 2. 4.	Analyse chimique par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à émission optique (ICP-OES)	66
II. 2. 4. 1.	Analyse des solides	66
II. 2. 4. 2.	Analyse des solutions	67
II. 2. 5.	Spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷ Fe	67
II. 2. 6.	Chromatographie en phase gazeuse	68
PARTIE III. MATERIAUX UTILISES DANS LES EXPERIENCES D'INTERACTIONS COX/MREA/FER OU ACIER		71
III. 1.	L'argilite du Callovo-Oxfordien.....	71
III. 1. 1.	Caractérisation minéralogique des échantillons	74
III. 1. 1. 1.	Analyse par diffraction des rayons X	74
III. 1. 1. 2.	Analyse sur roche totale	78
III. 1. 1. 3.	Spectrométrie Mössbauer	79
III. 1. 1. 4.	Analyses ponctuelles (MET-EDS)	81
III. 2.	Caractérisation du matériau de remplissage (MREA)	83
III. 2. 1.	Formulation.....	83
III. 2. 2.	Caractérisation du matériau de remplissage et de ses composants	85
III. 2. 2. 1.	Composition minéralogique	86
III. 2. 2. 2.	Composition chimique globale	88
III. 2. 2. 3.	Compositions minéralogique et chimique à l'échelle du grain	88
III. 2. 2. 4.	Composition minéralogique de la fraction fine (<1 µm)	91
III. 3.	Le fer et l'acier au carbone	92
III. 4.	L'eau interstitielle de l'argilite du Callovo-Oxfordien	93
III. 4. 1.	Composition de l'eau interstitielle (expérimentation et modélisation).....	93
III. 4. 2.	Mise en œuvre expérimentale des solutions altérantes de synthèse.....	95
PARTIE IV. TRANSITOIRE ACIDE DE L'ARGILITE.....		101
1.	Introduction	103
2.	Materials and Methods.....	106
2.1.	Sample Preparation	106
2.2.	Experimental Setup	108
2.3.	Characterization of Solid-Run Products	111
3.	Results.....	111
3.1.	Gas Analysis.....	111

3.2. Solid Characterization	114
3.3. Geochemical Modeling	116
3.3.1. Pure Pyrite	116
3.3.2. Pyrite with Carbonates and Smectite MX80	117
4. Discussion.....	118
4.1. Geochemical Approach	118
4.2. Kinetics of Pyrite Oxidation	120
4.2.1. Initial Rates	120
4.2.2. Rate Law	120
5. Conclusions	125
PARTIE V. INTERACTION CO_x/MREA.....	131
V. 1. Evolution de la pression et de la composition du ciel de gaz pendant les expériences	132
V. 2. Evolution du pH et de la composition chimique des solutions expérimentales.....	132
V. 2. 1. Suivi du pH	132
V. 2. 2. Chimie des solutions expérimentales	133
V. 3. Evolution minéralogique et chimique des solides	135
V. 3. 1. Résultats obtenus par diffraction des rayons X.....	135
V. 3. 2. Analyses chimiques sur roche totale	138
V. 4. Synthèse intermédiaire	139
PARTIE VI. INTERACTION MREA/FER OU ACIER	143
VI. 1. Evolution de la pression et de la composition du ciel de gaz pendant les expériences	143
VI. 2. Evolution du pH et de la composition chimique des solutions expérimentales	144
VI. 2. 1. Suivi du pH.....	144
VI. 2. 2. Chimie des solutions	145
VI. 3. Evolution minéralogique et chimique des solides.....	145
VI. 3. 1. Résultats obtenus par diffraction des rayons X	145
VI. 3. 2. Analyses chimiques sur roche totale.....	147
VI. 3. 3. Analyses en microscopies électroniques à balayage et à transmission.....	148
VI. 3. 3. 1. Observations des particules métalliques en microscopie électronique à balayage	148
VI. 3. 3. 2. Analyses en microscopie électronique à transmission	150
VI. 4. Synthèse intermédiaire	154
PARTIE VII. INTERACTION CO_x OXYDE/MREA/FER OU ACIER	157
VII. 1. Evolution de la production d'H ₂ et de la composition du ciel de gaz pendant les expériences	158

VII. 2.	Evolution du pH et de la composition chimique des solutions expérimentales	160
VII. 2. 1.	Suivi du pH.....	160
VII. 2. 2.	Chimie des solutions	161
VII. 3.	Evolution minéralogique et chimique des solides.....	162
VII. 3. 1.	Diffraction des rayons X	162
VII. 3. 2.	Spectrométrie Mössbauer	166
VII. 3. 3.	Etudes par microscopies électroniques à balayage et à transmission	168
VII. 3. 3. 1.	Observations de la fraction solide en microscopie électronique à balayage.....	168
VII. 3. 3. 2.	Analyses en microscopie électronique à transmission	172
VII. 4.	Synthèse intermédiaire	179
PARTIE VIII. INTERACTION CO_x SAIN/MREA/FER OU ACIER	185	
VIII. 1.	Evolution de la production d'H ₂ et de la composition du ciel de gaz pendant les expériences	186
VIII. 2.	Evolution du pH et de la composition chimique des solutions expérimentales	187
VIII. 2. 1.	Suivi du pH.....	187
VIII. 2. 2.	Chimie des solutions	188
VIII. 3.	Evolution minéralogique et chimique des solides.....	189
VIII. 3. 1.	Résultats obtenus par diffraction des rayons X	189
VIII. 3. 2.	Spectrométrie Mössbauer	192
VIII. 3. 3.	Analyses en microscopies électroniques à balayage et à transmission.....	194
VIII. 3. 3. 1.	Observations des grains métalliques et de leurs altérations en microscopie électronique à balayage.....	194
VIII. 3. 3. 2.	Analyses en microscopie électronique à transmission.....	197
VIII. 4.	Synthèse intermédiaire	201
PARTIE IX. DISCUSSION GENERALE	205	
IX. 1.	Potentiel acide de l'argilite.....	205
IX. 2.	Capacité du MREA à neutraliser le transitoire acide.....	206
IX. 2. 1.	Effet de l'état d'oxydation de l'argilite	206
IX. 2. 2.	Influence du rapport MREA/CO _x et conséquences sur le pH et les transformations minéralogiques en différents points de l'alvéole de stockage.....	211
IX. 3.	Le MREA remplit-il les fonctions évoquées dans le cahier des charges ?.....	213
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	201	
REFERENCES.....	205	

LISTE DES FIGURES

Liste des figures hors publication.

Figure 1 : schéma de concept des colis de déchets HA pour le projet Cigéo (communication Andra).....	26
Figure 2 : Schéma de concept de l'alvéole de stockage des déchets radioactifs de haute activité (HA) et vie longue (HAVL). Vue en coupe transversale d'une alvéole.....	28
Figure I. 1 : Domaine de stabilité de la cronstedtite calculé à différentes températures et en fonction de la fugacité en oxygène et de l'activité en solution de la silice. D'après Pignatelli et al. 2014.....	38
Figure I. 2 : schéma de concept de l'alvéole de stockage avec les différents points de contact entre les matériaux.....	53
Figure II. 1 : Gauche : Schéma des autoclaves utilisés. D'après Bourdelle et al. (2014). Droite : photo d'un des dispositifs utilisés.....	56
Figure II. 2 : Exemple d'une courbe d'étalonnage d'une sonde-pH Corr Instruments® à 90°C.....	57
Figure II. 3 : Exemple d'une courbe d'étalonnage pour le CO ₂	68
Figure III. 1 : Plan des puits et des galeries du laboratoire de Meuse Haute-Marne. Situation des forages correspondant au COx sain et au COx oxydé dans le laboratoire souterrain (Andra, 2016).....	72
Figure III. 2: Colonne stratigraphique du Callovo-Oxfordien au niveau du laboratoire souterrain, d'après Andra (2009).....	73
Figure III. 3 : Fragment d'une carotte d'argilite provenant de la galerie GER (COx oxydé).....	74
Figure III. 4 : Diffractogrammes de roche totale du COx sain (en rouge) et oxydé (en bleu).....	76
Figure III. 5 : Diffractogrammes des fractions fines (<2 µm) du COx sain (A) séché à l'air (en bleu), saturé à l'éthylène glycol (en violet) et chauffé à 550°C (en noir), et du COx oxydé (B) séché à l'air (en rouge), saturé à l'éthylène glycol (en orange) et chauffé à 550 °C (en noir).....	77
Figure III. 6 : Spectre Mössbauer à température ambiante du COx sain et sa décomposition.....	79
Figure III. 7 : Diagrammes 4Si - M ⁺ - R ²⁺ reportant les analyses effectuées sur la fraction <1µm du COx sain (en bleu) et du COx oxydé (en rouge) au MET-EDS. Mus : muscovite ; Be : beidellite ; Kaol : kaolinite ; Mt : montmorillonite ; Cel : céladonite ; Phl : phlogopite ; Sap : saponite ; Chl : chlorite; Serp : serpentine.....	83
Figure III. 8 : Aspect du MREA pour les expériences d'interactions.....	85
Figure III. 9 : Diffractogrammes de la fraction totale des différents constituants du MREA : bentonite en bleu, hydrotalcite en vert, fumée de silice en rouge et ciment en noir.....	87
Figure III. 10 : Diffractogramme sur roche totale du MREA.....	87
Figure III. 11 : Image MEB du MREA (2 ans) en section polie.....	89
Figure III. 12 : Cartographie chimique (MEB-EDS) du MREA sur section polie (Bonnet et al., en préparation).....	90

Figure III. 13 : Composition du MREA 2 ans (analyses pointées MEB-EDS) dans un diagramme ternaire CaO - Al ₂ O ₃ - SiO ₂ (Bonnet et al., en préparation).....	91
Figure III. 14 : Images en microscopie électronique en transmission de la fraction fine du MREA (Bonnet et al., en préparation).....	92
Figure V. 1 : Evolution du pH à 90 °C au cours du temps dans les expériences COx-o/MREA (en rouge), COx-s/MREA (en bleu) et dans l'expérience COx seul (en noir) de Mosser-Ruck et al. (2013).....	133
Figure V. 2: Diffractogrammes sur roche totale des échantillons post-expériences COx-o/MREA (en orange) et COx-s/MREA (en noir) comparés avec ceux des mélanges de départ non chauffés (COx oxydé/MREA en rouge et COx sain/MREA en bleu).....	135
Figure V. 3: Diffractogrammes de la fraction fine (< 2µm) des échantillons post-expériences COx-s/MREA (AD en noir, EG en gris) comparés avec ceux du mélange de départ COx sain/MREA (AD en bleu, EG en violet).....	136
Figure V. 4: Diffractogrammes de la fraction fine (< 2µm) des échantillons post-expériences COx-o/MREA (AD en noir, EG en gris) comparés avec ceux du mélange de départ COx oxydé/MREA (AD en rouge, EG en orange)....	137
Figure VI. 1 : Evolution du pH à 90 °C. En vert : EFe, en jaune : EAc.....	144
Figure VI. 2 : Diffractogrammes de roche totale du mélange de départ des expériences EFe et EAc et des solides après expérimentation.....	146
Figure VI. 3 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2 µm) des solides post-expériences séchés à l'air de EFe (en vert) et EAc (en jaune).....	147
Figure VI. 4 : Observation au MEB des produits solides de l'expérience EFe. A : grain de fer altéré et calcite. B : Amas d'hydroxyde de Fe.....	149
Figure VI. 5 : Rapport C/S en fonction du rapport A/S pour les phases type CSH du MREA (en noir), et dans les expériences EFe (en vert) et EAc (en jaune).....	151
Figure VI. 6 : Observations au MET de la fraction <1µm de l'expérience EFe.....	152
Figure VI. 7 : Observations au MET de la fraction <1µm de l'expérience EAc.....	153
Figure VII. 1 : Evolution de la quantité d'H ₂ générée en mmol à 90 °C. En noir : expérience Référence, en rouge : expérience AoFer, en orange : expérience AoAcier, en rose : expérience AmAcier.....	159
Figure VII. 2 : Evolution du pH à 90 °C. En noir : Référence, en rouge : AoFer, en orange : AoAcier, en rose : AmAcier.....	161
Figure VII. 3 : Diffractogrammes roche totale des mélanges de départs des expériences AoFer et AoAcier (COx oxydé + MREA + Fer et COx oxydé + MREA + Acier C) et des solides après expérimentation.....	163
Figure VII. 4 : Diffractogrammes roche totale du mélange de départ de l'expérience AmAcier (COx oxydé + MREA + Acier C) et du solide après expérimentation.....	163
Figure VII. 5 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2µm) du mélange de départ avec du fer séché à l'air (rouge) et traité à l'éthylène glycol (orange) et de AoFer séché à l'air (noir), traité à l'éthylène glycol et chauffé à 550 °C (gris).....	164

Figure VII. 6 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2µm) du mélange de départ avec de l'acier séché à l'air (rouge) et traité à l'éthylène glycol (orange) et AoAcier séché à l'air (noir), traité à l'éthylène glycol et chauffé à 550 °C (gris).....	165
Figure VII. 7 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2µm) du mélange de départ avec de l'acier séché à l'air (rouge), traité à l'éthylène glycol (orange) et chauffé à 550°C (rose) et AmAcier séché à l'air (noir), traité à l'éthylène glycol et chauffé à 550 °C (gris).....	165
Figure VII. 8 : Spectres Mössbauer (expérimentaux et calculés) des produits solides des expériences AoFer (A) et AoAcier (B).....	167
Figure VII. 9 : Observation au MEB des produits solides post-expérience AoFer. A : Calcite et zircon. B : Amas de pyrites framboïdales entouré de calcite. C : phase riche en fer.....	169
Figure VII. 10 : Observation au MEB des produits solides post-expérience AoAcier. A : phase riche en fer et amas de pyrites framboïdales. B : phase riche en fer.....	170
Figure VII. 11 : Observations au MEB des produits solides post-expérience AmAcier. A : grain d'acier entouré de phases d'altération type oxydes de fer. B : amas de grains d'acier.....	171
Figure VII. 12 : Observations au MET de la fraction <1µm post-expérience AoFer.....	173
Figure VII. 13 : Observations au MET de la fraction <1µm post-expérience AoAcier.....	174
Figure VII. 14 : Observations au MET de la fraction <1µm de l'expérience AmAcier.....	175
Figure VII. 15 : Rapport C/S en fonction de A/S pour les particules types CSH dans le MREA et les expériences AoAc et AoMREA.....	176
Figure VII. 16 : Composition chimique des produits solides des différentes expériences et du COx oxydé reportés dans les diagrammes ternaires 4Si-M ⁺ -R ²⁺ et Fe-Si-Al en considérant que tout le Fer est en Fe ²⁺ . Kaol : kaolinite, Be : beidellite, Mus : muscovite, Cel : céladonite, Mt : montmorillonite, Phl : phlogopite, Sap : saponite, Serp : serpentine, Chl : chlorite, Cr : cronstedtite, Gr : greenalite, Od : odinite, Ber : berthiérine. Zone grisée : produits solides de l'expérience de référence (Bourdelle et al., 2014).....	178
Figure VIII. 1 : Evolution de la quantité d'H ₂ générée en mmol à 90°C. En noir : expérience Référence, en bleu : expérience AnFer, en violet : expérience AnAcier.....	187
Figure VIII. 2 : Evolution du pH à 90°C des expériences d'interaction COx sain/MREA/Métal et référence au cours du temps. Points noirs : Référence. Points bleus : AnFer. Losanges violets : AnAcier.....	188
Figure VIII. 3: Diffractogrammes (roche totale) des mélanges de départs (en noir) et des solides après expérimentation (AnFe en bleu, AnAc en violet).....	190
Figure VIII. 4 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2µm) du mélange de départ AnFer non chauffé, non réagi, séché à l'air (bleu) et traité à l'éthylène glycol (violet) et des solides post-expériences séchés à l'air (noir), traités à l'éthylène glycol (gris clair) et chauffés à 550 °C (gris foncé).....	191
Figure VIII. 5 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2µm) du mélange de départ AnAcier non chauffé, non réagi, séché à l'air (bleu) et traité à l'éthylène glycol (violet) et des solides post-expériences séchés à l'air (noir), traités à l'éthylène glycol (gris clair) et chauffés à 550 °C (gris foncé).....	191

Figure VIII. 6 : Spectres Mössbauer expérimentaux et calculés des produits solides des expériences AnFer et AnAcier acquis à température ambiante.....	193
Figure VIII. 7 : Observation au MEB des produits solides de l'expérience AnFer. Grain de fer altéré en silicate de fer, entouré de quartz et de calcite.....	195
Figure VIII. 8 : Observation au MEB des produits solides de l'expérience AnAcier. A : Particules d'acier C peu altérées. B : Particule d'acier altérée. C : Altération d'une particule d'acier.....	196
Figure VIII. 9 : Observations au MET de la fraction solide <1µm post-expérience AnFer.....	198
Figure VIII. 10 : Observations au MET de la fraction <1µm de l'expérience AnAcier.....	199
Figure VIII. 11 : Rapport C/S en fonction de A/S pour les particules types CSH dans le MREA et les expériences AoAc et AoMREA.....	199
Figure VIII. 12 : Composition chimique des phases argileuses des produits solides des différentes expériences et du COx sain reportés dans les diagrammes ternaires 4Si-M ⁺ -R ²⁺ et Fe-Si-Al. Kaol : kaolinite, Be : beidellite, Mus : muscovite, Cel : céladonite, Mt : montmorillonite, Phl : phlogopite, Sap : saponite, Serp : serpentine, Chl : chlorite, Cr : cronstedtite, Gr : greenalite, Od : odinite, Ber : berthiérine.....	200
Figure IX. 1 : Comparaison des compositions finales et pH finaux à 90 °C des solutions des expériences COx sain/MREA/fer (bleu), COx sain/MREA/acier (violet), COx oxydé/MREA/Acier (orange), COx oxydé/MREA/fer (rouge), COx oxydé/MREA/Acier (rose) avec MREA/COX = 8.....	208
Figure IX. 2 : Taux de corrosion initial du métal (6 jours) en fonction du pH des solutions introduites dans les expériences. Rouge : COx oxydé/MREA/fer ; Orange : COx oxydé/MREA/Acier ; Bleu : COx sain/MREA/fer ; Violet : COx sain/MREA/Acier ; Gris : COx/fer (Bourdelle et al. 2014).....	209
Figure IX. 3 : Synthèse bibliographiques des transformations minéralogiques dans des interactions COx/Ciment/Fer en fonction du pH dans des conditions expérimentales proches des nôtres (90 °C, 3 mois, anoxie).....	213
Figure IX. 4 : Schéma en coupe transversale d'une alvéole de stockage présentant les différents scénarios envisagés dans le stockage.....	216

Listes des figures de la publication (Partie IV).

Figure 1. SEM (secondary electron microscopy) image of pure pyrite powder before the experiment.....	107
Figure 2. Scheme of the apparatus after modification (Pacini et al., 2014).....	108
Figure 3. Calibration curve for quantitative analyses of oxygen into an experimental reactor. Ratios between O ₂ peak area and N ₂ peak area are plotted vs O ₂ pressure.....	109
Figure 4. Consumption of O ₂ (mol) and the rate of oxidized pyrite (%) vs time. Comparison of Py, Py + Ca, Py + Ca + MX80 and COx at 100 °C.....	112
Figure 5. Production of CO ₂ (mol) and the rate of dissolved carbonates (%) vs time. Comparison between Py + Ca, Py + Ca + MX80 and COx at 100 °C.....	113

Figure 6. SEM images of the pyrite oxidation run products. (A) Native S and hematite (left bottom corner) into Py experiment. (B) Altered pyrite (left high corner) and anhydrite into Py + Ca. (C) Hematite covering the pyrite grain into Py + Ca + MX80. (D) Hematite covering the pyrite grain in the polished section into Py + Ca + MX80. (E) Hematite replacing the pyrite grain in the COx experiment.....115

Figure 7. (A) Speciation of sulfur for an activity of 1.7 mol kg^{-1} at $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (B) Stability diagram of the Fe-S-O system at $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ with activities of aqueous sulfur of 1.7 mol kg^{-1} and aqueous iron of 0.37 mol kg^{-1} . The considered aqueous and mineral phases were Fe^{2+} , Fe^{3+} , hematite, pyrite, S (α , β , γ), magnetite, melanterite..117

Figure 8. Modelling of pyrite oxidation at $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Adjunction of O_2 in the system led to pyrite oxidation and to successive precipitation of native sulfur and hematite.....119

Figure 9. Oxygen consumed normalized to the surface area of pyrite plotted against the square root of time, for Py, Py + Ca, Py + CA + MX80 and COx experiments performed at $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$121

Figure 10. Rates of oxygen consumption numerically determined (Equation (11)) as a function of time in hours.....122

Figure 11. Comparison between the empirical model and the data from experiments. The fitting was carried out on the full duration of the experiments. Notice the good prediction of the model for the experiments with calcite.....124

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux hors publication.

Tableau I. 1 : Résultats principaux sur les interactions Fer/argiles.....41

Tableau I. 2 : Notation cimentière des constituants principaux des ciments.....43

Tableau I. 3 : Résultats principaux sur les interactions béton/argiles.....47

Tableau I. 4 : Résultats principaux sur les interactions Fer/béton.....52

Tableau II. 1 : Caractéristiques techniques des autoclaves utilisés pour les expériences d'interaction.....58

Tableau II. 2 : Récapitulatif des expériences et analyses réalisées. Durées des expériences d'interaction : 3 mois (5 mois pour COx/MREA), durées des expériences d'oxydation : 2 semaines. X : analyses réalisées.....61

Tableau II. 3 : Incertitudes des mesures en fonction de la teneur (% poids d'oxydes) des éléments majeurs analysés par ICP-OES et leurs limites de détection.....66

Tableau II. 4 : Incertitudes des mesures en fonction de la teneur des éléments majeurs analysés par ICP-OES et leurs limites de détection.....67

Tableau III. 1 : Composition minéralogique massique du COx sain et du COx oxydé. Pourcentages massique des phases $> 2\mu\text{m}$ provenant de Rivard (2011), pourcentages des phases $< 2\mu\text{m}$ calculés par la méthode de Holtzapffel (1985).....78

Tableau III. 2 : Analyses sur roche totale (fraction <100µm) par ICP-OES du COx sain et du COx oxydé. P.F. : perte au feu. L.D. : Limite de détection.....	79
Tableau III. 3 : Analyses par spectrométrie Mössbauer du COx sain et oxydé.....	80
Tableau III. 4 : Produits primaires utilisés pour la fabrication du MREA.....	83
Tableau III. 5 : Analyses sur roche totale (broyée, quartée et tamisée à <100µm) par ICP-OES du MREA et de ses constituants.....	88
Tableau III. 6 : Composition de l'acier carbone utilisé comme chemisage des alvéoles, fournie par le constructeur.....	93
Tableau III. 7 : Composition moyenne et écarts maximum de la solution drainée dans le forage POX1201 (d'après Vinsot et al., 2015) et composition modélisée des solutions synthétiques à l'équilibre avec le COx dans ses deux états d'oxydation (Gailhanou et al., 2016).....	95
Tableau III. 8 : Composition des solutions utilisées lors des expériences.....	96
Tableau III. 9 : Compositions des solutions au contact du MREA utilisées pour déterminer la composition de la solution introduite dans les expériences MREA/Fer ou Acier.....	97
Tableau V. 1 : Composition des mélanges réactionnels, volume des ciels de gaz après remplissage de l'autoclave, pression d'argon appliquée à 25°C et durée des différentes expériences. Expérience « COx seul » : Mosser-Ruck et al. (2013). Composition des solutions : cf. PARTIE III.....	131
Tableau V. 2 : Analyse par ICP-MS (cations) et spectroscopie UV-visible (anions) des solutions de départ (Sol NaCl-CaCl ₂ et Sol. COx-s) et des solutions post-expériences COx oxydé/MREA, COx sain/MREA et COx seul.....	134
Tableau V. 3 : Abondances massiques relatives (± 5%) des minéraux argileux dans les échantillons post-expériences comparées à celles des COx sain et oxydé. Calcul des pourcentages basé sur la méthode de Holtzapffel (1985).....	138
Tableau V. 4 : Analyse sur roche totale par ICP-OES (S total mesuré par ICP-MS) des mélanges de départ avec COx oxydé ou sain et des solides post-expériences COx-o/MREA et COx-s/MREA. Résultats donnés en pourcentages massiques. P.F. : perte au feu.....	138
Tableau VI. 1 : Composition des mélanges réactionnels, volume des ciels de gaz après remplissage de l'autoclave, pression d'argon appliquée à 25°C et durée des différentes expériences. Composition des solutions : cf. PARTIE III.....	143
Tableau VI. 2 : Analyse par ICP-MS (cations) et spectroscopie UV-visible (anions) de la solution de départ (Sol. MREA) et des solutions post-expériences (EFe et EAc). Résultats donnés en mmol/L.....	145
Tableau VI. 3 : Analyse sur roche totale par ICP-OES (S mesurée par ICP-MS) du mélange de départ et des solides post-expériences EFe et EAc. Résultats donnés en pourcentage massique. P.F. : perte au feu. L.D. : limite de détection.....	148
Tableau VI. 4 : Composition moyenne (en % atomique normé) des phases types CSH dans les expériences EFe et EAc. Moyenne sur une vingtaine d'analyses avec un écart type inférieur à 1 %.....	150

Tableau VI. 5 : Analyses par MET-EDS des phases porteuses de fer dans EFe et EAc comparées à la composition de la lépidocrocite, de la ferrihydrite, de l'hématite et de la goethite.....	151
Tableau VII. 1 : Composition des mélanges réactionnels, volume des ciels de gaz après remplissage de l'autoclave, pression d'argon appliquée à 25 °C et durée des différentes expériences. Expérience « Référence » : Mosser-Ruck et al. (2013), Bourdelle et al. (2014, 2017). Composition des solutions : cf. PARTIE III.....	158
Tableau VII. 2 : Analyse par ICP-MS (cations) et spectroscopie UV-visible (anions) de la solution de départ (Sol. COx oxy) et des solutions post-expériences (AoAcier, AoFer, AmAcier). Résultats donnés en mmol/L.....	162
Tableau VII. 3 : abondance massique relative ($\pm 5\%$) des minéraux argileux dans les échantillons post-expériences comparés aux mélanges de départ.....	166
Tableau VII. 4 : Paramètres hyperfins des produits solides des expériences AoFer et AoAcier obtenus par spectrométrie Mössbauer à température ambiante.....	167
Tableau VII. 5 : Composition moyenne en % massique des phases riches en fer dans AoFer et AoAcier. Moyennes sur une vingtaine d'analyses effectuées par MEB-EDS.....	168
Tableau VII. 6 : Composition moyenne (en % atomique normé) des phases type CSH dans le MREA de départ et les expériences AoFer, AoAcier et AmAcier. Moyenne sur une vingtaine d'analyses MET-EDS avec un écart type inférieur à 1 %.....	176
Tableau VIII. 1 : Caractéristiques et conditions initiales des expériences AnFer, AnAcier et Référence : masse des solides introduits, volume des ciels de gaz après remplissage de l'autoclave, pression d'argon appliquée à 25°C et durée des expériences. Expérience « Référence » : Mosser-Ruck et al. (2013), Bourdelle et al. (2014, 2017). Composition des solutions : cf. PARTIE III.....	185
Tableau VIII. 2 : Analyse par ICP-MS (cations) et spectroscopie UV-visible (anions) de la solution de départ (Sol. COx-s) et des solutions post-expériences (AnFe et AnAc). Résultats donnés en mmol/L.....	189
Tableau VIII. 3 : abondance massique relative ($\pm 5\%$) des minéraux argileux dans les échantillons post-expériences comparés aux mélanges de départ.....	193
Tableau VIII. 4 : Paramètres hyperfins spectres Mössbauer des produits solides des expériences AnFer et AnAcier acquis à température ambiante.....	193
Tableau VIII. 5 : Composition moyenne (en % atomique normé) des phases types CSH dans les produits d'expériences AnFer et AnAcier. Moyenne sur une vingtaine d'analyses avec un écart type inférieur à 1.....	199

Liste des tableaux de la publication (Partie IV).

Table 1. Composition of the different experiments.....	107
Table 2. Initial rates for each experiment.....	120
Table 3. Fitting parameter a of the empirical rate law (13).....	123

GLOSSAIRE

Appellation des matériaux présentés dans ce manuscrit

Acier C : acier carbone faiblement allié

COx : argilites du Callovo-Oxfordien

COx-o : COx oxydé (non préservé de l'oxydation)

COx-s : COx sain (préservé de l'oxydation, échantillon stocké sous atmosphère d'Ar en boîte à gants)

MREA : Matériau de Remplissage de l'Extrados de l'Alvéole HA

Appellation des expériences présentées dans ce manuscrit

AmAcier : expérience contenant 12 g de COx-o, 96 g de MREA, 1,2 g d'acier C et 120 mL de solution COx-o

AnAcier : expérience contenant 12 g de COx-s, 12 g de MREA, 1,2 g d'acier C et 120 mL de solution COx-s

AnFer : expérience contenant 12 g de COx-s, 12 g de MREA, 1,2 g de fer et 120 mL de solution COx-s

AoAcier : expérience contenant 12 g de COx-o, 12 g de MREA, 1,2 g d'acier C et 120 mL de solution COx-o

AoFer : expérience contenant 12 g de COx-o, 12 g de MREA, 1,2 g de fer et 120 mL de solution COx-o

COx-o/MREA : expérience contenant 12 g de COx-o, 12 g de MREA et 120 mL de solution NaCl-CaCl₂

COx-s/MREA : expérience contenant 12 g de COx-s, 12 g de MREA et 120 mL de solution COx-s

EAcier : expérience contenant 12 g de MREA, 1,2 g d'acier C et 120 mL de solution MREA

EFer : expérience contenant 12 g de MREA, 1,2 g de fer et 120 mL de solution MREA

Acronymes des techniques de caractérisation

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : Energy Dispersive Xray Spectroscopy

ICP : Induced Coupled Plasma

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

OES : Optical Emission Spectrometry

MS : Mass Spectrometry

INTRODUCTION

Contexte

Après-guerre, la France, dans un souci d'indépendance énergétique, a lancé un vaste programme électronucléaire, se dotant progressivement du deuxième parc de centrales nucléaires au monde avec 58 réacteurs (derrière les Etats-Unis, 99 réacteurs). Ce faisant, la France a généré ces 60 dernières années une importante quantité de déchets radioactifs de **haute activité (HA)**, auxquels s'ajoutent des déchets de **moyenne activité à vie longue (MA-VL)** également issus des activités de recherche et militaires. Ces déchets sont actuellement entreposés principalement sur les sites *ad hoc* de La Hague, de Marcoules et de Cadarache, mais cette solution de stockage ne peut être que temporaire – 100 ans ou un peu plus – et ne saurait constituer une solution de long terme, *id est* adéquate pour des déchets à durée de vie souvent supérieure au millier d'années. La gestion de ces déchets devient dès lors un enjeu sociétal, économique et environnemental, et il convient de proposer une solution durable de stockage.

L'**Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs)**, organisme français chargé de la gestion à long terme des déchets radioactifs produits en France, a conçu un **stockage réversible dans des formations géologiques profondes peu perméables : le projet Cigéo (Centre industriel de stockage géologique)**. Le projet repose sur le **concept de stockage multi-barrières**, chaque barrière devant assurer un rôle spécifique de sûreté, de durabilité et de rétention des radionucléides (du moins tant que la décroissance radioactive n'a pas permis d'écarter tout risque pour l'environnement et l'homme). Les « barrières », des plus proches au plus éloignées des radionucléides, sont

- la matrice : verre borrosilicaté dans le cas de déchets vitrifiés préalablement au stockage,
- le conteneur primaire, en acier inoxydable pour les déchets HA lui-même placé dans un conteneur de stockage en acier non-allié formant un « colis de stockage » (Figure 1),
- le chemisage en acier non-allié – qui permet la mise en place et le possible retrait des colis de stockage,
- la formation géologique – qui se doit d'avoir des propriétés physico-chimiques idoines, avec une faible porosité, perméabilité et un faible coefficient de diffusion.

Aussi, en plus d'une faible perméabilité, la formation géologique choisie ne doit pas constituer un aquifère, ne doit pas comporter de failles majeures et ne doit pas être exposée à un risque sismique élevé. Suivant ces critères, l'Andra étudie **l'argilite du Callovo-Oxfordien (le « COx »)** comme formation hôte du stockage, au droit de Bure, à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne. Là, l'argilite du COx est située entre 422 et 554 m de profondeur et propose une épaisseur de 130 m. Il est ainsi prévu de creuser, à 500 m de profondeur et sur une surface d'environ 15 km², des galeries de liaisons débouchant sur des alvéoles de stockage de 150 m de long pour un diamètre inférieur à 1 m, dans le cas des déchets HA uniquement.



CG-01-D-MGE-AMOA-CS0-7000-17-0005-A

Figure 1 : schéma de concept des colis de déchets HA pour le projet Cigéo (communication Andra).

Problématique

Au moment du creusement de ces alvéoles de stockage, l'argilite sera perturbée chimiquement et mécaniquement. Une zone de fracturation en forme d'ellipse se formera autour de l'alvéole et s'accompagnera de l'oxydation de l'argilite par l'oxygène de l'air présent dans les galeries. En l'absence d'un matériau de remplissage l'isolant du COx oxydé, le chemisage en acier carbone prévu dans le concept de stockage se retrouvera en contact direct avec une argilite environnante oxydée, ce qui pourrait entraîner une corrosion plus rapide qu'initialement prévue.

Le concept actualisé du stockage veut répondre à ces contraintes chimiques et prévoit la mise en place d'un bouchon d'argile gonflante à l'extrémité des alvéoles de stockage et le comblement de l'espace compris entre le chemisage en acier (tube guide dans lequel seront disposés les colis de stockage) et l'argilite par un **matériau de remplissage de composition basé sur un coulis cimento-bentonitique**.

La formulation de ce matériau de remplissage cimento-bentonitique, baptisé **MREA pour « Matériau de Remplissage de l'espace annulaire de l'alvéole HA »**, a été spécialement développée par l'Andra pour répondre à une contrainte physique – la capacité d'injection sur 150 m – et une contrainte chimique – neutraliser la perturbation acide transitoire induite par l'oxydation du CO_x et passiver l'acier du chemisage des alvéoles pendant l'exploitation du stockage (Figure 2). Une passivation de l'acier est en effet indispensable pour assurer la réversibilité du stockage pendant la phase d'exploitation. Le chemisage en acier doit résister pendant au moins 100 ans (durée préconisée par la loi de réversibilité) pour permettre de retirer les colis de déchets des alvéoles. Un transitoire acide non neutralisé pourrait induire une corrosion rapide de l'acier (< 100 ans) et ainsi compromettre cette réversibilité. La caractérisation de l'évolution de la minéralogie et de la composition des eaux aux interfaces entre l'argilite oxydée, le matériau cimentaire et l'acier devient donc un enjeu majeur pour anticiper la durabilité du chemisage en acier, et constitue l'objectif principal de cette thèse.

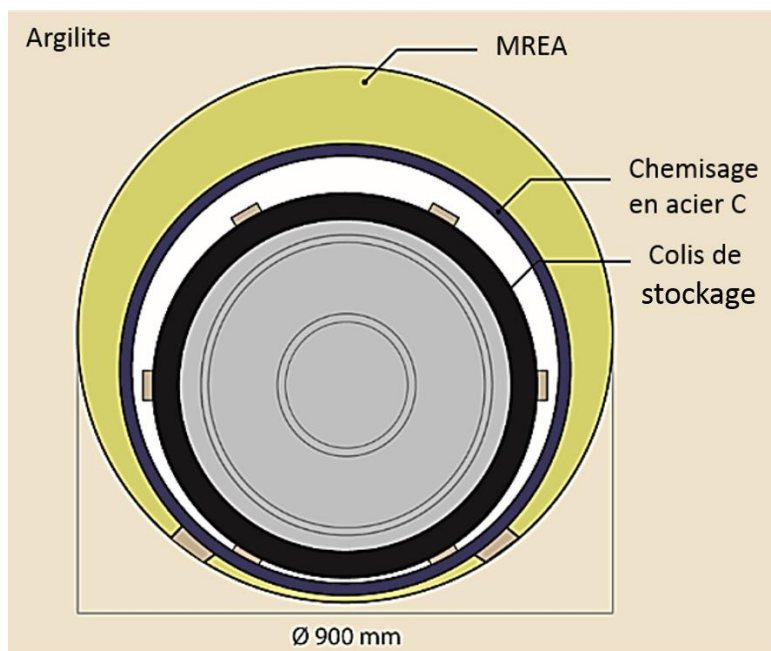


Figure 2 : Schéma de concept de l'alvéole de stockage des déchets radioactifs de haute activité (HA). Vue en coupe transversale d'une alvéole.

Objectif(s) de la thèse

L'assemblage minéralogique complexe de l'argilite du COx préservé de l'oxydation ou non est réactif vis-à-vis du fer et des aciers en présence d'eau (cf. Partie I). Les expériences d'interaction COx/Fer ou COx/Acier issues de précédentes études, réalisées entre 40 °C et 90 °C (90°C étant la température modélisée au contact COx/stockage une fois les colis de déchets radioactifs en place) montre la néoformation de produits de corrosion (oxydes et carbonates de fer), de Fe-serpentes (phases à 7 Å : greenalite, berthiérine, cronstedtite) aux dépens du fer, mais aussi des argiles interstratifiées et du quartz qui, en se dissolvant, apportent le silicium nécessaire à la formation des nouvelles phases minérales.

Mais le COx est également réactif à une oxydation et une déshydratation en paroi et le long des fissures lors du creusement du stockage. Des études préalables ont montré que lors de l'oxydation de la roche, et en particulier de la pyrite contenue dans le COx, l'acide sulfurique résultant de cette oxydation dissout les carbonates présents dans l'argilite, produisant du CO₂ qui peut rester piégé dans la roche et dans l'alvéole. Après fermeture des alvéoles et lors de la

resaturation de l'argilite par l'eau naturelle interstitielle, ce CO₂ dissous fait chuter le pH de l'eau porale et conduit à une étape dite « **transitoire acide** » dans l'alvéole de stockage.

Dans ces conditions, l'Andra a développé et breveté un matériau – le MREA – dérivé des coulis cimento-bentonitiques utilisés en génie civil et dans l'industrie pétrolière, qui est destiné à être injecté entre l'argilite et le chemisage en acier afin de neutraliser le transitoire acide et préserver l'acier de la corrosion. Des interactions physico-chimiques entre les trois matériaux constituant l'alvéole de stockage (argilite du Callovo-Oxfordien, coulis cimentaire MREA et acier) auront lieu dès l'injection du coulis, et se poursuivront après la fermeture des alvéoles et le confinement des colis de déchets nucléaires. **Ces interactions COx-MREA-Acier doivent dès lors être étudiées, caractérisées et leurs effets quantifiés afin de s'assurer de la pertinence de la solution envisagée.**

Cette thèse s'inscrit ainsi dans le cadre du projet Cigéo avec pour objectif l'étude expérimentale des réactions chimiques et minéralogiques issues des interactions entre les différents matériaux. L'argilite du Callovo-Oxfordien a été utilisée sous deux formes – oxydée et saine, le MREA sous l'état d'un coulis cimentaire après deux ans de prise, et l'acier sous une nuance actuellement à l'étude au laboratoire souterrain de Bure. Du fer métal pur a également été utilisé et sa réactivité comparée à celle de l'acier. Ce travail de thèse doit permettre de répondre aux points suivants :

- quel est le « potentiel acide » de l'argilite oxydée ?
- quelle est la capacité de neutralisation du matériau de remplissage cimentaire (MREA) vis-à-vis de l'acidité résiduelle (réservoir alcalin) ?
- quelles sont les transformations minéralogiques qui résultent de l'injection de MREA dans le système COx-Acier et de l'oxydation préalable du COx, et quelle est l'implication de ces transformations sur les propriétés des matériaux en présence ?

L'approche expérimentale privilégiée consiste à mettre en contact les différents composants des alvéoles HA, sous la forme de poudres (COx, MREA, fer métal) ou de copeaux (acier) dans différentes proportions et en présence d'une solution normalement saturée vis-à-vis des phases minérales de l'argilite ou du MREA selon les cas. La température d'expérience retenue,

90 °C, est la température maximale atteinte dans les alvéoles contenant les déchets vitrifiés les plus exothermiques. Pendant ces essais, la pression et le pH sont mesurés en continu. A la fin des essais, les gaz produits, la solution expérimentale et les solides sont caractérisés : les gaz par chromatographie, la solution par ICP-MS, et les solides par DRX, MEB-EDS et MET-EDS.

Ce manuscrit présentera d'abord un état de l'art sur les interactions entre les différents matériaux présents dans l'alvéole de stockage (partie I), puis la démarche expérimentale (protocole et programme détaillé des expériences et des conditions expérimentales) en partie II. Les différentes techniques analytiques et conditions d'analyse seront ensuite décrites (partie II), ainsi que la caractérisation des matériaux utilisés durant ce travail (partie III). Enfin, les résultats de chaque série d'expérimentations sont présentés et discutés dans quatre parties distinctes (partie IV à VIII). Une discussion générale permettra de mettre en avant les principales transformations observées lors des interactions entre les matériaux, d'expliquer les mécanismes mis en jeu lors de ces différentes interactions et d'apporter des réponses quant à l'effet du transitoire acide et au rôle du MREA.

PARTIE I. LES INTERACTIONS ENTRE LES DIFFERENTS MATERIAUX : ETAT DE L'ART

L'état de l'art se divise en trois parties consacrées aux différentes interactions possibles entre des matériaux proches de ceux étudiés dans cette thèse. Bien que les résultats des expériences décrivant les différentes interactions ne soient pas toujours faciles à comparer tant les paramètres des conditions expérimentales sont variées d'un article à l'autre, les effets de certains paramètres sur la corrosion du fer sont présentés. Les conditions expérimentales d'expériences majeures décrites dans la littérature sont présentées dans les tableaux I.1 à I.3.

I. 1. Interactions Argiles/Fer.

I. 1. 1. Effet de la nature des argiles

Les études les plus anciennes ont d'abord porté sur les interactions entre du fer métal (ou des oxydes de fer comme de l'hématite et de la magnétite : Guillaume et al., 2004) et des bentonites purifiées ou non, comme la MX80 composée d'environ 80% de montmorillonite (Madsen, 1998 ; Perronnet, 2004 ; Charpentier et al., 2006 ; Mosser-Ruck et al., 2010 ; Rivard, 2011) ou des pôles argileux purs, en particulier des smectites naturelles ou de synthèses (Lantenois, 2003 ; Lantenois et al., 2005 ; Rivard, 2011 ; Lanson et al., 2012). Ces études, menées majoritairement à 80 °C en présence d'eau pure pour la plupart, mettent en évidence la formation de magnétite, de cronstedtite et/ou de berthiérine (serpentes ferrifères). Lanson et al. (2012) ont, quant à eux, mis en évidence la formation à 80 °C, de cronstedtite et d'odinite à partir de montmorillonite, beidellite ou nontronite sans rapporter la présence de berthiérine. Ces auteurs font l'hypothèse que la précipitation de nouvelles phases se ferait à partir d'un gel formé par la déstabilisation des smectites de départ. Mais ces auteurs indiquent que le taux de dissolution des trois argiles initiales de compositions différentes utilisées dans leur étude, diffère en fonction de leur contenu en fer trivalent octaédrique. La nontronite, plus riche en fer trivalent octaédrique, a un taux de dissolution de 90 % alors que la beidellite et la montmorillonite sont plus proches de

50 % de dissolution. Ils insistent également sur le fait que les serpentines ferrifères néoformées sont typées, de type cronstedtite et odinite et que l'appellation « berthierine-like » est dépassée.

L'assemblage minéralogique complexe de l'argilite du COx interagit différemment vis-à-vis du fer que ses minéraux constitutifs pris un à un ou en assemblages simplifiés de phases purifiées. Rivard et al. (2013) ont par exemple étudié l'interaction entre de la kaolinite et du fer métal à 90 °C. Ces expériences ont démontré que les phases néoformées étaient principalement des serpentines ferrifères de type berthierine.

D'autres études (de Combarieu et al., 2007 ; Pierron, 2011; Rivard, 2011 ; Bourdelle et al., 2017) proposent des expériences en batch et en autoclaves instrumentés utilisant l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx) pour étudier les interactions fer-argilite dans des conditions proches de celles du stockage (milieu fermé sous anoxie, avec une température entre 80 °C et 90 °C) (Tableau I.1). Dans ces expériences hydrothermales, l'échantillon de COx est placé en présence de fer (sous forme de poudre, de grains, voire de plaques) et de différentes solutions, notamment une solution chlorurée/salée (20 mmol/L de NaCl, 4 mmol/L de CaCl₂). Les résultats indiquent que les minéraux argileux, notamment les interstratifiés, sont déstabilisés et le fer corrodé. Les phases nouvellement cristallisées sont riches en fer, tandis que les solutions expérimentales contiennent des teneurs en fer inférieures au seuil de détection et une concentration en potassium non négligeable (3 mmol/L par exemple, Mosser-Ruck et al., 2013) interprétée comme issue de la dissolution des feuillettes d'illite.

En résumé, la kaolinite en présence de fer métal se transforme en berthierine (Rivard et al. 2013). Les smectites en présence de fer, quant à elles, se transforment en serpentines ferrifères de types cronstedtite-odinite (Lanson et al. 2012). La cronstedtite est également retrouvée dans les interactions avec le COx où c'est la déstabilisation des argiles de type interstratifié illite/smectite qui est mise en évidence. Ces phases argileuses ferrifères s'accompagnent de magnétite (Lantenois, 2003 ; Lantenois et al., 2005 ; Rivard, 2011).

I. 1. 2. Effet de la composition de la solution et du pH

Le pH joue plusieurs rôles dans les réactions minéralogiques : il active la corrosion du fer et oriente la nature du produit néoformé. Bourdelle et al. (2014 ; 2017) ont montré que le pH des solutions expérimentales est contrôlé à la fois par la corrosion du fer selon l'équation (I. 1) (augmentation du pH) et par la transformation minéralogique du COx (dissolution du quartz et transformation des interstratifiés illite/smectite en serpentines ferrifères, diminution du pH).



Le Pape et al. (2015) ont mis en évidence la formation à 90 °C de serpentines ferrifères et de magnétite lors d'une expérience d'interaction entre la fraction < 2 µm du COx en suspension dans une solution de pH = 6,4, et une plaque de fer métal partiellement immergée dans cette solution. Les résultats montrent que les phases argileuses 1:1 ferrifères néoformées sont majoritaires dans la partie immergée de la plaque et présentent une hétérogénéité à la fois cristallographique et morphologique en lien avec la distance à la plaque de fer. Ils ont également rapporté la présence de magnétite. Des études in-situ ont été menées au sein du laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne. Ces expériences ont permis d'étudier, entre autres, la corrosion de l'acier C pressenti comme matériau pour le chemisage au contact de l'argilite et de son acidité résiduelle (Necib et al., 2016; Schlegel et al., 2014 ; 2018) (Tableau I.1). Des coupons d'acier ont été introduits dans des forages verticaux effectués au sein même de la roche. Les coupons sont ensuite retirés à différents temps pour étudier l'influence de l'évolution des solutions au cours du temps (transitoire acide, pH = 4,5, puis solution à pH neutre, pH = 7,4). Necib et al. (2016) décrivent les effets du transitoire acide sur la corrosion du métal. Ils ont ainsi pu montrer que le produit de corrosion majoritaire est la sidérite formée à partir des carbonates provenant du COx, même si quelques sulfures de fer, non identifiés et attribués à l'activité microbienne, ont également été détectés. Le taux de corrosion en phase liquide est estimé à 200 µm/an sur les coupons totalement immergés dans la solution interstitielle acide (pH = 4,5). Il est beaucoup plus important qu'à l'air (5 µm/an). De plus, deux taux de corrosion au contact de l'eau interstitielle ont été calculés selon que les échantillons ont subi le transitoire acide (pH = 4,5 ;

contact avec une argilite oxydée) (200 $\mu\text{m}/\text{an}$) ou non (contact avec une argilite saine) (30 $\mu\text{m}/\text{an}$). Cette différence est expliquée par l'acidité de la solution qui ne permet pas de développer de couche de passivation à la surface de l'acier.

Schlegel et al. (2018) ont étudié la corrosion de l'acier après l'épisode du transitoire acide dans ces mêmes expériences, lorsque la solution redevient neutre (solution avec un $\text{pH} = 7,4$). Les coupons présentaient une fine couche ($< 5 \mu\text{m}$) de produits de corrosion (silicate de fer) avec la présence de sidérite, chukanovite et magnétite dans les puits de corrosion. Le taux de corrosion calculé dans ces conditions est inférieur à 10 $\mu\text{m}/\text{an}$.

Charpentier et al. (2006) ont mené des expériences d'interactions entre de la bentonite MX80 et du fer métal dans une solution alcaline ($\text{pH} = 12,3$) à 80 °C. Ces expériences ont mené à la formation de vermiculite enrichie en fer. Ces phases ont également été observées par Pierron (2011) avec l'argilite du Callovo-Oxfordien à 90 °C et dans une solution avec un $\text{pH} = 12,1$.

Le pH de la solution au contact de l'argilite et du fer ou de l'acier joue donc un rôle prépondérant dans la corrosion du métal. Au contact d'une solution acide le taux de corrosion de l'acier est très important, jusqu'à 200 $\mu\text{m}/\text{an}$ dans des expériences où l'eau à l'équilibre avec l'argilite oxydée présente un pH de 4,5 alors qu'à un pH proche de la neutralité comme c'est le cas dans l'eau à l'équilibre avec une argilite saine, le taux de corrosion chute à 30 $\mu\text{m}/\text{an}$. Le pH joue également un rôle sur les produits de cette interaction. Au contact d'une solution basique ($\text{pH} \geq 12$), on observe la formation de vermiculite riche en fer alors que dans une solution plus acide ($\text{pH} \leq 7$) on observe plutôt des serpentines ferrifères.

I. 1. 3. Effet de la temperature

Des expériences menées entre 70 °C et 300 °C entre des argiles naturelles et de synthèses et du fer sous forme de poudre ou de plaques ont démontré que pour des rapports solution/roche élevés, souvent supérieurs à 10, les nouvelles phases ferrifères qui se forment sont la magnétite, la sidérite, la chukanovite, des smectites ferrifères, différentes serpentines ferrifères et de la chlorite aux températures les plus élevées (300 °C) (Lantenois, 2003 ; Perronnet, 2004 ; Lantenois et al., 2005 ; Mosser-Ruck et al., 2010 ; Jodin-Caumon et al., 2012). Charpentier et al. (2006) ont démontré qu'à 300 °C et en présence d'une solution alcaline, les phases néoformées sont des vermiculites ferrifères et des zéolites (mordenite) alors qu'entre 80 °C et 150 °C, on assiste à un enrichissement en fer des smectites dioctaédriques et à la formation de magnétite.

Les études menées par Bourdelle et al. (2014 ; 2017) ont démontré que les argiles interstratifiées présentes dans le COx (type illite/smectite) étaient les phases les plus impactées lors des interactions avec du fer métal à 90 °C. Pignatelli et al. (2014) ont rapporté la présence de cronstedtite et de greenalite bien cristallisées dans des expériences de refroidissement du système COx/Fer (ratio COx/Fer = 2) par pas de 10 °C entre 90 °C et 40 °C. Ces expériences ont montré que ces serpentines ferrifères pouvaient se former à 90 °C mais avaient une meilleure cristallinité à des températures inférieures sans descendre en dessous de 50 °C, comme le montre le diagramme des domaines de stabilité de la cronstedtite calculé pour ces expériences (Figure I.1).

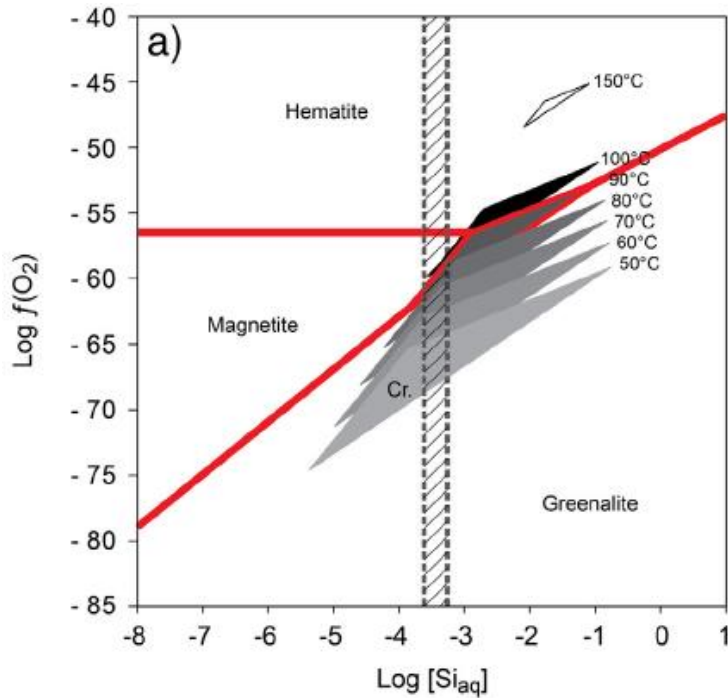


Figure I.1 : Domaine de stabilité de la cronstedtite calculé à différentes températures et en fonction de la fugacité en oxygène et de l'activité en solution de la silice. D'après Pignatelli et al. 2014.

En résumé, la nature des phases ferrifères néoformées dépend de la température : entre 70 et 150 °C, les produits solides des expériences sont des serpentines ferrifères et de la magnétite principalement, alors qu'au-delà de 150 °C, les smectites présentes au début des expériences s'enrichissent en fer et à 300 °C, la chlorite devient l'espèce stable.

I. 1. 4. Effet de la surface spécifique du fer et de la nature des produits de corrosion

Selon la concentration de Fe^{2+} en solution, les phases néoformées seront soit des phyllosilicates 1:1 de type kaolinite, soit des serpentines ferrifères (Bourdelle et al., 2014). La vitesse de corrosion du fer est dépendante de la surface spécifique de celui-ci : plus la surface spécifique diminue, plus la vitesse de corrosion est lente (0,01 mmol/jour avec des grains de fer entre 800 μm et 2 mm, 0,54 mmol/jour avec la poudre de fer à 40 μm) (Bourdelle et al., 2014 ; 2017). Lorsque la vitesse de corrosion est lente (expérience avec les grains de fer), les phases

argileuses très pauvres en fer et proches de la composition de la kaolinite vont se former (concentration en fer en solution en dessous de la limite de détection) alors qu'avec une surface spécifique plus importante (poudre de fer), ce sont les serpentines ferrifères qui se forment. Le Pape et al. (2015) ont montré que dans leurs expériences, le rapport Al/Si des phases argileuses augmente avec la distance à la plaque de fer, confirmant que la disponibilité en fer est un paramètre très impactant sur les mécanismes réactionnels de formation des serpentines.

De Combarieu et al., (2007) ont montré que la surface spécifique du fer diminue avec le temps lors d'expériences en conditions anoxiques, à 90 °C pendant 6 mois. Ils ont pu calculer un taux de corrosion égale à 1,4 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour une surface spécifique initiale de 0,26 m^2/g . Les phases argileuses néoformées dans ces conditions sont des serpentines ferrifères de type crondstetite et greenalite. El Mendili et al. (2014) ont effectué des expériences d'interaction en mettant en contact du COx, de l'acier et 100 mL d'une solution représentative de l'eau porale du COx (pH = 7,2), en condition anoxique et avec l'ajout de 1 bar de CO₂, à 30 °C pendant 1, 3 ou 6 mois (Tableau I.1). Ils ont déterminé le taux de corrosion de l'acier (90 $\mu\text{m}/\text{an}$) et concluent que ce taux est directement lié à la nature des produits de corrosion. L'augmentation du taux de corrosion observé entre 0 et 3 mois est due, selon eux, au remplacement de la couche passivante de magnétite par les carbonates de fer (sidérite) plus poreux et non passivants. Ces auteurs n'ont pas étudié les transformations minéralogiques ayant lieu dans le COx. Schlegel et al., (2014) ont montré que le taux de corrosion du fer diminue avec le temps (90 $\mu\text{m}/\text{an}$ au premier mois contre 1 $\mu\text{m}/\text{an}$ après 2 ans). Ils expliquent cette diminution par la formation d'une couche passivante de produits de corrosion et notamment de magnétite.

En conclusion, la surface spécifique du fer joue un rôle sur la cinétique d'oxydation du fer. Plus la surface spécifique est faible (grains ou plaques, formation de produits de corrosion à la surface), plus le taux de corrosion diminue. Lorsque ce taux est faible et à une température de 90 °C, on observe la néoformation de minéraux argileux 1 :1 de type kaolinite alors que lorsque le taux de corrosion est plus élevé (i.e. surface spécifique du fer plus importante) on observe la formation de serpentines ferrifères.

I. 1. 5. Effet du temps de réaction

El Mendili et al. (2014) ont étudié l'effet du temps de réaction sur la corrosion de l'acier. Selon la durée de l'expérience, les produits formés à la surface de l'acier sont différents et de plus en plus diversifiés. A 1 mois, seule la magnétite est observée. A 3 mois, la magnétite recouvre 70 % de la surface de l'acier mais les auteurs trouvent également de la sidérite, de la mackinawite ((Fe,Ni)S_{0.9}) et des sulfures de fer (non identifiés) qu'ils attribuent à l'activité bactérienne. A 6 mois, de la chukanovite (Fe₂(CO₃)(OH)₂) apparaît en plus des autres phases observées à 3 mois. Les auteurs expliquent cette évolution minéralogique par des changements d'environnements locaux (et notamment par la production d'hydrogène), qui stimulent l'activité bactérienne et donc la production de sulfure par des bactéries sulfato-réductrices. Ces auteurs n'ont pas étudié l'effet du temps de réaction sur la minéralogie du COx.

I. 1. 6. Comparaison Fer et Acier

Aucune étude ne rapporte une comparaison du comportement du fer métal et de l'acier C dans le contexte du stockage de déchets radioactifs (milieu anoxique, à 90 °C, avec un transitoire oxydant et acide puis des conditions réductrices). Cependant, le taux de corrosion est identique entre le fer et l'acier dans des conditions similaires (90 °C, en contact avec de l'argilite saine, pendant 2,5 mois) : 33 µm/an avec de l'acier (Necib et al., 2016), 30 µm/an avec du fer métal (Schlegel et al., 2014).

Matériaux Argileux	Matériaux métalliques	Solutions	Conditions		Résultats	Références
			T°C	Durée		
Smectites	Fer métal (argiles/fer = 1)	Eau déionisée, dégazée (pH = 7) (solution/solide = 25)	80°C	45 jours	Formation de magnétite, cronstedite, odinite. Smectite dioctaédriques plus affectées que les trioctaédriques.	Lantenois et al. 2005
Bentonite MX80	Fer métal et magnétite (argiles/fer = 10)	Solution alcaline : 8 mM NaCl, 19 mM Ca(OH) ₂ , 0,03 mM SiO ₂ 0,12 mM CaSO ₄ (pH = 12,35) (solution/solide = 10)	80, 150 et 300°C	3, 6 et 9 mois	300°C : formation de zéolite (mordenite) et vermiculite-Fe. 80 et 150°C : enrichissement en Fe de smectites dioctaédriques. Dissolution du fer et formation de magnétite.	Charpentier et al. 2006
Fraction < 2 µm du COx	Fer métal	Solution saline (pH = 6,4) (solution/solide = 20)	90°C	2 mois	Formation de magnétite et de serpentines ferrifères	Le Pape et al. 2015
COx	Fer métal (COx/fer = 2)	Solution saline (pH = 6,4) (solution/COx = 10)	90 à 40°C	6 mois	Formation de cronstedite et greenalite, de mieux en mieux cristallisées avec le refroidissement	Pignatelli et al. 2014
COx	Fer métal (COx/fer = 10)	Solution saline (pH = 6,4) (solution/COx = 10)	90°C	3 mois	Dissolution des interstratifiés, formation de serpentines ferrifères. Importance de la surface spécifique du fer et du rapport COx/fer	Bourdelle et al. 2014 ; 2017
COx	Acier carbone	Solution synthétique du COx (pH = 7,2) (solution/COx = 5)	30°C	1, 3 et 6 mois	Formation de magnétite à 1 mois, de sidérite, mackinawite, et sulfure de fer (activité bactérienne) à 3 mois, chukanovite et hydroxychloride à 6 mois	El Mendili et al. 2014
COx	Fer métal	Solution synthétique du COx (pH = 7,2)	90°C	2 ans	Formation de magnétite, serpentines ferrifères, ankérite et chukanovite.	Schlegel et al. 2014
COx	Acier carbone	Eau interstitielle du COx oxydé (pH = 4,5)	85°C	77 à 926 jours	Formation majoritaire de sidérite. Effet du transitoire acide : taux de corrosion = 200 µm/an	Necib et al. 2016
COx	Acier carbone	Eau interstitielle du COx (pH = 7,4)	85°C	77 à 926 jours	Fine couche de silicates de fer sur l'acier avec dans les puits de corrosion : sidérite, chukanovite et magnétite	Schlegel et al. 2018

Tableau I.1 : Résultats principaux sur les interactions Fer/argiles.

I. 2. Interactions Argilite/Ciment ou béton.

Le concept actuel envisagé pour le site de stockage géologique profond va mettre en contact l'argilite du Callovo-Oxfordien oxydée avec un coulis cimentaire. Il existe de nombreuses classes de ciment en fonction des proportions de clinker et de laitier qu'ils contiennent. Le coulis cimento-bentonitique étudié dans cette thèse contient du ciment CEM III/C, ce qui signifie qu'il est composé d'au moins 80% de laitiers de hauts fourneaux.

Bildstein et Claret (2015), dans leur revue de l'état des connaissances sur les interactions entre des argiles et des matériaux cimentaires ou des fluides alcalins, insistent sur la complexité de simuler expérimentalement les interactions qui auront lieu dans le contexte de stockage de déchets en laboratoire du fait du grand nombre de paramètres à prendre en compte dans ces expériences parmi lesquels : la température (20 °C – 300 °C), le pH (de 9 à 13,5), le temps de réaction (entre 1 à 2 mois jusqu'à plusieurs années), la nature de la phase argileuse : smectite pure, bentonite, argilite, fraction fine de l'argilite (i.e. < 2 µm) (Claret et al., 2002), et enfin le rapport liquide (solution utilisée dans l'expérience) sur solide (phase cimentaire et argillite). Il faut également tenir compte de la complexité du matériau cimentaire en lui-même et de son évolution au cours du temps et en particulier de son état d'hydratation.

I. 2. 1. Introduction : Les matériaux cimentaires

Les cimentiers utilisent une notation spécifique pour décrire les différents composants des matériaux cimentaires. Seule la première lettre de chaque élément est retenue pour l'écriture de chaque composant, l'oxygène n'apparaissant pas. Cette notation, ainsi que celle des principaux anhydres et hydrates qui composent les ciments, est présentée dans le Tableau I. 2. Dans le manuscrit, cette notation ne sera adoptée que pour les solides propres au matériau cimentaire.

Oxydes		Anhydres		Hydrates	
Phases	Notation cimentaire	Phases	Notation cimentaire	Phases	Notation cimentaire
CaO	C	Silicate tricalcique	C ₃ S	Portlandite	CH
MgO	M	Silicate dicalcique	C ₂ S	Silicate de calcium hydraté (silicate de magnésium hydraté)	CSH (MSH)
Al ₂ O ₃	A	Aluminate tricalcique	C ₃ A	Ettringite (trisulfo-aluminate de calcium)	C ₆ A $\bar{3}$ H ₃₂
SiO ₂	S	Ferro-aluminate tétracalcique	C ₄ AF	Monosulfo-aluminate de calcium	C ₄ A \bar{S} H ₁₂
SO ₃	\bar{S}	Sulfate de calcium	C \bar{S}	Katoïte silicatée	C ₃ AS \bar{H} ₄
Fe ₂ O ₃	F			Gypse	C \bar{S} H ₂
H ₂ O	H				

Tableau I. 2 : Notation cimentière des constituants principaux des ciments.

I. 2. 2. Effet de la composition de la solution et du pH

A température ambiante, les expériences d'interaction argiles/ciment ont montré que, du fait de son pH neutre (pH = 7,1) et de sa concentration élevée en sulfates (15 mmol/L), carbonates (3 mmol/L) et magnésium (7 mmol/L) (Gaucher et Lerouge, 2007), l'eau porale des argilites oxydées après excavation peut induire des modifications physico-chimiques dans une matrice cimentaire : carbonatation, dissolution de la portlandite (Ca(OH)₂) et précipitation d'ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O) (Dauzères et al., 2010 ; 2014 ; Bartier et al., 2013 ; Glasser et al., 2008) (Tableau I.3). Des études en laboratoire ont démontré qu'en plus des transformations dans la matrice cimentaire, les phases argileuses (smectites et interstratifiés) à l'interface subissaient une illitisation (K provenant du ciment) (Dauzères et al., 2014 ; Jenni et al., 2014). D'autre part, les solutions hyperalcalines (pH > 13) issues des ciments Portland peuvent dissoudre les phases argileuses, notamment les interstratifiés type illite/smectite (Gaboreau et al., 2011 ; Jenni et al., 2014).

Des expériences d'interactions entre des minéraux argileux et des solutions alcalines ont démontré que la phase argileuse la plus réactive était la smectite. Par exemple, Claret et al. (2002)

ont décrit qu'à pH = 13,2 et 60 °C, au contact d'une solution contenant KOH (9 g/L), NaOH (2,6 g/L) et Ca(OH)₂ (0,2 g/L), une partie de la smectite du COx se transformait en un interstratifié contenant 50 % de feuillets d'illite après 1 an de réaction alors que le reste de la fraction argileuse (kaolinite, illite, chlorite) restait stable. Ramirez et al. (2005) ont démontré qu'en présence d'une solution contenant NaOH, ou KOH ou Ca(OH)₂ (pH entre 10 et 12) et à 90°C, la fraction argileuse du COx, et en particulier la smectite (seule ou interstratifiée), était déstabilisée pour former des argiles de type beidellite et des zéolites. Mosser-Ruck et Cathelineau (2004) ont démontré qu'à 150 °C, en présence d'une solution riche en potassium (1 à 3 M de KCl avec 10⁻⁴ ou 10⁻² mole de KOH, pour un pH entre 10 et 12), les cations interfoliaires des smectites (Na, Ca) étaient remplacés par K. De plus, en présence de potassium et de carbonates (1 M de K₂CO₃), les smectites sont déstabilisées et ces auteurs rapportent la formation de CSH type tobermorite et de zéolites type merlinoite.

En résumé, les pH élevés (pH > 10) des solutions issues des ciments déstabilisent en priorité la smectite et les interstratifiés illite/smectite du COx. Les solutions de pH proche de la neutralité issues du COx non oxydé (pH = 7,1) peuvent également déstabiliser les phases cimentaires et en particulier la portlandite. La formation de CSH, de zéolites et de carbonates est observée lors de l'interaction entre un ciment et une argilite.

I. 2. 3. Particularité du béton bas pH

Les différents auteurs étudiant l'interaction argilites/béton bas pH se sont majoritairement intéressés aux transformations ayant lieu dans le béton bas pH.

De nouvelles matrices cimentaires ont été développées en ajoutant au ciment Portland des matériaux pouzzolaniques, tels que des billes de silice amorphes ou des cendres volantes de hauts fourneaux, afin de déstabiliser la portlandite, de permettre la formation de silicates de calcium hydratés (CSH) (réaction pouzzolanique, équation (I. 2)), et de diminuer le pH de l'eau porale (Cau Dit Coumes et al., 2006 ; Codina et al., 2008) :



En contact avec un environnement argileux et en présence d'eau, ces nouveaux ciments dits bas pH sont toutefois soumis à des phénomènes de dissolution et de carbonatation (Dauzères et al., 2014 ; Jenni et al., 2014 ; García Calvo et al., 2010 ; 2013). En effet, ces ciments bas pH ne contenant pas ou très peu de portlandite, les processus de dissolution conduisent à une décalcification partielle ou totale des CSH et à une précipitation de silice amorphe. Il en résulte une diminution de la résistance mécanique du ciment. La carbonatation, principalement due à une précipitation de calcite, est également liée à la dissolution des CSH, qui apporte le Ca nécessaire. De plus, les zones cimentaires sujettes à la décalcification des CSH présentent un enrichissement local en Mg pouvant conduire à la formation d'aragonite (De Choudens-Sanchez and Gonzalez, 2009). En effet en présence d'un ratio Mg/Ca favorable au Mg, de l'aragonite précipite plutôt que de la calcite (Park et al., 2008). Dauzères et al. (2016) et García Calvo et al. (2010) associent à cet enrichissement en magnésium (provenant de la déstabilisation des argiles du COx par la solution du béton) la précipitation d'hydrotalcite et la formation de silicates de magnésium hydratés (MSH). Ces phases MSH se forment à l'interface entre le ciment et l'argilite, grâce à la diffusion du magnésium et du silicium provenant de ce dernier. Tinseau et al. (2006) ont démontré que la néoformation de minéraux argileux, sans préciser lesquels, est favorisée en présence d'un ciment plus riche en silice, comme les bétons bas pH enrichis en fumée de silice.

I. 2. 4. Effet de la circulation d'eau à l'interface béton/argilite

La compréhension des interactions entre béton et argilite peut être améliorée par l'étude de ces contacts dans des ouvrages existants, comme par exemple le tunnel de Tournemire (France) (construit il y a 125 ans). La caractérisation minéralogique permet d'identifier l'impact de ce contact à long terme en présence ou non d'une eau interstitielle provenant de l'argilite de Tournemire. Ainsi, Tinseau et al. (2006) ont étudié plusieurs échantillons provenant de cet ouvrage souterrain, illustrant plusieurs cas d'interactions béton/argilite à température ambiante (Tableau I.3). Le béton étudié ici est constitué de ciment Portland CEM II pour les contacts les plus

récents (7-15 ans) ou d'un ciment siliceux pour les contacts plus anciens (125 ans). Aux zones de contact sèches, les auteurs ne rapportent pas de changements majeurs dans la minéralogie, mise à part une oxydation des pyrites au contact de l'air, menant à la formation d'oxydes de fer et de gypse. Cependant, leur étude démontre l'influence de la circulation de l'eau interstitielle du site sur la dissolution et la néoformation de minéraux aux interfaces béton/argilites. Une circulation importante (zones proches des failles) permet de précipiter une grande quantité de dolomite, de calcite, de feldspaths potassiques et de CASH (Silicates de Calcium Alumineux Hydratés), et de dissoudre du quartz, de la kaolinite, de la chlorite et de la pyrite. Dans des zones où le contact est plus long entre l'eau interstitielle de la formation argileuse et les matériaux cimentaires (zones les plus éloignées des failles), de la néoformation de phyllosilicates (non caractérisés) ainsi que de zéolites sodiques est observée, en plus des transformations déjà visibles avec une circulation d'eau plus importante.

En résumé, lorsque le débit de l'eau interstitielle est important, les silicates (minéraux argileux, quartz) présents dans l'argilite sont dissous pour précipiter des CSH et des feldspaths potassiques en plus des carbonates. Lorsque le débit est plus faible (i.e. contact plus long entre l'eau interstitielle et la roche), des phyllosilicates se forment.

Matériaux cimentaires	Matériaux Argileux	Solutions	Conditions		Résultats	Références
			T°C	durée		
	Montmorillonite -Ca	KOH : 0,2 M	100 et 300°C	5 et 20 jours	Formation d'illite, de smectite et de zéolites	Inoue et al. 1989
	Fraction < 2µm de l'argilite du COx	Solution alcaline : NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , pH = 13,2	60°C	1 an	Dissolution du quartz, smectite et illite. Précipitation de tobermorite	Claret et al. 2002
	Smectite Na,Ca	Solutions alcalines : 0,01 M NaOH (pH = 12), 1 ou 3 M KCl et 10 ⁻⁴ ou 10 ⁻² KOH (pH = 10 ou 12), 1 M K ₂ CO ₃	150°C	2 mois	Pas de changements en présence de NaOH. Remplacement des cations interfoliaires en présence de KCl-KOH, formation de quartz et feldspaths. Déstabilisation des smectites et formation de CSH (tobermorite), zéolite (merlinoite) et feldspath en présence de K ₂ CO ₃ .	Mosser-Ruck et Cathelineau, 2004
	Fraction < 2µm de l'argilite du COx	Solution alcaline : NaOH, KOH, Ca(OH) ₂	60, 90 et 120°C	6, 24 et 168 heures	Dissolution de smectite. Formation de analcime, chabazite, phillipsite et katoite	Ramirez et al. 2005
Ciment CEM II	Argilite de Tournemire	Eau interstitielle du site, pH = 7,5	Ambiante	7 et 15 ans	Précipitation de carbonates, phyllosilicates (I/S), feldspaths, CASH	Tinseau et al. 2006
Ciment CEM I	Betonite FEBEX	Solutions alcalines : NaOH (pH = 13,2), Ca(OH) ₂ (pH = 12,6)	25, 60 et 120°C	1, 6 et 12 mois	Formation de CSH et de brucite, saponite Mg à 120 °C	Fernandez et al. 2006
Ciment CEM I	Argilite du Cox	Solution alcaline (pH = 13,6) pour le béton : 50 mM Na ⁺ et 475 mM K ⁺ Solution synthétique pour le COx (pH =7,1)	25°C	2, 6 et 12 mois	Dissolution de portlandite. Précipitation de calcite et ettringite. dissolution des I/S du COx en faveur de l'illite	Dauzères et al. 2010
Ciment bas pH	Argilite du Cox	Solution synthétique pour le COx : pH =7,1	25°C	1, 2 et 5 mois	dissolution des CSH et d'ettringite. Précipitation de silice amorphe, de calcite et de MSH	Dauzères et al. 2014

Tableau I.3 : Résultats principaux sur les interactions béton/argiles.

I. 3. Interactions ciment ou béton/métal

Les interactions entre les matériaux cimentaires et le fer sont étudiées depuis de nombreuses années dans le contexte de construction de bâtiments avec du béton armé. L'utilisation d'acier pour renforcer le béton est connue depuis plus d'un siècle. Il a été observé que l'acier faiblement allié dans la fabrication de béton armé est corrodé lors d'infiltration des eaux météoriques, les structures pouvant en être fragilisées. Cette corrosion peut être exacerbée par la présence d'ions chlorure dans l'eau de pluie qui s'infiltré dans le béton (Douglas, 1986 ; Trejo and Monteiro, 2005 ; Ai et al., 2016). Il a été démontré qu'au-delà d'une concentration critique (valeur non connue pour l'alliage utilisé dans cette thèse) d'ions chlorure en solution, différente pour chaque alliage d'acier et pour chaque température, l'acier se corrode par piqûres (Moreno et al., 2004).

I. 3. 1. Effet de la composition de la solution

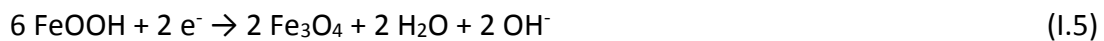
Des auteurs ont étudié la corrosion d'acier faiblement allié en milieu alcalin. Singh et Singh (2012) ont par exemple rapporté la formation de lépidocrocite puis de magnétite dans une solution à pH 9,5 (Tableau I. 4). La première réaction est initiée par l'oxygène dissous présent en solution. Cette réaction conduit à la formation d'hydroxydes de Fe(II) :



La diffusion de l'oxygène à la surface de l'acier va ensuite former de la lépidocrocite (FeOOH), qui, selon ces auteurs, ne passive pas l'acier :



Enfin la lépidocrocite qui n'est pas stable se transforme en magnétite (Fe₃O₄):



Contrairement à la lépidocrocite, la magnétite va former une couche passivante pour l'acier : la magnétite empêche l'oxygène d'atteindre la surface de celui-ci alors que la couche de lépidocrocite est trop poreuse et laisse circuler l'oxygène.

Impact de la présence d'ions chlorure en solution

Singh and Singh (2012) rapportent l'impact des ions chlorures présents en solution sur la formation des produits de corrosion. Ils expliquent que les ions chlorure réagissent avec les hydroxydes de fer formés (équation I. 2) pour former des chlorures de fer qui remplacent alors les précédents produits de corrosion.

Impact de la présence d'ions carbonates en solution

D'autres facteurs influencent la corrosion de l'acier, comme par exemple la concentration en carbonates. Moreno et al. (2004) ont démontré que la présence de carbonates en solution ainsi qu'un pH élevé ($\text{pH} > 12$) limitaient l'impact des chlorures sur l'acier (Tableau I.4). Ces auteurs ont également rapporté l'influence de la concentration en carbonates de la solution sur le taux de corrosion et la nature des phases minérales composant la couche de passivation. Une faible concentration en carbonates (0,015 M) et bicarbonates (0,005 M) en solution ($\text{pH} = 9$) et à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ne permet pas de passiver l'acier. Ils rapportent la formation de rouille verte à la surface de l'acier. Des mesures de vitesse de corrosion font état de $6\text{ }\mu\text{m}/\text{an}$ dans une solution contenant 0,3 M de NaHCO_3 et 0,1 M de Na_2CO_3 à $\text{pH} = 9$, et $75\text{ }\mu\text{m}/\text{an}$ dans une solution contenant 0,015 M de NaHCO_3 et 0,005 M de Na_2CO_3 à $\text{pH} = 9$. La concentration des carbonates en solution joue donc un rôle dans la passivation de l'acier : plus il y a de (bi)carbonates en solution, moins la vitesse de corrosion est élevée.

Impact de la présence de sulfures/sulfates en solution

Des expériences ont été menées à 50 °C et 80 °C dans une solution saturée de Ca(OH)_2 et à pH = 12,5 (He et al., 2017) (Tableau I.). Elles ont mis en évidence l'influence des sulfures sur le taux de corrosion. L'ajout de sulfures (S^{2-}) en solution (100 ppm) augmente grandement le taux de corrosion (4,7 $\mu\text{m}/\text{an}$ contre 0,29 $\mu\text{m}/\text{an}$ sans sulfures). Smart et al. (2014) concluent quant à eux que la présence de sulfates en solutions (100 mg/L) n'influe pas sur le taux de corrosion de l'acier.

En conclusion, la composition de la solution joue un rôle sur la corrosion du métal. Les chlorures peuvent interagir avec les hydroxydes de fer et perturber la formation d'une couche de passivation (Singh and Singh, 2012). Les (bi)carbonates à fortes concentrations sont efficaces pour contrer l'effet des chlorures (Moreno et al., 2004). Les sulfures en solution augmentent le taux de corrosion (He et al., 2017) alors que les sulfates n'agissent pas sur ce dernier (Smart et al., 2014).

I. 3. 2. Effet de la température

D'autres paramètres, comme la température par exemple, influencent également la corrosion de l'acier en présence de béton ou de solution alcaline. Smart et al. (2013) ont étudié l'effet de la température sur la corrosion d'acier carbone en présence d'une solution simulant l'eau interstitielle d'un ciment portland (CEM I, pH = 13,4) et en condition anoxique. La comparaison des taux de corrosion initiaux à 25°C et 80°C montre que l'augmentation de la température favorise la corrosion dans un premier temps. Cependant, le taux de corrosion à long terme est inférieur à 0,1 $\mu\text{m}/\text{an}$ quelle que soit la température (25 °C et 80 °C). Ces résultats sont dus à la formation d'une couche de magnétite sur l'acier qui passive ce dernier. D'autres auteurs ont réalisé des expériences de corrosion d'acier carbone en présence d'une solution alcaline proche de la composition de l'eau interstitielle d'un béton en condition anoxique à 50 et 80 °C (He et al., 2017). Ces auteurs n'ont pas noté d'influence de la température sur le taux de corrosion, contrairement à ce qui avait été observé par Smart et al. (2013).

I. 3. 3. Effet du ratio liquide/solide

Smart et al. (2013) ont également suivi la corrosion de l'acier (en milieu anoxique) par le dégagement d'hydrogène selon l'équation (I. 6) :



Ils ont observé un dégagement d'hydrogène uniquement en présence d'une solution aqueuse (rapport solution/acier non précisé) (2,4 mmol/L SO_4^{2-} ; 510 mmol/L OH^- ; 370 mmol/L K^+ ; 140 mmol/L Na^+). Dans le cas où l'acier a été mis en contact avec le ciment CEM I sans ajout d'une solution, aucun dégagement gazeux n'a été détecté. Ceci semble indiquer qu'il est nécessaire d'avoir un apport d'eau supplémentaire (autre que celle contenue dans une pâte de ciment classique, type CEM I) pour oxyder de l'acier comme décrit par l'équation (I. 6).

Matériaux cimentaires	Matériaux métalliques	Solutions	Conditions		Résultats	Références
			T°C	durée		
	Acier faiblement allié	Solution alcaline : pH = 9,5 (Cl ⁻)	Entre 30 et 40°C	22 semaines	Formation de lépidocrocite puis de magnétite (acier complètement passivé)	Singh and Singh 2012
	Acier renforcé	Solution alcaline : pH = 9 (Cl ⁻ et carbonates)	Ambiente	1 semaine	Formation de rouille verte, corrosion généralisée. Entre 6 et 75 µm/an selon la concentration en carbonates	Moreno et al. 2004
CEM I	Acier carbone	Solution alcaline : pH = 13,4	25 et 80°C	2 ans	Corrosion initiale importante (16 µm/an à 40 jours, 0,1 µm/an à 2 ans) à 80°C, production d'hydrogène en présence de solution seulement	Smart et al. 2013
	Acier carbone	Solution alcaline : pH = 13,4 (SO ₄ ²⁻)	25°C	4 ans	Formation de magnétite, pas d'influence des sulfates sur un matériel déjà corrodé → taux de corrosion : 0,2 µm/an avec ou sans sulfates	Smart et al. 2014
	Acier carbone	Solution alcaline : pH = 12,5 (Cl ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ²⁻)	50 et 80°C	7 jours	Corrosion et production d'hydrogène augmenté par l'ajout de sulfure en solution	He et al. 2017

Tableau I. 4 : Résultats principaux sur les interactions Fer/béton.

La compréhension des interactions entre les différents matériaux présents dans le projet de stockage géologique profond est un enjeu majeur pour la sécurité de celui-ci. Ces interactions ont donc fait l'objet de nombreuses études durant ces dernières décennies. La plupart de ces études se sont intéressées à un seul type d'interaction, soit matériaux cimentaires/argiles, soit béton/fer (contact 1 et 2 dans la Figure I. 2). Mais la géométrie envisagée aujourd'hui par l'Andra met en contact ces 3 types de matériaux (contact 3 dans la Figure I. 2). Le rapport solution/solide change selon la localisation dans l'alvéole, ce qui peut influencer sur les interactions entre les différents matériaux. De plus, le coulis cimentobentonitique développé par l'Andra est inédit. Sa composition atypique, proche des bétons bas pH mais contenant également des argiles (smectites sodi-calciques) et des hydroxydes doubles lamellaires (hydrotalcite), nécessite une étude particulière des interactions entre ce matériau et son environnement (CO_x et acier ou fer dans différentes solutions) pour appréhender correctement son comportement. Il est donc nécessaire d'étudier les interactions ayant lieu entre ces 3 composants : le CO_x, le matériau de remplissage et le fer ou l'acier carbone en présence de différentes solutions : acide (à l'équilibre avec le CO_x oxydé, pH à 25 °C = 5,8), neutre (à l'équilibre avec le CO_x sain, pH à 25 °C = 6,6) ou basique (à l'équilibre avec le MREA, pH à 25 °C = 11,7).

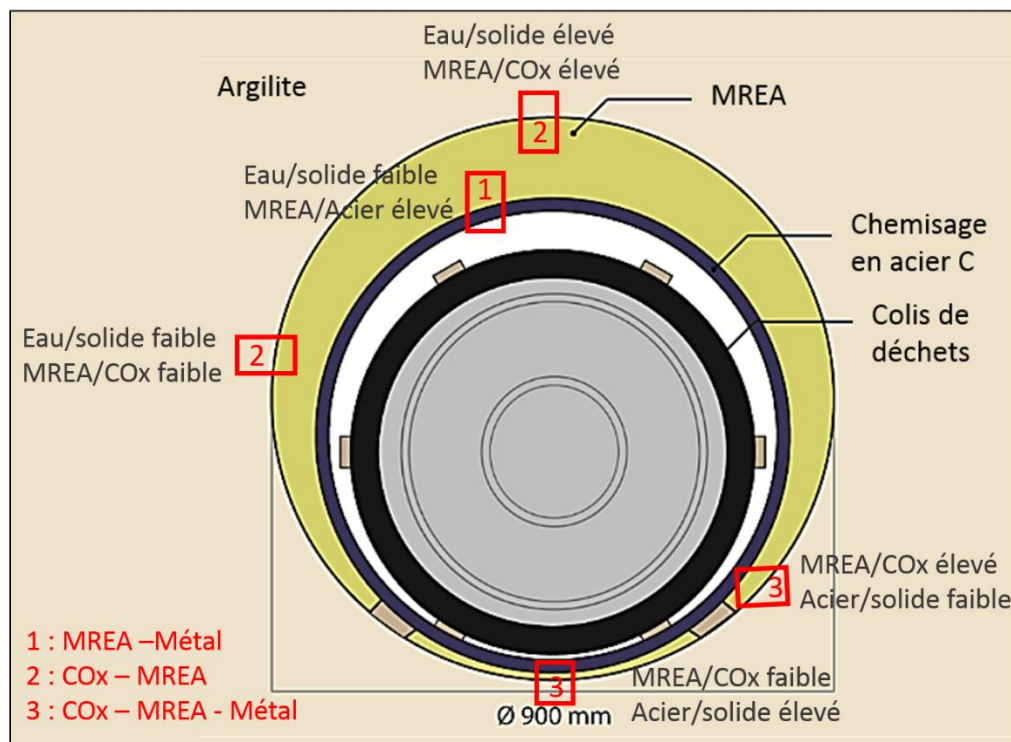


Figure I.2 : schéma de concept de l'alvéole de stockage avec les différents points de contact entre les matériaux.

PARTIE II. DEMARCHE EXPERIMENTALE ET METHODES DE CARACTERISATION

La démarche expérimentale et les dispositifs utilisés durant cette thèse sont présentés dans le paragraphe II. 1, les techniques analytiques sont détaillées dans le paragraphe II. 2. Les matériaux et solutions font l'objet de la partie III de cette thèse.

II. 1. Démarche expérimentale

Dans le cadre de cette thèse, les expérimentations d'interaction des matériaux (CO_x/MREA/fer ou acier) ont été réalisées au moyen d'autoclaves instrumentés. Les dispositifs expérimentaux utilisés et le détail des conditions d'expérience sont décrits ci-après. Ces expériences ont été menées pour répondre à plusieurs interrogations concernant le matériau de remplissage. La première concernait sa capacité à neutraliser l'acidité du CO_x. Pour y répondre, deux expériences d'interaction entre le CO_x et le MREA ont été réalisées (CO_x-o/MREA et CO_x-s/MREA). La deuxième concernait la capacité du MREA à ralentir, voire à stopper, l'altération du métal. Les expériences EFe (MREA/Fer) et EAcier (MREA/Acier) ont été mises en place pour y répondre. Enfin les expériences mettant en contact du CO_x (oxydé ou non), du MREA et du métal (fer ou acier) ont permis d'étudier les interactions ayant lieu entre les trois matériaux.

II. 1. 1. Les dispositifs expérimentaux

Quatre autoclaves en acier inox et instrumentés, permettant un suivi en continu du pH, de la pression et de la température ont été utilisés pour les expériences d'interaction (Figure II. 1). Des prélèvements de gaz et de solution en cours d'expérience sont possibles avec ces autoclaves. Les différents autoclaves ont un volume utile de 175 mL et de 259 mL et peuvent être utilisés jusqu'à 300°C et 200 bar (sauf pour un des autoclaves pour lequel la pression limite d'utilisation est de 155 bar) (Tableau II. 1).

L'un des autoclaves ayant un revêtement en Teflon® les différents matériaux peuvent y être introduits directement. Pour les autres, des bols en téflon ont été usinés afin d'éviter tout contact entre les mélanges expérimentaux et les parois en acier des autoclaves (Tableau II. 1). Les quatre autoclaves sont équipés d'un appareil de contrôle et de mesure de la température et de la pression (appareillage Keller©). La précision sur la mesure de la température est de $\pm 1,5$ °C et celle sur la pression de $\pm 0,1$ bar (Tableau II. 1). Les autoclaves sont chauffés grâce à un collier chauffant contrôlé par cet appareil de mesure.

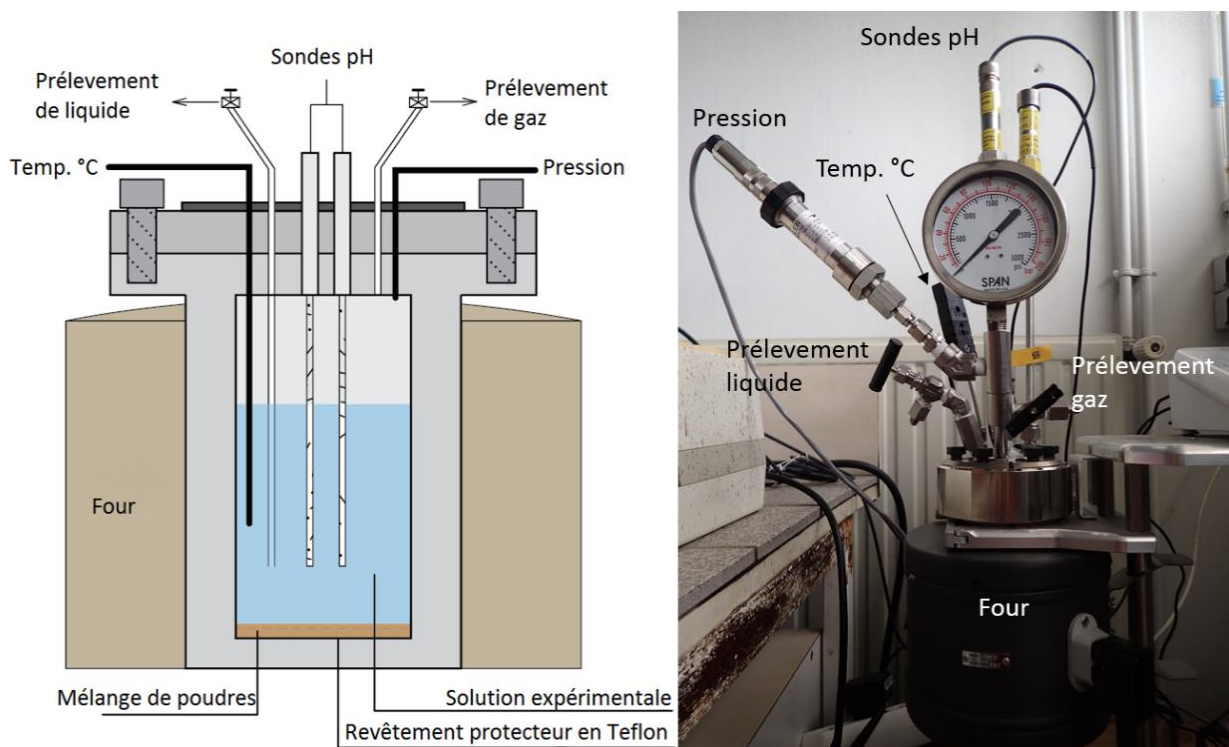


Figure II. 1 : Gauche : Schéma des autoclaves utilisés. D'après Bourdelle et al. (2014). Droite : photo d'un des dispositifs utilisés.

Trois des autoclaves sont équipés avec des sondes pH Corr Instruments© résistantes aux hautes températures et hautes pressions (300 °C, 150 bar) (autoclave 2, 3 et 4 dans le tableau II. 1). Comme représenté sur la Figure II. 1, deux sondes-pH plongent dans la solution. La première est une sonde de mesure en zirconium, avec une électrode Ag/Ag₂O. La deuxième est une sonde de référence (Ag/AgCl) contenue dans un tube en céramique (Truche et al., 2016 ; Bourdelle et al., 2017). Ces sondes ont une précision de $\pm 0,1$ unité pH.

Le quatrième est équipé d'une sonde-pH Mettler-Toledo© en verre, moins résistante à la pression (< 5 bar) (Autoclave 1 du tableau II. 1). C'est pourquoi cet autoclave n'a été utilisé que pour les expériences d'interaction sans fer ou acier, qui ne génèrent pas de gaz et dans lesquelles la pression reste constante, de l'ordre de 2 bar. L'utilisation d'une sonde-pH en verre avec comme électrolyte une solution de KCl peut entraîner une pollution en potassium et en chlorure de la solution expérimentale par diffusion de l'électrolyte à travers le verre.

Entre chaque expérience, l'étalonnage de ces sondes-pH a été réalisé à 90 °C à l'aide de trois solutions tampons (pH = 4,00, pH = 7,00 et pH = 9,49) (Figure II. 2).

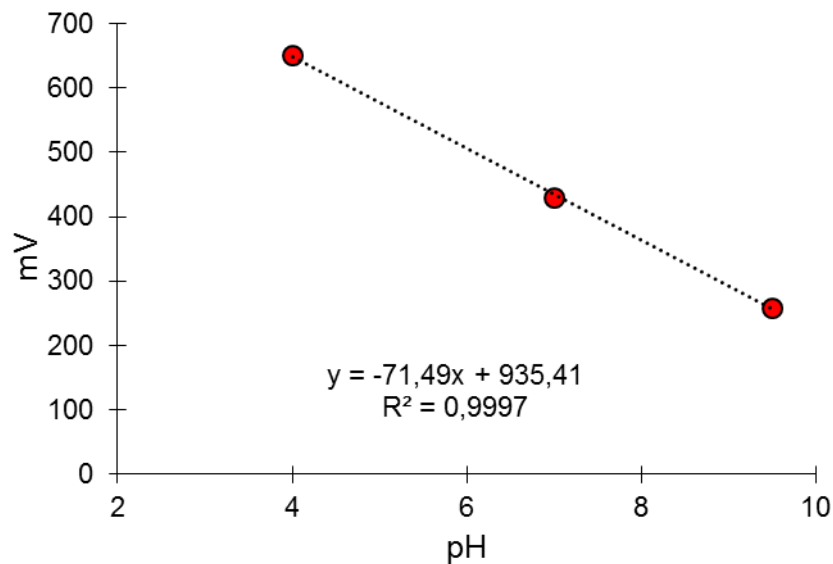


Figure II. 2 : Exemple d'une courbe d'étalonnage d'une sonde-pH Corr Instruments© à 90°C.

Autoclaves	Autoclave 1	Autoclave 2	Autoclave 3	Autoclave 4
Constructeur	Top Industrie©	Autoclave France©	Parr Instruments©	Autoclave France©
Composition	Acier inox	Acier inox	Acier inox	Acier inox
Equipement Teflon®	Bol	revêtement	Bol	Bol
Volume utile	175 mL	230 mL	259 mL	230 mL
Température maximale d'utilisation (°C)	300 °C	300 °C	300 °C	300 °C
Précision sur la mesure de la température	± 1,5 °C	± 1,5 °C	± 1,5 °C	± 1,5 °C
Pression maximale d'utilisation (bar)	155 bar	200 bar	200 bar	200 bar
Précision sur la mesure de la pression	± 0,1 bar	± 0,1 bar	± 0,1 bar	± 0,1 bar
Sondes pH	Sonde Mettler-Toledo©, en verre	Sonde Corr Instruments© haute P, haute T°C, en céramique	Sonde Corr Instruments© haute P, haute T°C, en céramique	Sonde Corr Instruments© haute P, haute T°C, en céramique

Tableau II. 1 : Caractéristiques techniques des autoclaves utilisés pour les expériences d'interaction.

II. 1. 2. Le protocole expérimental

II. 1. 2. 1. Préparation des réactifs et conditions expérimentales

Les matériaux utilisés dans ces expériences sont décrits dans la partie III de cette thèse.

Les échantillons de COx sont d'abord réduits en poudre (broyage grossier à la main, puis porphyrisation mécanique dans un mortier en agate), puis la totalité de l'échantillon est tamisée à 100 µm (pas de reliquat > 100 µm) et quartée. Le matériau de remplissage MREA est seulement broyé à la main car l'eau qu'il contient encore ne permet pas de le broyer mécaniquement et de le tamiser (problème de colmatage de ses composants). Le COx et le MREA sont ensuite mélangés à une solution expérimentale dont la composition est décrite ci-après pour chacune des expériences. Les rapports massiques solution/COx et MREA humide/COx sont de 10 et 1 respectivement et les masses de chacun des composants solides ont été ajustées afin de disposer d'une quantité suffisante de chacun des matériaux pour les

analyses post-expériences. La durée des expériences a été fixée à trois mois, durée comparable à celle d'études antérieures sur des dispositifs similaires (Bourdelle et al., 2014 ; 2017).

Le Tableau II. 2 présente les différentes expériences menées, précisant pour chacune d'elles les masses des matériaux et des solutions utilisés. Dans toutes les expériences, la quantité de COx introduite est de 12 g. Toutes les expériences ont été réalisées avec un rapport massique MREA humide/COx =1, sauf une (AmAcier) dans laquelle un ratio de 8 a permis de tester l'influence de la quantité de MREA sur les modifications minéralogiques et sur la corrosion de l'acier. Le fer et l'acier ont toujours été introduits avec un rapport massique COx/(Fer ou acier) de 10 (Tableau II.2). Des caractérisations chimiques et minéralogiques ont été réalisées sur les matériaux de départ individuellement par ICP-OES, DRX, MEB, MET et spectroscopie Mössbauer (description des techniques analytiques dans la Partie III). Les mélanges de départ ont également été analysés par DRX et ICP-OES (Tableau II.2). Les produits de réaction des expériences ont été caractérisés par les mêmes techniques sauf par ICP-OES car n'ayant pas été quartés. Les gaz ont été analysés par chromatographie, les solutions par ICP-OES (cations majeurs) et spectroscopie UV-visible (anions).

Les poudres de COx (sain ou oxydé), de MREA humide et de fer ou d'acier sont mélangées manuellement puis introduites dans l'autoclave. La solution est ajoutée et mélangée aux solides déjà introduits (ratio Solution/COx = 10). L'autoclave est ensuite fermé et l'air est chassé, remplacé par de l'argon pour obtenir une atmosphère anoxique. Cette étape est menée en imposant un flux d'argon continu *via* la solution (« bullage »), pendant 10 minutes à 2 bar et à température ambiante. Puis l'autoclave est mis en surpression par rapport à la pression atmosphérique (1 bar d'Ar à température ambiante). Dans les expériences contenant du COx oxydé, 1 bar de CO₂ est introduit en plus de l'argon pour imposer un pH de 5,6 à 25 °C, pH acide mesuré de l'eau collectée dans certaines expériences sur le site de Bure. Cette solution à bas pH simule le transitoire acide potentiel de l'eau dans le stockage, lié à l'oxydation des pyrites du COx (cf partie IV). L'autoclave est ensuite chauffé et la première mesure de pH et de pression est effectuée lorsque la température est stabilisée à 90 °C, environ 1h après le début de la chauffe.

II. 1. 2. 2. Protocole de traitement des produits de réaction après expérience

Après 3 mois de chauffage à 90 °C, les expérimentations sont interrompues. Le ciel de gaz est échantillonné grâce à des capacités de 3 cm³ préalablement purgées et mises sous vide. Un échantillon de solution d'environ 5 mL est ensuite prélevé grâce à une seringue introduite à la sortie du tubage prévu à cet effet. Cet échantillon est immédiatement filtré à 0,2 µm. L'analyse des anions (Cl⁻, SO₄²⁻) par spectrométrie UV-visible est effectuée sur une fraction de la solution diluée dans de l'eau déionisée (dilution x 20). Le reste de la solution est dilué 10 fois dans HNO₃ 2 % massique puis envoyé au SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, CRPG de Vandoeuvre-lès-Nancy) pour l'analyse des cations (Si, Al, Na, Mg, K, Fe, Mn) par ICP-OES. Une fois les prélèvements de solution et de gaz réalisés, la chauffe de l'autoclave est arrêtée et celui-ci est dégazé (ouverture des vannes de prélèvements). L'ouverture de l'autoclave est effectuée à l'air et lorsque la température intérieure de l'autoclave est inférieure à 35 °C. Le reste de la solution est prélevé et filtré puis conservé au réfrigérateur (6 °C). La partie solide est séchée en boîte à gants sous flux d'argon puis conservée en boîte à gants pour éviter une oxydation postérieure à l'expérimentation.

	Nom	Composition					Caractérisation des solides		Analyse géochimique		Chromatographie
		COx	MREA	Fer/acier	Solution	Gaz	DRX	Imagerie et analyses	Solide	Solution	Gaz
Matériaux bruts	COx	oxydé					X	MEB/MET	X		
		sain					X	MEB/MET	X		
	MREA		éprouvette				X	MEB/MET	X		
Expériences d'interaction	COx-o/MREA	oxydé 12 g	12 g		NaCl-CaCl ₂ 120 g	1 bar Ar	X		X	X	X
	Cox-s/MREA	sain 12 g	12 g		Sol. COx-s 120 g	1 bar Ar	X		X	X	X
	Ao Fer	oxydé 12 g	12 g	Fer 1.2 g	Sol. COx-o 120 g	1 bar Ar + 1 bar CO ₂	X	MEB/MET	X	X	X
	Ao Acier	oxydé 12 g	12 g	Acier 1.2 g	Sol. COx-o 120 g	1 bar Ar + 1 bar CO ₂	X	MEB/MET	X	X	X
	Am Acier	oxydé 12 g	96 g	Acier 1.2 g	Sol. COx-o 120 g	1 bar Ar + 1 bar CO ₂	X	MEB/MET	X	X	X
	An Fer	sain 12 g	12 g	Fer 1.2 g	Sol. COx-s 120 g	1 bar Ar	X	MEB/MET	X	X	X
	An Acier	sain 12 g	12 g	Acier 1.2 g	Sol. COx-s 120 g	1 bar Ar	X	MEB/MET	X	X	X
	E Fer		12g	Fer 1.2 g	Sol. MREA 120 g	1 bar Ar	X	MEB/MET	X	X	X
	E Acier		12 g	Acier 1.2 g	Sol. MREA 120 g	1 bar Ar		MEB/MET	X	X	
	Nom	pyrite	calcite	MX80	COx sain			DRX	Imagerie et analyses	Solide	Solution
Expériences d'oxydation	Py	1 g						MEB			X
	PyCa	1 g	10 g				X	MEB			X
	PyCaMX80	1 g	10 g	13 g			X	MEB			X
	COx				30 g		X	MEB	X		X

Tableau II. 2 : Récapitulatif des expériences et analyses réalisées. Durées des expériences d'interaction : 3 mois (5 mois pour COx/MREA), durées des expériences d'oxydation : 2 semaines.
X : analyses réalisées.

II. 2. Méthodes de caractérisation

Afin de comprendre les interactions entre les différents matériaux étudiés, ceux-ci ainsi que les produits de réactions (solides, solutions, gaz) ont été caractérisés par plusieurs méthodes présentées dans cette partie. Les solides ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB et MET), spectrométrie Mössbauer, analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à couplage inductif (ICP-MS) et spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). L'évolution des solutions expérimentales a également été suivie par la mesure du pH en continu durant les expériences d'interaction ainsi que par analyse des cations majeurs par ICP-MS et des anions par spectrométrie UV-visible. L'évolution de la pression dans le ciel de gaz a été suivie par un capteur au cours des expériences, et une analyse par chromatographie en phase gazeuse a été réalisée pour déterminer la composition des gaz sur les prélèvements effectués à l'arrêt des expériences.

Pour toutes les analyses des solides qui nécessitent de réduire en poudre le matériel (analyses par DRX, spectrométrie Mössbauer, analyses chimiques), les différents échantillons ont été broyés et tamisés à 100 μm (pas de reliquat à la fin du tamisage).

II. 2. 1. La diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est un Bruker© D8 Advance équipé d'un tube de cobalt (35KV – 40mA) sans monochromateur avant. La raie $K\beta$ est absorbée par le fer placé avant le détecteur à scintillation. Les analyses sont réalisées en θ -2- θ . Le seuil de détection des phases minérales cristallisées est de 5 % en masse pour les minéraux argileux, 2 % en masse pour les autres minéraux.

II. 2. 1. 1. Analyse des poudres désorientées : préparation et conditions analytiques

Chaque échantillon broyé et tamisé à 100 μm a été analysé sur une poudre désorientée. Ce protocole de préparation de l'échantillon permet d'identifier les différentes phases cristallisées composant les échantillons. Les poudres désorientées ont été analysées entre 2 et 60 $^{\circ}2\theta$, avec un pas de 0.035 $^{\circ}2\theta$ et 3 secondes par pas, sans rotation de l'échantillon.

II. 2. 1. 2. Analyse des dépôts orientés : préparation et conditions analytiques

La fraction fine (< 2 μm) de chaque échantillon a également été analysée par DRX après une décarbonatation de l'échantillon (ajout d'HCl 1M au goutte-à-goutte pour dissoudre les phases carbonatées calciques). La décarbonatation est stoppée lorsque le pH est stabilisé à 6. Après plusieurs lavages nécessaires à l'élimination des ions chlorures qui favorisent la floculation des argiles, l'extraction de cette fraction est réalisée par sédimentation en utilisant la loi de Stokes. Cette loi permet de prédire la vitesse de chute de particule dans un fluide :

$$v = \frac{2r^2 g \Delta(\rho)}{9\mu}$$

v étant la vitesse en m.s^{-1} , r le rayon de la sphère en m , g l'accélération de la pesanteur en m.s^{-2} , $\Delta(\rho)$ la différence de masse volumique entre la sphère et le fluide en kg.m^{-3} et μ la viscosité dynamique du fluide en Pa.s^{-1} .

La poudre tamisée à 100 μm débarrassée de ces carbonates de calcium est introduite dans un flacon rempli d'eau distillée, puis dispersée par ultrasons pendant 10 minutes. Les flacons sont placés sous une hotte à température ambiante pendant 1h40 et la fraction argileuse inférieure à 2 μm est prélevée dans les 2 premiers centimètres de solution. Cette solution est ensuite centrifugée pour récupérer dans le culot de centrifugation la fraction qui est utilisée pour préparer les dépôts orientés.

La fraction fine, à nouveau dispersée dans environ 1mL d'eau, est déposée sur une lame de verre et séchée à température ambiante. Après évaporation de l'eau, des dépôts orientés des particules argileuses de taille inférieure à 2 μm sont obtenus. Ils peuvent être saturés à l'éthylène glycol (placés dans une cloche à vide contenant de l'éthylène glycol liquide pendant 24h) et chauffés à 550 °C (montée en température de 5 °C/minutes, 4h à 550 °C, et refroidissement lent). Ces trois types de préparation sont classiques pour identifier les phyllosilicates présents dans la fraction fine.

Chaque dépôt orienté séché à l'air est analysé entre 2 et 40 °2 θ , avec un pas de 0,035 °2 θ et 3 secondes par pas (diffractogramme AD). Les échantillons saturés à l'éthylène glycol (diffractogramme EG) et chauffés à 550 °C (diffractogramme 550 °C) sont analysés entre 2 et 22 °2 θ avec un pas de 0.02 °2 θ et 4 secondes par pas.

Les différents diffractogrammes ont été traités grâce au logiciel PANalytical X'pert. Il n'y a pas eu de normalisation des diffractogrammes mais la ligne de base a été soustraite pour les dépôts orientés.

II. 2. 1. 3. Méthode de Holtzapffel

La méthode de Holtzapffel (1985) a été appliquée sur les diffractogrammes de la fraction fine saturée à l'EG de chaque argilite. Elle permet de déterminer une abondance massique relative à $\pm 5\%$ de chaque minéral argileux composant la fraction fine de l'échantillon. Elle consiste en la mesure de la hauteur de la réflexion d(001) par rapport à la ligne de base pour chaque argile. Un coefficient correcteur prédéfini par Holtzapffel (1985) prenant en compte l'allure de la réflexion d(001) est appliqué à la valeur mesurée de l'intensité de la réflexion. La somme des intensités des réflexions principales des différentes argiles corrigées, normées ensuite à 100, permet de déterminer pour chaque argile sa proportion.

Concernant la chlorite, le rapport d'intensité des réflexions d(002)/d(001) varie selon sa composition chimique (magnésienne ou ferrifère). Il est donc nécessaire de tenir compte à la fois des intensités des réflexions d(001) et d(002) pour avoir une valeur représentative de l'abondance

de ce minéral ($[\text{intensité } d(001) + \text{intensité } d(002)]/2$). Si les réflexions principales des argiles se superposent, la méthode préconise de retracer l'allure théorique des réflexions, puis de considérer que l'intensité de la réflexion pour chaque minéral est égale à la hauteur mesurée entre la pointe du pic et le chevauchement, ajoutée de la moitié de la hauteur mesurée au niveau du chevauchement (entre le chevauchement des réflexions et la ligne de base). Ce cas s'est présenté dans nos échantillons avec le chevauchement de la réflexion $d(002)$ de la chlorite et de la réflexion $d(001)$ de la kaolinite. Enfin, pour le « plateau » de diffraction correspondant aux interstratifiés, Holtzapffel (1985) indique qu'il faut utiliser la hauteur de ce plateau par rapport à la ligne de base.

II. 2. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Chaque échantillon solide pré- et post- expérience a été observé et analysé grâce à deux microscopes électroniques à balayage (MEB) présents sur la plateforme SCMEM, au sein du laboratoire GeoRessources. Le premier, utilisé pour une reconnaissance rapide des phases et des analyses chimiques, est un Tescan équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Les analyses ponctuelles ont été réalisées avec un temps de comptage de 60 secondes, une tension d'accélération de 15 kV et une intensité de courant de 1,5 nA. Le deuxième, un Hitachi FEG S4800, a été utilisé avec une tension d'accélération de 15 kV et une intensité de courant de 2 nA pour sa haute qualité d'imagerie.

Les échantillons solides ont été résinés dans des plots puis polis afin d'obtenir une surface plane et lisse. Ces sections polies ont ensuite été métallisées au carbone pour effectuer les images et les analyses.

II. 2. 3. Microscopie électronique à transmission (MET)

La fraction fine des matériaux de départ a été observée et analysée grâce à un microscope électronique à transmission (MET) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). La

fraction < 1 µm de chaque échantillon est dispersée dans l'éthanol puis une goutte est déposée sur le côté métallisé d'une grille en cuivre. Une fois séchée, la grille en cuivre est prête à être observée et analysée. Ces analyses ont été effectuées dans le Centre Commun de Microscopie (CCM) de l'université de Lille. Le MET utilisé est un FEI Tecnai G2-20, utilisant un filament LaB6 et une tension d'accélération de 200KV. Il est également équipé d'une sonde EDS pour effectuer des analyses chimiques ponctuelles et d'une caméra CCD (Charge Coupled Device) pour l'imagerie.

II. 2. 4. Analyse chimique par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à émission optique (ICP-OES)

Toutes les analyses par ICP ont été réalisées au SARM (Service d'analyses des roches et minéraux), basé au CRPG à Vandoeuvre-lès-Nancy.

II. 2. 4. 1. Analyse des solides

Les analyses des éléments majeurs (indiqués dans le tableau II. 3) des échantillons solides sont réalisées par plasma induit couplé à un spectromètre à émission optique (ICP-OES). Les échantillons sont broyés et tamisés à 100 µm. Ils subissent ensuite une fusion avec du LiBO₂ et une dissolution par de l'HNO₃. Le soufre est dosé par ICP couplé à un spectromètre de masse, sa limite de détection est de 0,01 % poids d'oxydes.

Incertitudes de mesures	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
>10 %	<2%	<2%	<2%			<2%				
>5 %		<10%			<2%	<5%	<5%	<5%	<5%	
>1 %		<15%	<10%	<5%	<10%		<10%	<10%	<10%	<5%
>0.5 %	<10%		<15%	<15%	<15%	<15%	<15%	<20%	<20%	<15%
>0.1 %	<20%	<20%								
>0.05 %			<20%	<20%	<20%	<25%	<25%	<25%	<25%	
L.D. %	0,05	0,04	0,015	0,015	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,10

Tableau II. 3 : Incertitudes des mesures en fonction de la teneur (% poids d'oxydes) des éléments majeurs analysés par ICP-OES et leurs limites de détection.

II. 2. 4. 2. Analyse des solutions

Les cations majeurs de toutes les solutions avant et après expérimentation ont été analysés par ICP-OES (Tableau II. 4). Les solutions sont diluées 10 fois dans HNO₃ 2% avant d'être analysées. Les anions Cl⁻ ont été dosés par spectrométrie UV-visible.

ICP-OES	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P
>10 mg/L	<5%		<2%			<2%				<5%
>1 mg/L		<10%			<5%	<5%	<5%	<5%	<5%	<15%
>0.5 mg/L			<5%	<5%	<10%	<15%	<10%	<10%	<10%	<20%
>0.1 mg/L	<10%	<15%	<20%	<15%	<15%	<20%	<15%	<25%		
L.D. mg/L	0,04	0,01	0,01	0,001	0,015	0,04	0,03	0,06	0,10	0,15

Tableau II. 4 : Incertitudes des mesures en fonction de la teneur des éléments majeurs analysés par ICP-OES et leurs limites de détection.

II. 2. 5. Spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe

Des analyses par spectroscopie Mössbauer des solides ont également été effectuées. Cette technique permet de mesurer quantitativement l'état d'oxydation du fer mais aussi de déterminer la localisation du fer au sein des phases minérales. Les échantillons broyés et tamisés à 100 µm sont pris en charge par le LCPME (laboratoire de chimie, physique et microbiologie pour l'environnement) de Vandoeuvre-lès-Nancy où les analyses ont été réalisées. Les acquisitions sont effectuées grâce à un spectromètre équipé d'une source en Rhodium de 50 mCi de ⁵⁷Co à 295K. Un premier spectre est acquis à température ambiante puis, si nécessaire, d'autres peuvent être acquis à 14K (afin de mieux identifier les oxydes de fer). La quantification des porteurs de fer est effectuée grâce à des fonctions de type Lorentzien. L'incertitude sur les résultats de cette méthode est de 2 %.

II. 2. 6. Chromatographie en phase gazeuse

Les échantillons de gaz prélevés à la fin des expériences d'interaction ont été analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Agilent® équipé d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector) qui permet l'analyse des gaz légers (Ar, H₂, O₂, CO₂...). Ce chromatographe est relié à un four, ce qui permet de chauffer les capsules de prélèvements à 90 °C (température des expériences) pour s'assurer que la totalité de l'échantillon circule bien dans la colonne. Grâce à un étalonnage préalable, il est possible de quantifier les différents gaz présents dans l'échantillon (Figure II. 3). La limite de détection de cet appareil est de 15 millibar.

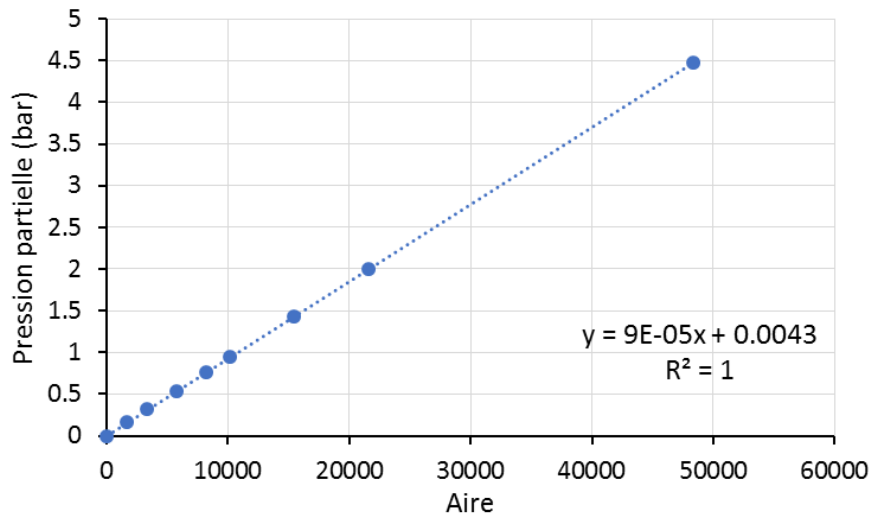


Figure II. 3 : Exemple d'une courbe d'étalonnage pour le CO₂.

PARTIE III. MATERIAUX UTILISES DANS LES EXPERIENCES D'INTERACTIONS COX/MREA/FER OU ACIER

III. 1. L'argilite du Callovo-Oxfordien

La roche hôte étudiée par l'Andra pour accueillir le site de stockage géologique profond Cigéo est une argilite du Callovo-Oxfordien (166-157 Ma). A l'est du Bassin de Paris, à l'aplomb de la commune de Bure dans la Meuse, cette couche géologique se situe entre 422 et 554 m de profondeur pour une épaisseur maximum de 130 m. Dans cette zone, la composition minéralogique de l'argilite est en moyenne et en masse de 41% de minéraux argileux, 25% d'autres silicates (quartz et feldspaths), 31% de carbonates (calcite et dolomite) et 3% de minéraux accessoires comme la pyrite (Rivard, 2011 ; Pierron, 2011). De nombreuses études ont montré que la formation du Callovo-Oxfordien présentait une hétérogénéité minéralogique, et notamment de la fraction argileuse, que ce soit verticalement ou latéralement (Rousset, 2002 ; Bregoin, 2003 ; Gaucher et al., 2004 ; Yven et al., 2007). Il est donc nécessaire de connaître précisément la provenance des échantillons utilisés dans cette thèse.

Ils sont issus de deux forages verticaux réalisés dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute Marne, à 491 m de profondeur dans les galeries GER et GRM distantes d'environ 300 m l'une de l'autre (Figure III. 1). Les carottes obtenues proviennent de l'unité stratigraphique C2b1 et sont à la limite entre l'argilite silteuse, bioclastique et pyriteuse et l'argilite silto-carbonatée (d'après le référentiel du site Meuse/Haute-Marne, Andra (2009), Figure III. 2). L'une de ces carottes, issue de la galerie GRM, a été conservée dans un sac scellé sous vide depuis le moment du forage (novembre 2016), puis placée en boîte à gants sous Ar à sa réception au laboratoire. L'autre carotte, provenant de la galerie GER, forée en 2014, n'a fait l'objet d'aucune précaution de conservation vis-à-vis de son oxydation (Figure III. 3). Dans la suite de ce manuscrit, les échantillons provenant de la première carotte seront appelés « COx sain » et ceux provenant de la deuxième « COx oxydé ».

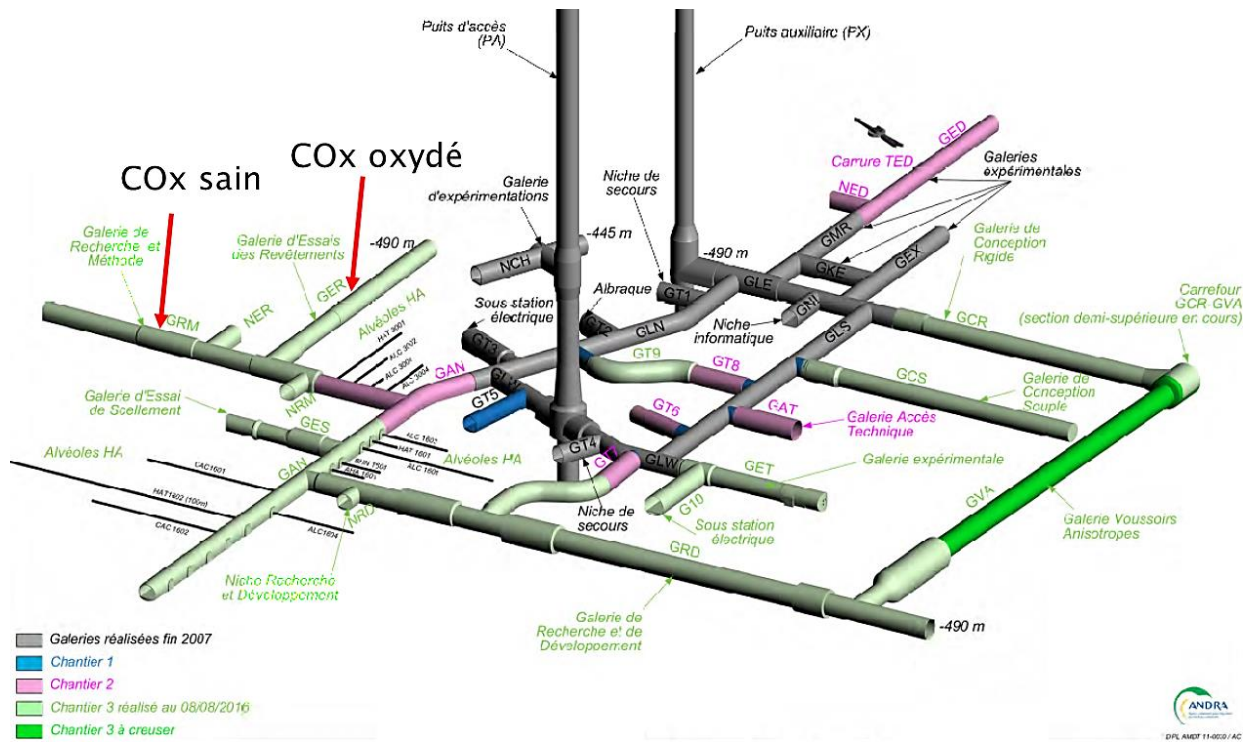


Figure III. 1 : Plan des puits et des galeries du laboratoire de Meuse Haute-Marne. Situation des forages correspondant au COx sain et au COx oxydé dans le laboratoire souterrain (Andra, 2016).

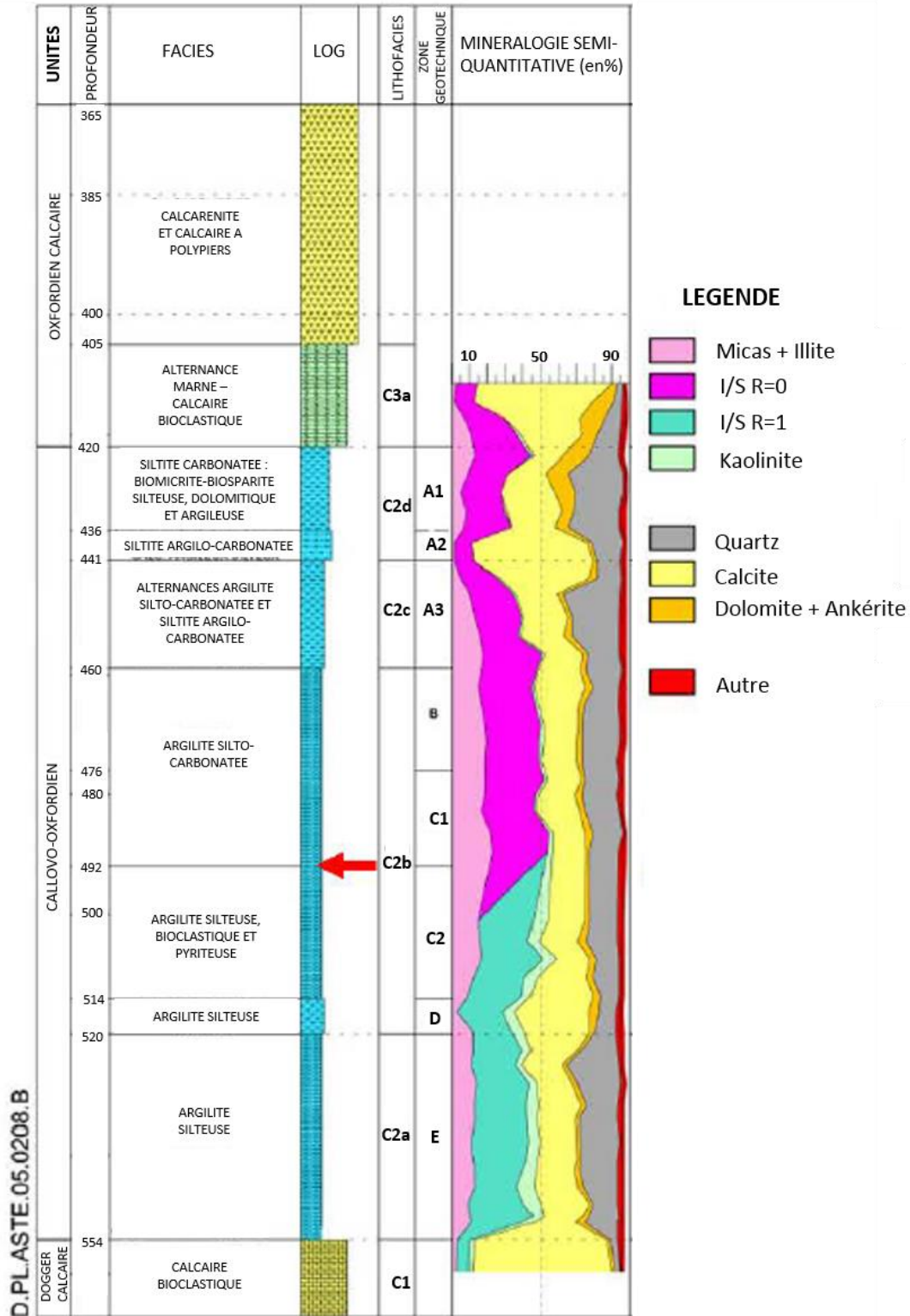


Figure III. 2: Colonne stratigraphique du Callovo-Oxfordien au niveau du laboratoire souterrain, d'après Andra (2009).



Figure III. 3 : Fragment d'une carotte d'argilite provenant de la galerie GER (COx oxydé).

III. 1. 1. Caractérisation minéralogique des échantillons

III. 1. 1. 1. Analyse par diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur des poudres tamisées à 100 μm de chaque argilite quartée (Figure III. 4). La composition minéralogique des échantillons de COx (oxydé ou sain) correspond, pour les phases majeures, à celle décrite dans le paragraphe précédent et le Tableau III. 1. Les analyses sur les fractions fines ($< 2 \mu\text{m}$) de ces échantillons, sur trois préparations différentes (fraction fine séchée à l'air : AD, saturée à l'éthylène glycol : EG et chauffée à 550 °C pendant 4 heures) montrent une composition argileuse différente entre le COx sain et le COx oxydé (Figure III. 5) mais également différente de celle décrite dans des travaux antérieurs (Gaucher et al. 2004 ; Guillemot et al. 2009) et présentée dans la figure III. 2, en particulier concernant les argiles interstratifiées. Les deux échantillons contiennent de la chlorite (réflexion à 14,3 Å sur les diffractogrammes AD et EG, 13,98 Å à 550 °C), de la kaolinite (asymétrie de la réflexion à 7,16 Å et réflexion à 3,57 Å) et de l'illite (réflexion à 10 Å sur AD et EG, 10,1 Å à 550 °C). Un « plateau » de diffraction est observé entre 14 Å et 10 Å sur les diffractogrammes AD et EG ; Il peut être attribué à la présence d'argiles interstratifiées. Différents types d'interstratifiés peuvent être envisagés : illite/chlorite, illite/smectite, illite/vermiculite, chlorite/vermiculite, chlorite/smectite, vermiculite/smectite. Sur la base des

diffraction obtenus sur les préparations AD et EG, on peut remarquer que l'épaule attribué aux interstratifiés est plus intense aux petits angles pour le COx sain (Figure III. 5A) alors qu'il l'est vers les grands angles pour le COx oxydé (asymétrie du « plateau » de diffraction entre 10 Å et 14 Å) (Figure III. 5B). Les interstratifiés des deux argilites n'ont donc pas la même composition ou des proportions différentes des feuillets argileux les composant. On remarque la présence d'une réflexion, indexée à 15,5 Å sur le diffractogramme AD de la fraction fine du COx sain (épaule aux petits angles de la réflexion de la chlorite), et un déplacement de cette réflexion aux petits angles, indexé à 16,3 Å sur le diffractogramme de l'échantillon saturé à l'EG. Ceci indique la présence de feuillets argileux gonflants de type smectite riche en magnésium et/ou calcium, peut-être interstratifiés avec de la chlorite. Aucune réflexion de ce type n'est observée sur les diffractogrammes de la fraction fine du COx oxydé. Cet échantillon ne contient donc pas ou très peu de feuillets de type smectite. De plus, les diffractogrammes des échantillons chauffés à 550 °C présentent un épaule vers les petits angles du pic à 10,1 Å traduisant la présence dans les interstratifiés de feuillets argileux qui ne se ferment pas à 10 Å au chauffage, probablement de type chlorite (Figure III.).

La fraction fine du COx oxydé est donc composée d'illite, de chlorite, de kaolinite et d'interstratifiés illite/chlorite et/ou smectite/chlorite. La fraction fine du COx sain est quant à elle composée des mêmes phases auxquelles s'ajoutent des argiles de type smectite riche en Mg et Ca, interstratifiées ou pas à des feuillets de chlorite (Tableau III. 1). Ces argiles interstratifiées sont donc différentes de celles couramment décrites dans l'argilite du Callovo-Oxfordien et identifiées comme des illite/smectite de type R0 ou R1 (Gaucher et al. 2004 ; Guillemot et al. 2009 ; De Combarieu et al. 2007 ; Rivard, 2011 ; Bourdelle et al. 2014, 2017).

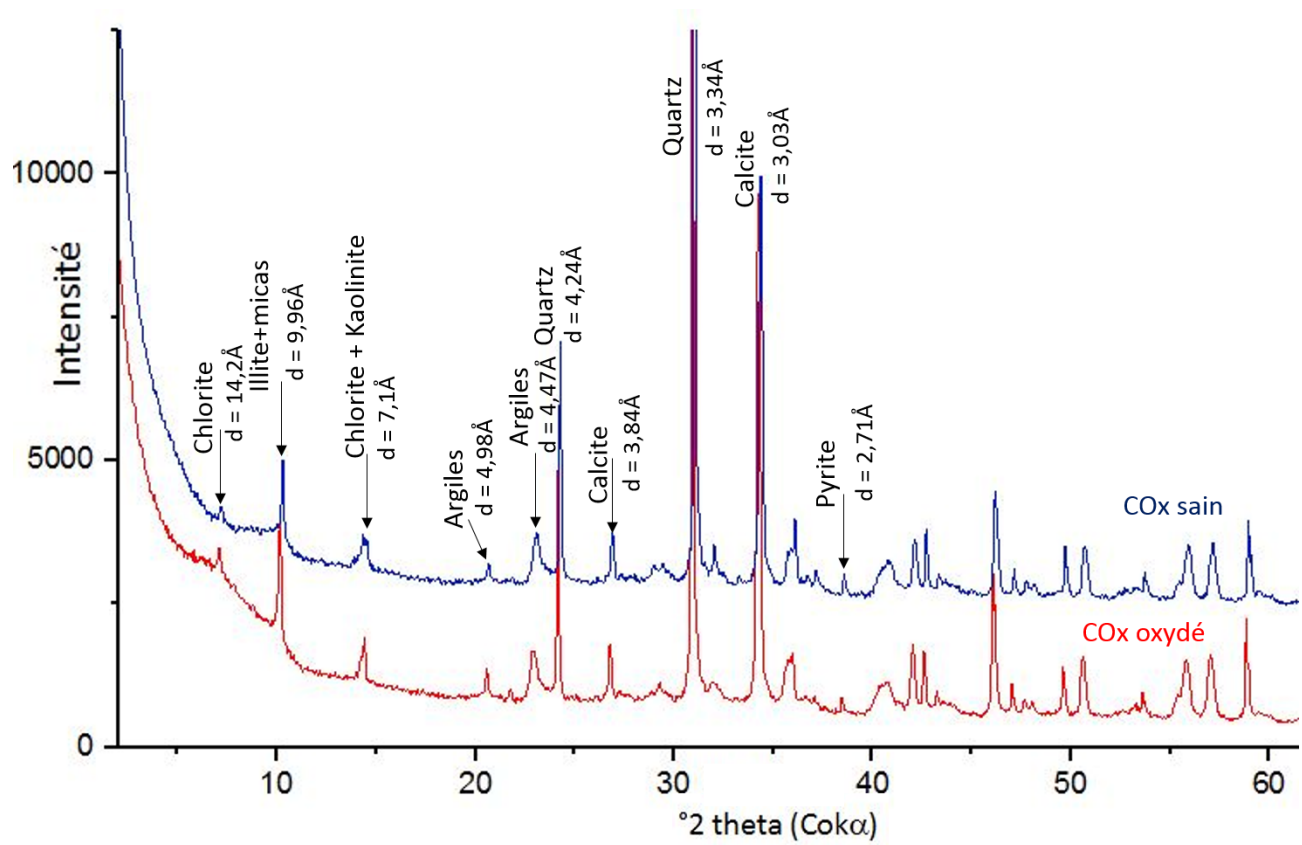


Figure III. 4 : Diffractogrammes de roche totale du COx sain (en rouge) et oxydé (en bleu).

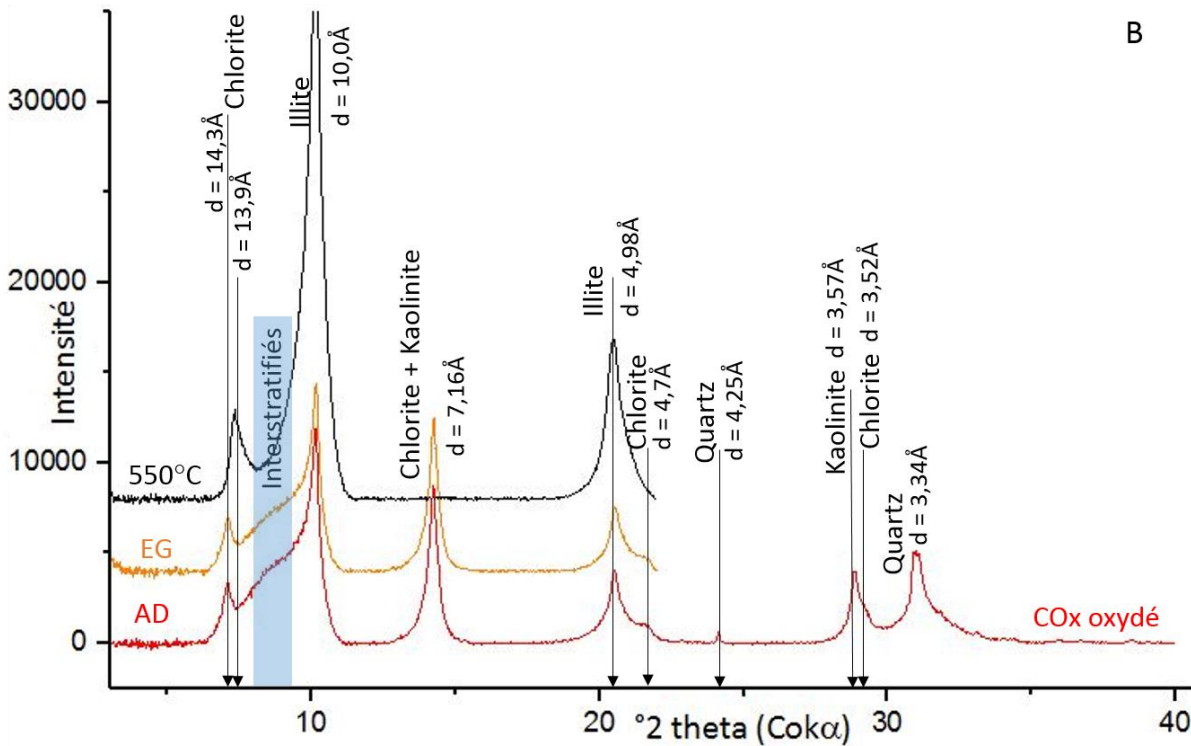
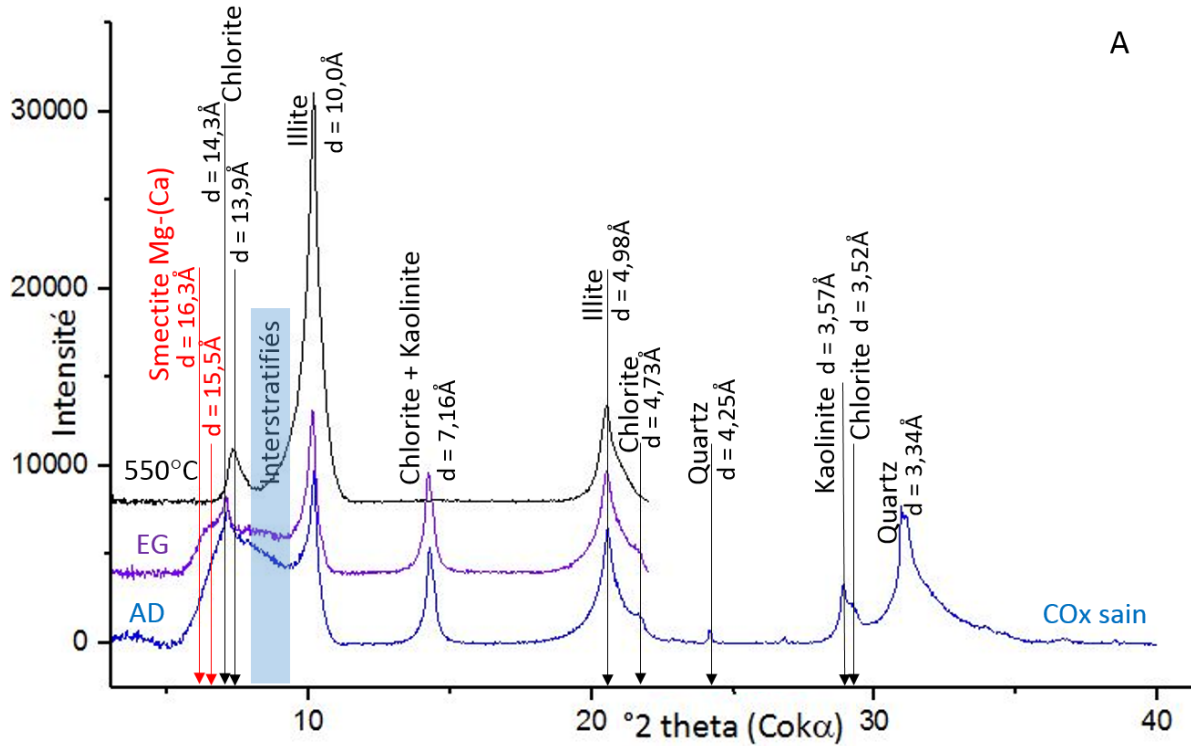


Figure III. 5 : Diffractogrammes des fractions fines (<2 μm) du COx sain (A) séché à l'air (en bleu), saturé à l'éthylène glycol (en violet) et chauffé à 550°C (en noir), et du COx oxydé (B) séché à l'air (en rouge), saturé à l'éthylène glycol (en orange) et chauffé à 550 °C (en noir).

L'application de la méthode d'Holtzapfel décrite dans la partie I donne l'abondance massique relative exprimée en pourcentages présentée dans le Tableau III. 1. Ainsi, la phase la plus abondante dans la fraction fine du COx sain est l'interstratifié chlorite/smectite et/ou chlorite/illite (35 % ± 5 %) alors que c'est l'illite dans celle du COx oxydé (43 % ± 5 %). La proportion de chlorite et de kaolinite est équivalente dans les 2 échantillons (de l'ordre de 20 % ± 5 % et 5 % ± 5 % respectivement). Enfin l'abondance de smectite Mg-Ca serait de l'ordre de 20 % ± 5 % dans la fraction fine du COx sain.

Composition	COx sain	COx oxydé
Fraction > 2µm	Quartz (21 %)	
	Calcite (23%)/Dolomite (4 %)	
	Pyrite (3 %)	
Fraction < 2µm (49%)	Illite (13,2 %)	Illite (21,1 %)
	Chlorite (7,3 %)	Chlorite (10,8 %)
	Kaolinite (1,5 %)	Kaolinite (3,4 %)
	Chlorite/Smectite et/ou Chlorite/Illite (17,2 %)	Chlorite/Illite et/ou Chlorite/Smectite (13,7 %)
	Smectite-Mg-Ca (9,8 %)	

Tableau III. 1 : Composition minéralogique massique du COx sain et du COx oxydé. Pourcentages massique des phases > 2µm provenant de Rivard (2011), pourcentages des phases < 2µm calculés par la méthode de Holtzapfel (1985).

III. 1. 1. 2. Analyse sur roche totale

Les analyses chimiques sur roche totale par ICP-OES sont présentées dans le Tableau III. 2. Malgré des minéralogies argileuses différentes entre les deux échantillons de COx, les analyses roches totales ne montrent pas de différences significatives. Ceci s'explique par les compositions chimiques relativement proches entre les différents minéraux argileux présents.

%massique (± 2%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	S _{tot}	PF	Total
COx sain	40,6	10,5	3,9	L.D.	2,1	17,8	0,2	2,5	0,6	0,1	0,6	20,1	99,1
COx oxydé	40,8	11,6	4,4	L.D.	2,3	16,2	0,2	2,7	0,7	L.D.	0,6	20,0	99,7

Tableau III. 2 : Analyses sur roche totale (fraction <100µm) par ICP-OES du COx sain et du COx oxydé. P.F. : perte au feu. L.D. : Limite de détection.

III. 1. 1. 3. Spectrométrie Mössbauer

Les analyses réalisées grâce à la spectrométrie Mössbauer permettent d'identifier la valence et la coordinance du fer dans les minéraux des argilites via la décomposition du spectre et les paramètres hyperfins des différents doublets (déplacement isomérique : CS, et éclatement quadrupolaire : Δ) (exemple de décomposition du spectre du COx sain : Figure III. , Tableau III. 3). Grâce à des tables d'identification (ici : McCammon, 1995), il est possible d'attribuer ces paramètres hyperfins à des sites cristallographiques précis dans les minéraux. Dans les deux argilites étudiées ici, les phases minérales susceptibles de contenir du fer sont les argiles et la pyrite. Selon McCammon (1995), les 3 premiers doublets (doublets notés 1, 2 et 3) correspondent aux différents sites cristallographiques du fer dans les argiles, alors que le dernier doublet (doublet noté 4) correspond au fer contenu dans la pyrite (Figure III. , Tableau III. 3). L'abondance relative de chaque doublet permet, grâce à la proportion de fer dans l'analyse roche totale, de faire une estimation de l'abondance de la pyrite dans les deux échantillons.

Dans le COx oxydé, 17 % ± 2 % du fer proviennent de la pyrite, ce qui correspond à 0,75 % du fer (exprimé sous la forme Fe³⁺ dans le pourcentage de Fe₂O₃ de l'analyse sur roche totale soit 0,52 % massique de fer dans l'échantillon) donc 0,5 % de pyrite. Le reste du fer est contenu dans les argiles. Dans le COx sain, 40 % ± 2 % du fer proviennent de la pyrite ce qui correspond à 1,1 % de pyrite. Les minéraux argileux du COx sain sont l'autre source de fer de cet échantillon. Ces abondances sont plus faibles que celles rapportées dans les études précédentes (3 % massique de pyrite) (Rivard, 2011 ; Pierron, 2011 ; Gaucher, 2004), ce qui peut s'expliquer par la limite de détection du Mössbauer (2 % en masse) et par l'hétérogénéité de la couche géologique. La différence d'abondance de la pyrite d'un facteur 2 entre les deux échantillons s'explique

également par l'oxydation de celle-ci dans le COx oxydé, en l'absence de conditions de préservation. En se basant sur l'augmentation des sulfates en solution observée au sein du laboratoire souterrain (Vinsot et al., 2016), l'Andra fait l'hypothèse que 50 % des pyrites dans la zone fracturée connectée des ouvrages (ZFC) sont oxydées, ce qui est confirmé par ces analyses.

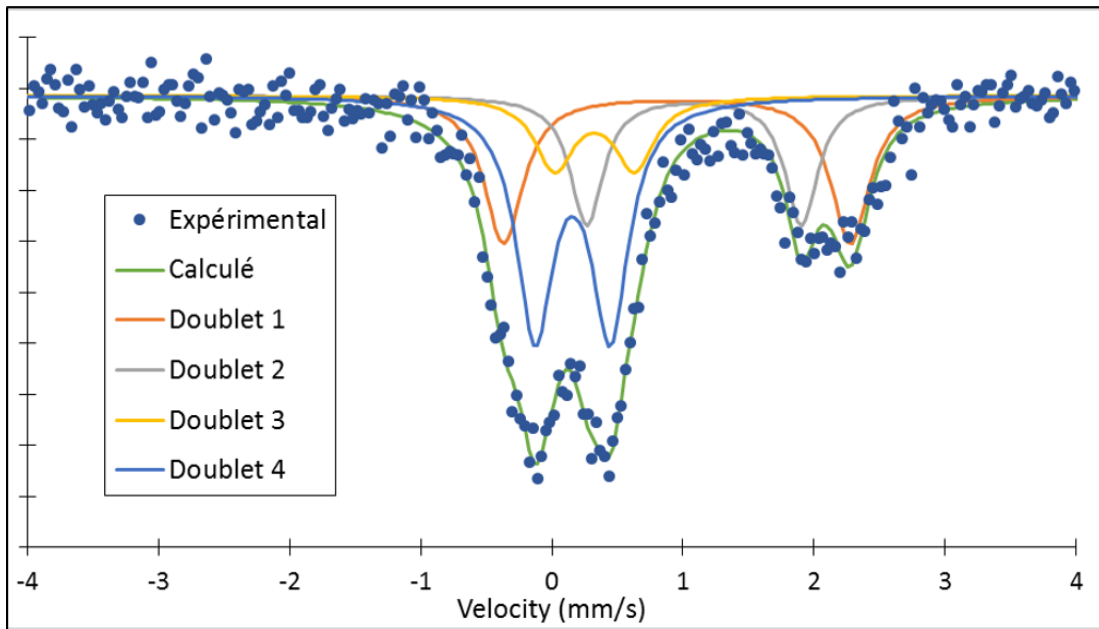


Figure III. 6 : Spectre Mössbauer à température ambiante du COx sain et sa décomposition.

Argilites	Phases	CS (mm/s)	Δ (mm/s)	Site	Abondance
COx oxydé	Argiles	1,05	2,56	$^{VI}Fe^{2+}$	37 %
		1,17	1,59	$^{VI}Fe^{2+}$	19 %
		0,31	0,77	Fe^{3+}	27 %
	Pyrite	0,35	0,4	$^{VI}Fe^{2+}$	17 %
COx sain	Argiles	1,06	2,64	$^{VI}Fe^{2+}$	27 %
		1,19	1,63	$^{VI}Fe^{2+}$	20 %
		0,44	0,61	Fe^{3+}	13 %
	Pyrite	0,27	0,58	$^{VI}Fe^{2+}$	40 %

Tableau III. 3 : Analyses par spectrométrie Mössbauer du COx sain et oxydé.

III. 1. 1. 4. Analyses ponctuelles (MET-EDS)

Afin de connaître la cristalochimie des argiles des COx, des analyses ponctuelles ont été réalisées sur la fraction $< 1 \mu\text{m}$ grâce à une sonde EDS en microscopie électronique à transmission (MET). Une centaine d'analyses a été réalisée sur chaque échantillon. Les analyses correspondant aux minéraux argileux sont présentées dans le diagramme ternaire $4\text{Si} - \text{M}^+ - \text{R}^{2+}$ (Figure III. 7) proposé par Meunier et Velde (1989). On remarque que les champs compositionnels définis par les points d'analyse des deux échantillons se recoupent en grande partie. La fraction argileuse du COx sain a une composition plus homogène que celle du COx oxydé. Cette composition est assez proche du pôle montmorillonite, ce qui suggère des argiles interstratifiées composées en partie de feuillets de smectites, comme identifiées grâce aux analyses par DRX. Les analyses effectuées sur l'échantillon de COx oxydé rapportent une composition plus hétérogène de la fraction argileuse : certains points d'analyse se situent vers le pôle kaolinite (Figure III. 7) tandis que d'autres sont plus proches du pôle chlorite. Majoritairement, les points d'analyses se situent à proximité du pôle montmorillonite, or les diffractogrammes acquis sur cet échantillon ne mettent pas en évidence une proportion importante de minéraux argileux gonflants. Au vu de ces résultats, de nouvelles analyses par DRX ont été effectuées sur la fraction $< 1 \mu\text{m}$ pour vérifier si les différences observées entre analyses par MET-EDS et DRX n'étaient pas dues à un fractionnement granulométrique. Or les diffractogrammes des fractions $< 1 \mu\text{m}$ et $< 2 \mu\text{m}$ sont identiques. Il existe donc une incohérence entre les analyses chimiques ponctuelles et l'analyse par diffraction des rayons X de la même fraction ($< 1 \mu\text{m}$). Les analyses ponctuelles réalisées par MET-EDS ne peuvent pas représenter la minéralogie réelle d'un échantillon car le choix des particules analysées se fait au hasard, particule par particule, alors que la diffraction des rayons X est une méthode globale. Ceci pourrait expliquer le biais entre les analyses ponctuelles et celles par diffraction des rayons X.

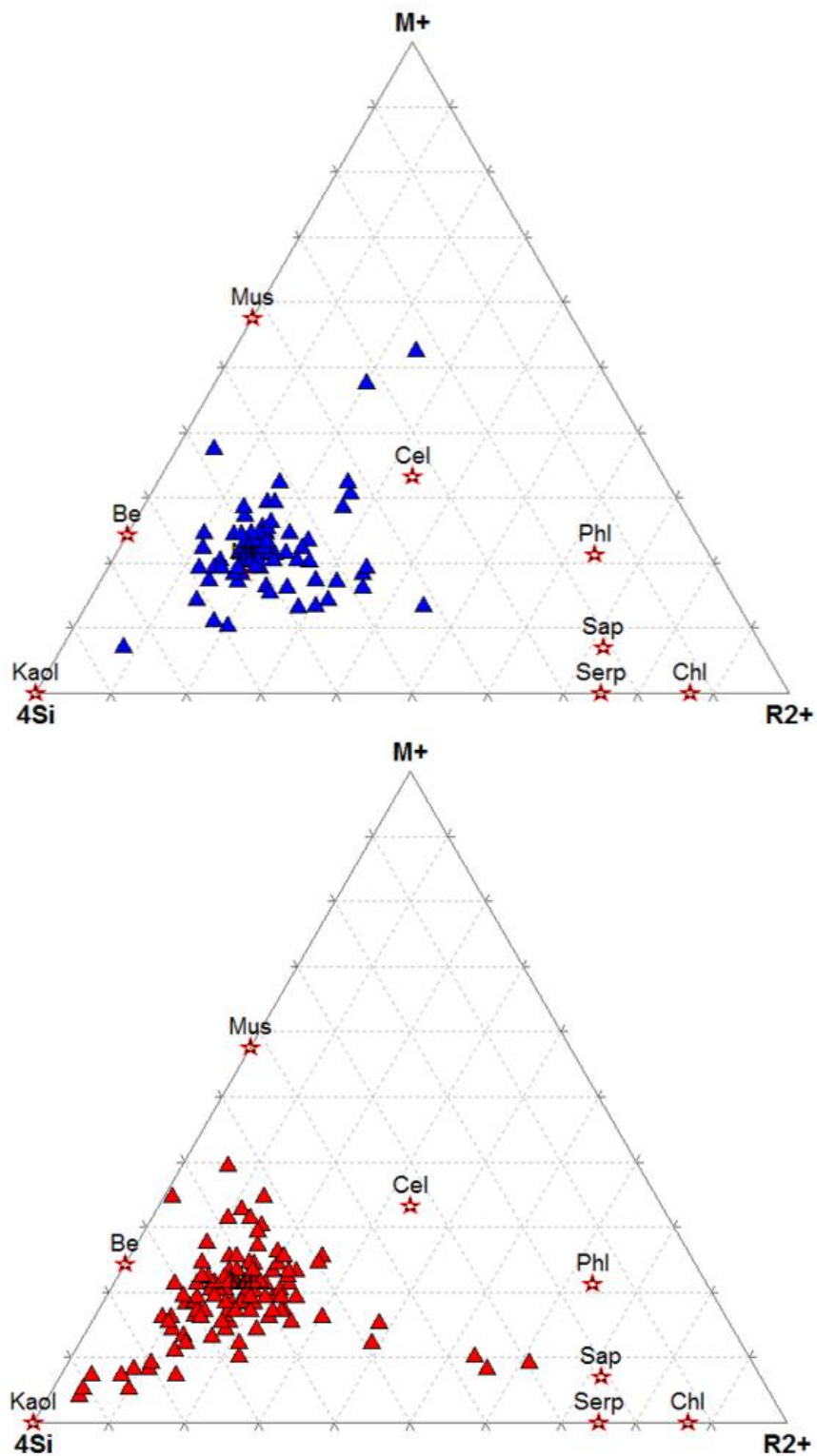


Figure III. 7 : Diagrammes 4Si - M⁺ - R²⁺ reportant les analyses effectuées sur la fraction <1µm du COx sain (en bleu) et du COx oxydé (en rouge) au MET-EDS. Mus : muscovite ; Be : beïdellite ; Kaol : kaolinite ; Mt : montmorillonite ; Cel : céladonite ; Phl : phlogopite ; Sap : saponite ; Chl : chlorite; Serp : serpentine.

III. 2. Caractérisation du matériau de remplissage (MREA)

Le MREA (Matériau de Remplissage de l'extrados des alvéoles HA) est un coulis cimentobentonitique breveté par l'Andra (Andra 2014) qui, une fois injecté entre le chemisage en acier des alvéoles et l'encaissant argileux, doit servir à neutraliser le transitoire acide induit par l'oxydation du COx. Il doit également limiter le transfert d'oxygène et maintenir un environnement favorable à la passivation de l'acier (pH compris entre 10 et 12,5). Le brevet déposé par l'Andra définit un domaine de formulation de ce matériau assez large en terme de composition et de proportion de ciment, de laitier, de fumée de silice et d'argile. Les travaux de cette thèse se sont concentrés sur une formulation particulière qui devait répondre au mieux aux fonctions attendues.

III. 2. 1. Formulation

La composition du MREA est résumée dans le tableau III. 4 (Bourbon, 2015).

Constituants	Référence	Quantité (kg/m ³)
Ciment (laitiers de hauts fourneaux + clinker)	CEM III/C	126
Fumée de silice	S95 DM	126
Bentonite	2HS1	33,6
Hydrotalcite	MG70 Pural	8,4
Eau	réseau	881

Tableau III. 4 : Produits primaires utilisés pour la fabrication du MREA.

Le ciment CEM III/C utilisé dans la formulation du MREA est un ciment normalisé composé de 80 à 95 % en masse de laitiers de hauts fourneaux et de 20 à 5 % de clinker. Le clinker est un matériau anhydre obtenu par cuisson à 1500 °C d'un mélange de calcaire (80 %) et d'argiles (20

%), conduisant à la formation de composés anhydres, amorphes, dont les principaux sont : le C3A, le C3S et dans des proportions moindres du C2S et du C4AF.

Le laitier est issu de l'industrie sidérurgique. C'est un sous-produit récupéré lors des coulées d'aciers. La composition minéralogique est très proche de celle de nombre de clinker, ce qui en fait un composé hydraulique dont l'activation est obtenue soit avec un clinker (dans le cas des CEM III) soit avec des solutions très alcalines (soude ou potasse).

D'un point de vue minéralogique, on retrouve principalement des C2S provenant du laitier dans ce ciment CEM III/C.

L'hydratation de ce ciment conduit à la formation d'hydrates classiques pour un matériau cimentaire à base silico-calcique (Taylor, 1997) : des silicates de calcium hydratés (CSH) et des sulfo-aluminates de calcium. Contrairement au ciment le plus simple (CEM I, « ciment Portland ») composé au minimum de 95 % de clinker, l'hydratation du CEM III ne conduit pas à la formation de portlandite (Ca(OH)_2). La quantité importante de laitier de hauts fourneaux, du fait de propriétés hydrauliques et pouzzolaniques, consomme la portlandite formée lors de l'hydratation du clinker pour donner d'autres hydrates, essentiellement des CSH (réaction pouzzolanique) (Taylor, 1997).

La portlandite est responsable, dans les ciments Portland, du maintien du pH élevé dans la solution interstitielle. Après les bases alcalines (NaOH, KOH), c'est la base la plus forte dans les ciments hydratés, présentant un pH de 12,5 à 25 °C. Etant totalement consommée par réaction pouzzolanique dans le MREA (actions conjointes du laitier de hauts fourneaux et de la fumée de silice), le pH de la solution interstitielle sera inférieur à cette valeur, et sera contrôlé par les CSH.

La fumée de silice joue le rôle d'ajout pouzzolanique, limitant l'alcalinité du matériau de remplissage de la même manière que le laitier contenu dans le ciment. De plus, elle va fixer les ions alcalins (Na^+ , K^+) présents dans le MREA, abaissant encore le pH de sa solution porale, comme cela a déjà été réalisé pour la formulation de béton bas pH (Taylor, 1997 ; Codina, 2007 ; Garcia Calvo et al., 2010).

La bentonite et l'hydrotalcite ($\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{OH})_8\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ajoutées à la composition du matériau de remplissage ont été sélectionnées pour améliorer la rhéologie du coulis lors de

l'injection. En effet, celui-ci doit avoir une faible viscosité pour pouvoir être injecté à l'horizontal sur 100 m (longueur d'une alvéole) et combler tout l'espace entre le chemisage en acier et la roche encaissante.

III. 2. 2. Caractérisation du matériau de remplissage et de ses composants

L'échantillon de MREA utilisé dans les différentes expériences a été coulé en 2015 dans le laboratoire souterrain de Bure. Il s'agit des premiers échantillons disponibles de ce matériau. Celui-ci est composé à 75 % d'eau pour 25 % de matières sèches, ce qui le rend fragile même après 2 ans de maturation et rend l'échantillonnage difficile (Figure III. 8).



Figure III. 8 : Aspect du MREA pour les expériences d'interactions.

Pour la plupart des analyses, il est nécessaire de sécher l'échantillon ce qui, dans le cas du MREA, lui fait perdre toute cohésion. Les différents essais d'imprégnation (sous vide, après échange eau/acétone) réalisés pour pouvoir étudier sa structure en microscopie par exemple, n'ont pas été concluants, car la résine ne pénètre pas assez profondément dans l'échantillon. Celle-ci n'imprègne, au maximum, que le premier centimètre de l'échantillon. Des sections polies ont pu être réalisées en imprégnant de petits morceaux de MREA et en polissant sous éthanol pour éviter au maximum la dégradation de l'échantillon.

III. 2. 2. 1. Composition minéralogique

Des analyses par DRX ont été effectuées séparément sur les différents composants du MREA, après un séchage à 40 °C pendant 12h. Les diffractogrammes (Figure III. 9) montrent que l'hydrotalcite est pure (dans la limite de détection de la DRX : 2 %) et bien cristallisée. Le ciment CEM III/C, analysé avant hydratation, contient des C2S, de la calcite et de l'anhydrite. Il contient également beaucoup de phases amorphes. La présence de calcite est caractéristique d'un ciment exposé à l'air. La bentonite est composée majoritairement de smectite à garniture interfoliaire essentiellement sodique (réflexion à 12,3 Å), accompagnée de talc, d'albite, de quartz et de calcite. La fumée de silice ne présente pas de phase cristallisée.

Sur le diffractogramme obtenu sur le MREA solidifié, seuls l'hydrotalcite, la calcite et le gypse – les phases les mieux cristallisées – sont identifiables (Figure III. 10). Mais les intensités des réflexions sont faibles, probablement à cause de la quantité importante de phases amorphes ou de faible cristallinité (CSH, fumée de silice, composés du laitier de hauts fourneaux contenus dans le ciment CEM III/C) qui ne diffractent pas. De plus, l'absence de réflexions caractéristiques de la smectite tend à montrer que celle-ci est déstabilisée durant la prise du matériau.

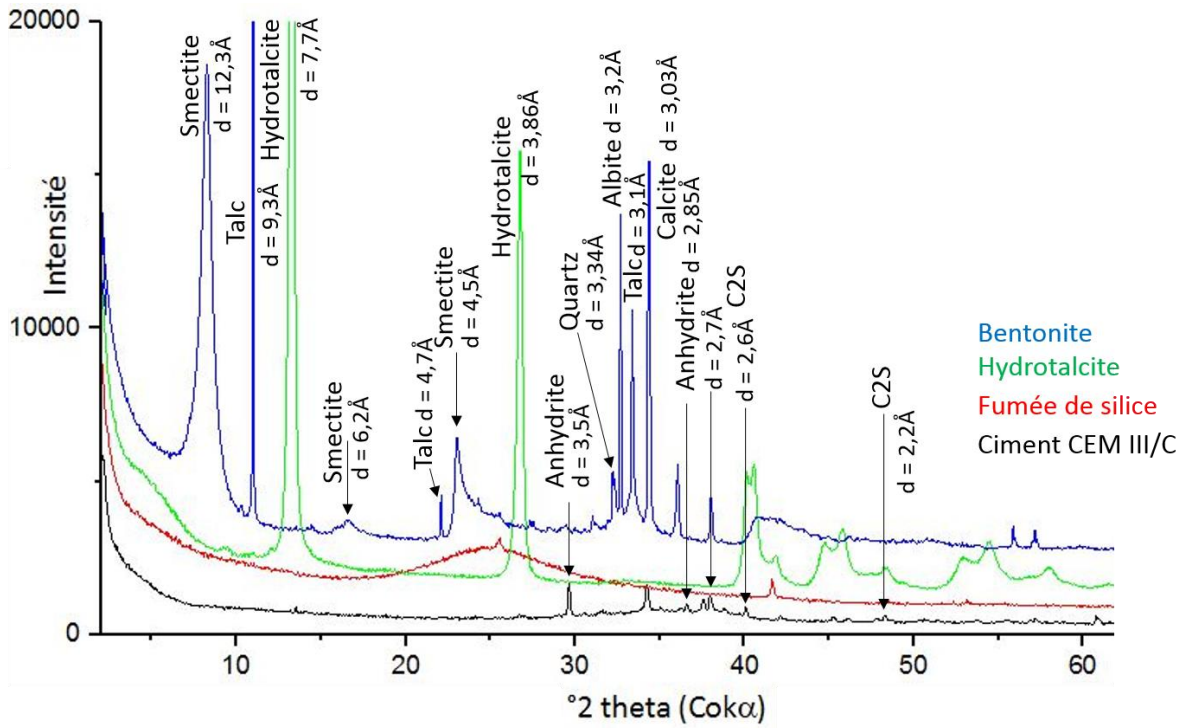


Figure III. 9 : Diffractogrammes de la fraction totale des différents constituants du MREA : bentonite en bleu, hydrotalcite en vert, fumée de silice en rouge et ciment en noir.

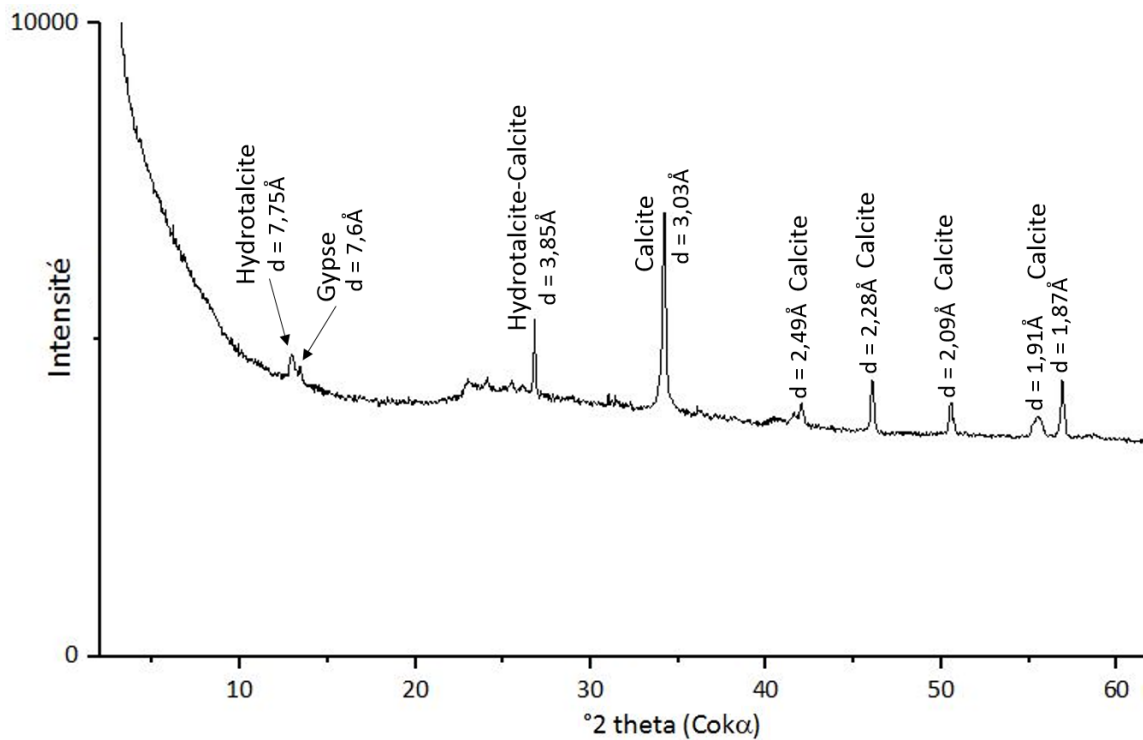


Figure III. 10 : Diffractogramme sur roche totale du MREA.

III. 2. 2. 2. Composition chimique globale

Les analyses chimiques par ICP-OES du MREA et de ses différents constituants sont présentées dans le Tableau III. 5. Il est notable que la fumée de silice est pure à 95 %, que le ciment contient la proportion la plus importante de soufre, que l'essentiel du fer provient de la bentonite et que l'hydrotalcite a une perte au feu très importante (décarbonatation). L'analyse du MREA séché à 40 °C est en bon accord avec le calcul théorique de sa composition à partir des analyses de ses différentes phases et de leurs proportions.

% massique (incertitude de mesure)	SiO ₂ (2%)	Al ₂ O ₃ (2%)	Fe ₂ O ₃ (10%)	MnO (5%)	MgO (5%)	CaO (2%)	Na ₂ O (15%)	K ₂ O (10%)	TiO ₂ (20%)	P ₂ O ₅ (15%)	S tot (2%)	PF	Total
Bentonite	49,5	16,2	4,6	L.D	3,7	3,6	2,7	0,6	0,7	0,1	0,3	16,8	98,7
Fumée de silice	94,6	0,2	0,1	L.D	0,2	0,9	0,1	0,4	L.D	0,1	0,1	2,2	99,0
Hydrotalcite	<0,05	17,4	L.D.	L.D	38,0	<0,03	<0,02	0,0	L.D.	<0,1	0,0	43,4	98,8
Ciment CEM III/C	30,6	9,4	0,7	0,4	5,3	43,7	0,2	0,5	0,5	<0,1	1,7	6,8	99,7
Calcul théorique MREA	49,3	6,5	0,9	0,2	3,8	19,5	0,5	0,5	0,3	0,04	0,8	17	99,2
MREA	48,9	5,7	0,8	0,1	3,2	17,6	0,4	0,5	0,3	<0,1	0,5	20,0	98,0

Tableau III. 5 : Analyses sur roche totale (broyée, quartée et tamisée à <100µm) par ICP-OES du MREA et de ses constituants.

III. 2. 2. 3. Compositions minéralogique et chimique à l'échelle du grain

Les images et cartographies MEB du MREA âgé de 2 ans montrent des grains de fumée de silice et de la calcite en grandes quantités (Figure III. 11). La calcite se présente sous la forme de grandes plages massives (Figure III. 11). Grâce à la cartographie chimique (Figure III. 12) il est possible de détecter la présence de soufre dans des proportions limitées (< 5 % de S), associé à la calcite. Ceci pourrait indiquer la présence de sulfates de calcium (gypse observé sur le

diffractogramme) en quantité limitée. Il est également notable sur ces cartographies que l'Al et le Mg sont parfaitement corrélés, indiquant la présence d'hydrotalcite. Si et Ca sont, au contraire, anti-corrélés, il n'y a donc pas ou très peu de CSH dans cet échantillon. En replaçant les analyses ponctuelles effectuées sur cet échantillon dans un diagramme ternaire CaO - Al₂O₃ - SiO₂, il apparaît que le MREA formé et vieilli 2 ans est principalement composé de calcite et de fumée de silice et ne contient que très peu de phases cimentaires type CSH (Figure III. 13).

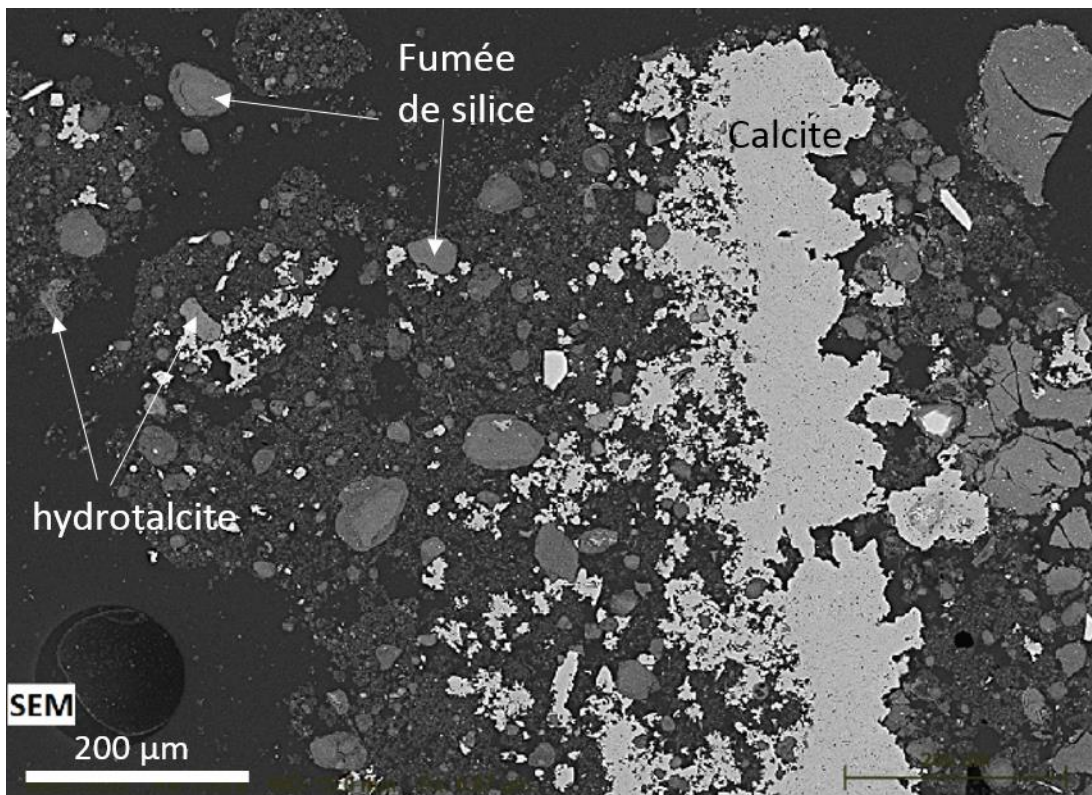


Figure III. 11 : Image MEB du MREA (2 ans) en section polie.

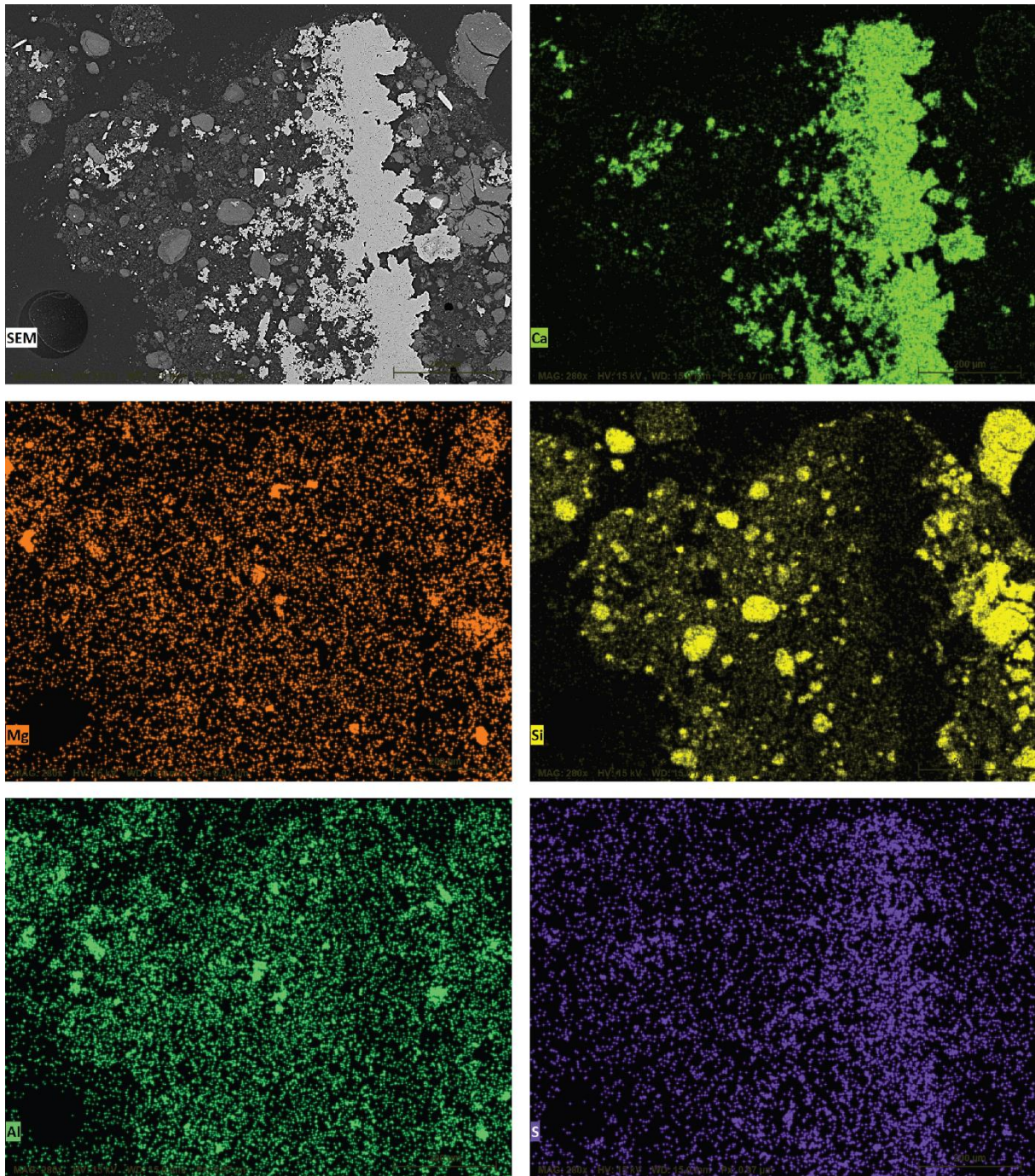


Figure III. 12 : Cartographie chimique (MEB-EDS) du MREA sur section polie (Bonnet et al., en préparation).

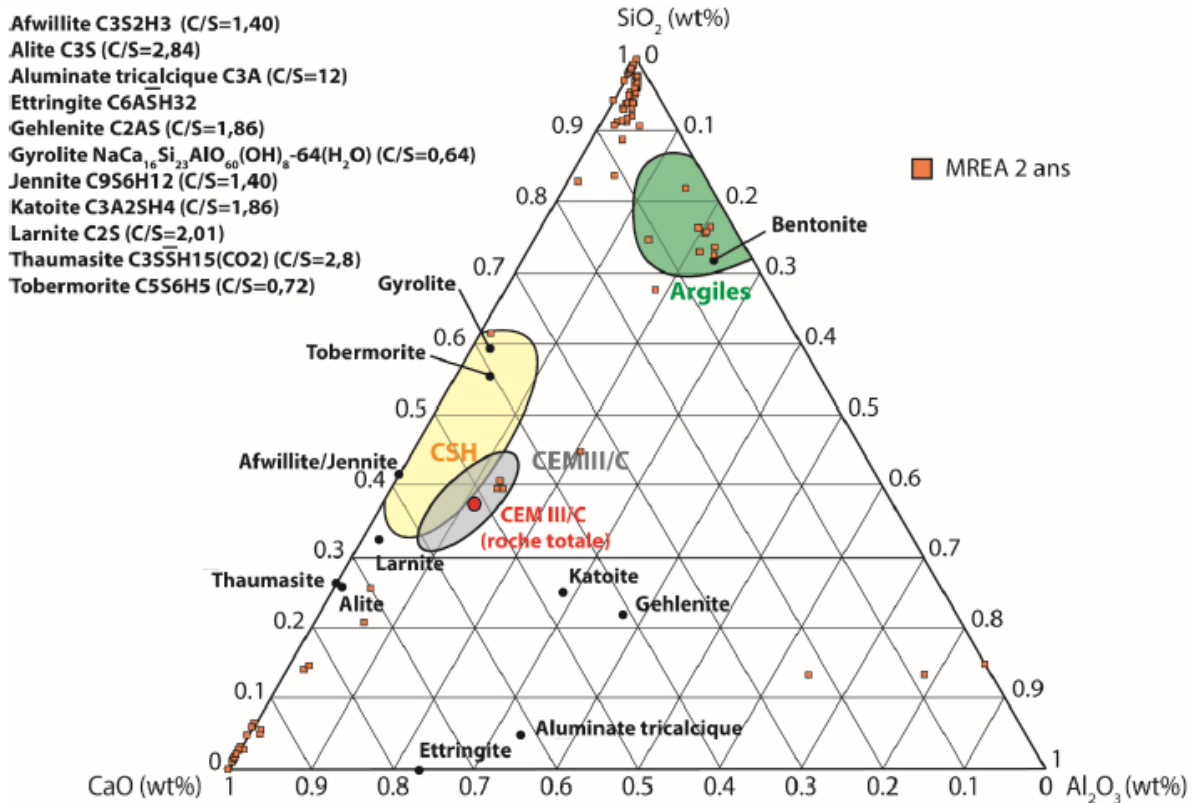


Figure III. 13 : Composition du MREA 2 ans (analyses pointées MEB-EDS) dans un diagramme ternaire CaO - Al₂O₃ - SiO₂ (Bonnet et al., en préparation).

III. 2. 2. 4. Composition minéralogique de la fraction fine (<1 μm)

Sur la fraction fine du MREA (< 1 μm), plusieurs types de particules ont été observées par MET (Figure III. 14) :

- des billes de silice, qui sont facilement reconnaissables à leur forme sphérique,
- des composés à base de silicium et calcium (CSH), sous forme d'amas en « cheveux » caractéristiques des CSH (70 % de SiO₂, 20 % de CaO et 10 % d'Al₂O₃),
- des baguettes riches en soufre (entre 10 et 20 % de S), 30 à 40 % de Si, 30 à 40 % de Ca et quelques pourcents d'aluminium,
- des sphères « creuses », peut être de l'hydrotalcite.

Des CSH sont détectés après l'hydratation du MREA, mais ceux-ci sont trop petits ou en trop faible quantité pour être détectés lors des analyses par DRX ou MEB-EDS.

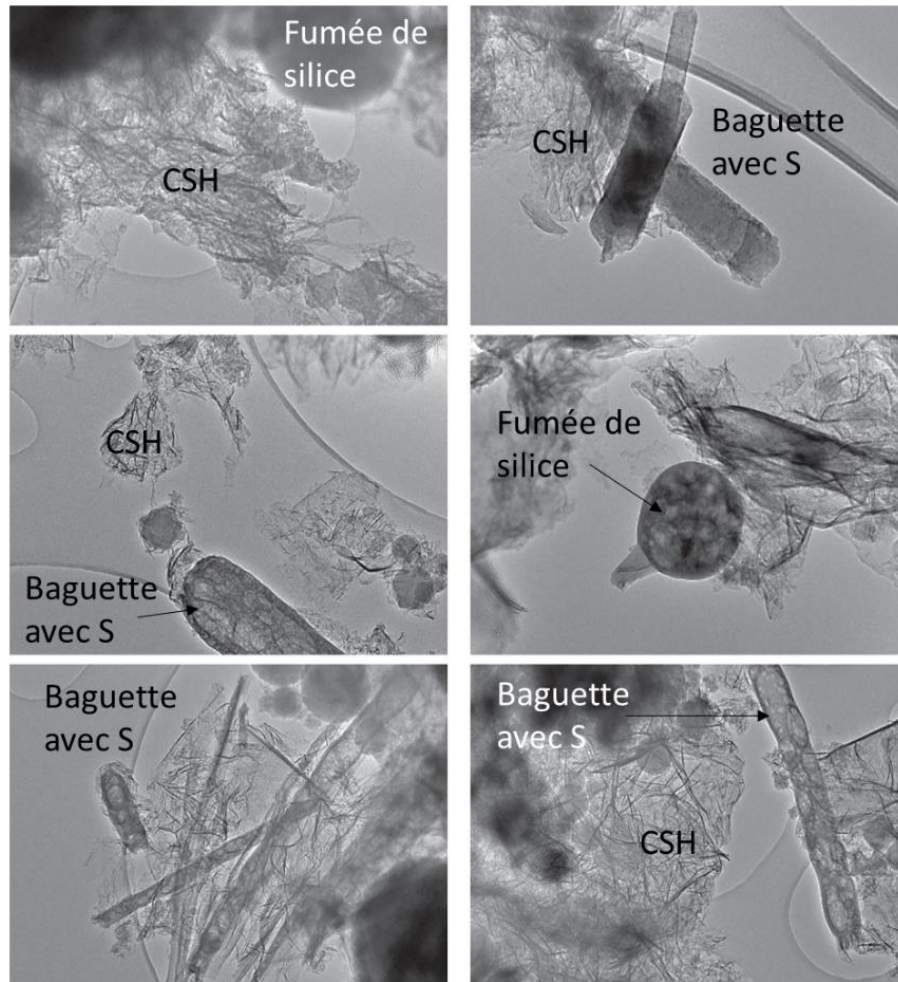


Figure III. 14 : Images en microscopie électronique en transmission de la fraction fine du MREA (Bonnet et al., en préparation).

III. 3. Le fer et l'acier au carbone

Le fer métal utilisé dans les expériences d'interactions est introduit en poudre avec une taille de grain moyenne de 40 μm (surface spécifique : $0,05 \pm 0,08 \text{ m}^2/\text{g}$). Il est fourni par Aldrich Chemistry© et est pur à 99 % minimum. Le fer métal est conservé en boîte à gants sous atmosphère d'Ar pour éviter toute oxydation. L'acier carbone API 5L X65 provient d'un morceau de chemisage fourni par l'Andra. Il correspond à l'alliage retenu par l'Andra pour être utilisé comme chemisage des alvéoles du stockage. Sa composition est donnée dans le Tableau III. 6. Il

est composé à 98 % de fer et d'un peu de Mn (1,33 %) que l'on retrouve d'ailleurs dans les analyses ponctuelles effectuées au MEB-EDS des solides post-expériences. Il contient également des traces de carbone (0,04 %), de Si (0,33 %), et d'autres métaux dans des proportions très faibles. Cet échantillon est conservé à l'atmosphère ambiante sans précautions particulières, étant déjà recouvert d'une couche d'oxydation de couleur rouille à sa réception. La surface de cet échantillon d'acier a été poncée pour retirer la couche d'oxydation, puis limée pour obtenir une poudre (\varnothing 50 μm environ) utilisable dans chaque expérience. La surface spécifique de cette poudre n'a pas pu être mesurée car étant inférieure à la limite de détection de l'appareil ($< 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$).

% massique	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	Ti	V
API 5L X65	98,09	0,04	0,33	1,33	0,01	0,002	0,056	0,015	0,041	0,029	0,04	0,016	< 0,005

Tableau III. 6 : Composition de l'acier carbone utilisé comme chemisage des alvéoles, fournie par le constructeur.

III. 4. L'eau interstitielle de l'argilite du Callovo-Oxfordien

III. 4. 1. Composition de l'eau interstitielle (expérimentation et modélisation)

La composition de l'eau au contact des différents matériaux va influencer sur les réactions et les transformations de ces matériaux sur la durée du stockage. Cette composition peut varier à cause des événements successifs dans le stockage : entrée d' O_2 pendant le creusement et la ventilation, montée en température induite par les colis... Des études réalisées au sein du laboratoire souterrain de Meuse-Haute Marne ont permis de définir un domaine de composition de l'eau interstitielle au voisinage de l'alvéole HA, en l'absence de MREA (Vinsot et al., 2015) (Tableau III. 7). Par exemple, la composition analysée dans le forage POX1201, où l'échantillon a été prélevé 609 jours après le carottage, en l'absence de perturbation (Tableau III. 7).

Cette composition a été utilisée par l'Andra pour établir un modèle géochimique de la solution interstitielle du COx sain, mais aussi pour simuler la composition des eaux au contact des différents matériaux et dans les conditions du stockage (conditions oxydantes, température). Ces modélisations ont conduit à deux compositions de solutions différentes considérées comme représentatives du contact avec le COx oxydé et le COx sain à 50°C (Tableau III. 7):

- 1) « Sol. Andra COx oxy » à l'équilibre avec le COx oxydé, nécessite 1 bar de pression de CO₂ à 25 °C pour obtenir un pH de 6,7, et
- 2) « Sol. Andra COx sain » à 50 °C.

Les différences observées entre la solution modélisée à l'équilibre avec le COx oxydé et les essais expérimentaux effectués sur le site de Bure s'expliquent par la volonté de prendre en compte, dans le modèle, l'oxydation de la moitié des pyrites du COx. Dans ce scénario, l'acide sulfurique formé libère des sulfates en solutions et des protons. A cause de cette acidité, la dolomite et une partie de la calcite vont se dissoudre, ce qui va libérer Ca, Mg et des carbonates en solution. Na et K vont également être libérés en solution par échange cationique dans l'interfoliaire des argiles, voire dissolution des illites et des smectites. Dans ce modèle, l'intégralité des carbonates reste en solution pour constituer le réservoir acide « maximal », au lieu de se ré-équilibrer avec l'atmosphère en libérant du CO₂ gazeux et en précipitant du gypse.

Paramètres	POX 1201 (prélevé à 20 °C)	POX 1201 (après 208 jours de contact avec O ₂)	Sol. Andra COx oxy (modélisé à 25 °C)	Sol. Andra COx sain (modélisé à 50 °C)
pH	7,1 ± 0,1	6,1	6,7	6,6
Force ionique (mol/L)	0,08 ± 5 %	0,15	0,66	0,10
Chlorure (mmol/L)	38,8 ± 5 %	33,0	42,38	35,10
Sulfate (mmol/L)	12,9 ± 5 %	46,0	107,3	14,96
Carbone inorganique total (mmol/L)	2,4 ± 5 %	3,8	223,9	5,732
Sodium (mmol/L)	46,7 ± 5 %	75,9	101,3	40,78
Calcium (mmol/L)	5,0 ± 5 %	16,0	18,01	9,554
Magnésium (mmol/L)	4,3 ± 5 %	13,1	114,0	4,106
Potassium (mmol/L)	0,5 ± 5 %	1,0	2,56	0,7056
Strontium (mmol/L)	0,2 ± 5 %	0,6	0,18	0,208
Silice (mmol/L)	0,2 ± 5 %	0,4*	0,20	0,352

Tableau III. 7 : Composition moyenne et écarts maximum de la solution drainée dans le forage POX1201 (d'après Vinsot et al., 2015) et composition modélisée des solutions synthétiques à l'équilibre avec le COx dans ses deux états d'oxydation (Gailhanou et al., 2016).

III. 4. 2. Mise en œuvre expérimentale des solutions altérantes de synthèse

Lors de la préparation de la solution représentative du COx oxydé modélisée par l'Andra, des précipitations d'aragonite ont été observées. Ces précipitations sont dues à la sursaturation de la solution en calcium. Lorsque la concentration en Mg est plus importante que celle en Ca, comme c'est le cas ici, c'est l'aragonite qui précipite préférentiellement à la calcite. Ceci a conduit à un ajustement de la composition en respectant les contraintes issues des modèles et des données expérimentales.

Ainsi, le pH de la solution devait être compris entre 4 et 6, conformément à ce qui avait été mesuré dans plusieurs essais effectués dans le laboratoire souterrain de l'Andra (Necib 2016 ; Vinsot et al., 2015). La concentration en chlorure ne devait pas dépasser 50 mmol/L (valeur maximale mesurée dans le laboratoire souterrain). L'apport en carbonates par un solide a été abandonné, car trop compliqué à maîtriser en milieu atmosphérique. Celui-ci se fait par l'ajout de 1 bar de CO₂ en début d'expérience et conduit à une baisse du pH de la solution dans l'intervalle ciblé. La concentration en sulfates a été calculée pour assurer l'électroneutralité de la solution. La concentration des différents cations a été calculée de façon à rester proche de l'équilibre vis-à-vis de la calcite, de la dolomite, du gypse et de l'aragonite et ainsi éviter les précipitations lors de la préparation de la solution (Tableau III. 8). Cette composition corrigée se trouve très proche de celle analysée dans le forage POX après sa mise en contact avec l'oxygène.

La composition de la solution en équilibre avec le COx sain n'a été que peu modifiée par rapport à la composition modélisée (Tableau III. 8). Les éléments en très faible concentration n'ont pas été introduits (Si, Sr, K) ni les carbonates. Ces modifications ont entraîné un ajustement des concentrations des autres éléments, mais pas du pH.

Dans des études précédentes sur les interactions fer/argilite (Guillaume, 2002 ; Pierron, 2011 ; Bourdelle et al., 2014, 2017), la solution utilisée était une solution simplifiée sodi/calci-chlorurée (Tableau III. 8). Pour comparaison, l'une des expériences de cette thèse (COx oxydé/MREA) a été menée avec cette solution.

mmol/L	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	pH mesuré à 25°C
Sol. COx sain (50°C)	35	15,5	40	9	4	6,6
Sol. COx oxydé	46	40	70	11	17	5,8 (avec 1bar de CO ₂)
Sol. NaCl-CaCl ₂	28,3		20,7	3,8		6,4
Pour mémoire						
POX1201 (oxydé)	33	46	41	16	13	6,1

Tableau III. 8 : Composition des solutions utilisées lors des expériences.

La composition d'une solution au contact du MREA a également été modélisée par l'Andra (notée Modèle, Tableau III. 9). Des ajustements de cette composition ont été effectués pour correspondre aux essais de lixiviation du MREA pendant 70 jours à 25 °C avec un ratio Eau/MREA = 5 effectué par le BRGM (noté Lixiviation, Tableau III. 9) (Gailhanou et al., 2016) et à une eau obtenue dans nos expériences par pressage du MREA mûré 2 ans sous une pression de 12 MPa (notée Pressage, Tableau III. 9). L'ajout d'OH⁻ (NaOH) permet d'ajuster le pH à la valeur ciblée (pH = 11,7). La solution à composition ajustée, notée Sol. MREA, a été utilisée dans les expériences d'interactions MREA/Fer et MREA/Acier.

mmol/L	OH ⁻	SO ₄ ²⁻	Na	Ca	Mg	Si	Al	K	pH à 25°C
Modèle		27,8	25,4	0,5	0	5,4	1,0	50,5	12,0
Lixiviation		0,8	25,4	0,5	0	1,7	0	0,2	10,9
Pressage		13,0	34,7	9,7	0	1,1	0	2,7	12,0
Sol. MREA	10	15	27	4	1			3	11,7

Tableau III. 9 : Compositions des solutions au contact du MREA utilisées pour déterminer la composition de la solution introduite dans les expériences MREA/Fer ou Acier.

La composition des solutions utilisées dans les expériences de cette thèse est très vite perturbée par les matériaux solides. La dissolution des sels issus de l'eau interstitielle des deux échantillons de COx va enrichir la solution en sodium et en chlorure notamment. De plus, le matériau de remplissage étant composé à 70 % en masse d'eau, la composition de cette eau peut également jouer un rôle dans le système.

Les matériaux utilisés dans cette thèse sont tous différents de ceux décrits dans la littérature.

Les deux échantillons de COx ont une minéralogie, en particulier une fraction argileuse, différente de celles étudiées par Pierron (2011), Rivard (2011), Mosser-Ruck et al. (2013), Bourdelle et al. (2014 ; 2017), Pignatelli et al (2013 ; 2014), Mendili et al. (2014) ou Schlegel et al. (2018). En particulier, les interstratifiés contiennent des feuillets de chlorite probablement associés à de la smectite dans les deux COx (COx oxydé et COx sain) alors que les argilites utilisées dans les travaux antérieurs étaient riches en interstratifiés illite/smectite et ne contenaient pas de smectite.

De plus, le matériau de remplissage a une composition inédite par rapport à un coulis cimentaire ou même à un béton bas pH comme étudié par Dauzères et al. (2010 ; 2014) par exemple.

Enfin, les solutions utilisées au cours des expériences d'interactions sont complètement différentes de celles déjà utilisées dans toutes les expériences décrites dans la littérature (eau, solution NaCl-CaCl₂, solution à l'équilibre avec le COx à 90°C dans Pierron, 2011 ; Bourdelle et al., 2014, 2017 ; Pignatelli et al., 2013,2014 ; Schlegel et al. 2014).

Les expériences d'interactions présentées dans cette thèse sont donc inédites.

PARTIE IV. TRANSITOIRE ACIDE DE L'ARGILITE

La compréhension des mécanismes d'oxydation de la pyrite présente dans l'argilite du Callovo-Oxfordien est primordiale pour anticiper et contrer le phénomène de transitoire acide menant à l'endommagement des structures métalliques dans le stockage. De nombreuses études de l'oxydation de la pyrite en phase aqueuse sont présentes dans la littérature. La plupart suivent l'état d'oxydation grâce à la concentration de sulfates en solution. Ce genre d'expériences n'est pas adapté dans notre contexte car l'oxydation des pyrites du COx se fera en milieu insaturé, par l'introduction d'oxygène gazeux dans l'environnement suite au creusement des galeries. Il est donc nécessaire de mettre au point un autre type de suivi. Pour ce faire, nous avons élaboré une série d'expériences innovantes utilisant un autoclave relié à un micro chromatographe en phase gazeuse. Ce dispositif a permis de suivre en continu la composition du ciel de gaz dans l'autoclave : consommation d'O₂, production de CO₂ (en présence de carbonates). Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Minerals*.

Article

Experimental Study of Pyrite Oxidation at 100 °C: Implications for Deep Geological Radwaste Repository in Claystone

Héloïse Verron ^{1,2,*}, **Jérôme Sterpenich** ^{1,*}, **Julien Bonnet** ^{1,2}, **Franck Bourdelle** ³,
Régine Mosser-Ruck ¹, **Catherine Lorgeoux** ¹, **Aurélien Randi** ¹ and **Nicolas Michau** ²

¹ Campus Aiguillettes, GeoRessources, UMR 7359, Université de Lorraine, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

² Andra (French Radioactive Waste Management Agency), Research & Development Division, Waste Packages & Materials Department 1/7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry CEDEX, France

³ LGCgE, Université de Lille, Bât SN5–Cité scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

* Correspondence: heloise.verron@univ-lorraine.fr (H.V.); jerome.sterpenich@univ-lorraine.fr (J.S.)

Received: 3 June 2019; Accepted: 11 July 2019; Published: date

Abstract:

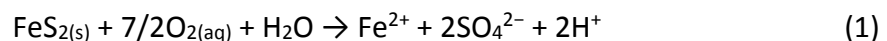
The oxidation of pyrite is one of the near field processes of the chemical evolution of clay rock planned to host a deep geological radioactive waste repository during operation. Indeed, this process can lead to transitory acidic conditions in the medium (i.e., production of sulphuric acid, carbonic acid) which may influence the corrosion kinetics of the carbon steel components of some disposal cells. In order to improve the geochemical modelling of the long-term disposal, the oxidation of pyrite in contact with clays and carbonates at 100 °C must be evaluated. In this study, special attention was paid to the pyrite oxidation rate thanks to an original experimental set-up, involving several pyrite/mineral mixtures and a reactor coupled to a micro gas chromatograph (P_{O_2} and P_{CO_2} monitoring). Although thermodynamic modelling expects that hematite is the most stable phase in a pure pyrite heated system (low pH), experiments show the formation of native sulfur as an intermediate product of the reaction. In the presence of calcite, the pH is neutralized and drives the lower reactivity of pyrite in the absence of native sulfur. The addition of clay phases or other detrital silicates from the claystone had no impact on pyrite oxidation rate. The discrepancies between experiments and thermodynamic modelling are explained by kinetic effects. Two laws were deduced at 100 °C. The first concerns a pure pyrite system, with the following law: $r_{Py} = 10^{-4.8} \cdot P_{O_2}^{0.5} \cdot t^{-0.5}$. The second concerns a pyrite/carbonates system: $r_{Py+Ca} = 10^{-5.1} \cdot P_{O_2}^{0.5} \cdot t^{-0.5}$ where P_{O_2} corresponds to the partial pressure of O_2 (in bar) and t is time in seconds. Different mechanisms are proposed to explain the evolution with time of the O_2 consumption during pyrite oxidation: (i) decrease of the specific or reactive surface area after oxidation of fine grains of pyrite, (ii) decrease of O_2 pressure, (iii) growing up of secondary minerals (Fe-oxides or anhydrite in the presence of calcium in the system) on the surface of pyrite limiting the access of O_2 to the fresh surface of pyrite, and iv) change in the pH of the solution.

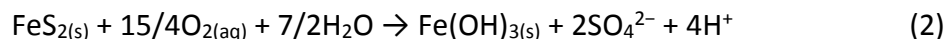
1. Introduction

Pyrite is a ubiquitous sulfide mineral on Earth. It is present in many geological contexts, like hydrothermal deposits (Tauson et al., 2009) or sedimentary rocks [2,3]. The association of pyrite with ore-minerals like sphalerite, galena or chalcopyrite makes the study of this mineral, and in particular its alteration, primordial from economic and environmental points of view. The alteration of pyrite can cause extraction difficulties requiring specific mining processes (Sun et al., 2015) and leads to environmental issues due to acid mine drainage [5,6]. For these reasons, alteration and especially oxidation of pyrite has been deeply investigated for the last 40 years.

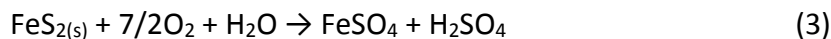
The oxidation of pyrite has retained the attention of Andra, the French National Radioactive Waste Management Agency, for many years. The Callovo-Oxfordian claystone of the Paris Basin (COx), studied by Andra as the host-rock for high level and medium long-lived radioactive waste repository, is a complex mineralogical system containing pyrite. During the excavation, and the consequent ventilation of the underground structures, alteration of pyrite leads to the acidification of groundwater in the near field repository environment (Kameia and Ohmotob, 2000). At the same time, the claystone is partially dehydrated. First of all, in contact with the relative humidity of the air, pyrite is oxidized and releases Fe^{2+} and sulphuric acid. As a consequence, the pH decreases around altered pyrite and leads to the dissolution of a fraction of claystone carbonates, and to the production of CO_2 gas in the repository. After closure, CO_2 gas will be dissolved in the natural interstitial water after rehydration of the claystone. This dissolution will induce transitory acidic conditions (carbonic acid) which may influence the corrosion kinetics of the carbon steel components of the disposal cell [7, 8]. Therefore, the understanding and extent of pyrite alteration should be assessed.

From previous studies, pyrite oxidation processes can be described by different chemical reactions as a function of the oxidation conditions [9, 10]. In aqueous solutions in contact with the atmosphere, pyrite oxidation occurs in two steps: oxidation of sulfide to sulfates (1) and then oxidation of ferrous iron to ferric iron (2):



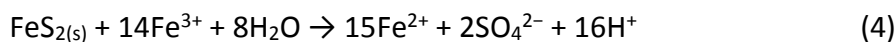


In humid air, Jerz and Rimstidt (Jerz and Rimstidt, 2004) propose the following oxidation reaction (3):



Notice here that water can be either liquid or gas, depending on the relative humidity and the ability of water to condense. Ferrous sulfate salts such as melanterite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$) are also susceptible to precipitate in this case (Borek, 1994).

Under anaerobic conditions, when the quantity of $\text{O}_{2(aq)}$ is not sufficient to oxidize sulfides, aqueous ferric iron can be the oxidizing agent to produce sulfates following the Reaction (4) (Garrels and Thompson, 1960).



In this case, the precipitation of native sulfur was reported during oxidation experiments but was interpreted by Garrels and Thompson (Garrels and Thompson, 1960) as the first step of the oxidation process before complete oxidation to sulfate. Some recent papers also describe the formation of native sulfur under acidic conditions ($\text{pH} \sim 1$) and ferric iron [4, 13], but with the total absence of iron oxides or hydroxides as other oxidation products.

Whatever the reactions considered, pyrite oxidation leads to strong acidification of the medium and to the precipitation of sulfate salts and/or ferric oxides and hydroxides when oxygen is the oxidizing agent, and sometimes to native sulfur when pyrite is oxidized by ferric iron in strongly acidic solutions.

Different laws describe the oxidation rate of pyrite, depending on the experimental setup and on the physicochemical parameters such as pH, Eh, temperature, the presence of ligands etc. A study conducted by McKibben and Barnes (McKibben and Barnes, 1986), specially dedicated to the O_2 oxidation, show that the initial rate of oxidation of pyrite R ($\text{mol cm}^{-2} \text{min}^{-1}$) between pH 2 and 4 and at 25 °C is dependent on dissolved oxygen:

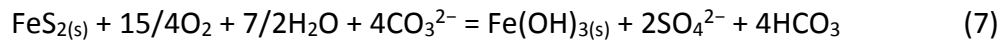
$$R = -10^{-6.77} \cdot M_{\text{O}_2}^{0.5} \quad (5)$$

where M_{O_2} stands for the molar concentration of dissolved oxygen. The square root law is explained by the dissociation of oxygen adsorbed on the pyrite surface. Jerz and Rimstidt (Jerz and Rimstidt, 2004) determined the rate of pyrite oxidation in moist air. They found a dependence on the partial pressure of oxygen and time with the following law at 25 °C:

$$r = 10^{-6.6} \cdot P^{0.5} \cdot t^{-0.5} \quad (6)$$

where r is the rate of oxygen consumption in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, P is the partial pressure of oxygen (Atm) and t is time (s). The decrease of the rate with time is attributed to the presence of a thin layer of ferrous sulfate and sulfuric acid that grows up on the pyrite surface and retards oxygen transport.

Nicholson et al. (Nicholson et al., 1988) studied pyrite oxidation in a carbonate buffered solution with a pH between 7.5 and 8.5. The proposed oxidation reaction is:



They showed that the oxidation of pyrite increased with oxygen partial pressure and suggested a mechanism involving reversible adsorption and irreversible decomposition of the reaction products. For this, they proposed a law based on the Langmuir adsorption relationship:

$$R = \frac{R_m \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (8)$$

where R is the rate of pyrite oxidation, R_m is the rate based on maximum saturation of available surface site, K is the adsorption equilibrium constant for oxygen on pyrite and C is the concentration of oxygen in the gas phase. At 25 °C, the values for R_m and K are $5.05 \times 10^{-8} \text{ mol FeS}_2 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ and $1.36 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ respectively. The high activation energy determined in this study (88 kJ mol^{-1}) suggests that the reaction is not diffusion controlled.

The main goal of our study was to determine the rate of pyrite oxidation in the context of geological disposal in order to improve the geochemical modelling used to assess the long-term safety of the repository. Different sets of experiments were performed using pyrite alone or pyrite in a carbonate buffered medium. In the first experiment (noted Py), corresponding to pyrite oxidation by O_2 , the pH was controlled by the oxidation reactions, which led to a strong acidification of the medium. The kinetic law of oxidation of pyrite alone was determined and compared with kinetic laws established from similar experiments in the literature. The second

experimental set contained calcite to test its buffering capacity in different mediums: experiments with pure calcite (Py + Ca) or calcite mixed with smectite (Py + Ca + MX80) or associated with minerals of the claystone (COx).

In most experimental studies, the kinetics of pyrite oxidation was followed and quantified through chemical analysis of the sulfate content in solution. Here, we propose an original experimental setup, coupling a micro gas chromatograph and a titanium reactor, developed to precisely monitor the O₂ consumption. Thereby, oxidation of pyrite was qualitatively and quantitatively studied through the experimental sets defined above. Powders of the different mixtures were put into the reactor in contact with water and oxygen, and heated to 100 °C in order to enhance pyrite oxidation and to simulate repository conditions imposed by hot waste canisters. This approach allowed us to quantify the influence of each phase on pyrite oxidation process to propose pyrite oxidation laws suitable for deep geological repository conditions.

2. Materials and Methods

2.1. Sample Preparation

Experiments were performed using four mineral phases: pure pyrite, pure calcite, the MX80 bentonite and the natural Callovo-Oxfordian claystone (COx). The pyrite came from the mineralogical collection of the University of Lorraine but its geographic origin is unknown. The calcite came from the Elmwood mine (Tennessee). Euhedral crystals of calcite were collected in geodes of a Pb-Zn ore deposit (Bonnet et al., 2016). MX80 bentonite was provided by AMCOL[®] and composed of at least 90% of a dioctahedral Na,Ca-montmorillonite whose precise formula was defined by Guillaume (Guillaume, 2002): $\text{Na}_{0.18}\text{Ca}_{0.10}(\text{Al}_{1.55}\text{Mg}_{0.28}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.09}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.08})[\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. It contained also small amounts of quartz, feldspars and calcite. COx was sampled in the deep geological formation (~490 m) where the underground laboratory of Andra was built (Bure, Meuse, France). This claystone is a part of the complex sedimentary clayey rock of the Paris Basin. It consists, on average, of 49 wt % of clay minerals (13.2 wt % of illite, 17.2 wt % of interstratified chlorite/smectite, 1.5 wt % of kaolinite, 9.8 wt % of smectite and 7.3 wt % of chlorite), 21 wt % of others silicates (quartz and feldspars),

27 wt % of carbonates (calcite and minor dolomite) and 3 wt % of minor phases like pyrite (Guillemot, D. et al., 2009). The sample used in this study was stored under anoxic conditions directly after the drilling and was considered totally non-altered.

All the samples were crushed in an agate mortar and sieved at 100 μm in a glove box under an argon atmosphere ($\cong 2$ ppm O_2). The specific surface area was measured with the BET (Brunauer, Emmett and Teller) method according to the adsorption/desorption isotherm of N_2 at 77 K (Fagerlund, 1973). The measured BET surface area was $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (± 0.2) for pyrite, $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (± 0.3) for calcite, $33.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (± 0.8) for MX80 and $28.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (± 0.8) for COx. For pyrite in the COx, a specific surface area of $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ can be considered from the work of Truche (Truche, 2009).

For Py, Py + Ca and Py + Ca + MX80 experiments (Table 1), a euhedral crystal of pyrite was crushed to obtain small non-spherical grains ($<100 \mu\text{m}$) with sharp angles (Figure 1). These grains were manually mixed with the other phases but nevertheless remained accessible to oxygen. In the COx, octahedral crystals of pyrite were observed either isolated (2 to 4 μm) or gathered to form framboids (10 μm of diameter). Sometimes pyrite is included in microfossils associated with organic matter (Gaucher et al., 2004).

Table 1. Composition of the different experiments.

Experiments	Pyrite (g)	Calcite (g)	MX80 (g)	COx (g)	Water (g)	O₂ (bar)
Py	1				1	1.7
PyCa	1	10			1.1	2.6
PyCaMX80	1	10	13		2.4	2.3
COx				30	3	2.5

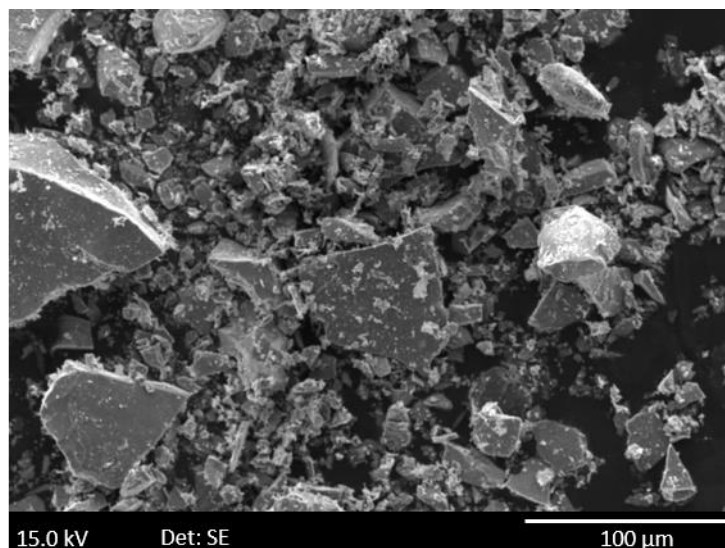


Figure 1. SEM (secondary electron microscopy) image of pure pyrite powder before the experiment.

2.2. Experimental Setup

The apparatus developed for the experiments consisted of a 500 mL titanium (C276) autoclave coupled to a gas analysis system (Figure 2). Experimental conditions can simulate a confining pressure and temperature ranging respectively from 0 to 300 bar and from 0 to 250 °C. A Rolsi[®] valve connected to the autoclave (Rapid On-Line Sampler Injector) thanks to a C276 capillary tube ($\varnothing 1.6 \times 0.1$ mm) allowed regular micro-sampling of the gas phase from 0.01 mg to 1 mg [22]. This volume represents less than 0.03% of the initial quantity of the gas in the reactor and did not disturb the reaction environment. The complete test bench integrating the reactor, injection valves, and tubing were incorporated in an oven to avoid any cold spots. The Rolsi valve was composed of internal resistance for the same reasons. The gas phase was transferred to a micro gas chromatograph SRA R-3000 (μ -GC) for the regular in situ measurement of the chemical composition via a heated transfer line. The inert carrier gas used was argon at 0.05 MPa. The pressure/temperature (autoclave, Rolsi valve and transfer line) data of the system were controlled and continuously recorded thanks to a data acquisition and control system. The gas phase was analyzed with three columns: the first one was dedicated to light gas such as hydrogen,

nitrogen and oxygen, the two others to carbon dioxide and gaseous hydrocarbons. Quantitative analyses were obtained thanks to the injection of 2 bar of N_2 as an internal standard. Ratios of nitrogen peak and analyzed gas peak were done to calculate the amount of oxygen or carbon dioxide into the reactor. Calibration of μ -GC was performed by injection of 2 bar of N_2 (internal standard) and then injection of O_2 step by step into the reactor (0.60, 0.99, 1.4, 1.99 and 2.42 bar). For each O_2 pressure, 10 measurements were made. Ratios of nitrogen and oxygen peaks were calculated for each measurement, and the average was reported vs O_2 partial pressure to obtain the calibration curve (Figure 3). The error on those quantifications was calculated as a function of the dispersion of ratios (using the standard deviation). Here the standard deviation was equal to 0.01, meaning an error of 3.5%.

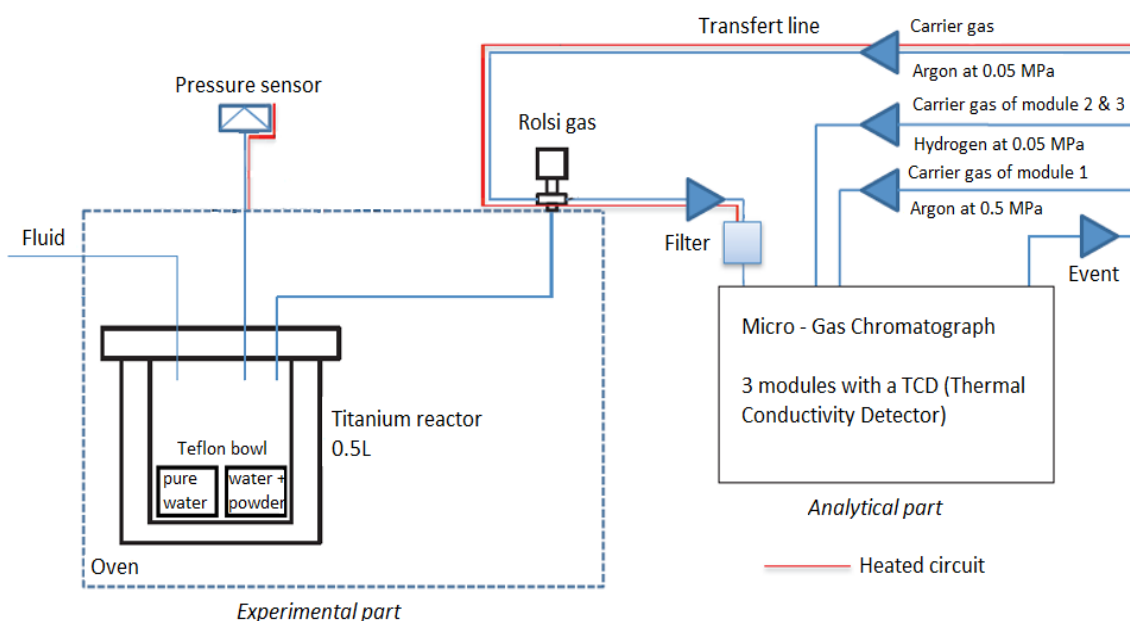


Figure 2. Scheme of the apparatus after modification (Pacini et al., 2014).

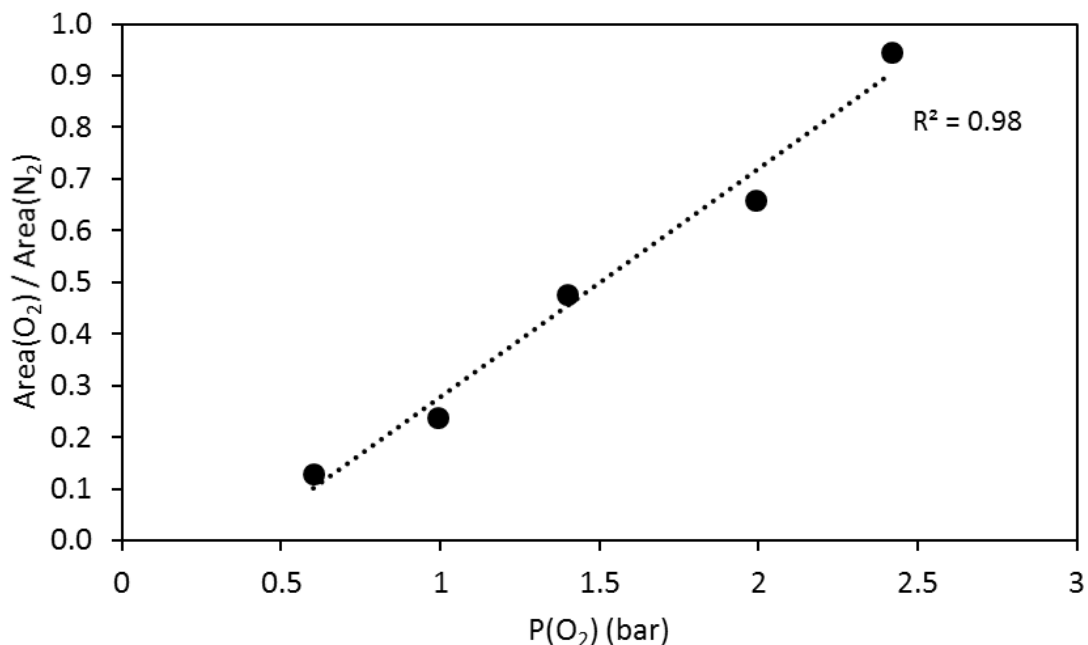


Figure 3. Calibration curve for quantitative analyses of oxygen into an experimental reactor. Ratios between O₂ peak area and N₂ peak area are plotted vs O₂ pressure.

For each experiment (Table 1), phases were introduced into a Teflon© bowl according to their mass proportion in 30 g of COx: 1 g of pyrite (8.3 mmol), 10 g of calcite (99.9 mmol), and 13 g of bentonite (30 to 35 mmol taking into account only montmorillonite in bentonite and according to the hydration state of the montmorillonite). A small quantity of water (between 1 and 3 mL) was added into this Teflon© bowl to reproduce the porosity water contained in the claystone (10 wt %) (Figure 2). Another Teflon© bowl containing 10 mL of pure water (PureLab®) was also placed in the reactor to maintain a constant water pressure during the run and to limit the evaporation of the water in contact with the solid sample. At the beginning of the runs (before heating), the gas phase was composed of 40 bar of Ar, fixed to reproduce the hydrostatic pressure into the repository, 2 bar of N₂ and approximately 2 bar of O₂ (between 30 and 40 mmol at 25 °C) (Table 1). Each experiment ran for 15 days, with the temperature fixed at 100 °C.

2.3. Characterization of Solid-Run Products

At the end of the experiments, the solid run product was characterized thanks to two scanning electron microscopes, one equipped with an energy dispersive X-ray spectroscopy detector for chemical analysis (Tescan VEGA 3 SEM-EDX (Brno, Czech Republic), counting time of 60 s, 15 kV, 1.5 nA as the current intensity) and the other for high quality imaging (Hitachi FEG S4800 (Tokyo, Japan), 15 kV, 2 nA as the current intensity).

In order to precisely determine the nature of the newly-formed phases, Raman spectroscopy was used. The Raman spectra were recorded using a LabRAM HR spectrometer (Horiba Jobin Yvon, Kyoto, Japan) equipped with a 600 g mm^{-1} grating and an Edge filter. The confocal hole aperture was of $500 \text{ }\mu\text{m}$, the slit aperture was of $100 \text{ }\mu\text{m}$. The excitation beam was provided by a Stabilite 2017 Ar⁺ laser (Spectra Physics, Newport Corporation, Santa Clara, USA) at 514.53 nm at a power of 40 mW, focused on the sample using a $\times 50$ or $\times 100$ objective (Olympus). A 1% neutral filter was used to reduce laser power at the sample and thus avoid thermal degradation. Acquisition time and the number of accumulations were chosen in a way to optimize the signal-to-noise ratio (S/N).

3. Results

3.1. Gas Analysis

The coupling between the reactor and the micro-gas chromatograph allowed for the in situ measurement of the gas composition thanks to the continuous recording of the gas phase. The amount of consumed oxygen was calculated from the gas composition and the total pressure using the perfect gas law. The fraction of oxidized pyrite was calculated using the stoichiometry of the reaction (1) (one mol of pyrite is oxidized by 3.5 mol of O₂). Notice that in the carbonate buffered reaction (7) the ratio was 3.75 and thus the ratio of 3.5 used in each calculation has to be considered as maximizing the amount of oxidized pyrite. Figure 4 reports the O₂ consumption

and the percentage of oxidized pyrite as a function of time for experiments Py, Py + Ca, Py + Ca + MX80 and COx. For each experiment, O₂ was consumed with a rate decreasing with time. The amount of consumed O₂ was most important in the Py experiment, indicating that 67% of the initial pyrite was oxidized in 378 h (62% in ~275 h). Notice that the curve describing the consumption of O₂ as a function of time seems to reach an asymptote during the last hours of experiment with a slope close to zero.

Curves of O₂ consumption for Py + Ca and Py + Ca + MX80 experiments show very similar trends (Figure 4), and exhibit a linear trend after 100 h with a weak slope characteristic of a slower O₂ consumption and a constant rate of pyrite oxidation. Thirty-seven percent of pyrite was oxidized in both the Py + Ca and Py + Ca + MX80 experiments after 275 h. For the COx experiment, the amount of oxidized pyrite was 45% after 355 h (42% in ~275 h) considering 3 wt % of pyrite in COx but in that case, the surface area of pyrites was not known and was likely greater (1.2 m²/g (Truche, 2009)) than the mean value assigned for the other experiments (0.5 m²/g). Pyrite oxidation as a function of time in the COx experiment was comparable to that of pyrite in the Py + Ca and Py + Ca + MX80 experiments.

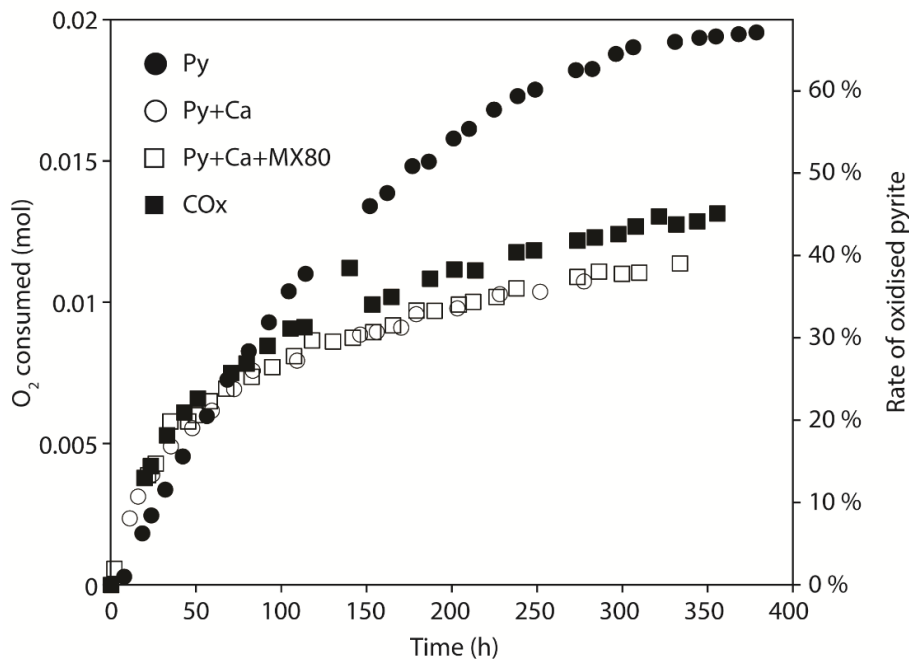


Figure 4. Consumption of O₂ (mol) and the rate of oxidized pyrite (%) vs time. Comparison of Py, Py + Ca, Py + Ca + MX80 and COx at 100 °C.

CO₂ production during the three experiments involving calcite (Py + Ca, Py + Ca + MX80, COx) was also monitored (Figure 5). The total production of CO₂ in the Py + Ca and the Py + Ca + MX80 experiments was around 5.8 ± 0.05 mmol and corresponded to the alteration of calcite by sulphuric acid (indicating 5.5 ± 0.3% of the initial calcite was dissolved). The production of CO₂ was slightly higher in the COx experiment (7.6 mmol, 7.6% of calcite dissolved, considering 27 wt % of calcite in COx). In the experiments, the measured CO₂ production was coherent with both the measured O₂ consumption and the theoretical CO₂ produced. The results also show that the CO₂ production rate was similar in the three experiments until 25 h (~0.1 mmol/h). Then, it decreased faster in the Py + Ca and Py + Ca + MX80 experiments (~0.015 mmol/h) than in the COx experiment (~0.027 mmol/h).

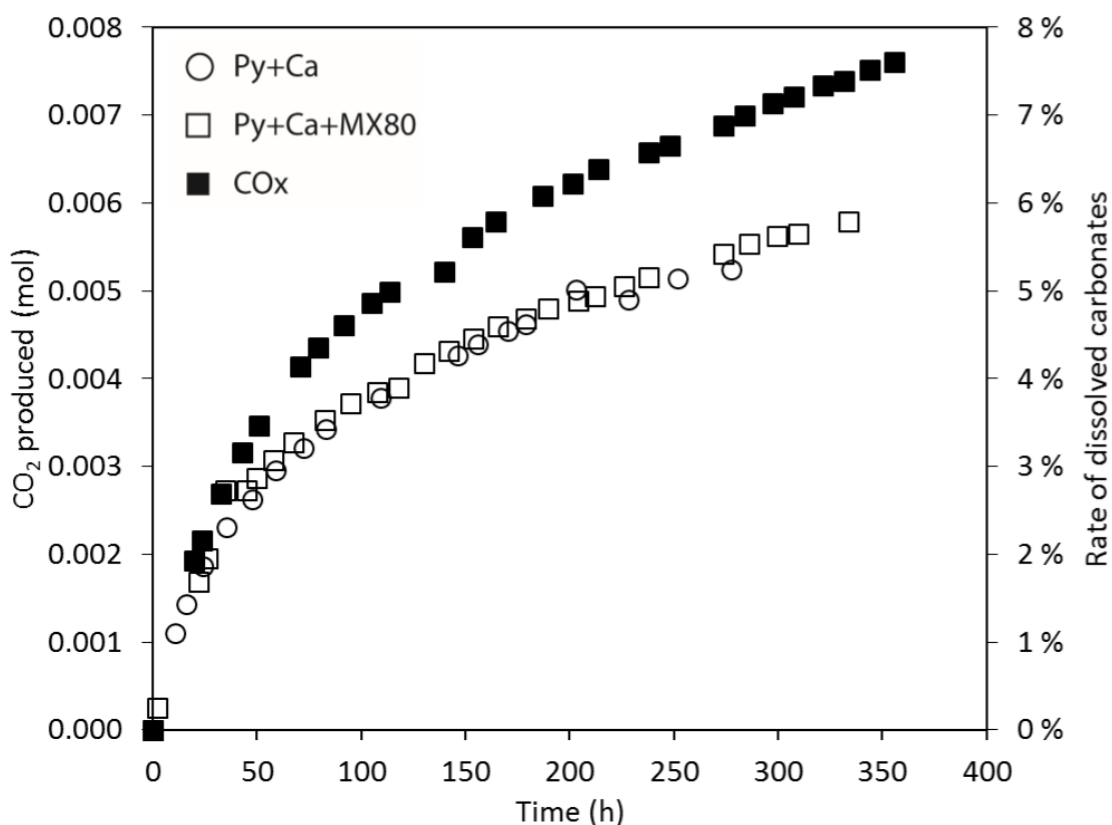


Figure 5. Production of CO₂ (mol) and the rate of dissolved carbonates (%) vs time. Comparison between Py + Ca, Py + Ca + MX80 and COx at 100 °C.

3.2. Solid Characterization

Figure 6 shows the SEM images of solid run products. In the Py experiment (pyrite only, Figure 6A), native sulfur and Fe-oxides were the main characterized secondary minerals. Pristine pyrite was not found. The solid run products from Py + Ca and Py + Ca + MX80 experiments consisted of a similar mineralogical assemblage (Figure 6B–D). Pyrites were recovered by iron oxides (identified as hematite by Raman spectroscopy) and by Ca-sulfates (anhydrite, identified by Raman spectroscopy), the shape of the primitive grain was often preserved (pseudomorphism) (Figure 6D). In the CO_x experiment, the largest pyrite grains were also surrounded by a layer of Fe-oxide. The smallest pyrite grains (size between 1 and 2 μm) were completely replaced by Fe-oxides due to a pseudomorphism mechanism (Figure 6E). Ca-sulfate minerals (gypsum, identified by XRD) were also observed. The XRD pattern shows that after the run the claystone was unchanged for the major species.

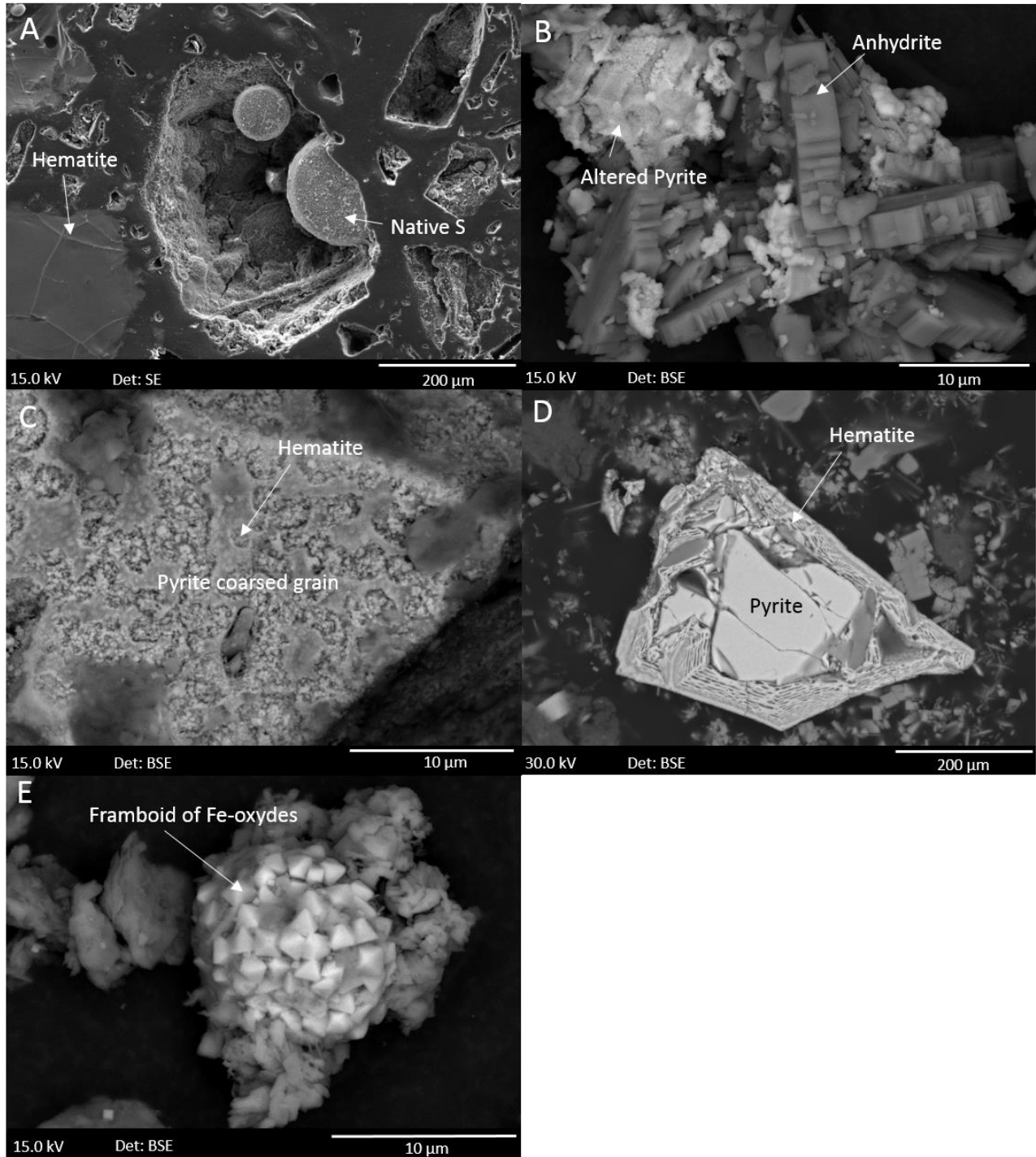


Figure 6. SEM images of the pyrite oxidation run products. (A) Native S and hematite (left bottom corner) into Py experiment. (B) Altered pyrite (left high corner) and anhydrite into Py + Ca. (C) Hematite covering the pyrite grain into Py + Ca + MX80. (D) Hematite covering the pyrite grain in the polished section into Py + Ca + MX80. (E) Hematite replacing the pyrite grain in the COx experiment.

3.3. Geochemical Modeling

3.3.1. Pure Pyrite

The experiments of this study were compared to geochemical modelling performed with Phreeqc (Parkhurst and Appelo, 1999) and Geochemist Workbench software (Bethke and Yeakel, 1998). The thermodynamic database used was Thermoddem (v1.10, BRGM, Orléans, France, (Blanc et al., 2012)). As input data for modelling, 1 g of pyrite was mixed with 3 g of pure water with 2 bar of O₂ (g) and a fixed volume of gas of 0.484 L. The phases authorized to precipitate were goethite, hematite, magnetite, amorphous magnetite, melanterite, pyrite, native sulfur (α , β , γ). The modelling at thermodynamic equilibrium at 100 °C predicted the total oxidation of pyrite to give hematite, with final values of pH = 0.38, Eh = 1.11 V and an ionic strength of 3.7. About 3.4% of water was consumed by the chemical reactions (the final amount of water was 2.897 g). Notice that a high value of ionic strength can affect the calculations of the aqueous species activities and thus the validity of the modelling. The Pitzer model (Pitzer, 1973) could be used for the calculation of activity coefficients of aqueous species. It allowed us to explore ionic strength up to several mol kg⁻¹ (Ge et al., 2008) but the data are scarce and mainly available for simple electrolytes and thus was not able to solve such a complex system. Iron was mainly under 3+ valence and sulfur existed under 6+ valence (sulfates). Native sulfur does not precipitate under the conditions chosen for modelling. Stability diagrams Eh-pH were drawn to better understand the behavior of the Fe-O-S system as a function of chemical parameters (Figure 7). The pyrite stability domain at 100 °C was between pH of around 3 to 9 and Eh between 0 and -0.5 V. The experimental conditions imposed an oxidizing medium and a low pH solution which did not favor the stability of pyrite and permits the precipitation of hematite. Native sulfur, not predicted by the modelling, had a very tiny stability field at 100 °C for pH below 0.1 and for redox potential close to 0.3 V.

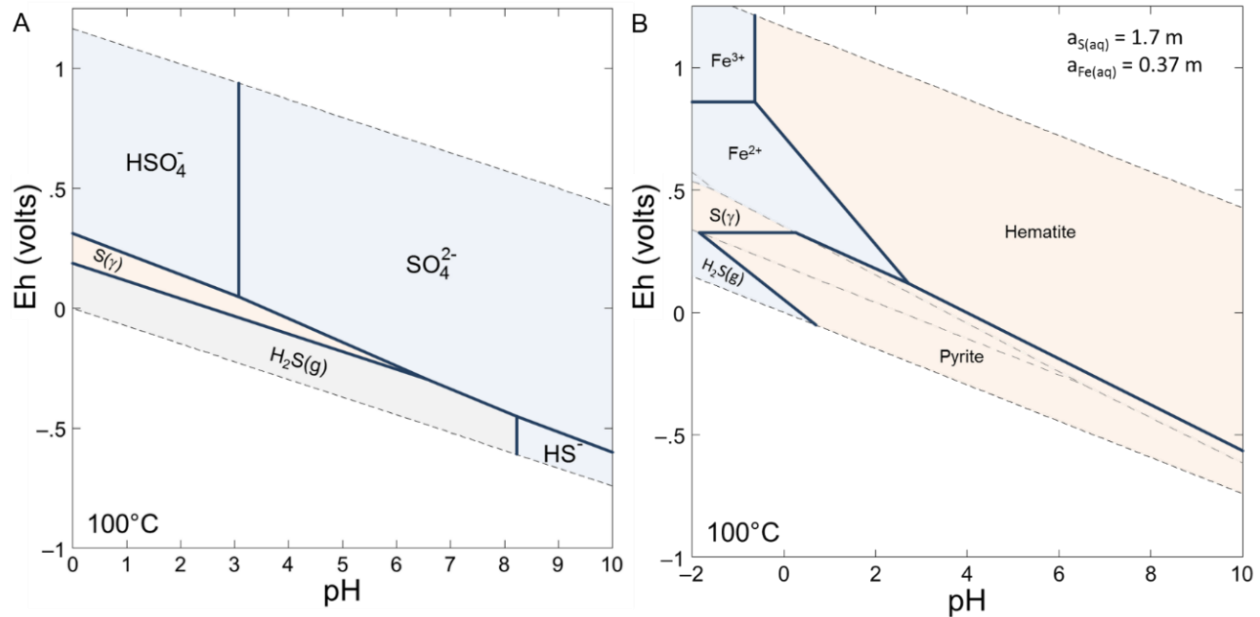


Figure 7. (A) Speciation of sulfur for an activity of 1.7 mol kg⁻¹ at 100 °C. (B) Stability diagram of the Fe-S-O system at 100 °C with activities of aqueous sulfur of 1.7 mol kg⁻¹ and aqueous iron of 0.37 mol kg⁻¹. The considered aqueous and mineral phases were Fe²⁺, Fe³⁺, hematite, pyrite, S (α, β, γ), magnetite, melanterite.

3.3.2. Pyrite with Carbonates and Smectite MX80

A second modelling was carried out with 0.1 mol of calcite (10 g) as a reactant. Additional phases allowed to precipitate were anhydrite, gypsum and siderite. The final pH of the solution was 5.87 and Eh = 0.7 V. A pressure of 1 bar of CO₂ was generated. The final predicted mineral assemblage was anhydrite, calcite (16% is dissolved) and hematite, pyrite being totally oxidized. The ionic strength of the solution was 0.015 in the range of the validity of the coefficient activity laws. Iron concentrations in the solution were low (about 10⁻¹¹ and 10⁻¹⁷ mol kg⁻¹ for Fe³⁺ and Fe²⁺ respectively) whereas sulfates reached about 3 mmol kg⁻¹.

Finally, smectite MX80 was added to the system (0.0035 mol). Beidellite, berthierine and nontronite were authorized to precipitate in addition to the previous modelling. The only

difference with the modelling with pyrite and carbonate was a weak transformation (0.1%) of smectite to give beidellite.

4. Discussion

4.1. Geochemical Approach

From a thermodynamic point of view, the pyrite/O₂ system was strongly unstable and led to the entire oxidation of pyrite to give iron oxide (hematite). Strong acidification of the solution was calculated in the pure pyrite system, which was neutralized when carbonate minerals were added, leading to a partial dissolution of calcite and the production of CO_{2(g)}. The presence of clay mineral (smectite) did not influence the equilibria of the pyrite/calcite/O₂ system.

The geochemical modelling was partially in agreement with the experiments. For pure pyrite system, native sulfur was not predicted by the modelling. The tiny stability field for native sulfur in Eh-pH diagram imposed a strongly constrained reaction path to produce S⁰. Modelling the reaction path of pyrite oxidation can be treated with Phreeqc software by adding step-by-step small quantities of reactant and by calculating the resulting equilibrium state. For simplicity, 10 mol of pyrite were placed in 1 kg of water and up to 50 mol of O₂ were added in 500 steps. Figure 8 shows the evolution of the mineral assemblage as a function of O₂ added. The evolution of both Eh and pH is also given. The oxidation of pyrite led to a significant drop in pH and the substantial increase of the ionic strength of the solution. When the pH becomes negative and for an Eh close to 0.3 V, native sulfur can precipitate as long as pyrite can provide sulfur. In a second time, when pyrite was entirely dissolved, O₂ oxidized both iron in solution and native sulfur to precipitate hematite and give sulfate ions. Thus, native sulfur can be considered as an intermediate product of the reaction and can be explained in experiments by the small amount of water and the limited transport processes, the possible passivation of pyrite by coating oxides and consequently by the control of mineral precipitations by local equilibria.

The presence of carbonate minerals neutralizes the pH. This could explain what was observed in the experiments: a lower reactivity of pyrite when calcite was present, by comparison to pyrite

alone and the absence of native sulfur since a weak pH value could not be reached. Both experiments and modelling confirmed the weak effect of the clay minerals on pyrite oxidation.

The discrepancies between the experiments and thermodynamic modelling can be explained by kinetic effects, in particular, partial pyrite oxidation, which could be related to mechanisms slowing down the alteration. Geochemical modelling can be used in our experiment to qualitatively predict the mineralogical evolution of the system. Quantitative and time-resolved modelling needs accurate activity models (such as Pitzer) and the knowledge of dissolution and precipitation rates of mineral, which is still a matter of research.

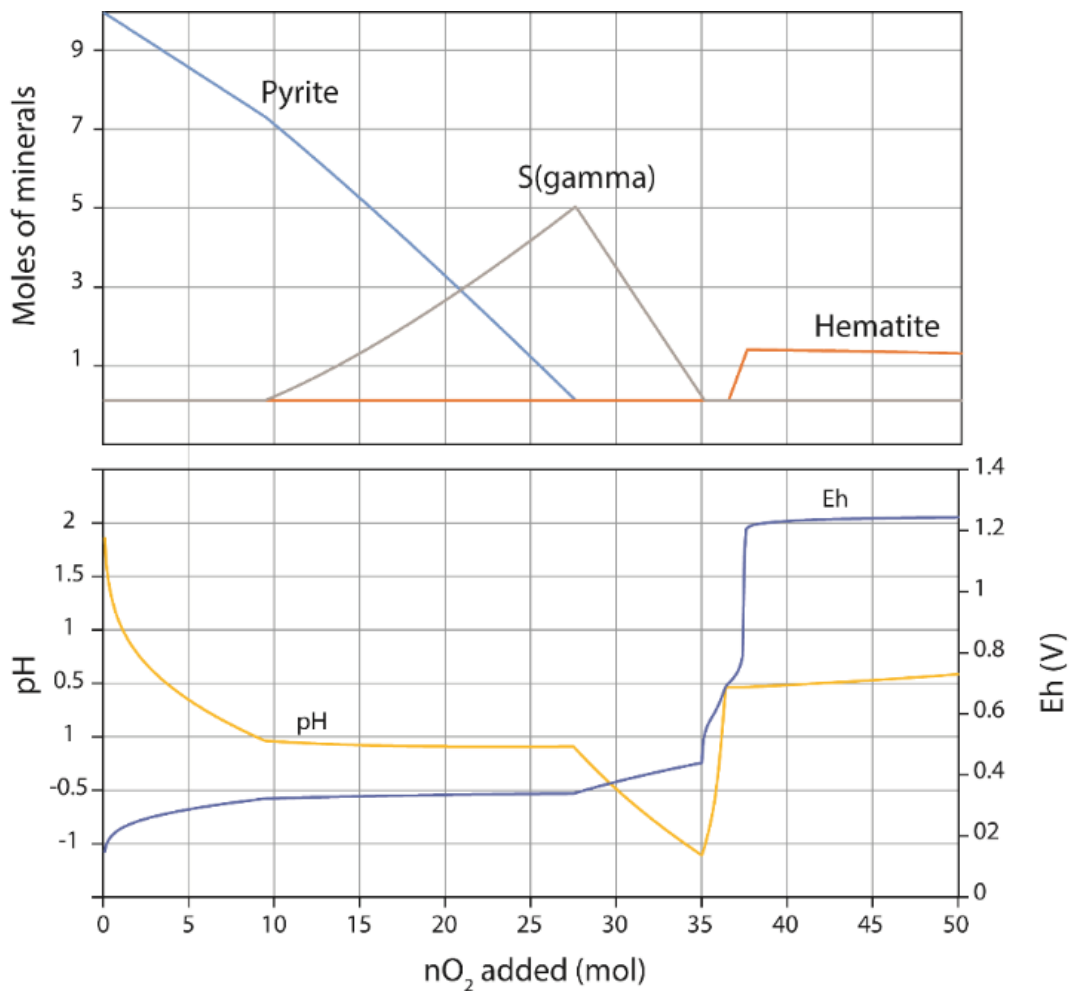


Figure 8. Modelling of pyrite oxidation at 100 °C. Adjunction of O₂ in the system led to pyrite oxidation and to successive precipitation of native sulfur and hematite.

4.2. Kinetics of Pyrite Oxidation

4.2.1. Initial Rates

The initial rates were determined by calculating the slope of the curve at $t = 0$ representing the number of mols of O_2 consumed as a function of time. The values are given in Table 2. Whatever the experiment considered, the initial rate was close to 10^{-7} mol m^{-2} s^{-1} which is comparable with the rate obtained by Jerz and Rimmstidt (Jerz and Rimstidt, 2004) but at 25 °C.

Table 2. Initial rates for each experiment.

Experiment	Initial Rate (mol m^{-2} s^{-1})
Py	$10^{-7.2}$
Py + Ca	$10^{-6.95}$
Py + Ca + MX80	$10^{-7.0}$
COX	$10^{-7.06}$

4.2.2. Rate Law

In the literature, kinetic laws for pyrite oxidation are described with different orders as a function of the mechanisms involved. If transport by diffusion is a limited step, the law is a function of the square root of time and can be written in agreement with Jerz and Rimstidt (Jerz and Rimstidt, 2004) as follows:

$$n = k \cdot t^{0.5} \quad (9)$$

Figure 9 represents the number of mols of O_2 normalized to the surface area of pyrite as a function of the square root of time. As the specific surface area of pyrite was not known in the COx sample, it was adjusted in order to fit the data from the COx experiment with that of the Py + Ca and Py + Ca + MX80 experiments. A surface area of 0.56 m^2 g^{-1} was therefore determined.

When focusing on the experiments containing calcite, the shape of the curves was comparable to linear behavior from 0 to around $600 \text{ s}^{-0.5}$ (100 h) followed by a slope failure indicating a slow-down of the reactions. The k values determined for Py + Ca, Py + Ca + MX80 and COx experiments were 2.7×10^{-5} , 2.87×10^{-5} and $2.66 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-0.5}$ respectively giving a mean value of $2.74 \times 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2} \text{ s}^{-0.5}$. For pyrite alone, the number of oxygens consumed was a linear function of the square root of time between 200 and $800 \text{ s}^{-0.5}$ (10 and 180 h). The kinetics reached a threshold for the longest duration. The k value for Py was $4.78 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-0.5}$.

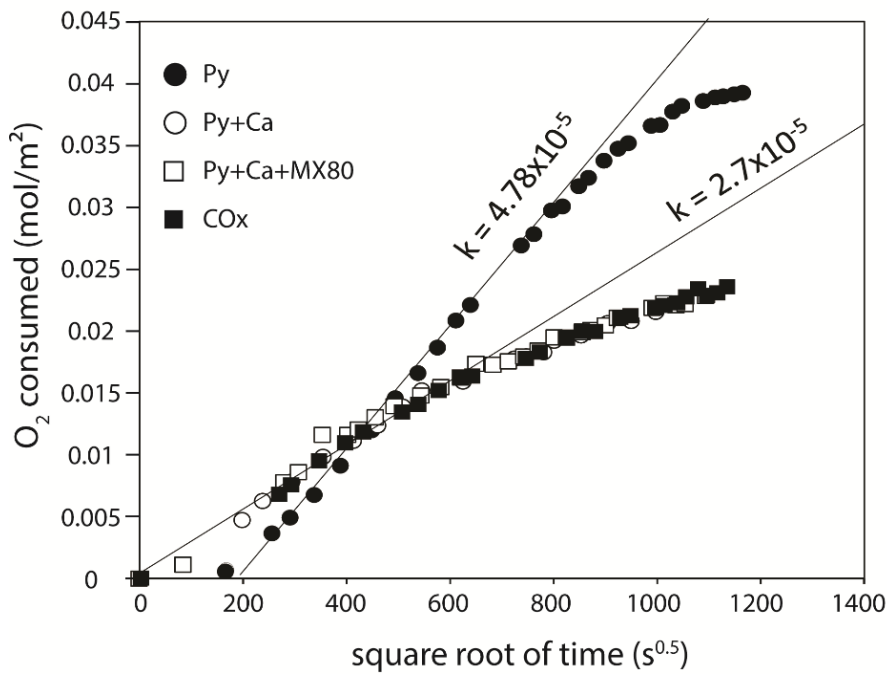


Figure 9. Oxygen consumed normalized to the surface area of pyrite plotted against the square root of time, for Py, Py + Ca, Py + CA + MX80 and COx experiments performed at 100 °C.

Assuming a 0.5 order kinetic law, the rates of pyrite oxidation were treated with the same method described by Jerz and Rimstidt (Jerz and Rimstidt, 2004). The rate can be deduced from the derivative of Equation (9):

$$r = \frac{dn}{dt} = \frac{k}{2 \cdot t^{0.5}} \quad (10)$$

The rate r_0 at each data point (n_0, t_0) was calculated from the slope of the line constituted by the data points prior (n_{-1}, t_{-1}) and following (n_{+1}, t_{+1}) . The slope was thus equal to the rate constant k divided by two. Finally, the rate can be estimated with the following equation:

$$r_0 = \frac{\text{slope}}{t_0^{0.5}} \quad (11)$$

Figure 10 shows the evolution of the numerically determined rate as a function of time. For each experiment, the oxidation slows down when time increases. It confirms that pyrite alone oxidizes faster than when calcite is present. For the longest durations, the rate seems to reach a steady state at about $3 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ whatever the considered experiment.

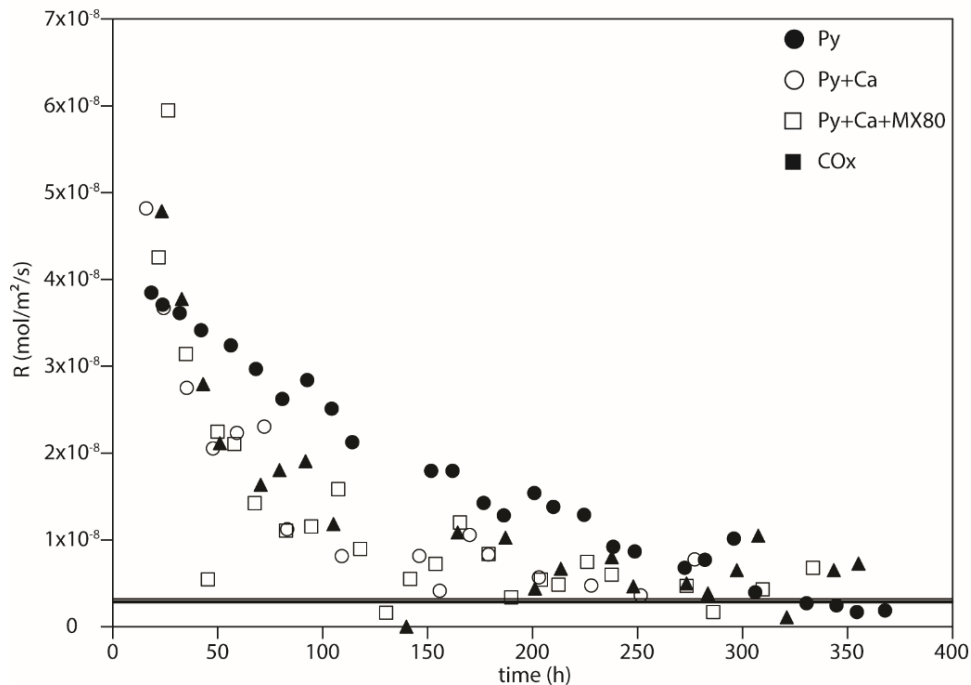


Figure 10. Rates of oxygen consumption numerically determined (Equation (11)) as a function of time in hours.

The determination of an empirical rate law is performed assuming a dependence of oxidation to oxygen pressure (P_{O_2} in bar) and time (in s) in agreement with the Equation (Jerz and Rimstidt, 2004):

$$N = 10^a \cdot P_{O_2}^{0.5} \cdot t^{0.5} \quad (12)$$

Leading to the formulation of the rate of oxidation (mol m⁻² s⁻¹):

$$r = \frac{dn}{dt} = 10^{a-\log(2)} \cdot P_{O_2}^{0.5} \cdot t^{0.5} = 10^b \cdot P_{O_2}^{0.5} \cdot t^{0.5} \quad (13)$$

where *a* corresponds to the fitting parameter used to adjust the model to the data points. The results of modelling are given in Table 3. The *a* parameter is calculated from the least square method.

Table 3. Fitting parameter *a* of the empirical rate law (13).

Experiment	<i>a</i> Parameter (Full Duration)	Correlation Coefficient R ²
Py	-4.50	0.952
Py + Ca	-4.82	0.982
Py + Ca + MX80	-4.76	0.969
COx	-4.84	0.989
Mean for experiments with calcite	-4.82	

The results of the modelling were compared to the experimental data in Figure 11. For pyrite alone, the model did not fit well the experimental data even if the correlation coefficient remained high (R² = 0.952). For experiments with calcite (Py + Ca, Py + Ca + MX80 and COx), the modelling reproduced quite well the experimental data with close fitting parameters. Two laws can be deduced from this study at 100 °C. The first concerned pyrite alone with the following law:

$$r_{Py} = 10^{-4.8} \cdot P_{O_2}^{0.5} \cdot t^{-0.5} \quad (14)$$

The second concerned the pyrite in the presence of carbonates:

$$r_{Py+Ca} = 10^{-5.1} \cdot P_{O_2}^{0.5} \cdot t^{-0.5} \quad (15)$$

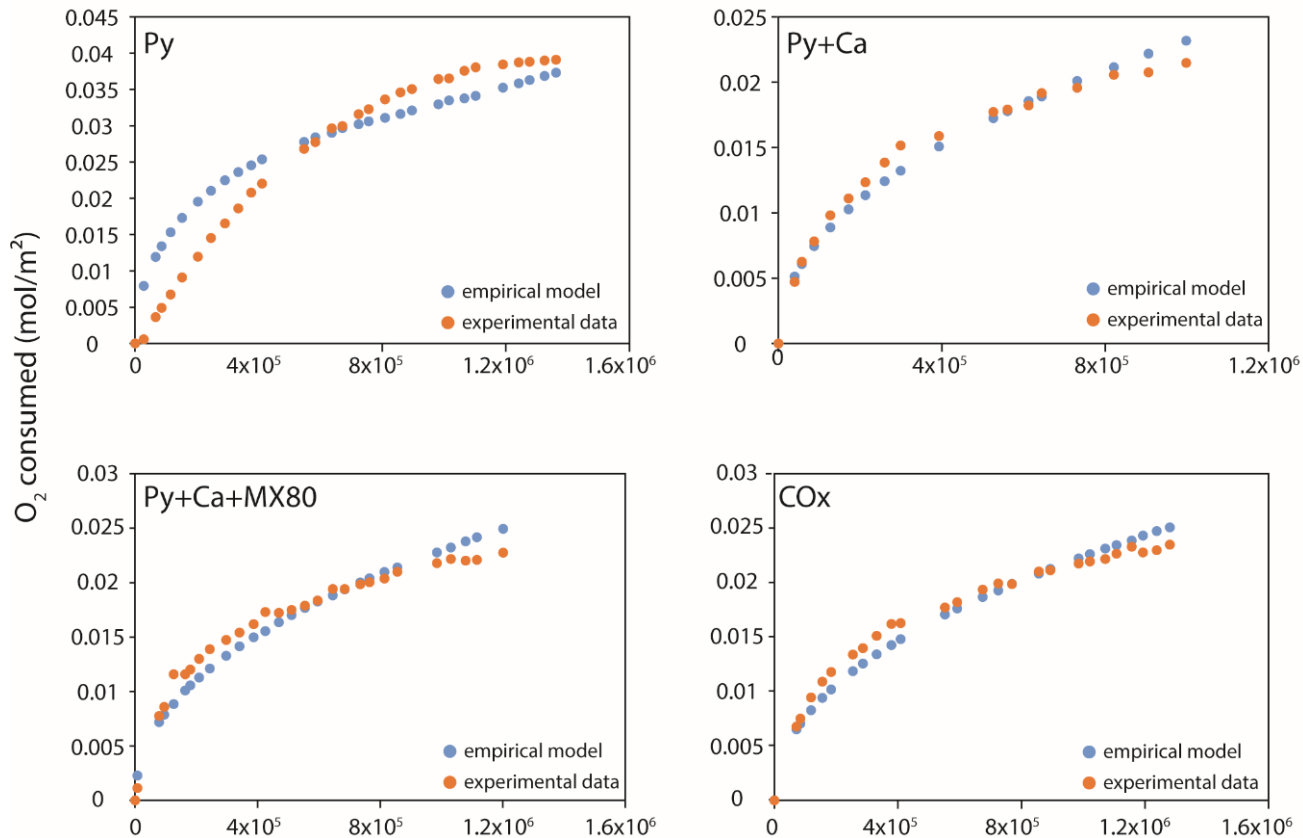
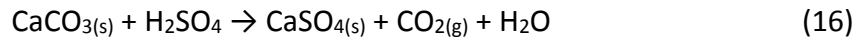


Figure 11. Comparison between the empirical model and the data from experiments. The fitting was carried out on the full duration of the experiments. Notice the good prediction of the model for the experiments with calcite.

The evolution with time of O_2 consumed by pyrite oxidation can be due to several mechanisms. The first is the fastest oxidation of small grains due to their high surface area which can control the oxidation rate of the first times of oxidation. The inflexion of the rate with time can be attributed to several parameters; the decrease of the specific or reactive surface area after consumption of fine grains, the decrease of O_2 pressure with time, the growing up of secondary minerals (oxides or sulfates) on the surface of pyrite limiting the access of O_2 to the fresh surface of pyrite, and finally the change of the solution pH. Looking at the shapes of O_2 consumption with time, the mechanisms involved for pyrite alone, on the one hand, and pyrite with calcite, on the other hand, seem to be different. For pyrite alone, the law proposed by Jerz and Rimmstidt (Jerz and Rimstidt, 2004) as a function of the square root of time and oxygen pressure does not match well with the data, especially for the longest durations where the asymptotic behavior is not predicted by the law. Jerz and Rimmstidt (Jerz and Rimstidt, 2004) do not observe any oxide

precipitation and attribute the slowing down to the formation of a film made of ferrous sulfate and sulfuric acid which plays the role of a diffusion barrier for O₂ transport. In our case, the coating by iron oxides or hydroxides, or by native sulfur could be the main phenomenon leading to the decrease of oxidation rate with time.

When calcite was present in the system, the oxidation rate of pyrite was lower than that calculated for pyrite alone. The pH effect due to the neutralization by carbonates could play a role in the oxidation rate as mentioned by other studies [14,28]. One of the most important effects could be the most favorable precipitation of iron oxides or hydroxides at near neutral conditions. In addition, the presence of calcium in the system led to the precipitation of sulfate minerals, mainly anhydrite which was stable under the experimental conditions. The sulfuric acid resulting from sulfide oxidation attacked the calcite to precipitate anhydrite and release CO₂. This reaction consumed H⁺ and increased the pH of the solution.



The precipitation of sulfates could have an antagonist effect. Anhydrite could cover the pyrite surface hindering the accessibility for oxygen but on the other hand, the consumption of sulfates ions could favor the pyrite oxidation according to the Le Châtelier principle. The observation of solids after experiment shows that pristine pyrite was mainly covered by iron oxides and that sulfates minerals were closely mixed with oxidized pyrites.

5. Conclusions

Pyrite is a common accessory mineral in sedimentary rocks like claystone studied as a potential host rock for the radioactive waste repository. Its oxidation during excavation then operating of underground structures at their near field leads to transient acidification that is harmful to corrosion kinetics of metallic engineered components. A new experimental setup brings new insights on oxidation of pyrite in multiphase systems at high temperature, mixed or not with carbonates and silicates. Measuring oxygen consumption and CO₂ production allowed

us to access qualitative and quantitative information on the processes that occur during oxidation.

When alone in the system, pyrite was totally oxidized by water and oxygen to form iron oxides and sulfuric acid. In the presence of carbonates, the reaction was not completed; less than 50% of the pyrite was oxidized based on the O₂ consumption. In addition, CO₂ was produced due to the hydrolysis of carbonates in an acidic environment. Neoformed solids were identified: anhydrite and iron oxides, as expected. Silicates (quartz and clay minerals) showed little effect on the oxidation rate of pyrite under the experimental conditions. In consequence, our results were interpreted and modelled by considering a simplified pyrite + calcite assemblage.

Carbonate minerals, mainly calcite, play a role of buffer and neutralize the acidity due to pyrite oxidation. If the initial oxidation rates in the systems with pyrite alone and pyrite + carbonates were comparable, the long-term rates were noticeably lower when carbonates are present. The proposed mechanism was that proton consumption and pH rise during carbonates hydrolysis allow different mineral phases to form on pyrite and decrease the specific surface area of pyrite, therefore the oxidation rate.

Transposed at the scale of the repository, the results confirm the hypothesis that in claystone, oxidation of pyrite, when in contact with carbonates, CO_{2(g)} is released, which can migrate into the rock or to void like the disposal cell and may dissolve in water if available, producing a secondary acid. Proposed control of the process for some disposal cell is to emplace an alkaline material between the near filed oxidized claystone and the metallic engineered component so as to limit the oxidation and to neutralize the acidity coming from the claystone. This will be the aim of further studies.

References

1. Tauson, V.; Kravtsova, R.; Grebenshchikova, V.; Lustenberg, E.; Lipko, S. Surface typochemistry of hydrothermal pyrite: Electron spectroscopic and scanning probe microscopic data. II. Natural pyrite. *Geochem. Int.* **2009**, *47*, 231.
2. Hiskey, J.B.; Schlitt, W. Aqueous oxidation of pyrite. In *Interfacing technologies in solution mining*, Proc. 2nd SME-SPE Int. Solution Mining Symp., 1982.
3. Appelo, C.A.J.; Verweij, E.; Schäfer, H. A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. *Appl. Geochem.* **1998**, *13*, 257–268.
4. Sun, H.; Chen, M.; Zou, L.; Shu, R.; Ruan, R. Study of the kinetics of pyrite oxidation under controlled redox potential. *Hydrometallurgy* **2015**, *155*, 13–19.
5. Kameia, G.; Ohmotob, H. The kinetics of reactions between pyrite and O₂-bearing water revealed from in situ monitoring of DO, Eh and pH in a closed system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 2585–2601.
6. Plumlee, G.S.; Logsdon, M.J. The environmental geochemistry of mineral deposits. *Rev. Econ. Geol.* **1999**, *6*, doi:10.5382/Rev.06.
7. Necib, S.; Linard, Y.; Crusset, D.; Michau, N.; Dumas, S.; Burger, E.; Romaine, A.; Schlegel, M.L. Corrosion at the carbon steel clay borehole water and gas interfaces at 85 °C under anoxic and transient acidic conditions. *Corros. Sci.* **2016**, *111*, 242–258.
8. Crusset, D.; Deydier, V.; Necib, S.; Gras, J.-M.; Combrade, P.; Féron, D.; Burger, E. Corrosion of carbon steel components in the French high-level waste programme: Evolution of disposal concept and selection of materials. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2017**, *52*, 17–24.
9. Garrels, R.; Thompson, M. Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. *Am. J. Sci.* **1960**, *258*, 57–67.
10. Singer, P.C.; Stumm, W. Acidic mine drainage: The rate-determining step. *Science* **1970**, *167*, 1121–1123.
11. Jerz, J.K.; Rimstidt, J.D. Pyrite oxidation in moist air. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 701–714.
12. Borek, S.L. Effect of humidity on pyrite oxidation. In *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation, Proceedings of the 204th National Meeting of the American Chemical Society, Washington, DC, USA, 26 August 1992*; ACS Publications: Washington, DC, USA, 1994.
13. Nicol, M.; Miki, H.; Basson, P. The effects of sulphate ions and temperature on the leaching of pyrite. 2. Dissolution rates. *Hydrometallurgy* **2013**, *133*, 182–187.
14. McKibben, M.A.; Barnes, H.L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, *50*, 1509–1520.
15. Nicholson, R.V.; Gillham, R.W.; Reardon, E.J. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1988**, *52*, 1077–1085.
16. Bonnet, J.; Mosser, R.; Caumon, M.-C.; Rouer, O.; André-Mayer, A.-S.; Cauzid, J.; Peiffert, C. Trace Element Distribution (Cu, Ga, Ge, Cd, and Fe) IN Sphalerite from the Tennessee MVT Deposits, USA, By Combined EMPA, LA-ICP-MS, Raman Spectroscopy, and Crystallography. *Can. Mineral.* **2016**, *54*, 1261–1284.
17. Guillaume, D. Etude Expérimentale Du Système Fer-Smectite en Présence De Solution à 80 °C Et 300 °C. Ph.D. Thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, France, 2002.
18. Yven, B.; Sammartino, S.; Geraud, Y.; Homand, F.; Villieras, F. Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin). *Mém. Soc. Géol. France* **2007**, *178*, 73-90.
19. Fagerlund, G. Determination of specific surface by the BET method. *Matér. Constr.* **1973**, *6*, 239–245.

20. Truche, L. Transformations minéralogiques et géochimiques induites par la présence d'hydrogène dans un site de stockage de déchets radioactifs. Ph.D. Thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2009.
21. Gaucher, E.; Robelin, C.; Matray, J.M.; Negrel, G.; Gros, Y.; Heitz, J.F.; Vinsot, A.; Rebours, H.; Cassagnabère, A.; Bouchet, A. ANDRA underground research laboratory: Interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian—Oxfordian formation by investigative drilling. *Phys. Chem. Earth Parts A/B/C* **2004**, *29*, 55–77.
22. Pacini, C.; Morajkar, P.; Faure, P.; Burkle-Vitzthum, V.; Randi, A.; Lorgeoux, C.; Pironon, J.; Morel, D. Effect of the Injection of a Gas Mixture (CO₂ + O₂) Onto Residual hydrocarbOns in a Depleted oil Reservoir: Experiments and Modelling. *Energy Procedia* **2014**, *63*, 7830–7835.
23. Parkhurst, D.L.; Appelo, C. *User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*; Earth Science Information Center: Reston, USA, 1999.
24. Bethke, C.; Yeakel, S. The Geochemist's Workbench Release 3.0. In *User's Guide Hydrogeology Program University III Champaign-Urbana*; Publisher: Champaign, USA, 1998.
25. Blanc, P.; Lassin, A.; Piantone, P.; Azaroual, M.; Jacquemet, N.; Fabbri, A.; Gaucher, E.C. Thermodem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Appl. Geochem.* **2012**, *27*, 2107–2116.
26. Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 268–277.
27. Ge, X.; Zhang, M.; Guo, M.; Wang, X. Correlation and Prediction of Thermodynamic Properties of Some Complex Aqueous Electrolytes by the Modified Three-Characteristic-Parameter Correlation Model. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 950–958.
28. Williamson, M.A.; Rimstidt, J.D. The Kinetics and Electrochemical Rate-Determining Step of Aqueous Pyrite Oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 5443–5454.

PARTIE V. INTERACTION CO_x/MREA

Afin d'évaluer l'influence du matériau de remplissage sur la réactivité du CO_x, deux expériences d'interaction en batch entre le CO_x (sain ou oxydé) et le MREA ont été réalisées à 90 °C. La première a mis en contact du CO_x oxydé et du MREA (CO_x-o/MREA) avec une solution de NaCl-CaCl₂, solution utilisée dans les études précédentes d'interactions CO_x/Fer (Pignatelli et al., 2014, Bourdelle et al., 2014 ; 2017). La deuxième expérience a consisté en un mélange CO_x sain/MREA (CO_x-s/MREA) avec la solution « CO_x sain ». Certains résultats présentés dans cette partie seront également comparés aux résultats obtenus par Mosser-Ruck et al. (2013) à partir d'une expérience où seule l'argilite du Callovo-Oxfordien (en partie oxydé et contenant des argiles interstratifiées illite/smectite) avait été chauffée à 90 °C dans une solution faiblement chlorurée. Les paramètres de ces différentes expériences sont présentés dans le Tableau V. 2. Le volume du ciel de gaz est calculé en prenant en compte les masses volumiques des matériaux introduits (MREA = 1,18 g.cm⁻³, CO_x = 2,5 g.cm⁻³).

Expériences	Masse (g) des réactifs en poudre introduits dans l'autoclave			Volume (mL)		P _{Ar} (bar) à 25°C (±0,01 bar)	Durée (jours)
	CO _x	MREA	Solution	autoclaves	ciel de gaz		
CO _x -s/MREA	12	12	Sol. CO _x sain (120)	175	31	1,3	129
CO _x -o/MREA	12	12	Sol. NaCl-CaCl ₂ (120)	175	31	0,9	137
CO _x seul (Mosser-Ruck et al. (2013))	12	0	Sol. NaCl-CaCl ₂ (120)	175	36	1,07	36

Tableau V. 2 : Composition des mélanges réactionnels, volume des ciels de gaz après remplissage de l'autoclave, pression d'argon appliquée à 25°C et durée des différentes expériences. Expérience « CO_x seul » : Mosser-Ruck et al. (2013). Composition des solutions : cf. PARTIE III.

V. 1. Evolution de la pression et de la composition du ciel de gaz pendant les expériences

La pression mesurée à 90 °C est restée stable durant les expériences COx-s/MREA et COx-o/MREA (respectivement 2 bar et 1,6 bar). Ces pressions correspondent à la pression d'argon imposée au départ additionnée de celle de la vapeur d'eau saturante, voisine de 0,7 bar à 90 °C. L'analyse du ciel de gaz par chromatographie en fin d'expérience n'a révélé que l'argon introduit au départ dans chaque expérience. Dans l'expérience avec du COx seul (Mosser-Ruck et al. 2013), une pression de 0,038 (\pm 0,02) bar de CO₂ avait été mesurée. La présence de MREA dans les expériences COx/MREA inhiberait la production de CO₂ ou bien le dioxyde de carbone gazeux produit pendant les expériences serait utilisé pour former de nouvelles phases minérales.

V. 2. Evolution du pH et de la composition chimique des solutions expérimentales

V. 2. 1. Suivi du pH

La Figure V. rapporte l'évolution du pH dans les expériences COx-o/MREA et COx-s/MREA ainsi que dans celle appelée « COx seul » issue des travaux de Mosser-Ruck et al. (2013). En présence de MREA, les mesures de pH in-situ montrent que le milieu devient basique au cours du temps. Sur les premières 48h dans les expériences COx-o/MREA et COx seul, le pH diminue d'environ 1 unité (Figure V. 1). Cependant, alors que dans l'expérience COx seul le pH se stabilise rapidement à 6,8, il augmente de façon régulière dans l'expérience COx-o/MREA pour atteindre 8,2 à 5 mois. Dans l'expérience avec du COx sain, la diminution de pH en début d'expérience se fait en 24h et est moins importante que dans celle observée dans l'expérience avec du COx oxydé (0,2 unité pH en 24h) puis on observe également une augmentation du pH pour atteindre 8,4 à 5 mois (Figure V. 1). Il est important de noter que le pH n'est toujours pas stabilisé au bout de 5 mois, contrairement à l'expérience COx seul où le pH se stabilise au bout d'une quinzaine de jours.

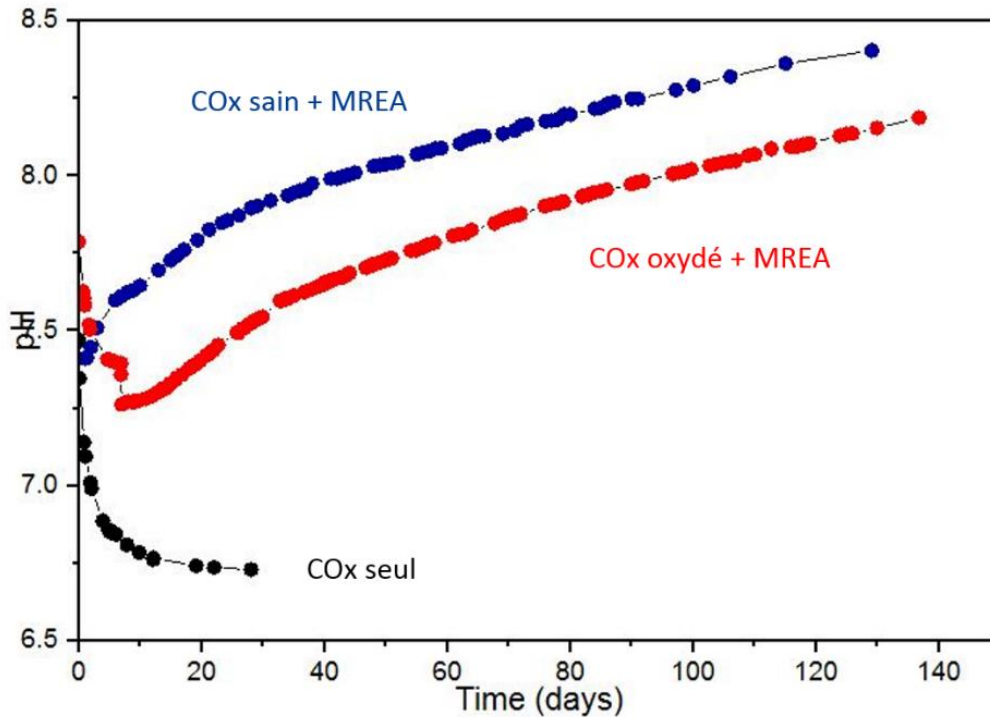


Figure V. 1 : Evolution du pH à 90 °C au cours du temps dans les expériences COx-o/MREA (en rouge), COx-s/MREA (en bleu) et dans l'expérience COx seul (en noir) de Mosser-Ruck et al. (2013).

V. 2. 2. Chimie des solutions expérimentales

Les analyses chimiques des solutions expérimentales sont reportées dans le Tableau V. 2.

Dans l'expérience avec du COx seul en présence de la solution NaCl-CaCl₂, la solution expérimentale présente un enrichissement en Ca²⁺ (+ 2,96 mmol/L), en Na⁺ (+ 4,53 mmol/L), en SO₄²⁻ (+ 1,94 mmol/L), en Mg²⁺ (+ 2,22 mmol/L) et en Si (+ 0,25 mmol/L) (Tableau V. 2). La présence de Mg, Na et Ca en concentrations plus importantes suggère une dissolution probable des argiles de type smectite mais également des échanges potentiels avec K. L'augmentation importante en K⁺ (+ 19,95 mmol/L) et en Cl⁻ (+27,6 mmol/L) est attribuée en partie à une pollution en KCl liée à l'utilisation de la sonde pH en verre dans l'expérience menée par Mosser-Ruck et al. (2013), car la contribution des sels issus de l'eau interstitielle naturelle du COx, dans les conditions de l'expérience, en particulier celle des Cl⁻, est négligeable (<0.5 mmol/L). L'analyse de la solution du doublon de cette expérience sans sonde pH également présentée dans le tableau V. 2 appuie

cette hypothèse. Une partie du K peut aussi être due à la dissolution de feuillets d'illite comme l'ont montré Mosser-Ruck et al. (2013) dans la même expérience dupliquée dans un autoclave dédié uniquement aux prélèvements de la solution expérimentale et des gaz. Ce K peut s'échanger avec Na et Ca des smectites du COx. Les sulfates dosés peuvent être corrélés à Ca et issus de la dissolution de minéraux de type gypse ou anhydrite.

Dans les essais COx oxydé/MREA, on observe des tendances similaires : un enrichissement en Si (+ 2,9 mmol/L), Mg (+ 0,8 mmol/L), SO_4^{2-} (+ 3,6 mmol/L), K (10,5 mmol/l), Na (+ 8,5 mmol/L) et Ca (+ 5,8 mmol/L) de cette solution. Le pH de cette solution étant de 8,2, les carbonates du COx sont stables. Par contre, les formes de la silice (quartz du COx-o et fumée de silice du MREA) pourront se dissoudre, d'où le silicium en solution. La forte concentration en K et en Cl dans l'expérience COx oxydé/MREA s'explique également en partie par une pollution due à la sonde pH.

Un enrichissement en Si (+ 2,7 mmol/L) et Ca (+ 3,3 mmol/L) de la solution au contact du COx sain ainsi qu'une diminution de la concentration en SO_4^{2-} (- 6,9 mmol/L), en Na (- 5 mmol/L) et Mg (- 3,5 mmol/L) sont constatés. La sonde pH en verre défectueuse, à l'origine de la contamination en K et Cl^- , a été changée avant le début de cette expérience. C'est pourquoi on n'observe pas d'enrichissement en K dans cette expérience.

mmol/L (incertitude mesure)	Si (5%)	Mg (5%)	Ca (5%)	Na (5%)	K (5%)	Fe (5%)	SO_4^{2-} (5%)	Cl (5%)	pH (T°C)
Sol. NaCl-CaCl ₂			3,8	20,7				28,3	6,4 (25°C)
COx seul : expérience avec sonde pH	0,3	2,2	6,8	25,2	19,9	< 10 ⁻⁷	1,9	55,9	6,75 (90°C)
COx seul : expérience sans sonde pH	0,9	1,1	3,3	21	1,1	< 10 ⁻⁷	1,8	32,1	Non mesuré
COx-o / MREA	2,9	0,8	9,6	29,2	48,1	< 10 ⁻⁷	3,6	65,9	8,2 (90°C)
Sol. COx-s		4	9	40			15,5	35	6,6 (25°C)
COx-s/MREA	2,7	0,5	12,3	35,0	<0,002	< 10 ⁻⁷	8,6	62,4	8,4 (90°C)

Tableau V. 2 : Analyse par ICP-MS (cations) et spectroscopie UV-visible (anions) des solutions de départ (Sol NaCl-CaCl₂ et Sol. COx-s) et des solutions post-expériences COx oxydé/MREA, COx sain/MREA et COx seul.

V. 3. Evolution minéralogique et chimique des solides

V. 3. 1. Résultats obtenus par diffraction des rayons X

La minéralogie de départ n'a pas été modifiée drastiquement dans les expériences COx-s/MREA et COx-o/MREA pour ce qui concerne les phases majeures bien cristallisées (quartz, calcite, pyrite sont toujours observés dans les produits des expériences). On note cependant la présence de nouvelles phases minérales après chauffage en présence de MREA: gypse et cristobalite respectivement dans les expériences avec du COx sain et du COx oxydé (Figure V. 2).

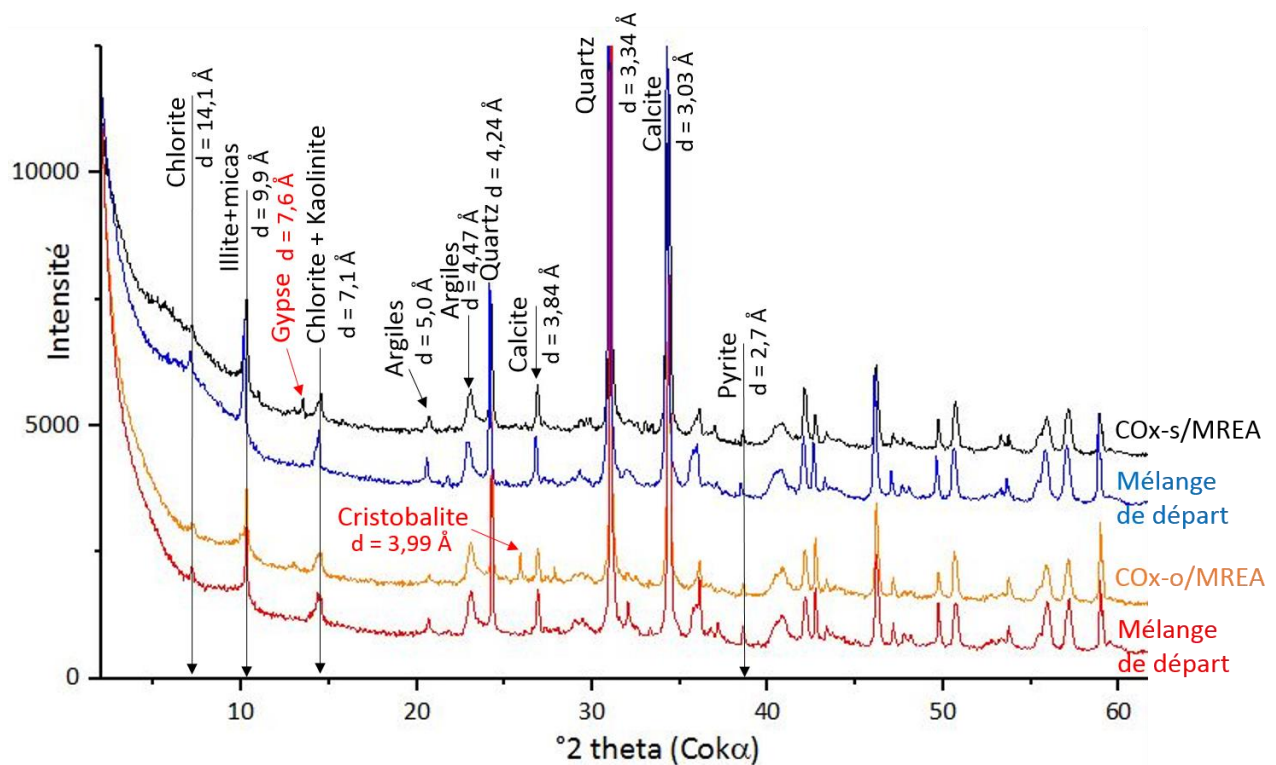


Figure V. 2: Diffractogrammes sur roche totale des échantillons post-expériences COx-o/MREA (en orange) et COx-s/MREA (en noir) comparés avec ceux des mélanges de départ non chauffés (COx oxydé/MREA en rouge et COx sain/MREA en bleu).

Des analyses par DRX sur la fraction fine ($< 2 \mu\text{m}$) séchée à l'air (AD) et saturée à l'éthylène glycol (EG) ont été réalisées (Figure V. , Figure V. 4). Sur les diffractogrammes de l'expérience COx-s/MREA, on observe la disparition du « plateau » de diffraction (entre 14 et 10 \AA) après

expérimentation (Figure V. 3). Ceci démontre une dissolution des interstratifiés chlorite/smectite. On observe toujours l'épaulement aux petits angles (15,6 Å) avec un gonflement à l'EG (16,3 Å) interprété comme de la smectite magnésienne et/ou calcique. Le reste de la fraction argileuse (illite, kaolinite et chlorite) est toujours observable en DRX.

Sur les diffractogrammes de l'expérience COx-o/MREA (Figure V. 4), on observe une modification de l'épaulement correspondant aux interstratifiés illite/chlorite (entre 12 et 10 Å). Ceci peut suggérer une dissolution partielle de certains feuillets de chlorite de ces interstratifiés. Le diffractogramme des produits de l'expérience COx-o/MREA traité à l'EG montre également l'apparition d'un épaulement aux petits angles à 15,6 Å, l'EG correspondant à la formation potentielle de smectites Mg/Ca. La fraction fine de cet échantillon contient donc de la chlorite, de l'illite, de la kaolinite, des interstratifiés illite/chlorite (moins abondants que dans le COx-o de départ) et une nouvelle phase argileuse de type smectite magnésienne et/ou calcique (Tableau V. 3).

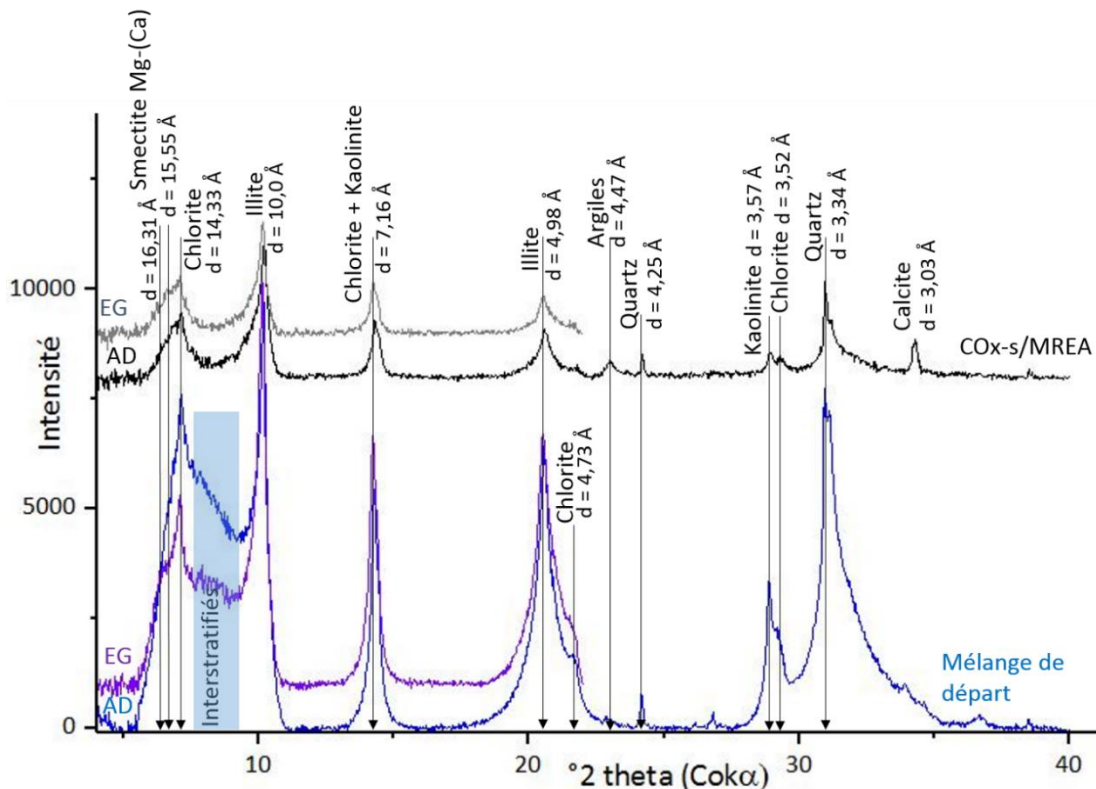


Figure V. 3: Diffractogrammes de la fraction fine (< 2μm) des échantillons post-expériences COx-s/MREA (AD en noir, EG en gris) comparés avec ceux du mélange de départ COx sain/MREA (AD en bleu, EG en violet).

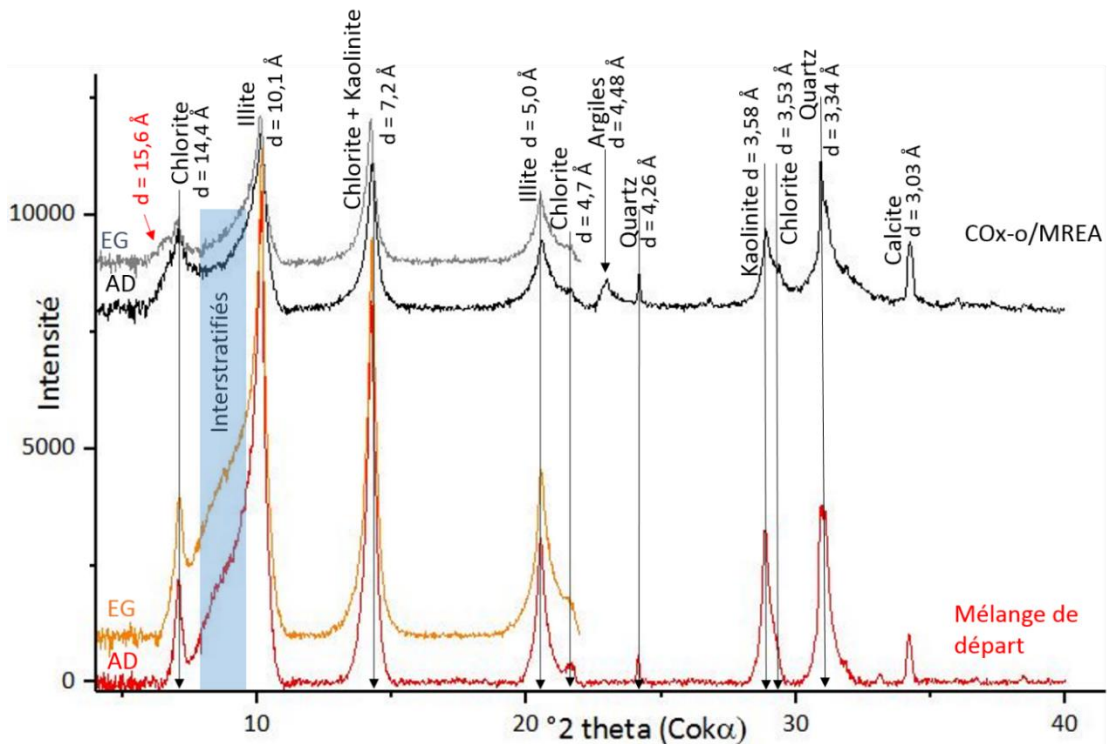


Figure V. 4: Diffractogrammes de la fraction fine ($< 2\mu\text{m}$) des échantillons post-expériences COx-o/MREA (AD en noir, EG en gris) comparés avec ceux du mélange de départ COx oxydé/MREA (AD en rouge, EG en orange).

Le Tableau V. 3 présente l'abondance massique relative des minéraux argileux dans les produits de réaction des expériences et comparée à celle du COx sain et du COx oxydé en utilisant la méthode d'Holtzapffel (1985). L'abondance de la kaolinite reste constante (5 à 7 % dans le COx oxydé et le produit de réaction de l'expérience COx-o/MREA et 3 % dans le COx sain et le produit de réaction de l'expérience COx-s/MREA). Les proportions de smectite-Mg/Ca augmentent dans les deux expériences (+ 13 % dans COx-o/MREA, + 3 dans COx-s/MREA). Dans l'expérience COx oxydé/MREA, l'illite est moins abondante (- 10 %). Les quantités d'interstratifiés et de chlorite sont relativement stables (entre 27 % et 29 % et 22 % et 19 % respectivement). Dans l'expérience COx sain/MREA, la proportion des interstratifiés diminue par rapport à celle des autres minéraux argileux (- 8 %). Les quantités de chlorite et d'illite augmentent mais restent dans l'incertitude de la méthode (15 à 20 % et 27 à 31 % respectivement).

	Smectite (%)	Chlorite (%)	Interstratifiés (%)	Illite (%)	Kaolinite (%)
COx oxydé	0	22	27,5	43	7,5
COx-o/MREA	13	19	29	33	5
COx sain	20	15	35	27	3
COx-s/MREA	23	20	23	31	3

Tableau V. 3 : Abondances massiques relatives ($\pm 5\%$) des minéraux argileux dans les échantillons post-expériences comparées à celles des COx sain et oxydé. Calcul des pourcentages basé sur la méthode de Holtzapffel (1985).

V. 3. 2. Analyses chimiques sur roche totale

Les analyses chimiques sur les solides ne montrent pas de différences majeures avant et après expérimentation (Tableau V. 4). Ceci signifie qu'il n'y a pas de dissolution de phases ou, a contrario, qu'il n'y a pas de néoformations en quantité suffisante pour être détectées par cette méthode. Les légères variations observées peuvent s'expliquer par l'incertitude de mesure de la méthode analytique utilisée et/ou pourraient être dues à une hétérogénéité minéralogique sur la prise d'essai.

% massique (incertitude mesure)	SiO ₂ (2%)	Al ₂ O ₃ (2%)	Fe ₂ O ₃ (10%)	MnO (5%)	MgO (5%)	CaO (2%)	Na ₂ O (15%)	K ₂ O (10%)	TiO ₂ (20%)	P ₂ O ₅ (15%)	S tot (2%)	PF	Total
COx-o/MREA départ	42,1	9,6	3,4	0,07	2,6	15,9	0,2	2	0,6	0,02	0,5	19,3	96,3
COx-o/MREA	44,4	10,1	3,7	0,06	2,3	14,1	0,3	2,7	0,6	0,1	0,5	17,8	96,7
COx-s/MREA départ	42,4	8,5	3,2	0,1	2,4	18,2	0,2	2,0	0,5	0,03	0,6	19,9	98,0
COx-s/MREA	43,3	8,0	2,8	0,07	2,9	16,7	0,5	3,2	0,4	0,1	0,7	21,7	100,4

Tableau V. 4 : Analyse sur roche totale par ICP-OES (S total mesuré par ICP-MS) des mélanges de départ avec COx oxydé ou sain et des solides post-expériences COx-o/MREA et COx-s/MREA. Résultats donnés en pourcentages massiques. P.F. : perte au feu.

V. 4. Synthèse intermédiaire

Production de gaz dans les expériences d'interaction COx (oxydé ou sain) et MREA

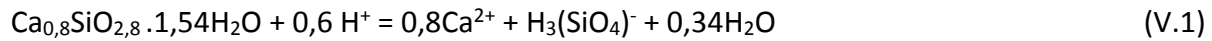
Contrairement à l'expérience de Mosser-Ruck et al. (2013) réalisée avec du COx seul dans une solution NaCl-CaCl₂ dans laquelle un peu de CO₂ avait été détecté (38 mbar de CO₂ à la fin de l'expérience), les mélanges COx-o ou COx-s/MREA chauffés à 90 °C pendant plus de 100 jours n'ont pas généré de gaz en quantités supérieures à la limite de détection (seuil de détection = 4 mbar). Mosser-Ruck et al. (2013) puis Bourdelle et al. (2014 et 2017) expliquent que la production de CO₂ dans leurs expériences résulte de la dissolution des carbonates du COx. En présence de MREA, soit les carbonates présents dans le COx (calcite et dolomite) et dans le MREA (hydrotalcite) ne se dissolvent pas en quantités suffisantes pour produire une P_{CO2} détectable parce que le pH des solutions expérimentales est plus élevé (> 8 à 90 °C) en présence de MREA, soit le CO₂ gaz se dissout dans la solution et réagit avec d'autres éléments chimiques pour former des carbonates.

Transformations minéralogiques et évolution de la composition des solutions dans les expériences d'interaction COx (oxydé ou sain) et MREA

Excepté la formation d'une argile de type smectite-Mg,Ca dans le cas où le COx oxydé est en contact avec du MREA, les évolutions minéralogiques observées dans ces expériences sont similaires à celles observées dans l'expérience décrite par Mosser-Ruck et al. (2013) et se résument principalement à une altération des minéraux interstratifiés.

Concernant les solutions expérimentales, la diminution de pH (d'une demi-unité environ et d'une unité) dans les premières 24h ou 48h des expériences COx-s/MREA et COx-o/MREA et COx seul respectivement correspond à une phase de dissolution des minéraux argileux du COx comme démontré par Bourdelle et al. (2014 ; 2017) dans des expériences en présence de fer.

Mg et Ca peuvent être fournis par la dissolution de la dolomite, comme démontré par la disparition partielle du pic sur le diffractogramme de roche totale et/ou par la dissolution des argiles. Puis la solution devient basique à cause de la dissolution des phases types CSH du MREA :



L'enrichissement en Si, Mg, SO_4^{2-} , Na et Ca de la solution expérimentale de l'expérience COx o/MREA en présence d'une solution chlorurée démontre la dissolution de fumée de silice et des phases types CSH du MREA mais aussi d'argiles, ainsi que de sulfates (anhydrite présente dans le ciment du MREA et/ou gypse du COx oxydé).

L'enrichissement en Si et Ca de la solution en contact avec du COx sain est cohérent avec la dissolution d'argiles (feuillet de smectite dans les interstratifiés) alors que la diminution de la concentration en SO_4^{2-} est due à la formation de gypse détecté par DRX. L'appauvrissement en Na et Mg peut s'expliquer par un phénomène d'échanges cationiques dans l'espace interfoliaire des argiles ou par la précipitation de phase argileuse comme la chlorite par exemple. Les concentrations en sulfates observées dans les solutions expérimentales pourraient aussi être en parties liées au soufre déjà présent dans le ciment du MREA.

Dans l'expérience de Mosser-Ruck et al. (2013) où du COx seul est placé en présence de la solution NaCl-CaCl₂, on observe un enrichissement en Ca, en K, en Na, en SO_4^{2-} , en Cl, en Mg et en Si. La présence de Si, K, Mg, Na et Ca en solution est expliquée par ces auteurs comme résultant de la dissolution des interstratifiés de type illite/smectite du COx. La présence de SO_4^{2-} pourrait être liée à la dissolution de gypse observé dans le COx.

Influence de la présence de MREA

L'enrichissement plus important en Si dans les expériences contenant du MREA est dû à la dissolution de la fumée de silice liée à l'augmentation du pH et/ou la dissolution des CSH présents dans ce matériau. La proportion plus importante de Ca, Na, SO_4^{2-} peut également être due à la dissolution de phases du MREA comme l'anhydrite, les CSH et les adjuvants du ciment (Na_2O) mais une fraction pourrait aussi provenir d'échanges cationiques dans les smectites.

En résumé, l'ajout de MREA au contact du COx conduit à des solutions expérimentales plus riches en certains éléments (Si, Ca, Na), liées à la dissolution des phases qui le composent (la fumée de silice, les CSH, l'hydrotalcite) avec un pH entre 8,2 et 8,4 au bout de 5 mois contre 6,8 après 1 mois à 90 °C dans l'expérience sans MREA (Mosser-Ruck et al., 2013). Avec un rapport massique COx/MREA de 1, et en présence d'une solution chlorurée au départ (NaCl-CaCl₂) ou d'une solution plus riche en Mg, Ca, Na et sulfates, la principale transformation minéralogique consiste en la dissolution des argiles interstratifiées comme dans l'expérience de Mosser-Ruck et al. (2013), mais des nouvelles phases minérales apparaissent, comme des smectites riches en magnésium et/ou calcium, interstratifiées ou pas à des feuillets de chlorite (les éléments Mg et Ca étant fournis par la dissolution des argiles mais également des sulfates de calcium et l'hydrotalcite du MREA). Du gypse apparaît dans l'expérience COx-s/MREA et de la cristobalite dans l'expérience COx-o/MREA.

PARTIE VI. INTERACTION MREA/FER OU ACIER

Deux expériences mettant en contact du MREA et du métal ont été réalisées à 90 °C. La première, appelée EFe, a consisté à mélanger 12 g de MREA, 1,2 g de Fe(0) (\varnothing 40 μ m) et 120 g d'une solution à l'équilibre avec le MREA appelée « Sol. MREA » dans un autoclave. La deuxième, nommée EAc, a mis en contact la même quantité de MREA et de solution mais cette fois avec 1,2 g d'acier carbone sous la forme de copeaux (\varnothing 50 μ m). Les paramètres de ces expériences sont présentés dans le Tableau VI. 3. Le volume du ciel de gaz est calculé connaissant le volume total de l'autoclave et soustrayant le volume occupé par l'eau et en tenant compte de la masse volumique des matériaux introduits (MREA = 1,18 g.cm⁻³).

Expériences	Masse (g) des produits introduits dans l'autoclave			Volume (mL)		P _{Ar} à 25 °C (bar)	Durée (jours)
	MREA	métal	Solution	autoclaves	ciel de gaz		
EFe	12	Fe ⁰ 1,2	Sol. MREA (120)	230	96	1,3	93
EAc	12	Acier C 1,2	Sol. MREA (120)	230	96	2,2	95

Tableau VI. 3 : Composition des mélanges réactionnels, volume des ciels de gaz après remplissage de l'autoclave, pression d'argon appliquée à 25°C et durée des différentes expériences. Composition des solutions : cf. PARTIE III.

VI. 1. Evolution de la pression et de la composition du ciel de gaz pendant les expériences

La pression dans l'autoclave est restée stable tout au long des deux expériences (2 bar pour EFe, 3,2 bar pour EAc). Concernant l'expérience EFe, l'analyse des gaz par chromatographie en fin d'expérience n'a révélé que l'argon introduit en début d'expérience, il n'y a donc pas eu de dégagement d'H₂, en tout cas en quantité suffisante pour être détectée (seuil de détection de l'H₂ : 37 mbar). Concernant l'expérience EAc, un pic sur le chromatogramme correspondant à H₂ a été identifié mais d'intensité trop faible pour obtenir une quantification précise (trop proche du

seuil de détection). De plus, une odeur soufrée a été sentie à l'ouverture de l'autoclave contenant l'expérience EAc.

VI. 2. Evolution du pH et de la composition chimique des solutions expérimentales

VI. 2. 1. Suivi du pH

La Figure VI. montre l'évolution du pH dans les expériences EFe et EAc. La première mesure de pH à 90 °C est de 9,2 dans EFe et de 8,9 dans EAc. Dans les deux expériences le pH diminue de 0,7 unité pH durant les 3 premiers jours pour ensuite se stabiliser à 8,5 dans EFe, ou continuer à diminuer légèrement pour atteindre 7,8 au bout de 95 jours dans EAc. La baisse continue de pH mesurée dans EAc sera également observée dans les expériences mettant en contact de l'acier avec du COx et du MREA (décrite dans les parties VII et VIII).

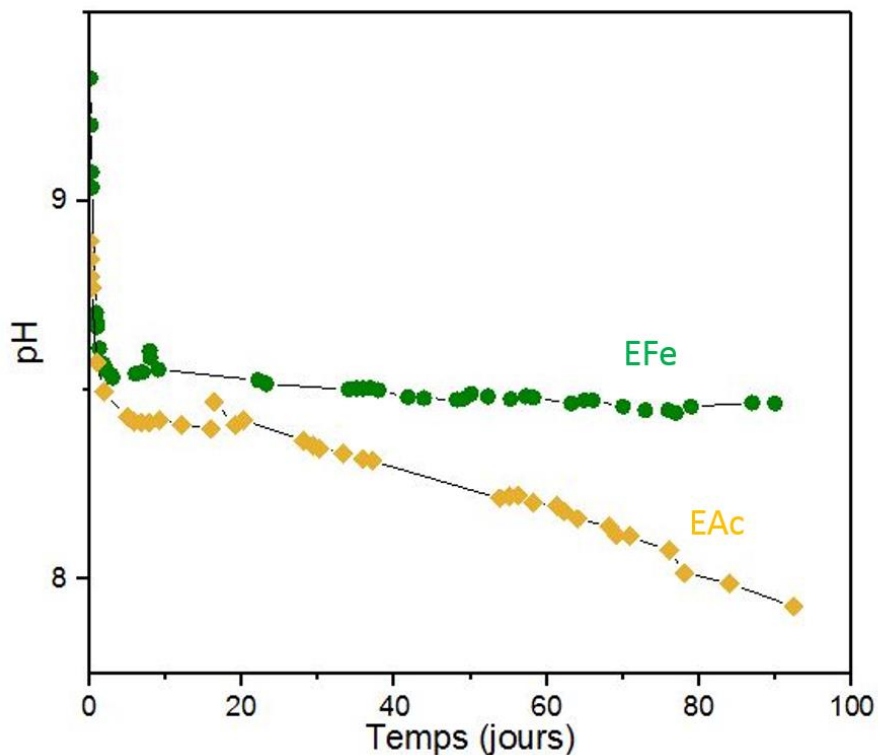


Figure VI. 1 : Evolution du pH à 90 °C. En vert : EFe, en jaune : EAc.

VI. 2. 2. Chimie des solutions

Les analyses des solutions expérimentales des expériences EFe et EAc montrent une évolution similaire (Tableau VI. 2). Ainsi, la concentration en Si augmente d'environ 3 mmol/L (dissolution partielle des CSH et/ou de la fumée de silice), alors que la concentration en SO_4^{2-} diminue pour atteindre environ 11 mmol/L (formation de sulfates) et que Mg n'est plus présent en solution (échange avec les CSH). Cependant, alors que la concentration en Ca et Na reste stable dans EFe, elle diminue pour ces deux éléments dans EAc. Enfin la concentration en K augmente dans EFe alors qu'elle n'évolue pas dans EAc.

mmol/L (incertitude mesure)	Si (5%)	Mg (5%)	Ca (5%)	Na (5%)	K (5%)	Fe (5%)	SO_4^{2-} (5%)	Cl (5%)	pH
Sol. MREA		1	4	27	3		15		11,7
EFe	3,9	$< 10^{-7}$	4,1	27,2	5,2	$< 10^{-7}$	11,6	1,1	8,5
EAc	3,2	$< 10^{-7}$	2,9	21,1	3,5	$< 10^{-7}$	10,7	$< 10^{-7}$	7,8

Tableau VI. 2 : Analyse par ICP-MS (cations) et spectroscopie UV-visible (anions) de la solution de départ (Sol. MREA) et des solutions post-expériences (EFe et EAc). Résultats donnés en mmol/L.

VI. 3. Evolution minéralogique et chimique des solides

VI. 3. 1. Résultats obtenus par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes sur poudre des produits solides de EFe et EAc ne révèlent pas de changements majeurs dans la composition des échantillons après chauffage (Figure VI. 22). Les différentes phases du MREA sont toujours visibles après expérimentation (calcite, hydrotalcite, smectite, talc). De plus, le pic correspondant au Fe(0) est toujours visible sur les deux échantillons post-expériences.

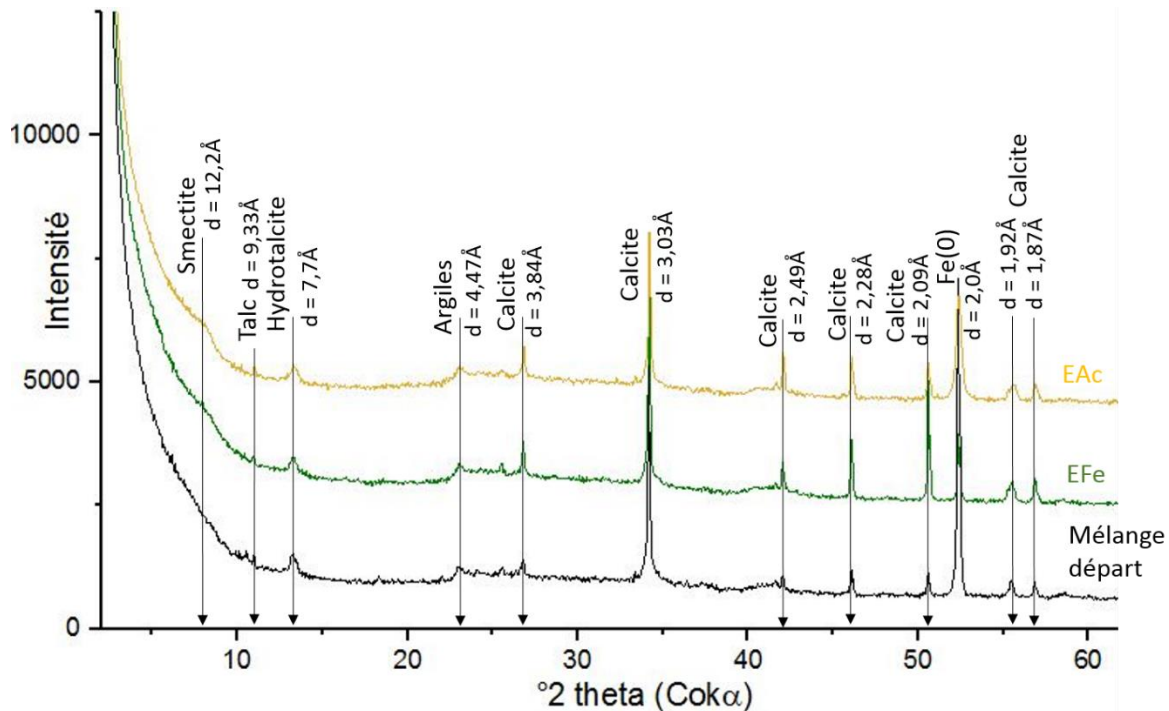


Figure VI. 2 : Diffractogrammes de roche totale du mélange de départ des expériences EFe et EAc et des solides après expérimentation.

Les analyses par DRX effectuées sur la fraction fine ($< 2 \mu\text{m}$) des deux échantillons n'ont pas mis en évidence de phases argileuses à part la smectite présente dans le MREA à $12,2 \text{ \AA}$ (Figure VI. 3). Les analyses sur les échantillons saturés à l'EG et chauffé à $550 \text{ }^\circ\text{C}$, utiles pour identifier les minéraux argileux, n'ont donc pas été réalisées. Dans l'échantillon EFe, le diffractogramme de l'échantillon séché à l'air montre la présence d'hydrotalcite ainsi que de lépidocrocite (pic à $6,24 \text{ \AA}$) (Figure VI. 3). L'échantillon EAc ne présente que la réflexion attribuée à l'hydrotalcite. Le bombement de la ligne de base entre 25 et $30 \text{ }^\circ 2\theta$ sur les deux diffractogrammes révèle la présence de phases peu ou pas cristallisées pouvant correspondre à des (hydr)-oxydes de fer (comme la ferrihydrite par exemple) ou des CSH.

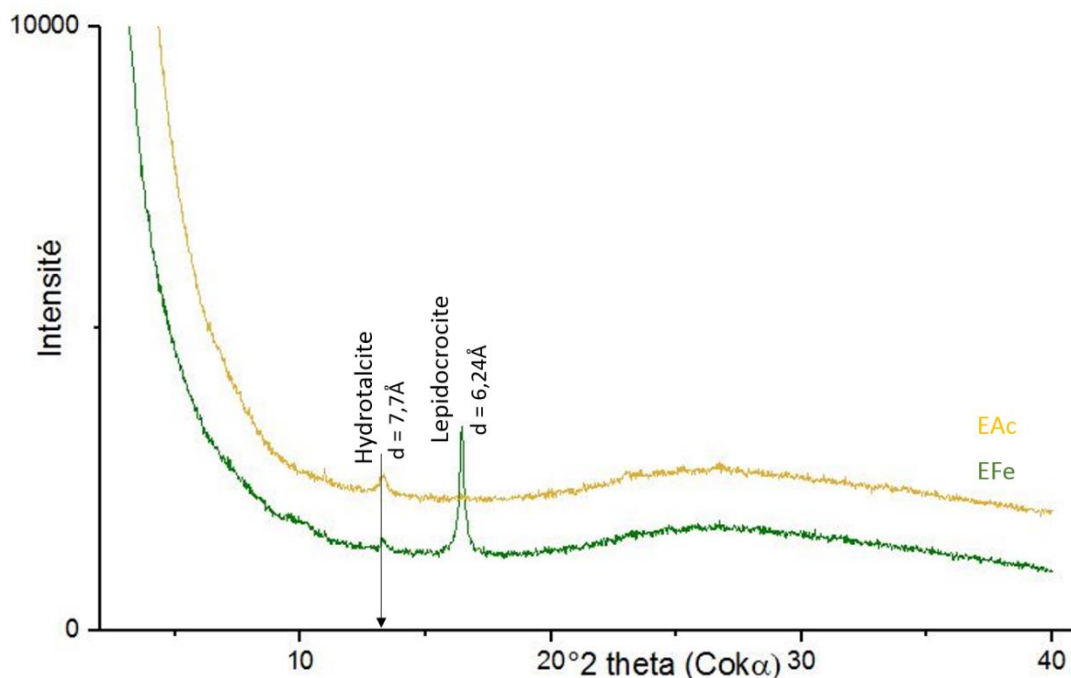


Figure VI. 3 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2 μm) des solides post-expériences séchés à l'air de EFe (en vert) et EAc (en jaune).

VI. 3. 2. Analyses chimiques sur roche totale

Les analyses chimiques sur roche totale ne montrent pas de différences majeures (Tableau VI. 3). Cependant, en présence d'acier, la quantité de Fe_2O_3 augmente de 4,6% alors que la perte au feu diminue de 4,4 %. Pour le reste des éléments, les variations observées sont comprises dans l'erreur de la méthode et de la prise d'essai et ne sont donc pas significatives. Lorsque l'on calcule la quantité de matière équivalente à ces variations, nous obtenons de très petites quantités de matière (Tableau VI. 3). Ces calculs montrent que l'analyse chimique sur roche totale n'est pas assez précise pour suivre les transformations minéralogiques dans ces expériences.

% massique (incertitude mesure)	SiO ₂ (2%)	Al ₂ O ₃ (2%)	Fe ₂ O ₃ (10%)	MnO (5%)	MgO (5%)	CaO (2%)	Na ₂ O (15%)	K ₂ O (10%)	TiO ₂ (20%)	P ₂ O ₅ (15%)	S tot (2%)	PF	Total
Mélange départ E	48,8	5,7	8,8	0,1	3,2	14,6	0,4	0,5	0,3	<L.D.	0,3	18,9	100,8
EFe	47,5	5,6	8,7	0,1	3,5	14,9	0,7	0,9	0,2	<L.D.	0,3	18,3	100,7
Variations EFe (mmol)	-0,8	-0,1	-0,1		+0,3	+0,2	+0,4	+0,3					
EAc	47,9	5,7	13,4	0,3	3,6	13,3	0,7	0,8	0,2	<L.D.	0,3	14,5	100,6
Variations EAc (mmol)	-0,5		+2,1		+0,4	-0,8	+0,4	+0,2					

Tableau VI. 3 : Analyse sur roche totale par ICP-OES (S mesurée par ICP-MS) du mélange de départ et des solides post-expériences EFe et EAc. Résultats donnés en pourcentage massique. P.F. : perte au feu. L.D. : limite de détection.

VI. 3. 3. Analyses en microscopies électroniques à balayage et à transmission

VI. 3. 3. 1. Observations des particules métalliques en microscopie électronique à balayage

Dans l'expérience EFe (en présence de poudre de fer), les particules de fer sont partiellement altérées, entourées de phases riches en fer. Les produits d'altération sont des hydroxydes de fer (Figure VI. 4). De la calcite, présente dans le MREA de départ, est également présente dans cet échantillon. Ces observations sont cohérentes avec le suivi de pression et de pH durant l'expérience où aucun dégagement gazeux n'a été détecté. Ce qui tend à montrer une faible réactivité du fer durant l'expérience.

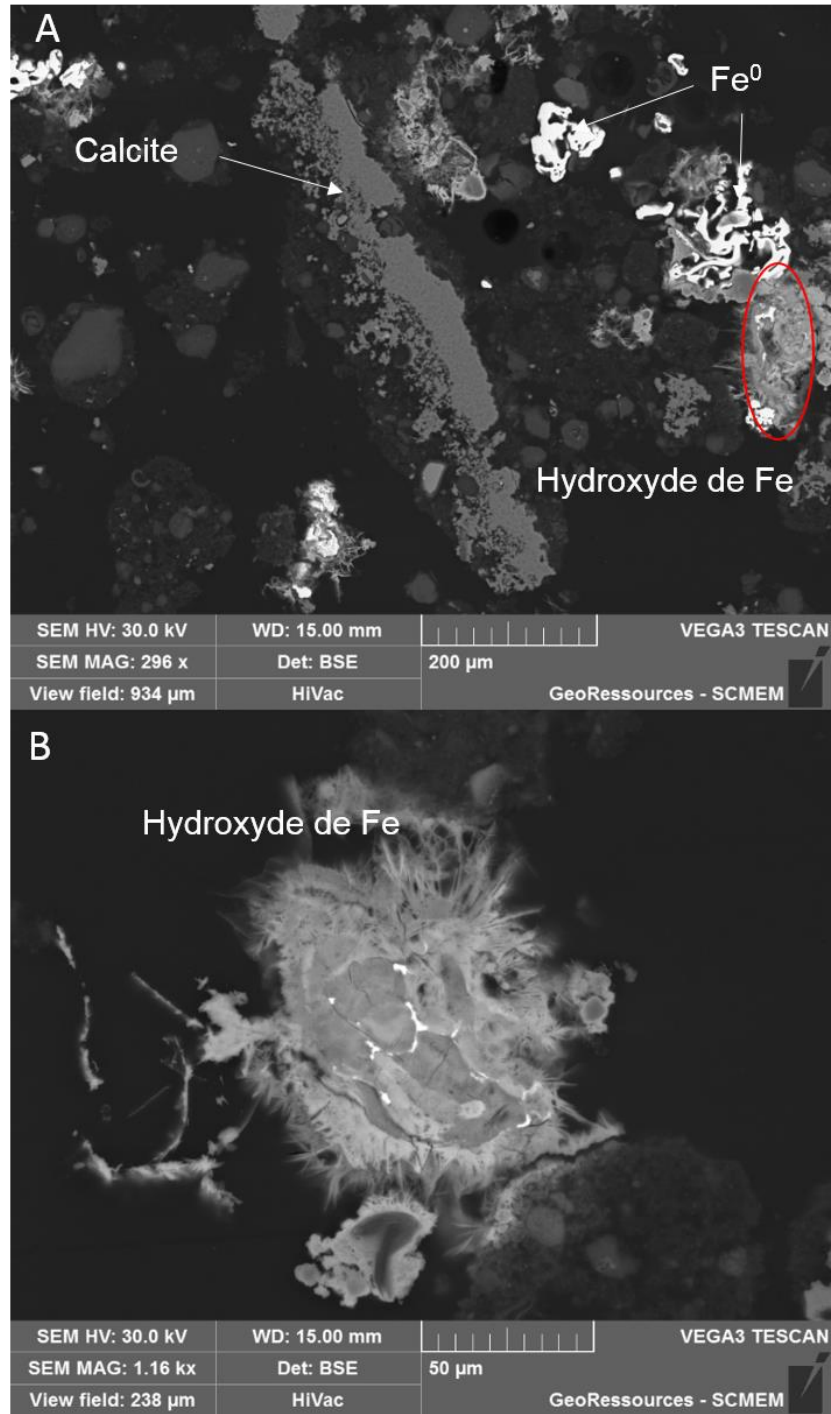


Figure VI. 4 : Observation au MEB des produits solides de l'expérience EFe. A : grain de fer altéré et calcite. B : Amas d'hydroxyde de Fe.

VI. 3. 3. 2. Analyses en microscopie électronique à transmission

La fraction <1 µm de l'échantillon EFe contient en majorité des billes de silice et des CSH (Figure 6A). La composition de ces phases ayant une morphologie similaire à celle des CSH est reportée dans le Tableau VI. 4 (Figure VI. 5). Les compositions sont semblables quelle que soit la nature du métal introduit dans les expériences. Le rapport Ca/Si (C/S) est plus faible dans ces particules (0,1) issues de l'expérience que dans celles du MREA (entre 0,1 et 0,7). Le rapport Al/Si (A/S) des particules de l'expérience évolue peu, il reste compris entre les deux valeurs extrêmes mesurées dans les particules interprétées comme des C-S-H du MREA (0,05 et 0,35) (Figure VI. 5). Les phases porteuses de Fe (type hydroxyde de fer) se présentent sous forme de plaquettes (Figure 6B). Aucun silicate de fer n'a été observé dans cet échantillon. De plus, très peu de phases argileuses ont été observées au sein de cette fraction.

La composition minéralogique de la fraction <1 µm de EAc est très similaire à celle de EFe. Les phases majoritaires sont les billes de silice et les CSH (Figure VI. 7). La composition de ces particules est très proche de celle de ces phases dans l'expérience EFe (Tableau VI. 4 ; Figure VI. 5). Les phases porteuses de Fe (hydroxyde de Fe) se présentent également en plaquettes (Figure VI. 7).

%atomique normé	O	Si	Ca	Mg	Al	K	Na	Fe
EFe	56,3	29,0	3,1	3,7	6,0	0,2	0,1	1,3
EAc	50,8	33,0	4,3	3,8	6,5	0,1	0,0	1,0

Tableau VI. 4 : Composition moyenne (en % atomique normé) des phases types CSH dans les expériences EFe et EAc. Moyenne sur une vingtaine d'analyses avec un écart type inférieur à 1%.

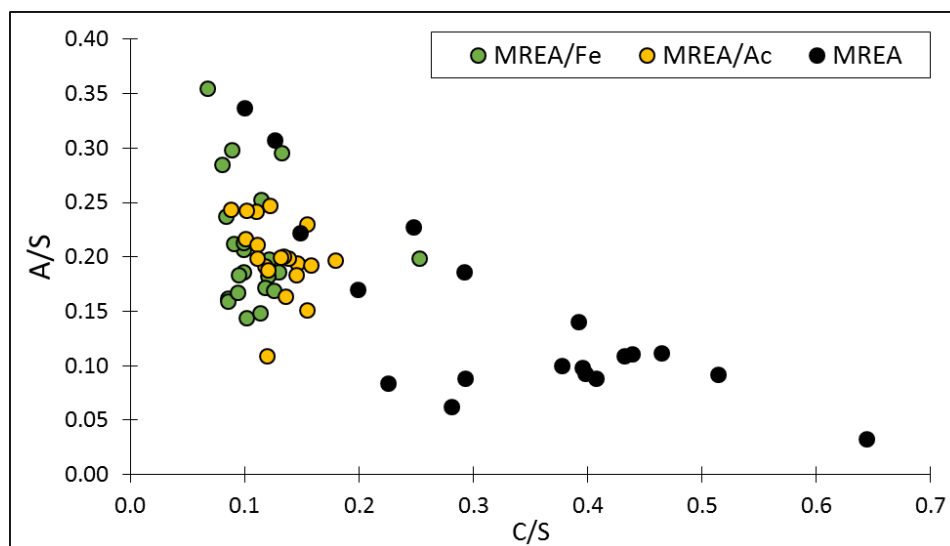


Figure VI. 5 : Rapport C/S en fonction du rapport A/S pour les phases type CSH du MREA (en noir), et dans les expériences EFe (en vert) et EAc (en jaune).

Les analyses effectuées sur les phases porteuses de Fe dans ces deux expériences montrent une chimie proche de celle des hydroxydes de fer de type ferrihydrite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5(\text{H}_2\text{O})$). Le Tableau VI. 5 montre les moyennes des analyses réalisées sur ces phases dans les deux expériences comparées à la composition de plusieurs oxydes. Les moyennes ont été calculées sur une vingtaine d'analyses par échantillon avec un écart type de moins de 1 % sur chaque élément.

%massique	Fe	O
Lépidocrocite	62,8	36
Ferrihydrite	66	33
Hématite	70	30
Goethite	62,9	36
EFe	65,5	32,8
EAc	63,5	28,2

Tableau VI. 5 : Analyses par MET-EDS des phases porteuses de fer dans EFe et EAc comparées à la composition de la lépidocrocite, de la ferrihydrite, de l'hématite et de la goethite.

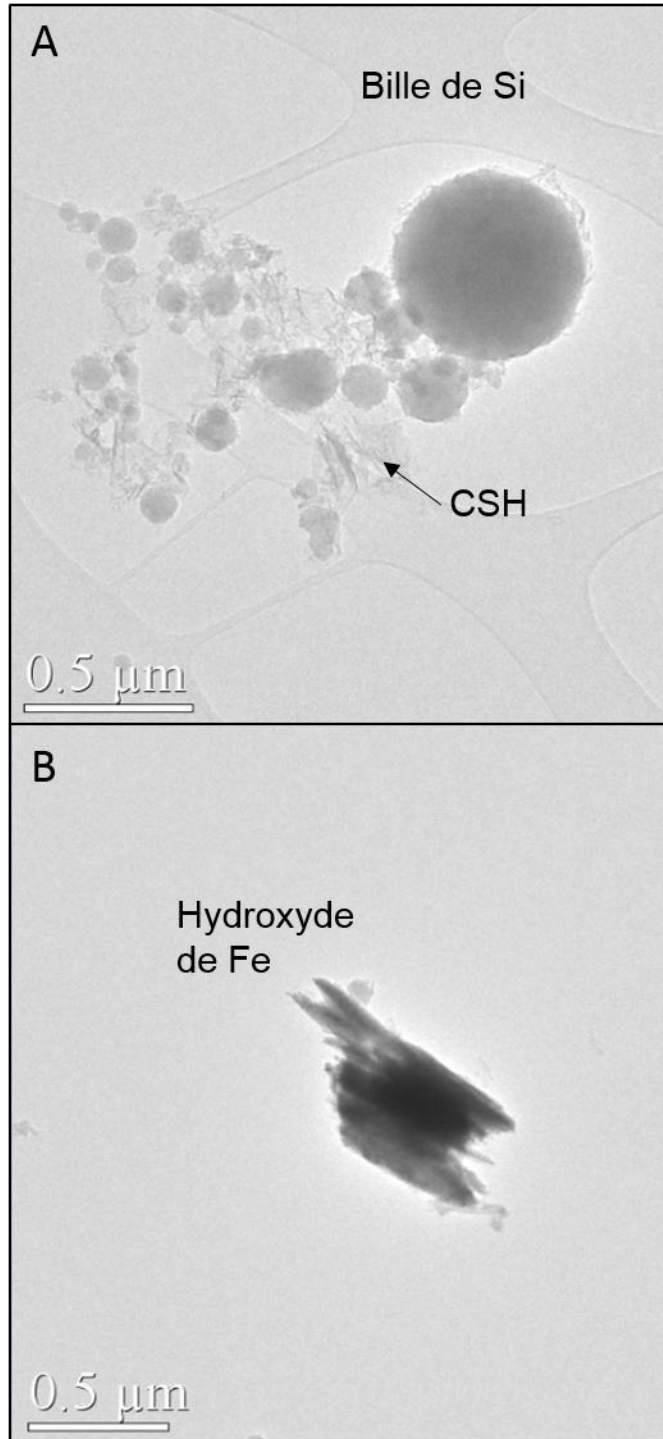


Figure VI. 6 : Observations au MET de la fraction $<1\mu\text{m}$ de l'expérience EFe.

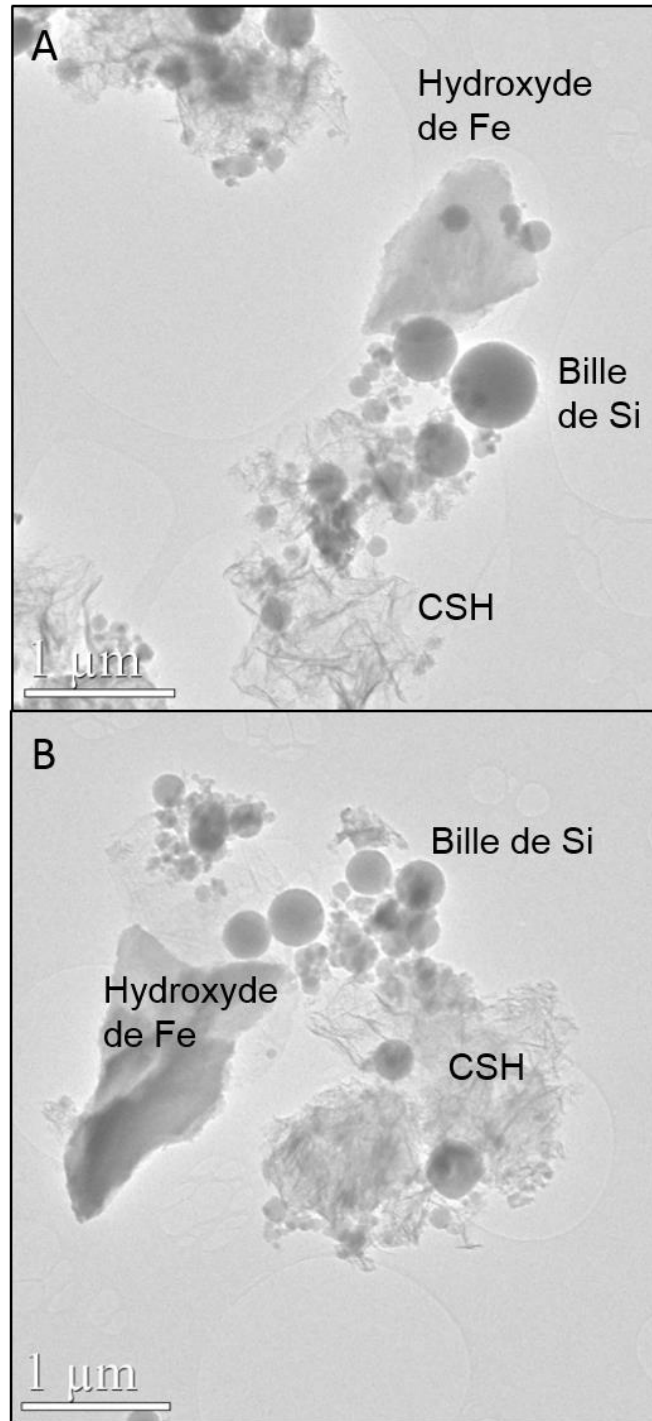


Figure VI. 7 : Observations au MET de la fraction <math><1\mu\text{m}</math> de l'expérience EAc.

VI. 4. Synthèse intermédiaire

Production de gaz dans les expériences d'interaction MREA et métal (fer ou acier)

Comme dans les expériences d'interaction entre le COx et le MREA (partie V), il n'y a pas de dégagement gazeux dans l'expérience EFe. Ceci signifie qu'il n'y a ni dégagement de CO₂, ni dégagement d'H₂, ou en quantité trop faible pour être détectée (seuil de détection de 4 mbar pour le CO₂, 37 mbar pour l'H₂). Néanmoins, l'analyse du ciel de gaz de EAc par chromatographie montre la présence en très faible quantité d'H₂. Le métal introduit dans ces expériences (fer ou acier C) est partiellement altéré comme le montrent les images obtenues au MEB (sur produits de réaction de l'expérience EFe) et au MET (sur produits de réaction de l'expérience EAc).

Ceci indique que, dans ces expériences sans COx et avec une solution à pH = 8, les carbonates présents dans le MREA (calcite et hydrotalcite) ne se dissolvent pas en quantité suffisante pour être détectée. La détection d'une très faible quantité d'H₂ et l'identification de phases d'altération au MEB, indiquent une très faible corrosion du métal introduit dans ces expériences.

Evolution de la composition des solutions dans les expériences d'interaction MREA et métal

Après une baisse de pH rapide sur les 3 premiers jours (1 unité), le pH n'évolue pas (EFe) ou très peu (perte de 0,5 unité en 3 mois dans EAc). La composition de la solution subit des variations assez faibles. Dans EFe, on observe la perte du Mg introduit au début de l'expérience (1 mmol/L), ainsi que d'une partie des sulfates (- 4 mmol/L). Ceci pourrait être expliqué par la précipitation d'hydrotalcite et de gypse (ou d'anhydrite). L'augmentation de la concentration en Si provient de la dissolution de la fumée de silice ou de CSH. Néanmoins, les analyses des phases de types CSH démontrent un lessivage du Si et du Ca présent dans ces particules, le Si présent en solution viendrait donc préférentiellement des CSH.

A l'ouverture de l'autoclave de l'expérience EAc, il a été noté la présence d'un solide précipité à l'interface entre le ciel de gaz et la solution. Malheureusement la quantité recueillie n'a pas permis d'obtenir une caractérisation fiable de cette phase. Néanmoins, il est possible

d'attribuer la diminution de la concentration en Ca (- 1 mmol/L), Na (- 6 mmol/L) et sulfates (- 4 mmol/L) à la précipitation de sels à l'interface ciel de gaz/solution.

Influence du MREA sur la corrosion du métal

La composition des phases types CSH retrouvées dans ces expériences, et notamment le rapport Ca/Si très faible (0,1) tend à montrer que ces phases sont plus probablement un gel de silice, comme décrit par Gmira (2004).

Singh and Singh (2012) ont mené une étude sur la corrosion d'acier C (alliage utilisé dans le stockage) par différentes solutions basiques reproduisant les conditions d'un béton bas pH. Ils ont démontré qu'en présence d'une solution à pH = 9,5 et en conditions oxydantes, une couche de lépidocrocite se forme sur l'acier carbone. Cependant, selon ces auteurs, cet oxyde n'est pas stable et ne permet pas de passiver l'acier vis-à-vis de la corrosion. A terme, une couche de goethite et de maghemite pourra se former pour passiver l'acier (phases stables). Dans nos expériences, nous observons des phases de type lépidocrocite qui, selon ces auteurs, ne sont pas stables thermodynamiquement (phase stable = hématite). Ceci semble indiquer que quel que soit le métal introduit au début de l'expérience, celui-ci n'a pas encore développé de couche de passivation stable. Les phases néoformées identifiées sont des hydroxydes de fer types lépidocrocite et/ou ferrihydrite. La phase stable thermodynamiquement étant l'hématite, on peut émettre l'hypothèse que ces hydroxydes ne sont que des phases intermédiaires. Le système n'a donc pas atteint l'équilibre comme le montre le pH non stabilisé dans EAc.

Comparaison entre fer métal et acier carbone

La détection d'H₂ et de l'odeur soufrée, l'évolution plus marquée de la solution expérimentale (pH et composition chimique), sont autant d'indices que l'acier carbone est plus réactif que le fer métal dans nos conditions expérimentales. Ceci est dû à la méthode de préparation de la poudre d'acier : limage d'un morceau de chemisage, qui crée des défauts électroniques à la surface.

PARTIE VII. INTERACTION COx OXYDE/MREA/FER OU ACIER

Trois expériences mettant en contact du COx oxydé, du MREA et du métal ont été réalisées à 90 °C. Elles ont toutes mis en contact ces trois matériaux avec 120 g d'une solution représentative du COx oxydé (appelée « Sol. COx oxydé », partie III) et 1 bar de CO₂. Deux paramètres ont été testés : i) l'influence de la nature du métal (fer ou acier) et ii) l'influence du rapport MREA/COx-o. Le premier car les études précédentes ont été réalisées avec du fer métal alors que le stockage utilisera de l'acier, le deuxième pour tester la réserve alcaline nécessaire à la neutralisation de l'acidité du COx. La première expérience, notée « AoFer », a consisté à mélanger 12 g de COx oxydé, 12 g de MREA (rapport MREA/COx-o = 1), 1,2 g de Fe(0). La deuxième, notée « AoAcier », a mis en contact la même quantité de COx oxydé et de MREA (12 g chacun, rapport MREA/COx-o = 1) mais cette fois avec 1,2 g d'acier carbone. La troisième, « AmAcier », a été réalisée pour mieux évaluer le rôle du MREA dans le système réactif en introduisant 96 g de MREA pour 12 g de COx oxydé (rapport MREA/COx-o = 8) et 1,2 g d'acier C. Les résultats de ces expériences sont comparés à ceux d'une expérience décrite dans la littérature (expérience dite « Référence ») qui contenait 12 g de COx (avec une minéralogie différente de celle de nos échantillons de COx, cf partie III), 1,2 g de Fe(0) et 120 g d'une solution NaCl-CaCl₂ (Mosser-Ruck et al., 2013 ; Bourdelle et al., 2014 ; 2017). Les spécificités de ces différentes expériences sont présentées dans le Tableau VI. 3. Le volume du ciel de gaz est calculé en tenant compte du volume occupé par la solution aqueuse et les phases (MREA = 1,18 g.cm⁻³, COx = 2,5 g.cm⁻³).

Expériences	Masse (g) des produits introduits dans l'autoclave				Rapport massique			Volume (mL)		P _{Ar} à 25°C (bar)	Durée (jours)
	COx oxydé	MREA	métal	Solution	MREA/COx	COx/métal	Solution/COx+MREA	Autoclave	Ciel de gaz		
AoFer	12	12	Fe ⁰ 1,2	Sol. COx oxy 120	1	10	5	230	91	1,0	89
AoAcier	12	12	Acier C 1,2	Sol. COx oxy 120	1	10	5	259	121	1,0	92
AmAcier	12	96	Acier C 1,2	Sol. COx oxy 120	8	10	1,11	259	22	1,0	98
Référence	12	0	Fe ⁰ 1,2	NaCl-CaCl ₂ 120	0	10	10	175	36		90

Tableau VII. 4 : Composition des mélanges réactionnels, volume des ciels de gaz après remplissage de l'autoclave, pression d'argon appliquée à 25 °C et durée des différentes expériences. Expérience « Référence » : Mosser-Ruck et al. (2013), Bourdelle et al. (2014, 2017). Composition des solutions : cf. PARTIE III.

VII. 1. Evolution de la production d'H₂ et de la composition du ciel de gaz pendant les expériences

Le ciel de gaz a été prélevé en fin d'expérience et analysé par chromatographie. Les résultats montrent qu'il ne contient, en plus de l'argon introduit en début d'expérience, que H₂. CO₂ introduit en début d'expérience pour acidifier la solution « Sol. COx oxy » a été totalement dissous/consommé pendant le temps de chauffe. En effet à 90 °C la pression de vapeur saturante est égale à 0,7 bar. Or nous obtenons une valeur de 1,7 bar à la fin de la chauffe au lieu de 2,7 bar (1 bar d'Ar, 1 bar de CO₂ et 0,7 bar de pression de vapeur saturante).

Les courbes d'H₂ généré au cours du temps ont été calculées en utilisant la loi des gaz parfaits et à partir des pressions mesurées lors des expériences (Figure VII. 1). La comparaison de ces courbes sur les premiers jours dans les différentes expériences montre une différence de vitesse de réaction (Figure VII. 1). Sur les premiers jours, en présence de MREA et avec un ratio MREA/COx = 1 (AoFer et AoAcier), la vitesse de production d'H₂ est plus élevée que pour l'expérience de Référence (sans MREA et sans CO₂), et ce d'autant plus en présence d'acier que de fer. En effet le taux de production d'hydrogène sur les 6 premiers jours dans AoFer est de 0,8 mmol/jour/gFe alors qu'il est de 1,5 mmol/jour/gFe dans l'expérience AoAcier. Bourdelle et al. (2017) rapportent un taux de production d'hydrogène de 0,6 mmol/jour/gFe dans l'expérience de Référence sur les 10 premiers jours. Jusqu'à 40 jours d'expérience, la production d'H₂ est plus

importante dans l'expérience AoAcier que dans les autres expériences puis elle n'évolue plus (valeur légèrement inférieure à 15 mmol) car la pression mesurée est stable, ce qui peut traduire un arrêt de la corrosion de l'acier. Par contre, dans les autres expériences, la production d'H₂ continue d'augmenter et se stabilise après 60 jours d'expérience (valeur légèrement supérieure à 15 mmol) (Figure VII. 1).

Lorsque l'on calcule la quantité de gaz générée (comme présentée dans la Figure VII. 1), il apparaît que l'expérience AoAcier génère au total 14,7 mmol et qu'AoFer génère 15,6 mmol d'H₂. Ceci correspond respectivement à l'oxydation de 69 et 72 % massique de fer dans les expériences en présence de MREA (MREA/CO_x = 1) et d'acier ou de fer en considérant la réaction suivante :



Dans l'expérience AmAcier, avec un ratio MREA/CO_x = 8, il n'y a aucun dégagement gazeux, la pression reste stable à 1,6 bar.

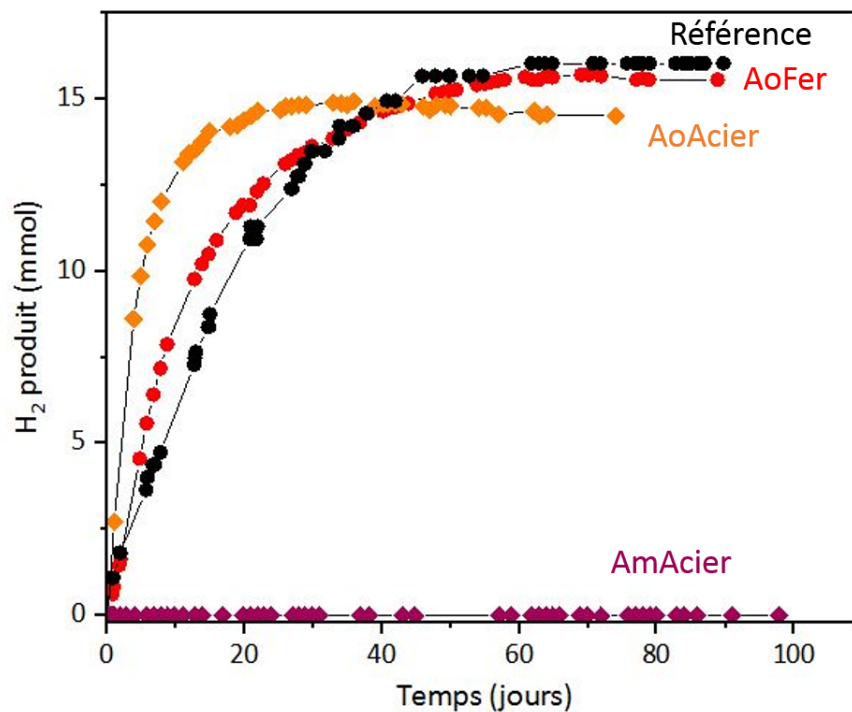


Figure VII. 1 : Evolution de la quantité d'H₂ générée en mmol à 90 °C. En noir : expérience Référence, en rouge : expérience AoFer, en orange : expérience AoAcier, en rose : expérience AmAcier.

Une odeur d'hydrocarbures et/ou d'un produit soufré est sentie à l'ouverture des autoclaves pour les 3 expériences réalisées avec du MREA. Des analyses par chromatographie couplée à un spectromètre de masse ont été réalisées sur le gaz, les solides et la solution dans le but d'identifier l'agent responsable de cette odeur, mais les résultats d'analyses n'ont pas été concluants. Les chromatogrammes obtenus ne montrent pas de pic d'hydrocarbures caractéristiques de l'évolution de la matière organique présente dans le CO_x ou de produits soufrés comme de l'H₂S. De nouvelles analyses réalisées dans des conditions plus strictes pour la préservation de la matière organique et pour éviter la pollution de celle-ci seraient nécessaires (conservation des échantillons dans du verre, concentration des gaz et des solutions pour détecter de plus petites quantités de produits).

VII. 2. Evolution du pH et de la composition chimique des solutions expérimentales

VII. 2. 1. Suivi du pH

La Figure VI. montre l'évolution du pH à 90 °C en cours d'expérience pour AoFer, AoAcier, AmAcier ; les données sont comparées à celles de l'expérience de référence de Bourdelle et al. (2014). Sur les 20 premiers jours, l'évolution du pH est similaire avec ou sans MREA (expérience référence en noir et AoFer en rouge) ; la différence d'une unité pH entre les 2 expériences est due à la pression de CO₂ (1 bar, 3,65 mmol de CO₂) imposée au début de l'expérience AoFer. Cette évolution correspond à une augmentation du pH de 0,3 unité, pour atteindre la valeur de 6,4 dans l'expérience AoFer et 7,3 dans l'expérience de référence. Le pH continue d'augmenter dans AoFer jusqu'au 50^{ème} jour pour atteindre 6,6 avant de se stabiliser, alors qu'il diminue dans l'expérience de référence jusqu'à 7. L'évolution du pH dans l'expérience AoAcier se différencie des deux autres sur la première semaine : sur les 2 premiers jours, le pH augmente de 5,8 à 6,2, puis il diminue légèrement (pendant 2 jours) avant d'augmenter de nouveau jusqu'à 6,4. Après une semaine, le pH dans l'expérience d'AoAcier évolue de la même manière, à 1 unité de pH près, que celui de l'expérience Référence (avec du fer et sans MREA). Le pH dans l'expérience AmAcier est resté stable à 8,2 durant toute la durée de l'expérience.

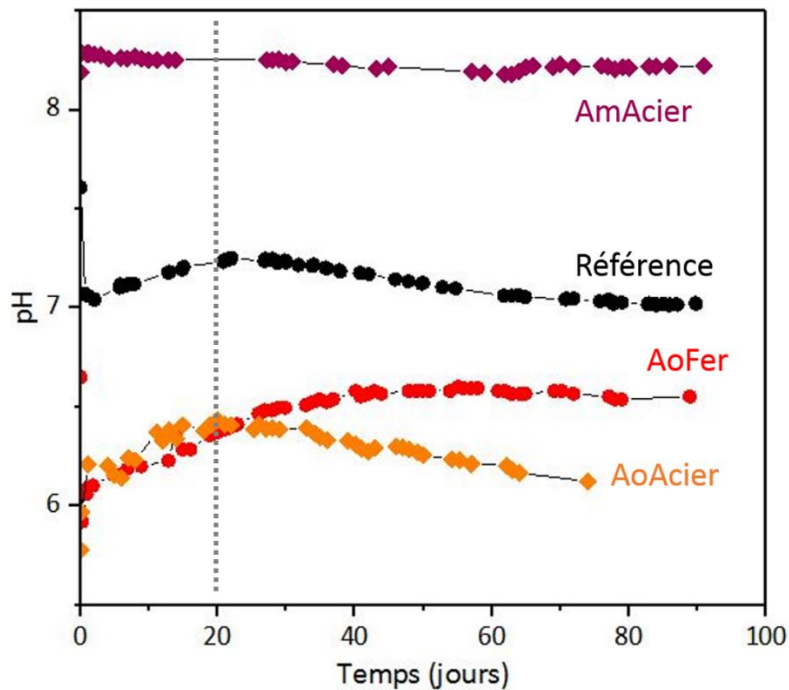


Figure VII. 2 : Evolution du pH à 90 °C. En noir : Référence, en rouge : AoFer, en orange : AoAcier, en rose : AmAcier.

VII. 2. 2. Chimie des solutions

Une analyse des cations et anions majeurs a été réalisée par ICP-MS (pour les cations) et spectroscopie UV-visible (pour les anions) sur les solutions finales des 3 expériences avec du MREA. Cette analyse des solutions révèle la diminution de la concentration en Mg dans les 3 expériences (Tableau VI. 2). On note également l'enrichissement en Si (0,9 mmol/L, 2,5 mmol/L et 2,3 mmol/L dans les solutions des expériences AoAcier, AoFer et AmAcier respectivement) et Ca (3,1 mmol/L, 1,7 et 2 mmol/L dans les solutions des expériences AoAcier, AoFer et AmAcier respectivement) qui s'explique par la dissolution des interstratifiés. La diminution de la concentration en SO_4^{2-} dans les 3 expériences est due à la précipitation de gypse, comme indiqué par les diffractogrammes de roche totale (cf. VII. 3. 1.). La diminution de la concentration en Mg pourrait s'expliquer par la formation de chlorite comme indiquée par les diffractogrammes de la fraction fine (cf. VII. 3. 1.).

mmol/L (incertitude mesure)	Si (5%)	Mg (5%)	Ca (5%)	Na (5%)	K (5%)	Fe (5%)	Al (5%)	SO ₄ ²⁻ (5%)	Cl (5%)	pH (T°C)
Sol. COx oxy		17	11	70				40	46	5,8 (25°C)
AoAcier	0,9	4,8	14,1	71	5,2	< 10 ⁻⁷	< 10 ⁻⁷	22,9	66,5	6,4 (90°C)
AoFer	2,5	1,3	12,7	60,8	< 0,02	< 10 ⁻⁷	< 10 ⁻⁷	24,6	59,7	6,6 (90°C)
AmAcier	2,3		13,0	39,4	3,3	< 10 ⁻⁷	< 10 ⁻⁷	12,9	33,6	8,2 (90°C)

Tableau VII. 2 : Analyse par ICP-MS (cations) et spectroscopie UV-visible (anions) de la solution de départ (Sol. COx oxy) et des solutions post-expériences (AoAcier, AoFer, AmAcier). Résultats donnés en mmol/L.

VII. 3. Evolution minéralogique et chimique des solides

VII. 3. 1. Diffraction des rayons X

Les analyses par DRX sur roche totale (broyée et tamisée à 100 µm) des produits de réaction n'indiquent pas de changement majeur de minéralogie comparée à celle de départ (Figure VII. 3, 4). Cependant, il est intéressant de noter la disparition totale du pic attribué au fer métal après expérimentation pour AoFer et AoAcier (Figure VII. 3). On note également l'apparition d'un pic caractéristique du gypse sur les diffractogrammes des 3 expériences, une réflexion vers 37 °2θ caractéristique de la sidérite sur les diffractogrammes des expériences AoFer et AoAcier, et sur le diffractogramme de l'expérience AoFer, un pic à 3,26 Å correspondant à la phillipsite, une zéolite ((Ca_{0,5}, Na, K)AlSi₃O₈, 3H₂O).

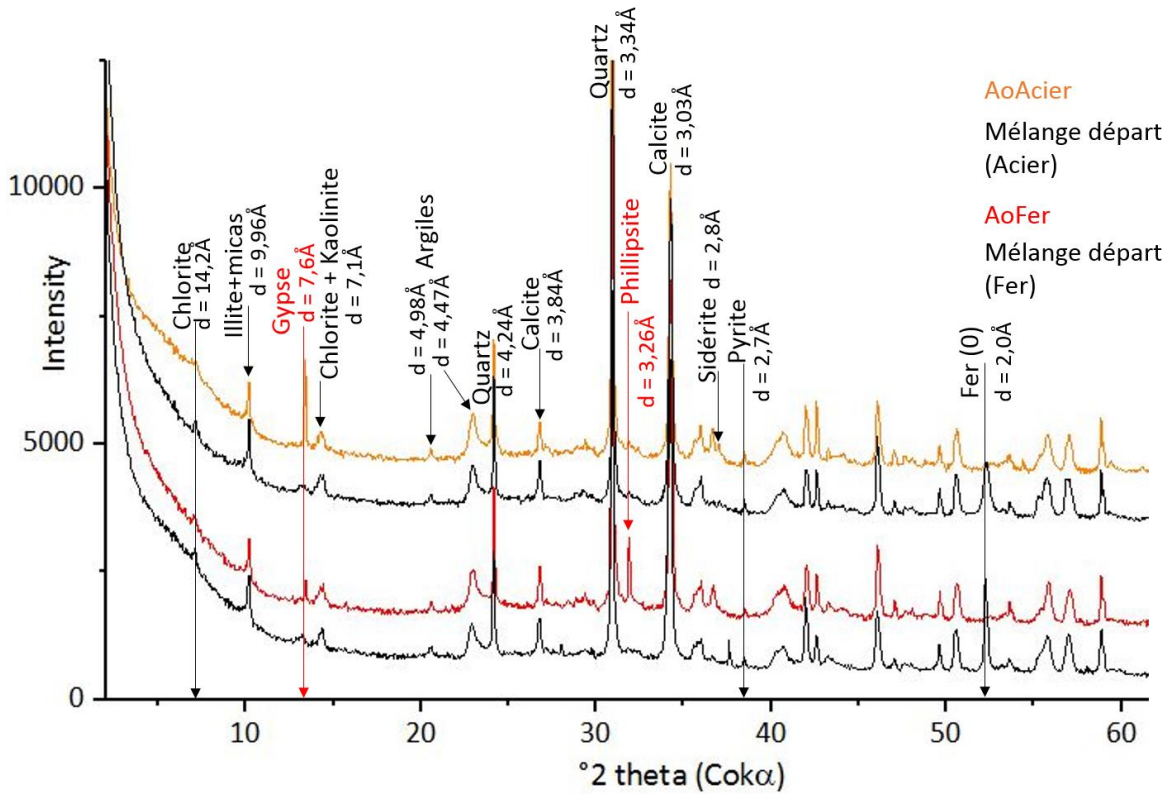


Figure VII. 3 : Diffractogrammes roche totale des mélanges de départ des expériences AoFer et AoAcier (COx oxydé + MREA + Fer et COx oxydé + MREA + Acier C) et des solides après expérimentation.

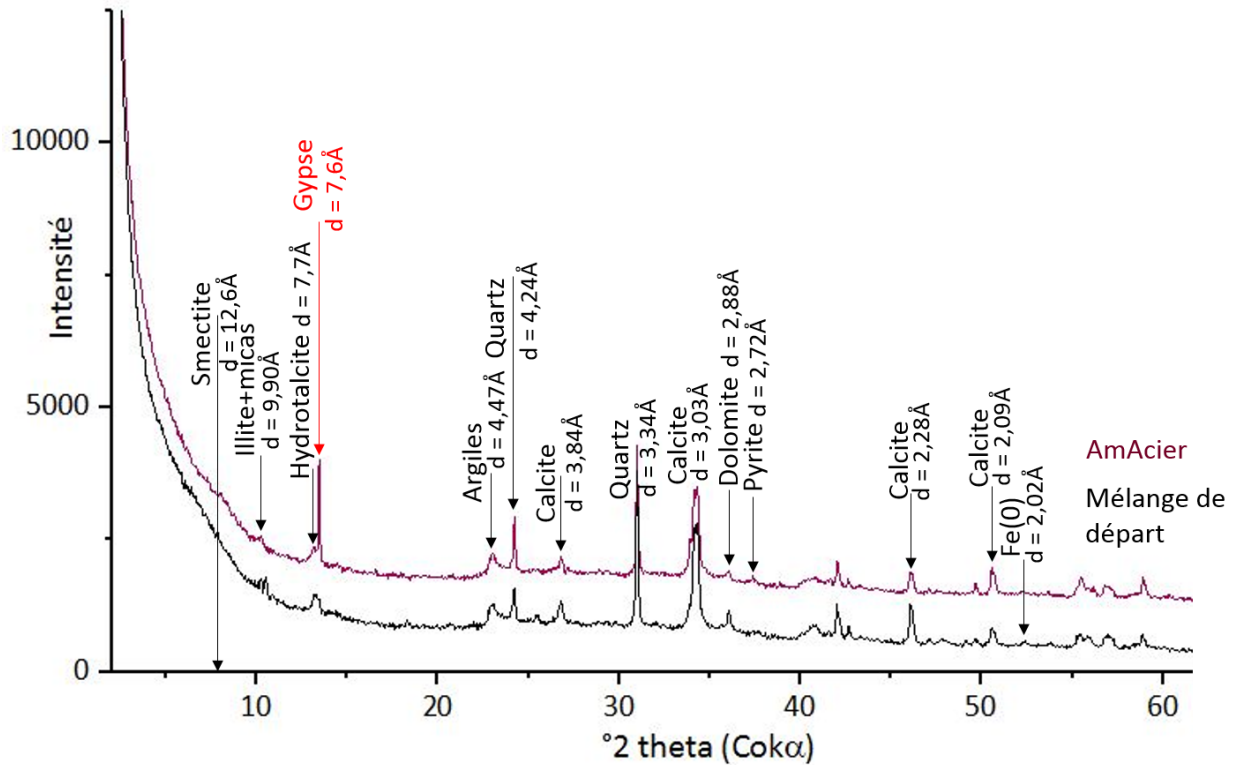


Figure VII. 4 : Diffractogrammes roche totale du mélange de départ de l'expérience AmAcier (COx oxydé + MREA + Acier C) et du solide après expérimentation.

Les analyses par DRX effectuées sur la fraction fine (<2 μm) des produits de réaction des 2 expériences avec un rapport MREA/COx = 1 (AoFer et AoAcier) permettent en revanche d'identifier des évolutions de l'assemblage argileux (Figure VII. 5 et Figure VII. 6). En effet, on peut observer sur les diffractogrammes AoFer et AoAcier la disparition des interstratifiés et l'apparition d'une phase non gonflante indexée vers 15,8 Å. Le pic de la chlorite à 14,3 Å s'élargit et son intensité relative est plus importante dans l'expérience AoAcier, ce qui pourrait indiquer la formation de chlorite au cours de l'expérience (Figure VII. 66).

Enfin, dans l'expérience avec un rapport MREA/COx = 8 (AmAcier), le gonflement observé à 16,3 Å sur le diffractogramme du mélange de départ traité à l'EG, correspondant à la smectite présente dans le MREA, n'est plus visible après réaction. Sur le diffractogramme de la fraction fine des produits solides de cette expérience traitée à l'EG, un pic à 15 Å apparaît (Figure VII. 77). Ceci indique une fermeture partielle des feuillets de smectites en cours d'expérience.

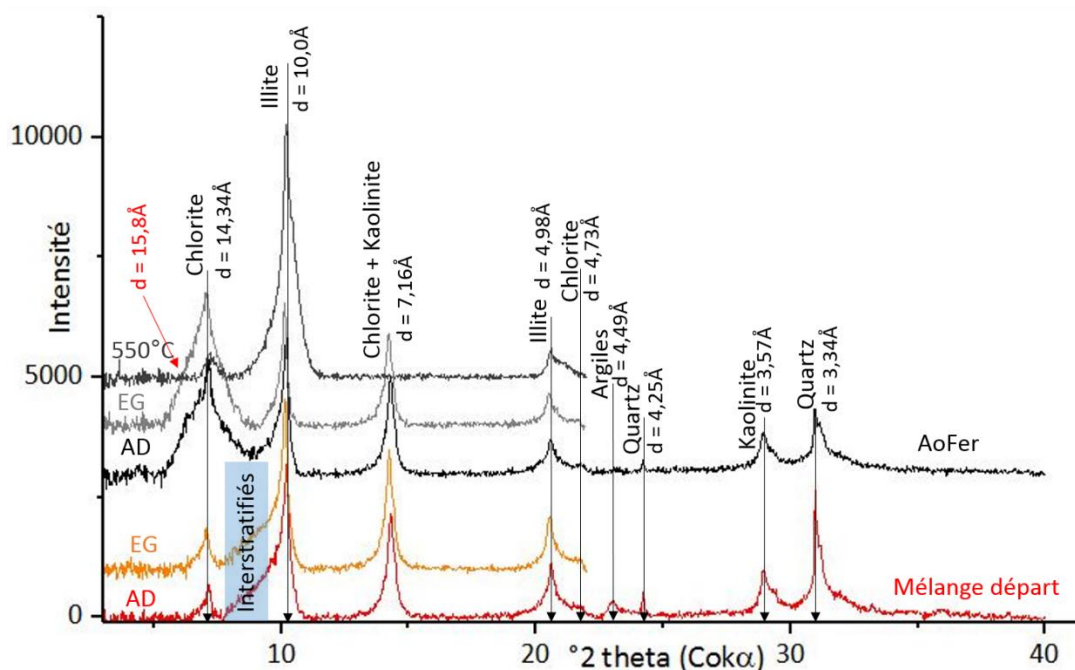


Figure VII. 5 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2 μm) du mélange de départ avec du fer séché à l'air (rouge) et traité à l'éthylène glycol (orange) et de AoFer séché à l'air (noir), traité à l'éthylène glycol et chauffé à 550 °C (gris).

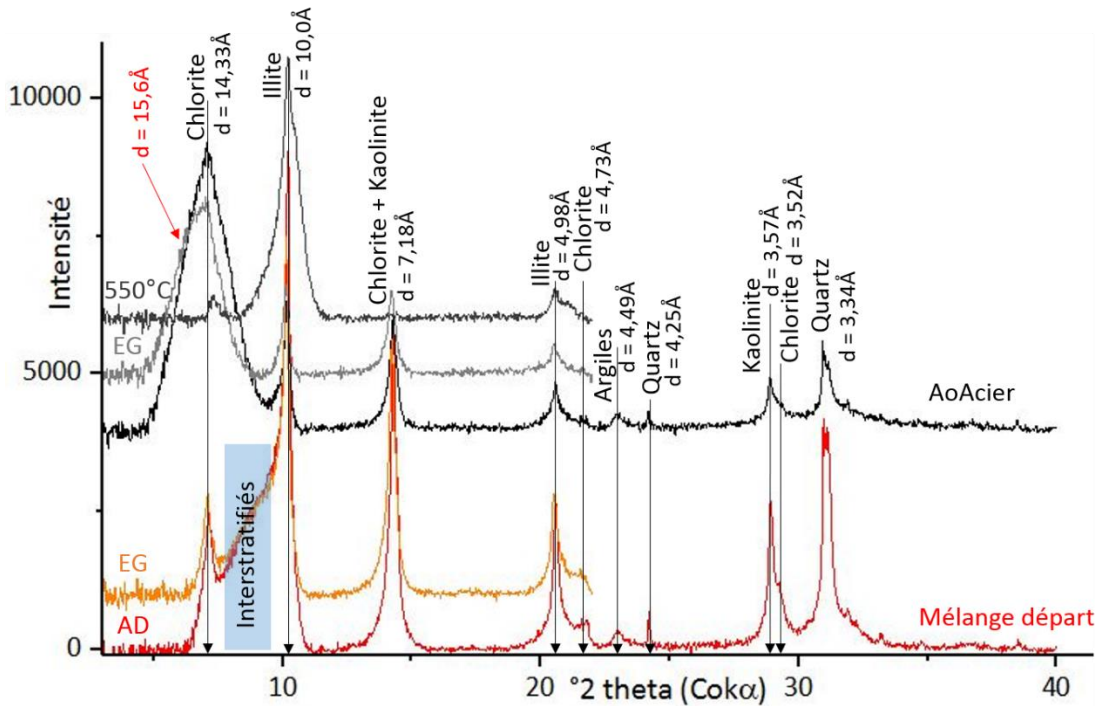


Figure VII. 6 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2µm) du mélange de départ avec de l'acier séché à l'air (rouge) et traité à l'éthylène glycol (orange) et AoAcier séché à l'air (noir), traité à l'éthylène glycol et chauffé à 550 °C (gris).

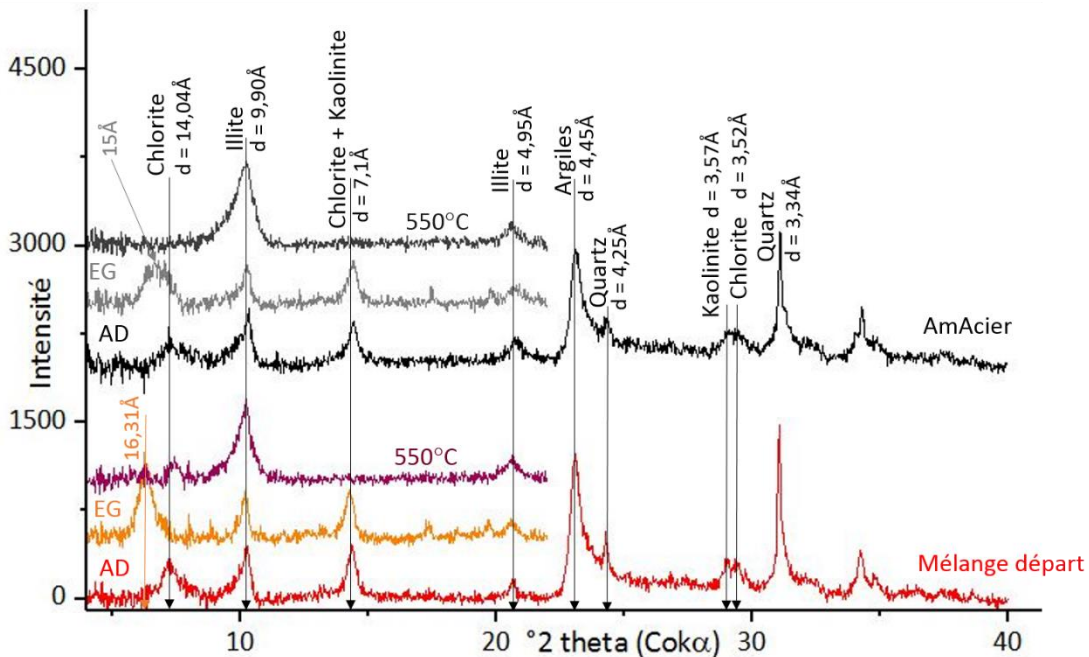


Figure VII. 7 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2µm) du mélange de départ avec de l'acier séché à l'air (rouge), traité à l'éthylène glycol (orange) et chauffé à 550°C (rose) et AmAcier séché à l'air (noir), traité à l'éthylène glycol et chauffé à 550 °C (gris).

Le Tableau VII. 3 présente les abondances massiques relatives des minéraux argileux dans les solides post-expériences, calculées grâce à la méthode d'Holtzapffel (cf. partie II), comparées à celles des mélanges de départ. La proportion de kaolinite reste constante avant et après expérience en prenant en compte les 5 % d'erreur dus à la méthode. La quantité d'illite diminue plus fortement au contact de l'acier (- 20 %) qu'au contact du fer (- 6 %) dans AoFer et AoAcier. Dans ces expériences, on observe également une augmentation de la quantité de chlorite (+ 12 % avec du fer, + 6 % avec de l'acier) mais aussi la présence de smectite (27 % dans l'essai avec du fer, 47 % dans celui avec de l'acier). Dans l'expérience AmAcier, la quantité de smectite diminue (- 8 %) alors que la quantité de chlorite augmente (+ 9 %). Les abondances relatives d'illite et de kaolinite restent constantes. Enfin, les interstratifiés disparaissent complètement quelle que soit l'expérience.

	Smectite (%)	Chlorite (%)	Interstratifiés (%)	Illite (%)	Kaolinite (%)
Ao départ	0	20	32	42	6
AoFer	27	32	0	36	5
AoAcier	47	26	0	25	2
Am départ	46	10	0	31	13
AmAcier	38	19	0	28	16

Tableau VII. 3 : abondance massique relative (± 5 %) des minéraux argileux dans les échantillons post-expériences comparés aux mélanges de départ.

VII. 3. 2. Spectrométrie Mössbauer

Des analyses par spectroscopie Mössbauer ont été réalisées sur les produits des expériences AoFer et AoAcier. Ces analyses ont permis de mettre en évidence l'évolution du ratio Fe II/Fe III dans ces expériences en prenant en compte les abondances relatives de chaque doublet (Tableau VII. 4). L'identification précise des environnements du fer n'a pas pu être réalisée compte tenu des conditions expérimentales (analyses à une seule température : ambiante). Ainsi le ratio Fe II/Fe III dans le COx oxydé est de 1,5 alors que dans les expériences AoFer et AoAcier, ce ratio est voisin de 0,4. Nous observons donc une oxydation du fer dans nos expériences. De plus, un cinquième doublet correspondant à un nouvel environnement de Fe III

apparaît dans les produits solides ce qui indique la présence d'une nouvelle phase contenant du Fe III (Tableau VII. 4 ; Figure VII. 8).

composantes	CS (mm/s)		Δ (mm/s)		A.R (%)	
	AoFer	AoAcier	AoFer	AoAcier	AoFer	AoAcier
Doublet 1 FeII	1,08	1,13	2,62	2,61	7	10
Doublet 2 FeII	1,34	1,33	1,54	1,54	19	18
Doublet 3 FeIII	0,22	0,24	0,32	0,19	27	20
Doublet 4 FeIII	0,35	0,35	0,76	0,75	27	32
Doublet 5 FeIII	0,33	0,33	1,3	1,28	18	20

Tableau VII. 4 : Paramètres hyperfins des produits solides des expériences AoFer et AoAcier obtenus par spectrométrie Mössbauer à température ambiante.

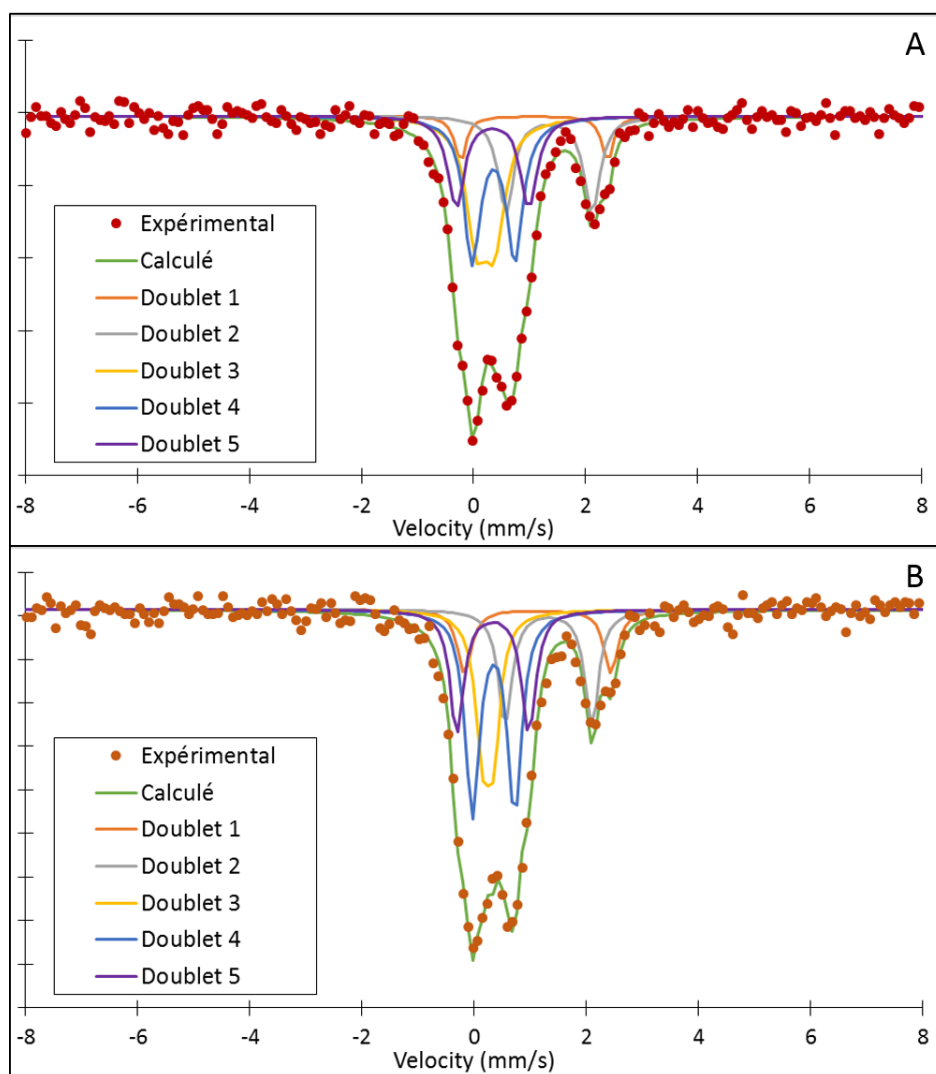


Figure VII. 8 : Spectres Mössbauer (expérimentaux et calculés) des produits solides des expériences AoFer (A) et AoAcier (B).

VII. 3. 3. Etudes par microscopies électroniques à balayage et à transmission

VII. 3. 3. 1. Observations de la fraction solide en microscopie électronique à balayage

Les produits de réactions solides des expériences ont été enrobés de résins pour fabriquer des sections polies.

L'observation au MEB des solides dans la section polie d'AoFer a permis de détecter la présence de calcite avec le même type de morphologie que celle observée dans le MREA (Figure VII. 9A). On retrouve également des amas de pyrites framboïdales entourés de calcite (Figure VII. 9B) ainsi que du quartz et des argiles provenant du COx (Figure VII. 9A et C). Cependant, aucune particule de fer métal n'a été retrouvée dans cet échantillon. Ceci est cohérent avec le dégagement d'hydrogène qui se stabilise au bout de 60 jours, indiquant l'oxydation de la totalité du fer introduit, et avec les résultats de l'analyse par DRX qui montre la disparition du pic du fer métal. Des phases riches en fer (Tableau VII. 5) sont observées dans l'échantillon (Figure VII. 9C). Ces phases se présentent sous forme de petits losanges (vision 2D), pouvant correspondre à de la sidérite contenant des impuretés en Ca et Mg.

Aucun copeau d'acier C n'a été observé au MEB dans les produits de réaction solides de l'expérience AoAcier. Des phases riches en fer avec une composition similaire à celles observées dans l'expérience AoFer (Tableau VII. 5) sont présentes dans l'échantillon sous forme de petits losanges (2 µm, vision 2D) (Figure VII. 10A) ou d'amas de cristaux pouvant atteindre 300 µm de diamètre (Figure VII. 10B). On voit également des pyrites framboïdales (Figure VII. 10A) dans cet échantillon ainsi que du quartz et des argiles du COx.

%massique	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
AoFer	31,6	0,2	6,1	1,2	2,7	0,2	9,9	48,2
AoAcier	35,7	0,6	1,7	3,0	8,5	0,9	11,1	38,5

Tableau VII. 5 : Composition moyenne en % massique des phases riches en fer dans AoFer et AoAcier. Moyennes sur une vingtaine d'analyses effectuées par MEB-EDS.

Contrairement aux produits de réaction solides des expériences précédentes, celui de l'expérience AmAcier présente des grains d'acier partiellement altérés (Figure VII. 11A). Ces grains sont entourés de phases d'altération de type hydroxydes de fer avec une morphologie aciculaire. Ces grains d'acier peuvent se regrouper sous forme d'amas (Figure VII. 11B). Les phases du MREA sont également présentes sous formes d'amas et sont difficilement identifiables individuellement.

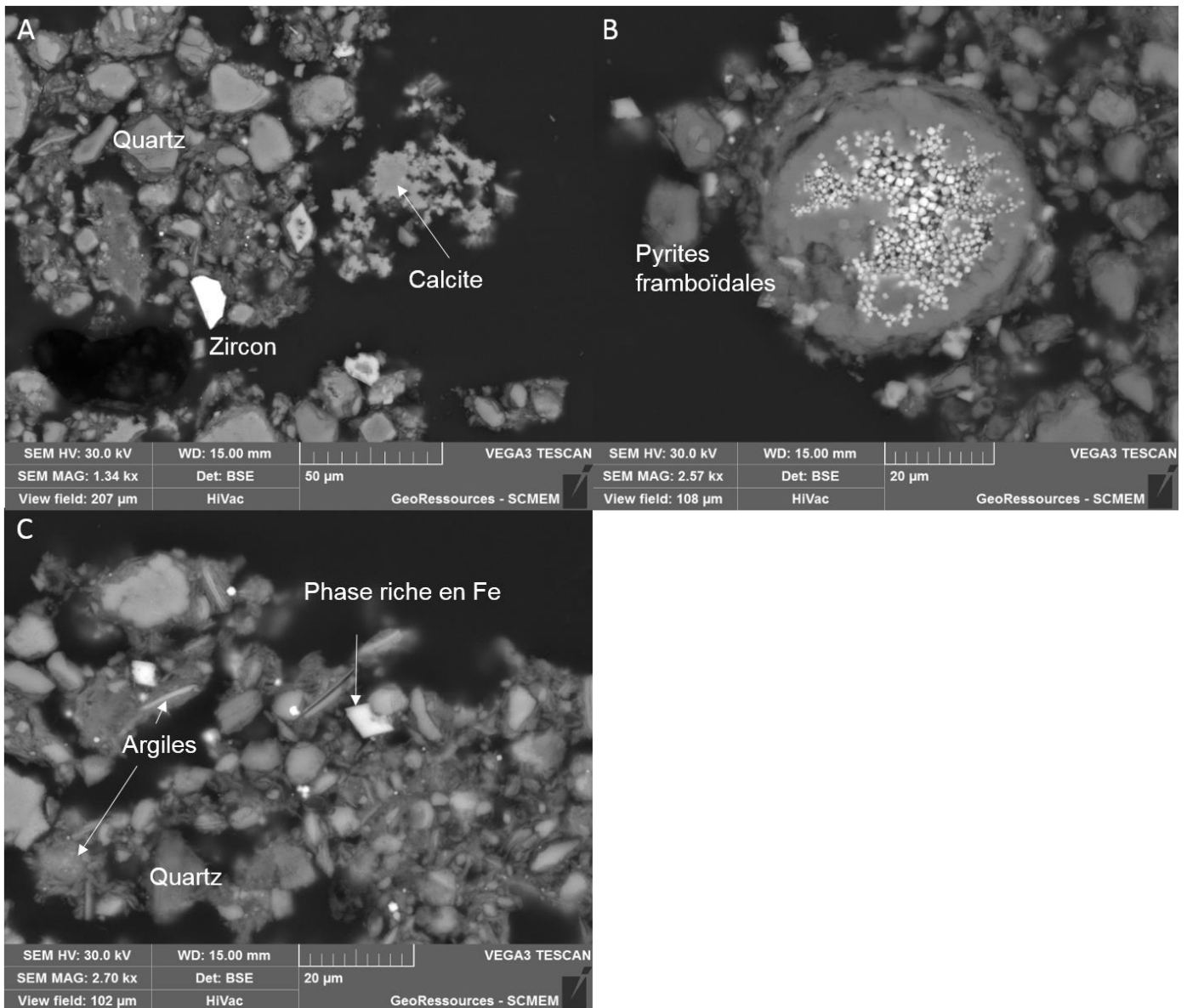


Figure VII. 9 : Observation au MEB des produits solides post-expérience AoFer. A : Calcite et zircon. B : Amas de pyrites framboïdales entouré de calcite. C : phase riche en fer.

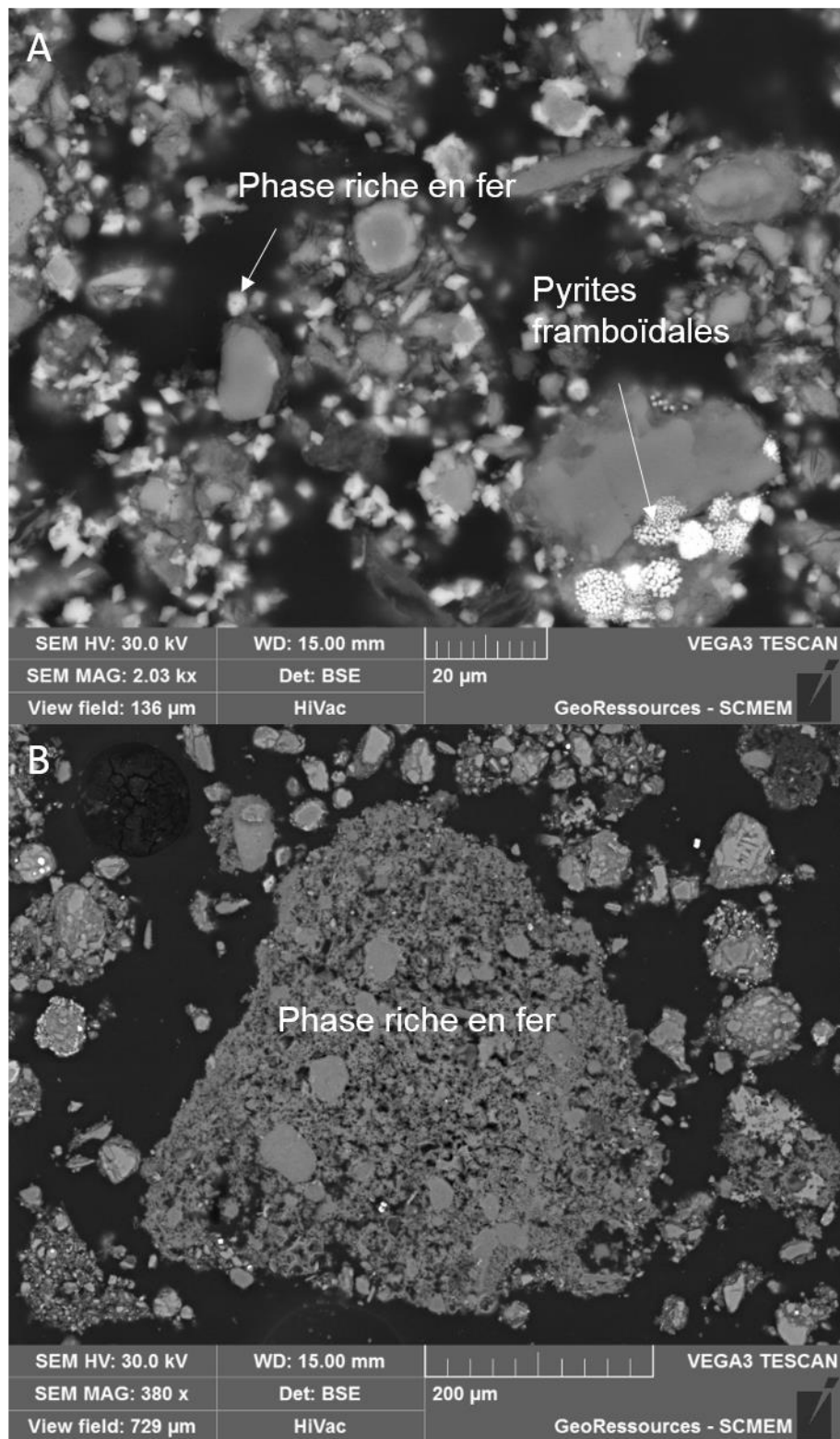


Figure VII. 10 : Observation au MEB des produits solides post-expérience AoAcier. A : phase riche en fer et amas de pyrites framboïdales. B : phase riche en fer.

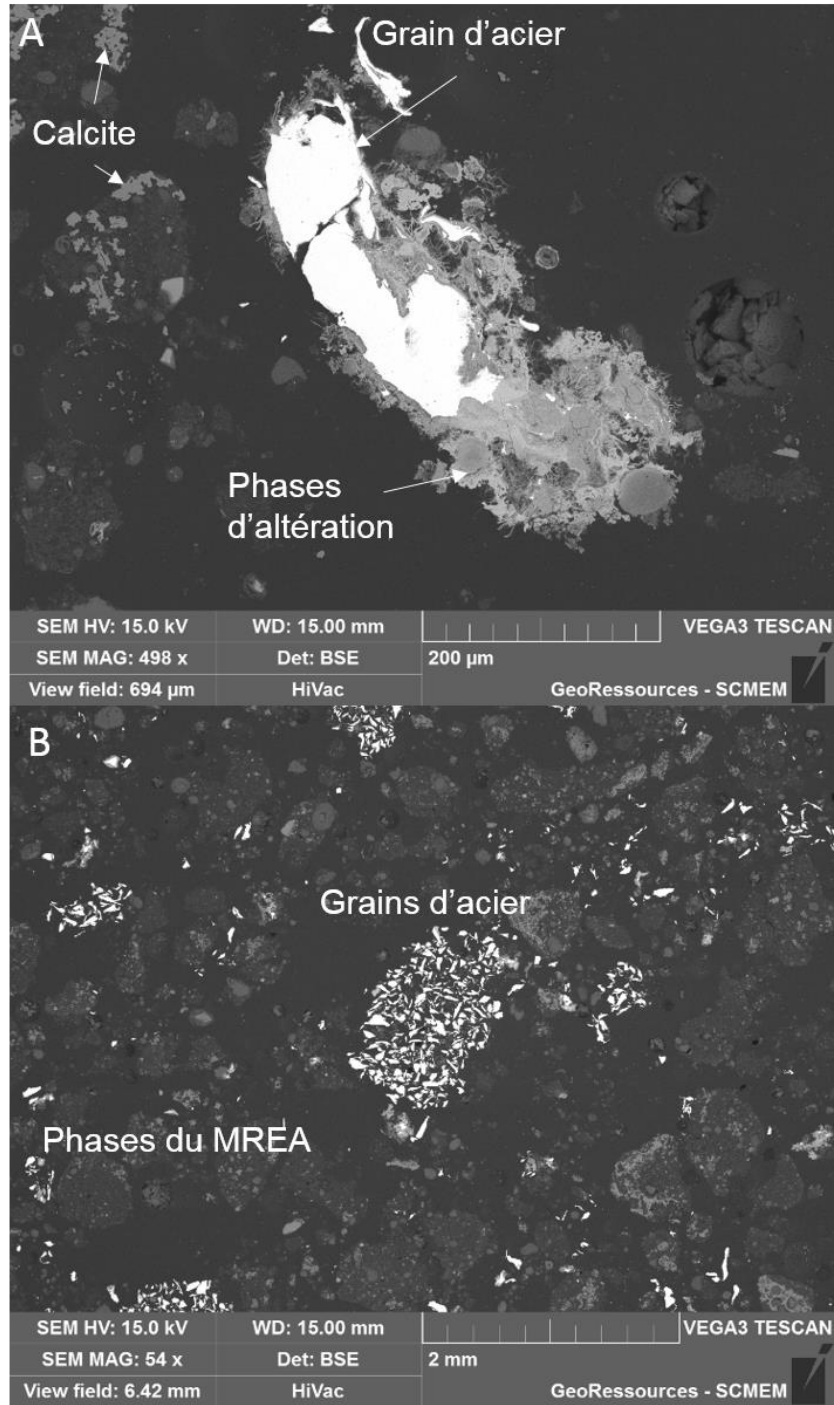


Figure VII. 11 : Observations au MEB des produits solides post-expérience AmAcier. A : grain d'acier entouré de phases d'altération type oxydes de fer. B : amas de grains d'acier.

VII. 3. 3. 2. Analyses en microscopie électronique à transmission

Les fractions $<1 \mu\text{m}$ des produits solides issus des expériences AoFer, AoAcier et AmAcier ont été observées et analysées au MET-EDS.

Plusieurs phases du MREA de départ sont dans la fraction $<1 \mu\text{m}$ de l'expérience AoFer, comme des billes de silice (Figure VII. 12). On trouve également de la kaolinite et des phases argileuses avec une composition proche d'une smectite. Enfin ; des particules avec une morphologie en cheveux sont groupées en amas (Figure VII. 12) et sont identifiées comme des CSH du MREA, mais elles montrent un appauvrissement en Si en faveur du Ca (Tableau VII. 6).

Comme celle d'AoFer, la fraction fine de l'expérience AoAcier contient des billes de silice provenant du MREA (Figure VII. 13). On observe également les particules en cheveux mais avec une composition plus proche des serpentines ferrifères (Tableau VII. 6). Ce type de phases avait également été observé par Bourdelle et al. (2014) et identifié comme des phases de types berthiérine ou de composition intermédiaire entre les Fe-serpentines et les smectites, avec une faible cristallinité. Enfin, de la kaolinite et quelques feldspaths potassiques provenant du COx sont également observés.

La fraction $<1 \mu\text{m}$ de l'expérience AmAcier contient majoritairement des billes de silice et des phases avec une morphologie en cheveux et une composition correspondant à celles des CSH (Figure VII. 14, Tableau VII. 6). On observe également des phases avec une morphologie plus granuleuse mais avec une composition chimique équivalente à celles des particules en cheveux (Figure VII. 14). Cet échantillon ne contient pas de phases secondaires riches en fer, ce qui est cohérent avec l'absence d' H_2 dans le ciel de gaz de cette expérience et donc la faible corrosion de l'acier.

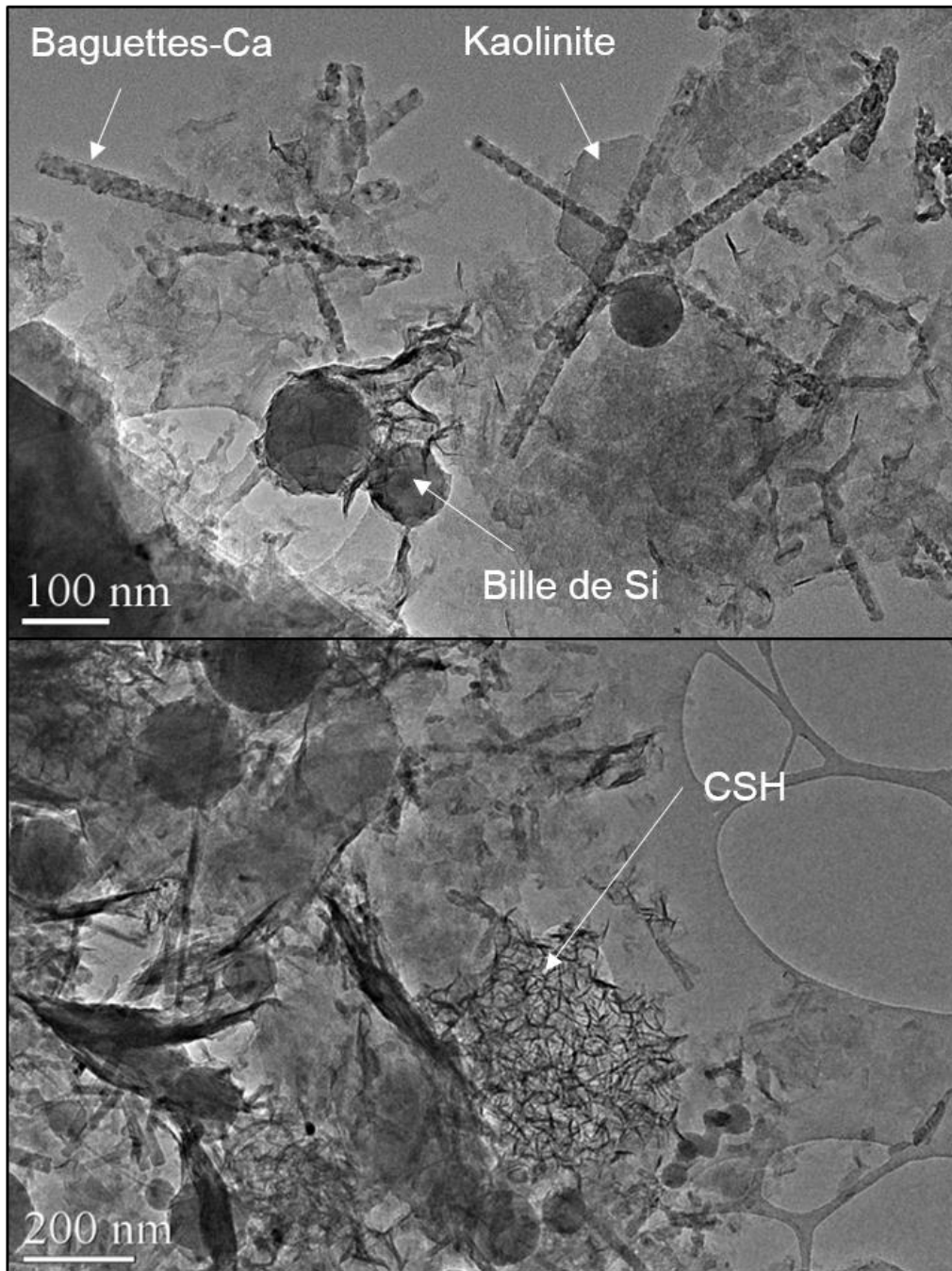


Figure VII. 12 : Observations au MET de la fraction $<1\mu\text{m}</math> post-expérience AoFer.$

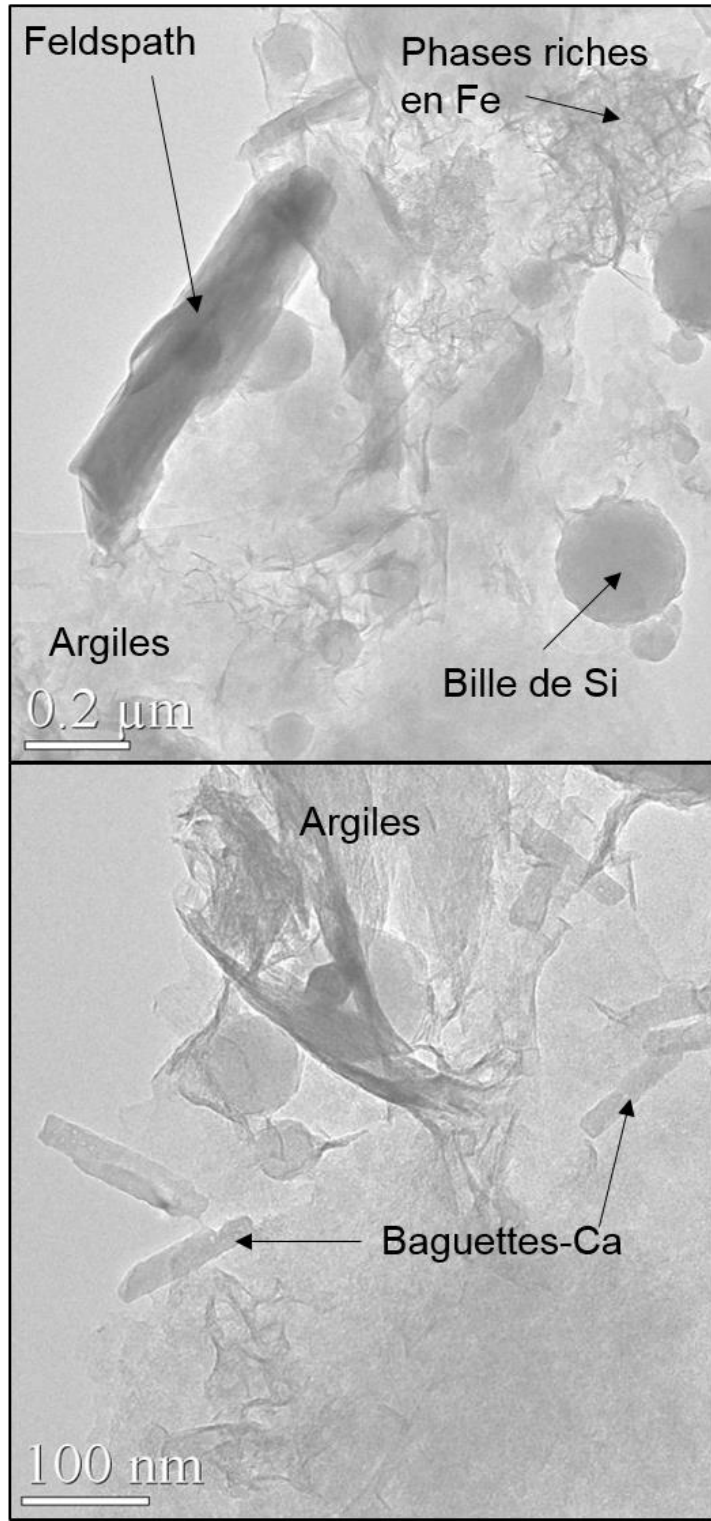


Figure VII. 13 : Observations au MET de la fraction $<1\mu\text{m}$ post-expérience AoAcier.

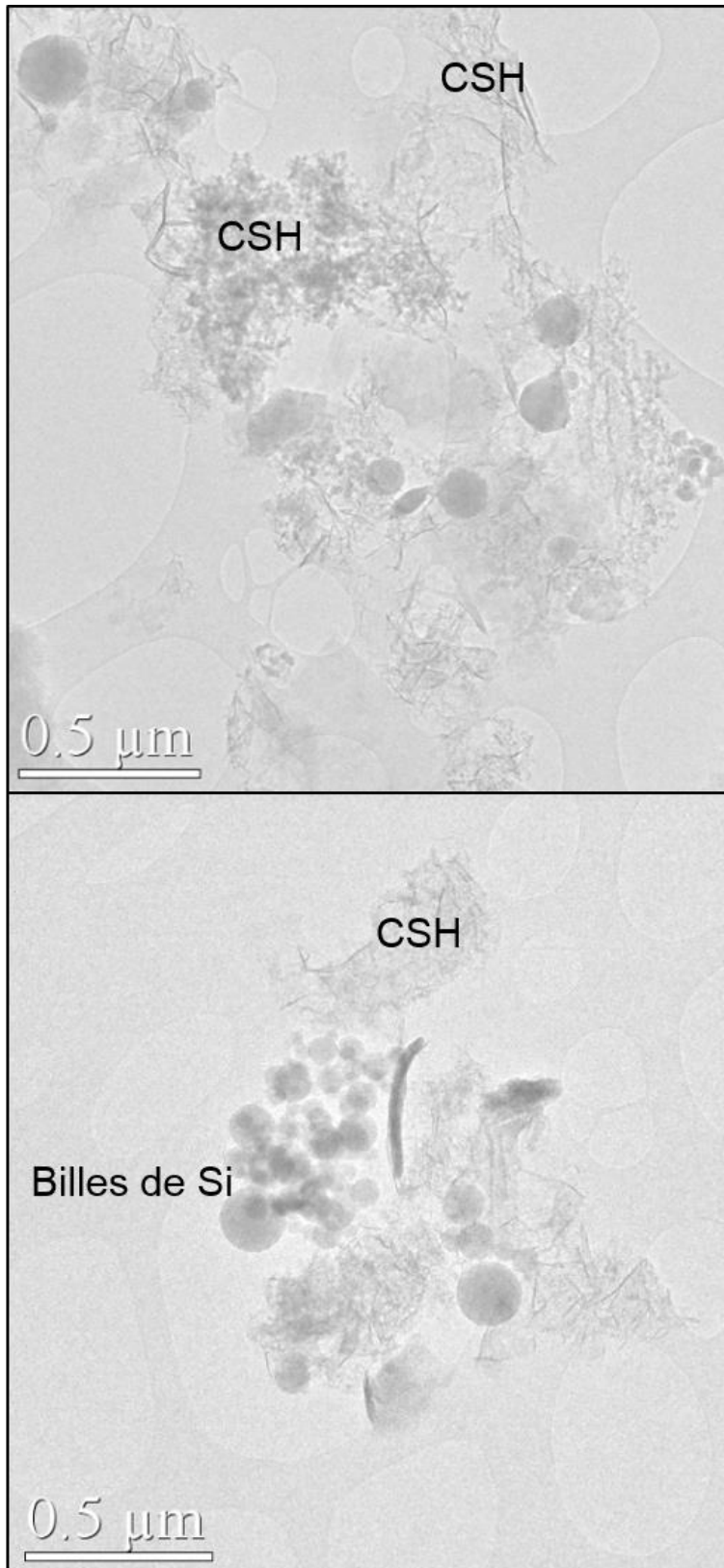


Figure VII. 14 : Observations au MET de la fraction $<1\mu\text{m}$ de l'expérience AmAcier.

%atomique normé	O	Si	Ca	Mg	Al	K	Na	Fe
AoFer	54,8	29,6	7,7	1,3	1,9	0,3	0,1	1,7
AoAcier	45,1	32,1	1,2	3,0	6,1	0,4	0,0	11,2
AmAcier	52,4	33,3	4,4	2,1	6,5	0,2	0,0	0,6

Tableau VII. 6 : Composition moyenne (en % atomique normé) des phases type CSH dans le MREA de départ et les expériences AoFer, AoAcier et AmAcier. Moyenne sur une vingtaine d'analyses MET-EDS avec un écart type inférieur à 1%.

Le rapport C/S dans les phases types CSH diminue dans toutes les expériences (0,05 en moyenne dans AoAcier, entre 0,1 et 0,4 pour AmAcier) par rapport à celles du MREA (entre 0,1 et 0,7). On a donc une perturbation de ces phases dans nos expériences, traduite par une perte en Ca. Néanmoins, le rapport A/S reste constant dans nos expériences, compris entre 0,1 et 0,4. Ceci montre que la quantité d'Al dans ces phases n'évolue pas au cours du temps.

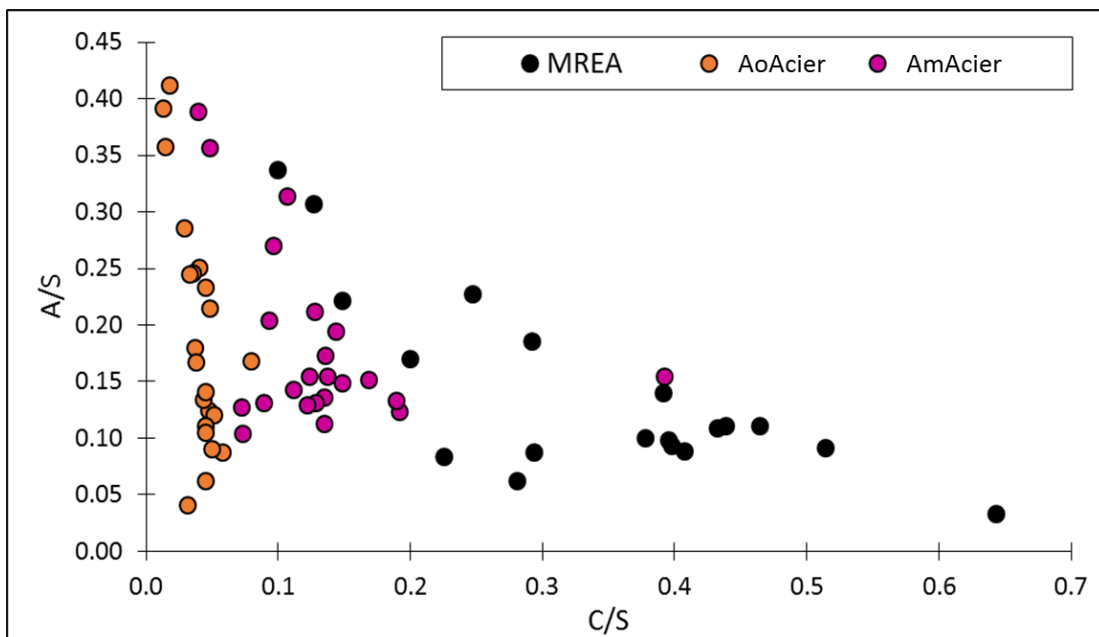


Figure VII. 15 : Rapport C/S en fonction de A/S pour les particules types CSH dans le MREA et les expériences AoAc et AoMREA.

Les analyses MET-EDS effectuées sur les phases argileuses des fractions $<1 \mu\text{m}$ de ces 3 échantillons ont été reportées sur les diagrammes ternaires $4\text{Si}-\text{M}^+-\text{R}^{2+}$ (Meunier et Velde, 1989)

et Fe-Si-Al (Figure VII. 16). Ces données sont comparées à celles réalisées sur la fraction <1 μm du COx oxydé de départ.

Les analyses des argiles dans l'expérience AoFer recouvrent le domaine compositionnel du COx oxydé, proche du pôle « montmorillonite », avec une hétérogénéité plus importante pour AoFer que pour le COx oxydé. Cependant, pour l'expérience AoAcier, les compositions tendent vers le pôle « serpentine » alors que certains points rejoignent le « pôle illite ». Les analyses des expériences AmAcier recouvrent le domaine compositionnel du COx oxydé avec cependant certains points se rapprochant du pôle R^{2+} .

Dans le diagramme Fe-Si-Al, on observe que les 3 expériences suivent la même tendance entre les points du COx oxydé et le pôle « chlorite ». Toutefois, certains points des expériences AoFer et AoAcier se rapprochent des pôles Odinite-Greenalite. Ceci traduit un enrichissement en Fe^{2+} de la fraction argileuse des différentes expériences, comme observé par Bourdelle et al. (2014) (zone grisée dans le diagramme 4Si-M⁺-R²⁺).

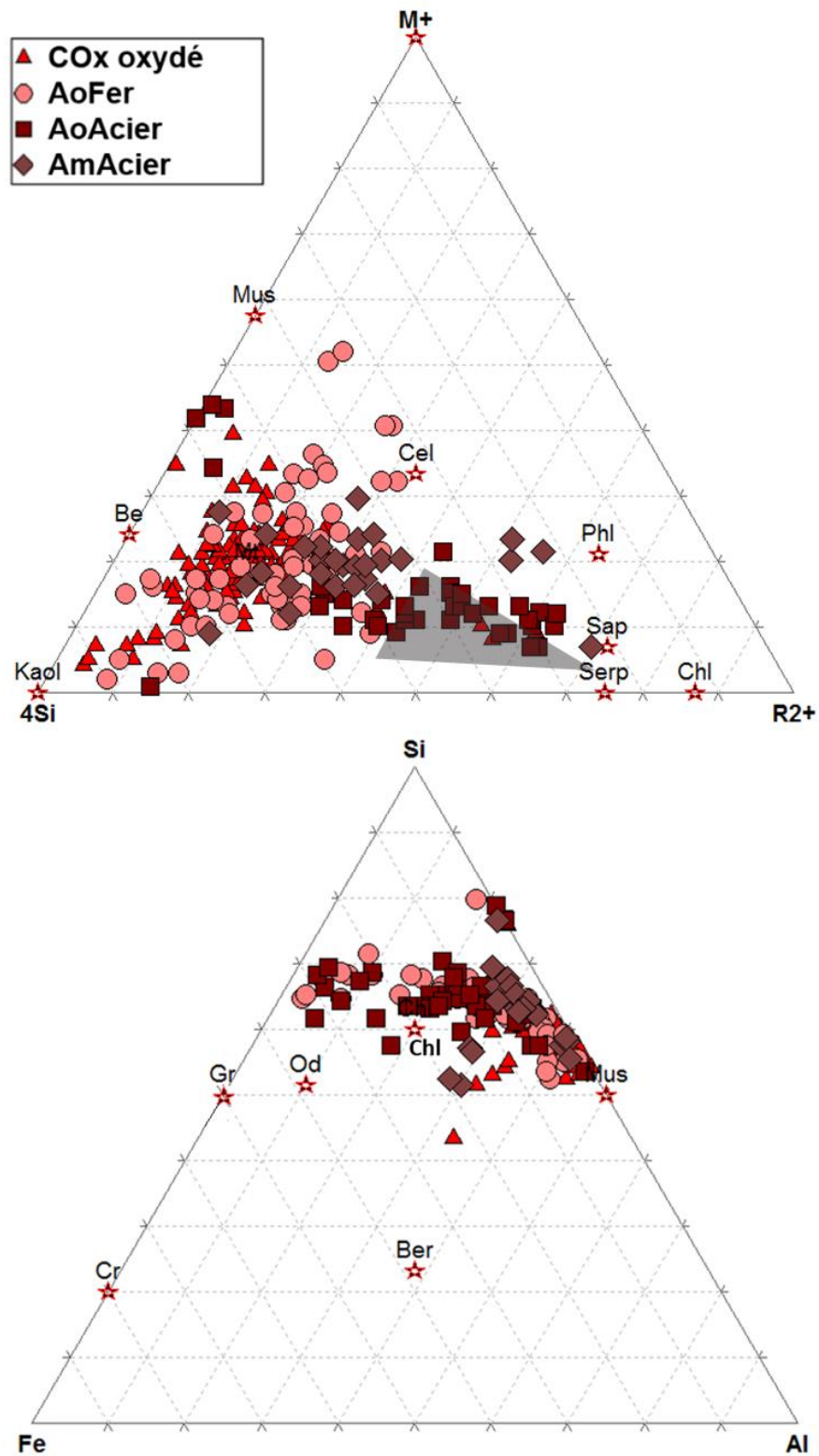


Figure VII. 16 : Composition chimique des produits solides des différentes expériences et du COx oxydé reportés dans les diagrammes ternaires 4Si-M⁺-R²⁺ et Fe-Si-Al en considérant que tout le Fer est en Fe²⁺. Kaol : kaolinite, Be : beidellite, Mus : muscovite, Cel : céladonite, Mt : montmorillonite, Phl : phlogopite, Sap : saponite, Serp : serpentine, Chl : chlorite, Cr : cronstedtite, Gr : greenalite, Od : odinite, Ber : berthiérine. Zone grisée : produits solides de l'expérience de référence (Bourdelle et al., 2014).

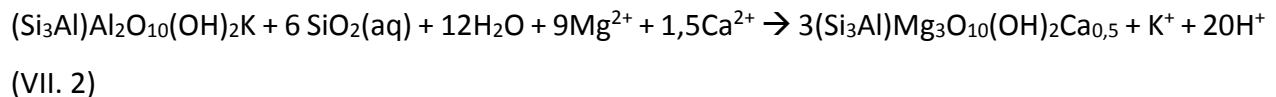
VII. 4. Synthèse intermédiaire

Production de gaz dans les expériences d'interaction COx oxydé, MREA et métal (fer ou acier)

L'étude du ciel de gaz à la fin des expériences AoFer et AoAcier a permis de montrer que le métal introduit en début d'expérience est autant oxydé que dans les expériences menées par Bourdelle et al. (2014 ; 2017) sans MREA (même quantité d'H₂ dégagé pour la même quantité de métal). Néanmoins, dans l'expérience AmAcier où le rapport MREA/COx est huit fois plus élevé que dans les autres expériences, le ciel de gaz n'est composé que d'Ar, introduit au début de l'expérience. La quantité de MREA dans le mélange réactionnel impose le pH de la solution et comme le pH est supérieur à 8 dans l'expérience où le rapport MREA/COx est élevé, il y a donc peu de corrosion de l'acier.

Transformations minéralogiques et évolution du pH des solutions dans les expériences d'interactions COx oxydé, MREA et métal (fer ou acier)

Contrairement à ce qui est prévu par Bildstein et al. (2006) ou observé par Rivard et al. (2013), la solution ne devient pas basique, malgré l'oxydation de la totalité du métal introduit dans le cas où du MREA est ajouté dans un rapport MREA/COx de 1. Ceci est dû au fait que, dans les expériences AoFer et AoAcier, comme dans celle de Bourdelle et al. (2014 ; 2017), c'est le COx qui contrôle le pH. L'augmentation du pH en début d'expérience est due à l'oxydation du fer métal qui libère des OH⁻ (Equation VII. 1). La baisse du pH plus progressive tout au long de l'expérience est ensuite due aux transformations minéralogiques au sein du COx, comme la transformation de l'illite en smectite par exemple (confirmée par l'analyse par DRX de la fraction fine) :



Cependant le changement de rapport massique entre le MREA et le COx dans l'expérience AmAcier (MREA/COx = 8) implique un changement de rapport entre l'eau de constitution du MREA (pH = 11,8 à 25 °C) et la solution à l'équilibre avec le COx oxydé (pH = 5,8 à 25 °C) introduit en début d'expérience. Le MREA étant constitué à 70 % massique d'eau, ce changement de rapport influe sur le pH global de la solution en début d'expérience (première mesure de pH à 90 °C = 8,1), alors que dans les expériences avec un rapport MREA/COx = 1, le pH de la solution interstitielle du MREA n'influe pas sur le pH de la solution initiale (première mesure de pH à 90 °C = 5,8). Ce changement de rapport a également un effet à long terme, avec un pH final à 90 °C = 8,1 dans l'expérience AmAcier, alors que dans les expériences avec un rapport MREA/COx = 1, le pH final est de 6,4 à 90 °C. Lorsque le MREA est présent avec un ratio plus élevé (i.e. MREA/COx = 8), celui-ci impose un pH élevé à la solution, contrôlé par l'équilibre avec les CSH, comme observé dans les parties V et VI. Le système semble plus stable avec moins de transformations minéralogiques (démonstrées par les analyses par MET-EDS).

Les études menées par Bourdelle et al. (2014 ; 2017) ont démontré que les interstratifiés présents dans le COx étaient les phases les plus impactées lors des interactions avec du fer métal à 90 °C, et n'étaient plus identifiables après expérience. Bien que la nature des interstratifiés du COx oxydé utilisé ici soit différente, cette observation reste valable : les interstratifiés sont déstabilisés au cours des expériences AoFer et AoAcier (comme démontré par les analyses par diffraction des rayons X des produits solides), l'ajout de MREA ne l'empêchant pas. Pignatelli et al. (2014) ont rapporté la présence de cronstedtite et de greenalite bien cristallisées dans des expériences de refroidissement par étape du système COx/Fer (ratio COx/Fer = 2) de 90 °C à 40 °C. Ces expériences ont montré que ces serpentines ferrifères pouvaient se former à 90 °C mais avaient une meilleure cristallinité à des températures inférieures à 90 °C. De plus Bourdelle et al. (2017) ont démontré que le domaine de stabilité de ces phases à 90 °C est dans une gamme de pH supérieure à 7,5, or ce pH n'est jamais atteint dans les expériences AoFer et AoAcier. Ceci explique pourquoi nous n'observons pas de serpentines ferrifères bien cristallisées dans les produits solides de ces expériences. Néanmoins, il est important de rappeler que quelques points d'analyses par MET-EDS sur les argiles de l'expérience AoFer sont dans le domaine de la greenalite dans le diagramme Fe-Si-Al et que les analyses des argiles dans l'expérience AoAcier tendent vers

le domaine de composition des serpentines ferrifères dans le diagramme $4\text{Si-M}^+\text{-R}^{2+}$. Nous observons de la sidérite dans ces expériences comme Bildstein and Claret (2015) qui en avaient observé dans des expériences d'interaction COx/Fer en présence de CO_2 . De plus, aucun oxyde de fer n'est observé dans les expériences AoFer et AoAcier car ceux-ci ne sont pas stables dans nos conditions expérimentales.

Les CSH présents dans le MREA évoluent différemment en présence de Fe^0 et d'acier carbone. Au contact de ce dernier, la composition des phases cimentaires identifiés par MET-EDS est enrichie en Fe, au détriment du Ca, alors qu'au contact de Fe^0 , les CSH s'appauvrissent en Si. Enfin, la composition des CSH dans l'expérience AmAcier ne semble pas modifiée. Néanmoins, on observe une diminution du rapport C/S dans toutes les expériences, cohérente avec l'augmentation de la concentration en Ca dans les solutions, ce qui traduit la dissolution partielle des CSH dans ces expériences. De plus, l'étude des produits solides au MEB a démontré la présence de phases d'altération autour des grains d'acier dans l'expérience AmAcier, semblables à ce qui a pu être observé dans la partie VI (i.e. hydroxydes de fer type ferrihydrite). L'acier est donc peu altéré dans cette expérience et la quantité d' H_2 généré trop faible pour induire une pression de gaz détectable.

Comparaison entre fer et acier carbone

La quantité de métal oxydé au bout de 3 mois dans les expériences avec un rapport $\text{COx}/\text{MREA} = 1$ est identique quel que soit le métal introduit : 70 %. Ceci indique que la réactivité du fer métal et de l'acier carbone est similaire à long terme. Néanmoins, le suivi de la production d'hydrogène à court terme (une semaine) montre que l'acier carbone est plus réactif que le fer métal avec une vitesse de corrosion de 1,5 mmol/jour/gFe pour l'acier contre 0,8 mmol/jour/gFe en présence de fer métal. Cette différence de réactivité peut s'expliquer par la méthode de préparation de la poudre d'acier C. Celle-ci est obtenue en limant un morceau du chemisage, ce qui peut entraîner des défauts électroniques à la surface des particules ainsi obtenues.

Lorsque le rapport MREA/CO_x est de 1, la composition des fluides (solution et gaz) introduits dans le système réactif CO_x/Fer et surtout le pH jouent un rôle prépondérant sur la cinétique de départ de la réaction d'oxydation du fer. L'ajout d'une solution acide accélère la production d'H₂ sur les 10 premiers jours et donc la corrosion du fer ou de l'acier C. Néanmoins, la quantité totale de métal oxydé, acier C ou fer est similaire en fin d'expérience. Lorsque le ratio MREA/CO_x est plus élevé (i.e. égal à 8), le MREA, en imposant un pH plus élevé à la solution (8,2) ralentit considérablement la réaction d'oxydation de l'acier C. La formation d'une couche d'hydroxydes de fer à la surface des grains d'acier est également observée.

PARTIE VIII. INTERACTION COx SAIN/MREA/FER OU ACIER

Ce chapitre présente les deux expériences d'interaction MREA/Fer ou Acier à 90 °C réalisées en présence de COx sain. La première expérience (notée AnFer) a consisté à introduire 12 g de COx sain broyé, 12 g de MREA humide, 1,2 g de fer métal en poudre et 120 g de solution à l'équilibre avec le COx sain dans un autoclave. La deuxième (noté AnAcier) est identique à la première mais le fer métal est remplacé par de l'acier C. Les résultats de ces expériences seront comparés à ceux de l'expérience présentée par Bourdelle et al. (2014, 2017) (expérience « Référence », Tableau VIII. 1) qui mettait en contact du COx et du fer métal avec un rapport massique de 10 dans une solution NaCl-CaCl₂. Le Tableau VIII. 1 compare les conditions et caractéristiques initiales de ces 3 expériences. Le volume du ciel de gaz est calculé connaissant le volume total de l'autoclave et soustrayant le volume occupé par l'eau et les matériaux introduits en tenant compte de leur masse volumique (MREA = 1,18 g.cm⁻³, COx = 2,5 g.cm⁻³).

Expériences	Masse (g) des produits introduits dans l'autoclave				Rapport massique			Volume (mL)		P _{Ar} à 25°C (bar)	Durée (j)
	COx sain	MREA	métal	Solution	MREA /COx	COx /métal	Solution /COx+MREA	Autoclave	Ciel de gaz		
AnFer	12	12	Fe ⁰ 1,2	Sol. COx sain 120	1	10	5	230	91	1,0	90
AnAcier	12	12	Acier 1,2	Sol. COx sain 120	1	10	5	259	121	1,0	90
Référence	12	0	Fe ⁰ 1,2	NaCl- CaCl ₂ 120	0	10	10	175	36	1,1	90

Tableau VIII. 1 : Caractéristiques et conditions initiales des expériences AnFer, AnAcier et Référence : masse des solides introduits, volume des ciels de gaz après remplissage de l'autoclave, pression d'argon appliquée à 25°C et durée des expériences. Expérience « Référence » : Mosser-Ruck et al. (2013), Bourdelle et al. (2014, 2017).

Composition des solutions : cf. PARTIE III.

VIII. 1. Evolution de la production d'H₂ et de la composition du ciel de gaz pendant les expériences

Contrairement à l'expérience de référence, la production d'H₂ atteint rapidement un palier (20 jours avec du MREA, 60 jours sans MREA : expérience de référence) (Figure VIII. 1). Sur les 6 premiers jours, la production d'H₂ en présence d'acier (1,3 mmol/jour/gFe) est plus importante qu'en présence de fer (0,3 mmol/jour/gFe). La production d'H₂ totale est d'environ 5,9 mmol au bout de 90 jours, indiquant que la pression partielle de gaz est constante et que la corrosion d'acier C est très faible.

Dans l'expérience avec du fer (AnFer), la production d'H₂ est plus faible que dans l'expérience sans MREA (Référence) et plus faible également qu'en présence d'acier C. Les vitesses initiales (2 premiers jours) sont équivalentes dans les expériences Référence et AnFer (0,7 mmol/jour/gFe et 0,6 mmol/jour/gFe respectivement). Au bout de 90 jours, 5,6 mmol d'H₂ sont produites dans l'expérience AnFer mais un palier ne semble pas atteint, laissant supposer que la corrosion du fer continue.

Lorsque l'on calcule la quantité de métal oxydé à partir de la production de H₂ (suivant l'équation (VII. 1)), on obtient respectivement 26 % massique de Fe⁰ et 28 % massique d'acier C pour ces expériences COx sain/MREA/métal. Ces valeurs sont environ 2,5 fois inférieures à celles obtenues en présence de COx oxydé (72 et 69 %massique avec du Fe⁰ ou de l'acier respectivement, partie VII), ou celle calculée à partir de l'expérience de référence sans MREA (75 % massique).

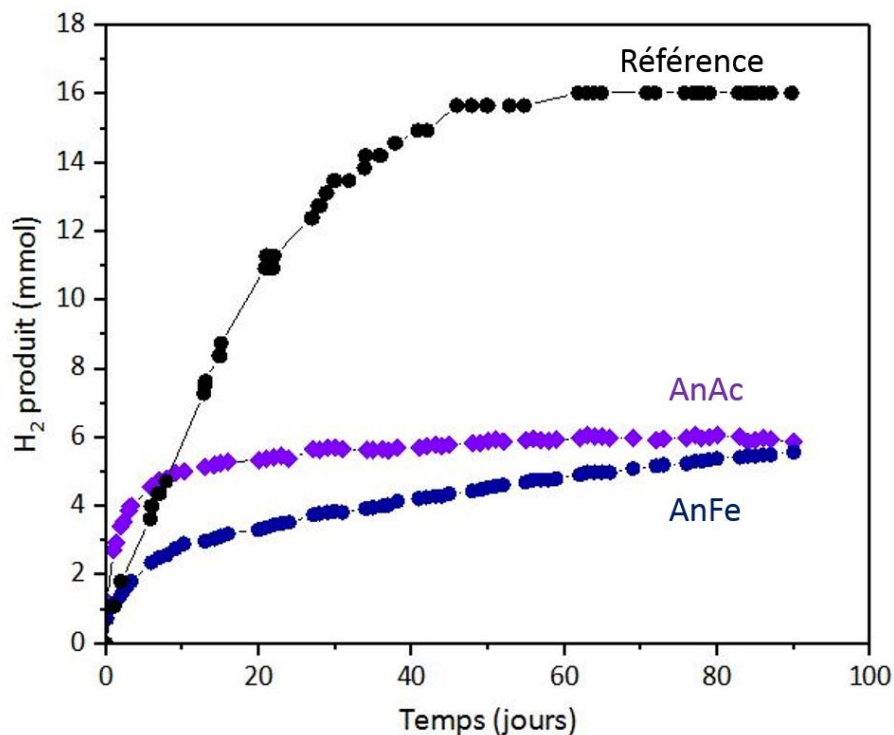


Figure VIII. 1 : Evolution de la quantité d' H_2 générée en mmol à 90°C. En noir : expérience Référence, en bleu : expérience AnFer, en violet : expérience AnAcier.

VIII. 2. Evolution du pH et de la composition chimique des solutions expérimentales

VIII. 2. 1. Suivi du pH

La Figure VIII. 2 présente l'évolution du pH à 90 °C au cours du temps pour les expériences AnFer, AnAcier et référence (Bourdelle et al. 2014 ; 2017). Le pH de la solution initiale à 90 °C dans les expériences AnFer et AnAcier est égal à 7. L'expérience de référence a un pH initial à 90 °C égal à 7,5. Dans l'expérience AnAcier, le pH varie suivant 3 séquences : il diminue de 0,2 unité sur les premières 24h, augmente pour atteindre une valeur maximale de 7,5 au jour 6, puis diminue et se stabilise à 6,9 au bout de 70 jours. Dans l'expérience AnFer, le pH augmente plus sensiblement pour atteindre un maximum à 7,6 au jour 12, avant de diminuer très lentement jusqu'à 7,4 au bout de 90 jours. Dans ces deux expériences, le pH ne semble pas encore stabilisé au bout de 3 mois. Dans l'expérience de référence, le pH diminue de 0,5 unité en 24h, augmente pour atteindre 7,2 au jour 20 puis diminue de nouveau jusqu'à 7 au bout de 90 jours.

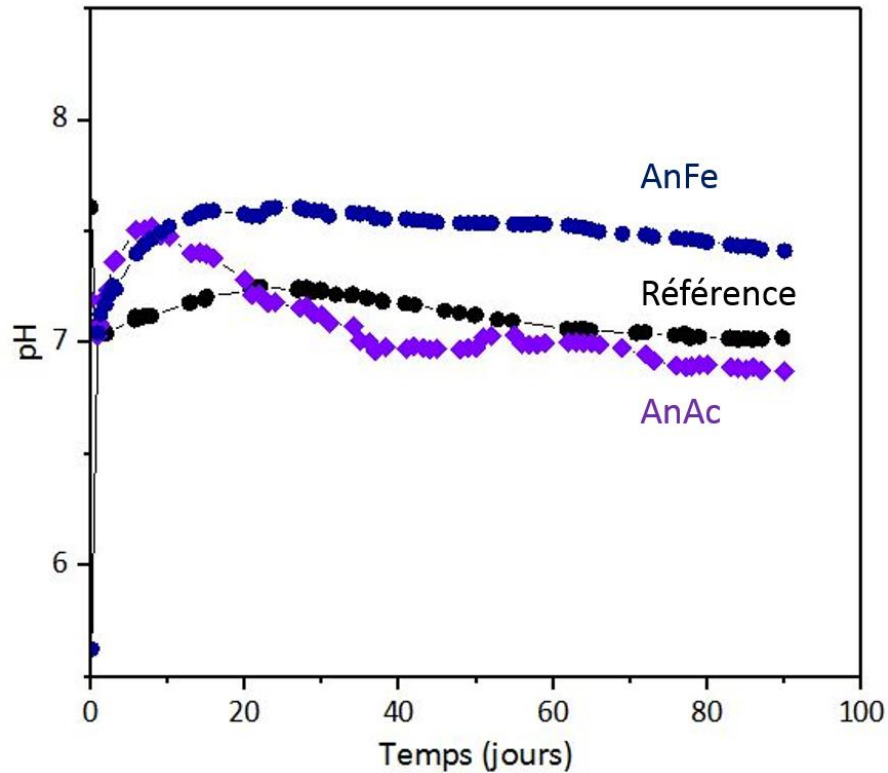


Figure VIII. 2 : Evolution du pH à 90°C des expériences d'interaction COx sain/MREA/Métal et référence au cours du temps. Points noirs : Référence. Points bleus : AnFer. Losanges violets : AnAcier.

VIII. 2. 2. Chimie des solutions

Les solutions finales des expériences AnFer et AnAcier ont une composition similaire entre elles (Tableau VIII. 2). En effet, dans les deux expériences, on observe un enrichissement en Si (1,5 mmol/L pour AnFer, 2,2 mmol/L pour AnAcier), en Ca (4,5 et 5,8 mmol/L pour AnFer et AnAcier respectivement) et en K (3,1 et 3,7 mmol/L pour AnFer et AnAcier). Les appauvrissements en Na (-1,9 mmol/L pour AnFer et -0,4 mmol/L pour AnAcier) ainsi qu'en SO_4^{2-} (-2,6 et -2,7 mmol/L pour AnFer et AnAcier) sont également relativement identiques. Les diminutions de concentrations en Na ne sont pas significatives car elles sont dans l'incertitude de mesure. Les deux solutions expérimentales sont également appauvries en Mg.

mmol/L (incertitude mesure)	Si (5%)	Mg (5%)	Ca (5%)	Na (5%)	K (5%)	Fe (5%)	SO ₄ ²⁻ (5%)	Cl (5%)	pH (T°C)
Sol. COx-s		4	9	40			15,5	35	6,6 (25°C)
AnFer	1,5	0,4	13,5	38,1	3,1	< 10 ⁻⁷	12,9	30,8	7,4 (90°C)
AnAcier	2,2	0,3	14,8	39,6	3,7	< 10 ⁻⁷	12,8	37,8	6,9 (90°C)

Tableau VIII. 2 : Analyse par ICP-MS (cations) et spectroscopie UV-visible (anions) de la solution de départ (Sol. COx-s) et des solutions post-expériences (AnFe et AnAc). Résultats donnés en mmol/L.

VIII. 3. Evolution minéralogique et chimique des solides

VIII. 3. 1. Résultats obtenus par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes sur roche totale des produits de réactions solides dans les deux expériences AnFer et AnAcier montrent qu'il n'y a pas d'évolution minéralogique significative avant et après expérience concernant les phases majeures (Figure VIII. 3). On observe la présence de quartz, de calcite, de chlorite et d'illite ainsi que de pyrite dans les 3 diffractogrammes sur roche totale. Toutefois, la formation de basaluminite (sulfate d'aluminium hydraté) en présence d'acier et de phillipsite (zéolite) en présence de fer est à noter. Il reste du fer et de l'acier comme l'indique la réflexion indexée à 2 Å sur les deux diffractogrammes des produits de réaction.

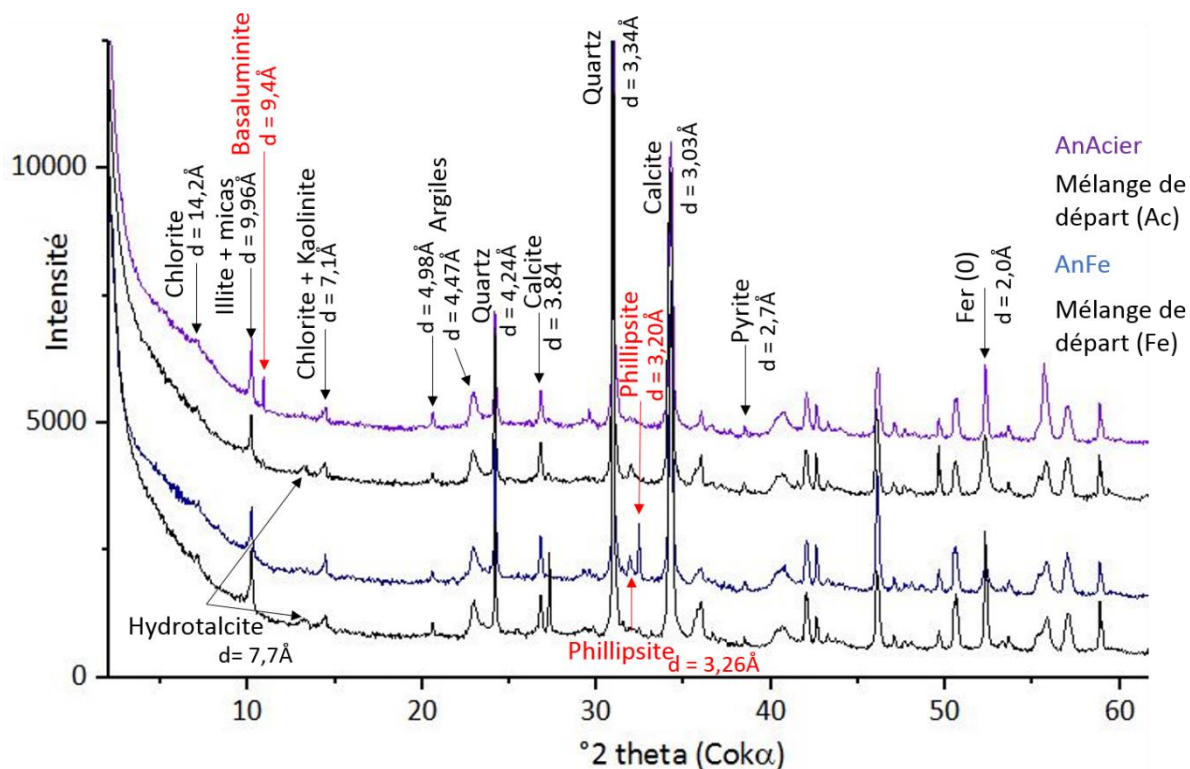


Figure VIII. 3: Diffractogrammes (roche totale) des mélanges de départs (en noir) et des solides après expérimentation (AnFe en bleu, AnAc en violet).

Les analyses par DRX des fractions fines (< 2 μm) des produits de réaction dans les deux expériences AnFer et AnAcier révèlent que les interstratifiés disparaissent (Figure VIII. 4, Figure VIII. 5). La présence d'une réflexion large aux petits angles (entre 15 Å et 15,5 Å) peut s'interpréter comme la formation de phyllosilicates gonflants de type 2:1 avec 2 couches d'eau dans l'interfoliaire (type smectite-Mg/Ca) interstratifiés avec de la chlorite.

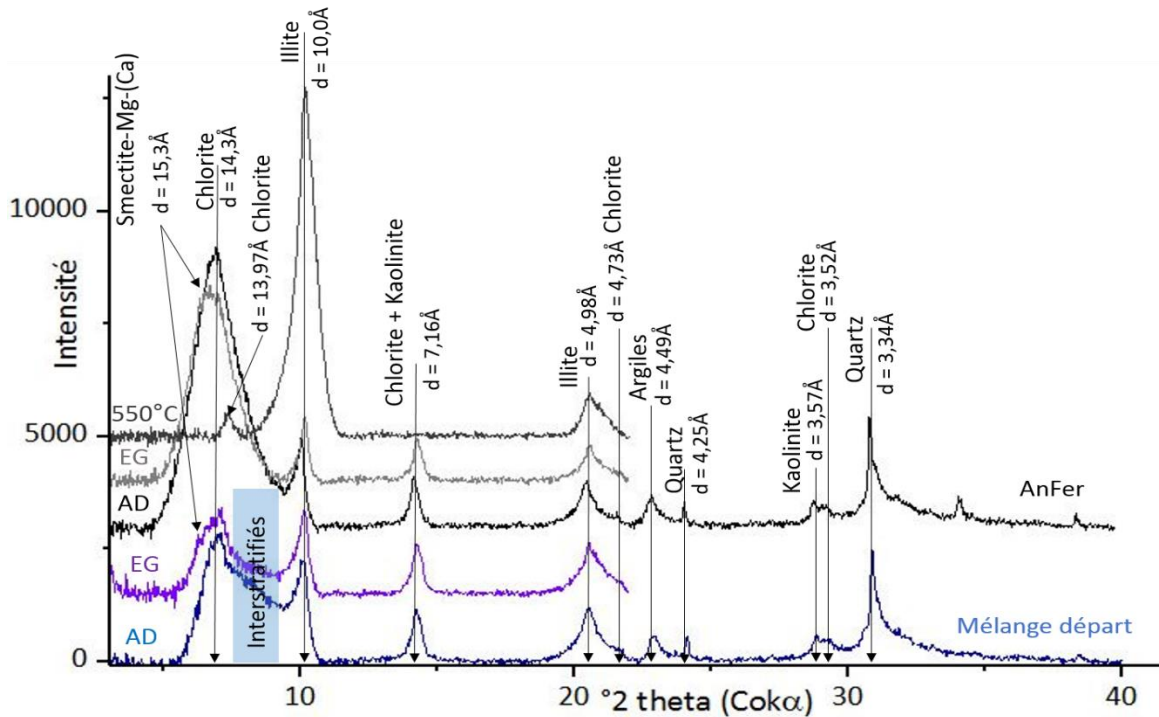


Figure VIII. 4 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2 μ m) du mélange de départ AnFer non chauffé, non réagi, séché à l'air (bleu) et traité à l'éthylène glycol (violet) et des solides post-expériences séchés à l'air (noir), traités à l'éthylène glycol (gris clair) et chauffés à 550 °C (gris foncé).

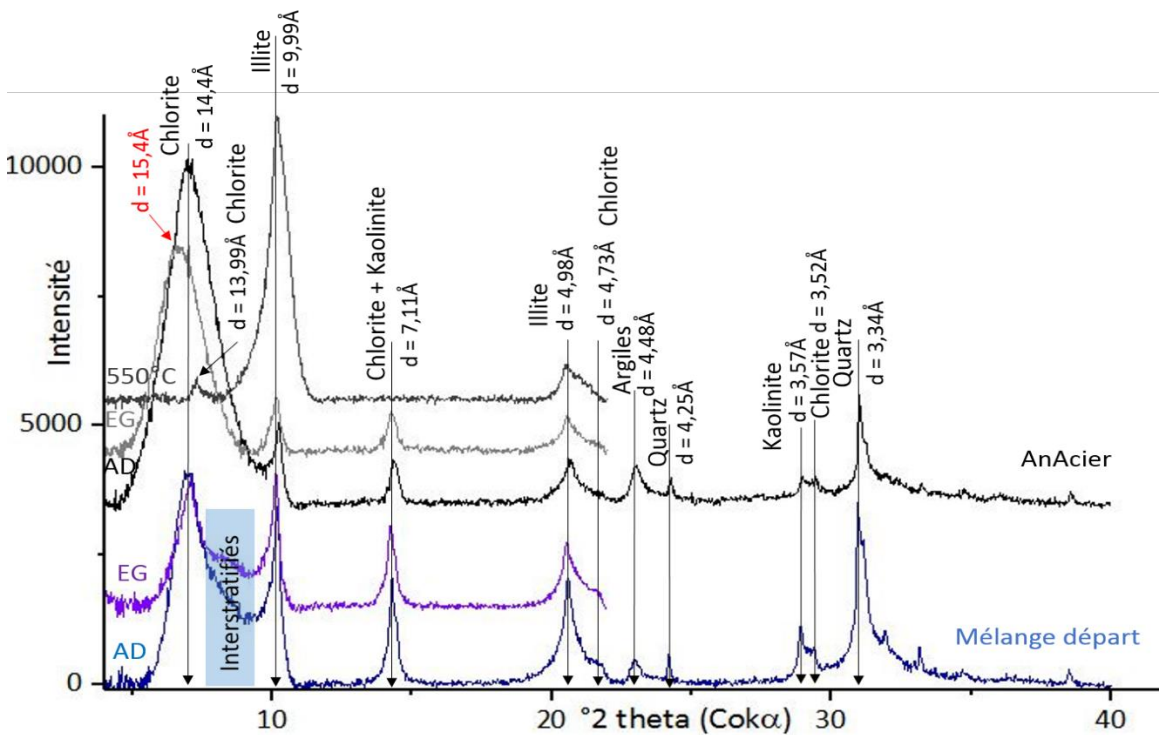


Figure VIII. 5 : Diffractogrammes de la fraction fine (<2 μ m) du mélange de départ AnAcier non chauffé, non réagi, séché à l'air (bleu) et traité à l'éthylène glycol (violet) et des solides post-expériences séchés à l'air (noir), traités à l'éthylène glycol (gris clair) et chauffés à 550 °C (gris foncé).

La méthode d'Holtzapffel (cf. partie II) a été appliquée sur les solides post-expériences afin d'obtenir l'abondance relative de chaque espèce argileuse (Tableau VIII. 3). Les interstratifiés disparaissent totalement pendant l'expérimentation. La quantité de kaolinite est restée stable (autour de 4 % massique). En présence de fer, la proportion de smectite augmente de 22 % et celle de la chlorite augmente de 11 %. La proportion d'illite diminue de 5 %. En présence d'acier, la proportion de smectite augmente de 28 % et celle de la chlorite augmente de 23 %. La proportion d'illite diminue de 17 %. La fraction argileuse du COx sain est donc plus réactive en présence d'acier qu'en présence de fer dans les expériences avec du MREA.

	Smectite (%)	Chlorite (%)	Interstratifiés (%)	Illite (%)	Kaolinite (%)
AnFer départ	29	18	28	21	4
AnFer	51	29	0	16	4
AnAcier départ	15	20	33	28	4
AnAcier	43	43	0	11	3

Tableau VIII. 3 : abondance massique relative (à ± 5 %) des minéraux argileux dans les échantillons post-expériences comparés aux mélanges de départ.

VIII. 3. 2. Spectrométrie Mössbauer

Les produits solides des expériences AnFer et AnAcier ont été analysés grâce à la spectrométrie Mössbauer. Ces analyses ont permis d'établir le ratio Fe II/Fe III dans ces échantillons grâce aux abondances relatives de chaque doublet : 0,4 contre 0,9 dans le COx sain (Tableau VIII. 4). On voit apparaître un nouvel environnement de Fe III dans les échantillons post-expériences (doublet 5, Tableau VIII. 4, Figure VIII. 6), déjà observé dans les échantillons des expériences avec du COx oxydé. Un sextet, correspondant à du fer métallique, est également visible sur les spectres des expériences AnFer et AnAcier, ce qui prouve que du fer et de l'acier métal ne sont pas oxydés durant ces expériences (23 % du fer présent dans l'échantillon).

composantes	CS (mm/s)		Δ (mm/s)		(kOe)		A.R (%)	
	AnFer	AnAcier	AnFer	AnAcier	AnFer	AnAcier	AnFer	AnAcier
Expériences								
Doublet 1 FeII	1,04	1,11	2,85	2,68			14	16
Doublet 2 FeII	1,24	1,31	1,57	1,43			7	7
Doublet 3 FeIII	0,63	0,29	0,9	0,35			7	15
Doublet 4 FeIII	0,31	0,33	0,64	0,78			27	27
Doublet 5 FeIII	0,34	0,29	1,01	1,4			22	22
Sextet fer α	0	0,013	0	0	329	328	23	23

Tableau VIII. 4 : Paramètres hyperfins spectres Mössbauer des produits solides des expériences AnFer et AnAcier acquis à température ambiante.

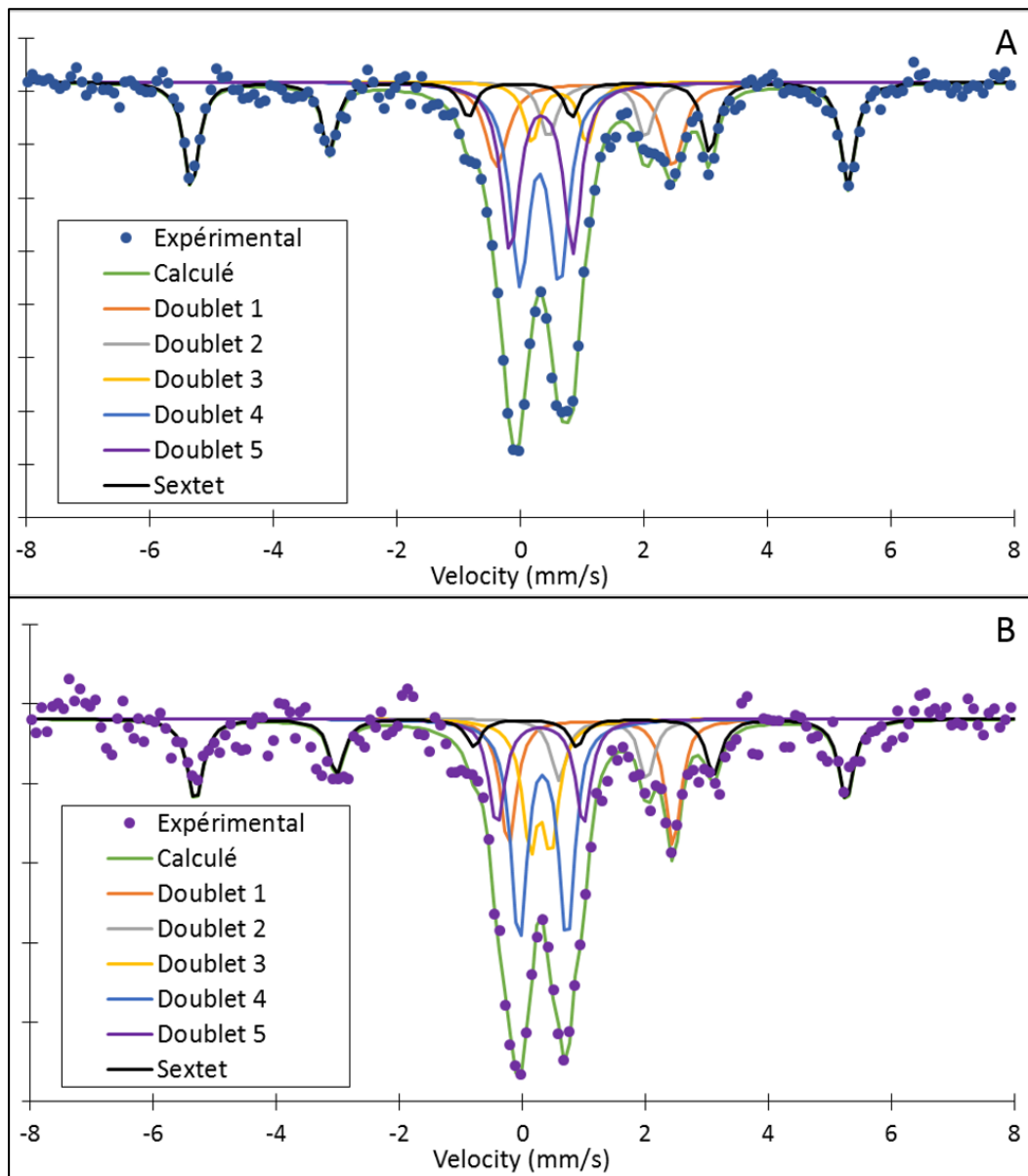


Figure VIII. 6 : Spectres Mössbauer expérimentaux et calculés des produits solides des expériences AnFer et AnAcier acquis à température ambiante.

VIII. 3. 3. Analyses en microscopies électroniques à balayage et à transmission

VIII. 3. 3. 1. Observations des grains métalliques et de leurs altérations en microscopie électronique à balayage

L'étude au MEB du fer dans l'expérience AnFer révèle que la poudre introduite initialement n'a pas été totalement corrodée, comme déjà suggéré par la faible production d'hydrogène durant l'expérience (< 5 mmol au bout de 90 jours). En effet, une partie de la poudre de fer est encore observable, bien que partiellement altérée et associée à des silicates de fer (Figure VIII. 7). Les particules de fer, sphériques quand elles sont préservées, présentent des cavités remplies de silicates de fer. On ne retrouve pas ces silicates par ailleurs Ceci suggère que les silicates de fer se forment au plus près de la source de fer ou que le fer constitue une surface de germination préférentielle.

Concernant l'expérience AnAcier, du fait de la faible production d'hydrogène (légèrement supérieure à 5 mmol au bout de 90 jours), on peut supposer qu'il reste de l'acier C. Des grains d'acier sont effectivement observés et semblent pour la plupart partiellement corrodés (Figure VIII. 8A). Quelques grains présentent une altération très avancée, et sont entourés de phases d'altération avec une morphologie faisant penser à celles de certains silicates de fer (Figure VIII. 8B). Parfois, de petites franges d'altération composées de cristaux fibreux sont visibles à la périphérie de certains gros grains ou intriqués avec le métal (Figure VIII. 8C). Ce phénomène a également été observé par Bonnet (2019) sur des morceaux d'acier dans des expériences similaires suivies par tomographie.

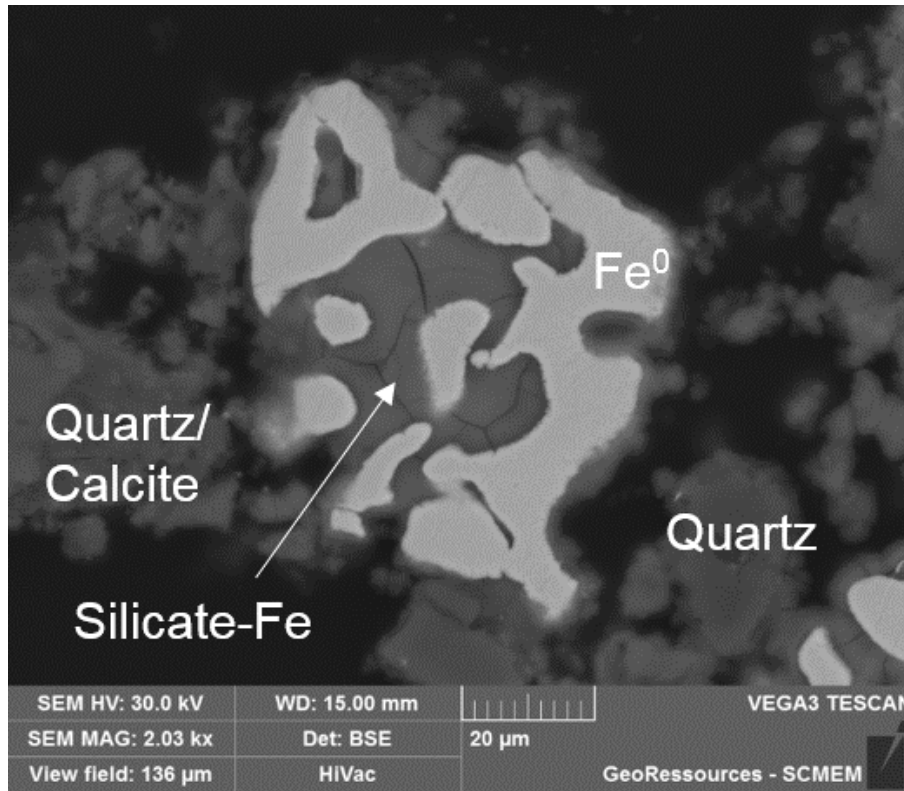


Figure VIII. 7 : Observation au MEB des produits solides de l'expérience AnFer. Grain de fer altéré en silicate de fer, entouré de quartz et de calcite.

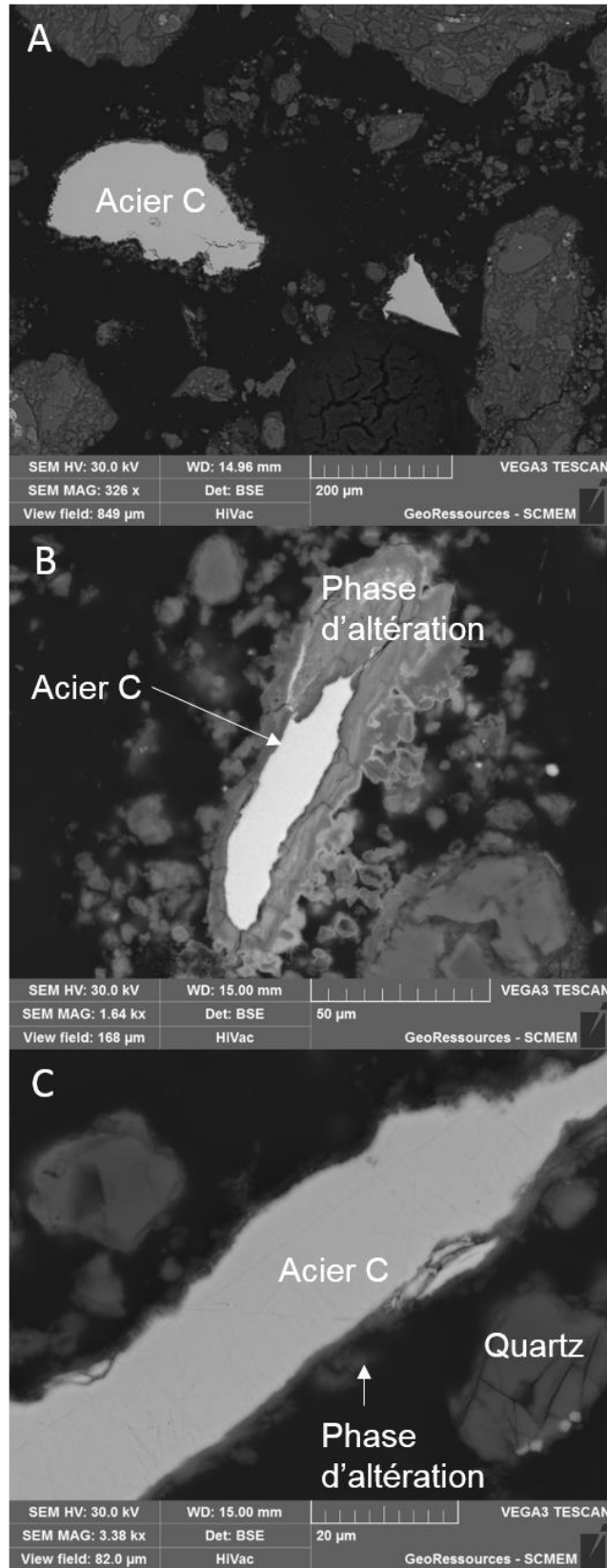


Figure VIII. 8 : Observation au MEB des produits solides de l'expérience AnAcier. A : Particules d'acier C peu altérées. B : Particule d'acier altérée. C : Altération d'une particule d'acier.

VIII. 3. 3. 2. Analyses en microscopie électronique à transmission

Les observations en microscopie électronique à transmission sur la fraction solide $< 1 \mu\text{m}$ des produits de réactions de l'expérience AnFer montrent de nombreux amas de particules avec une morphologie en cheveux (Figure VIII. 9A). Ces particules ont été analysées et leurs compositions se rapprochent de celles des CSH avec néanmoins une baisse du rapport C/S (entre 0,1 et 0,2) (Tableau VIII. 5, Figure VIII. 11). De la kaolinite et de la chlorite provenant du COx ont également été observées (Figure VIII. 9B). De plus, aucune phase riche en fer n'a été identifiée à cette échelle. La matrice entourant les billes de silice, présente sur les deux photos est essentiellement composée d'argiles provenant du COx.

La fraction solide $< 1 \mu\text{m}$ récupérée à la fin de l'expérience AnAcier présente les mêmes phases que celles observées pour AnFer. Des billes de silice sont observées en grande quantité ainsi que de nombreux amas de phases types CSH provenant du MREA (Figure VIII. 10A et 11, Tableau VIII. 5). Ces phases ont un rapport C/S de 0,1 en moyenne alors que le rapport A/S est compris entre 0,1 et 0,4 comme pour les phases présentes dans le MREA de départ. On retrouve également quelques chlorites du COx (Figure VIII. 10B). Cependant, certaines billes de silice présentent une morphologie particulière, avec un aspect granuleux qui pourrait indiquer un début d'altération. Celles-ci sont systématiquement entourées de particules types CSH (Figure VIII. 10A).

Les analyses chimiques effectuées sur les phases argileuses des produits d'expérience sont reportées dans deux diagrammes ternaires $4\text{Si-M}^+\text{-R}^{2+}$ (Meunier et Velde, 1989) et Fe-Si-Al (Figure VIII. 12). Ces analyses sont comparées à celles réalisées sur la fraction $< 1 \mu\text{m}$ du COx sain (non réagi).

En présence de fer et de MREA (exp. AnFe), la majorité des analyses obtenues sur les argiles se trouve dans le domaine de composition du COx sain (centré sur le pôle montmorillonite) sur le diagramme $4\text{Si-M}^+\text{-R}^{2+}$, alors qu'en présence d'acier les argiles montrent un léger enrichissement en Fe^{2+} (points d'analyses plus proches du pôle R^{2+}).

Dans le diagramme Fe-Si-Al, les points d'analyses effectuées sur les argiles des expériences AnFe et AnAcier se superposent et recouvrent le domaine de composition chimique des argiles du COx sain. Quelques points d'analyses des argiles dans l'expérience AnFer se situent près du domaine de composition Odinite - Greenalite, ce qui correspond aux silicates de fer retrouvés près des grains de fer dans l'observation au MEB.

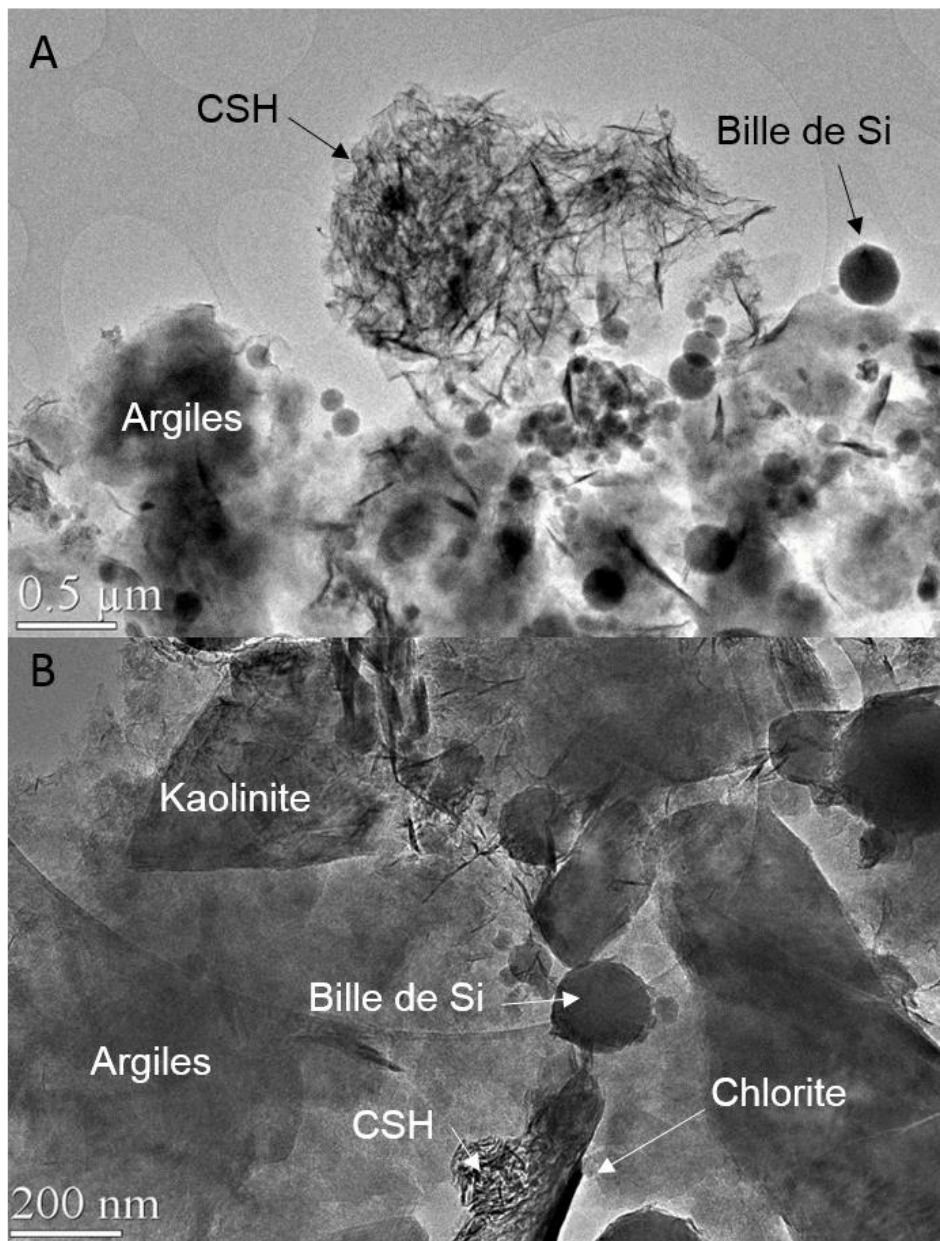


Figure VIII. 9 : Observations au MET de la fraction solide <math><1\mu\text{m}</math> post-expérience AnFer.

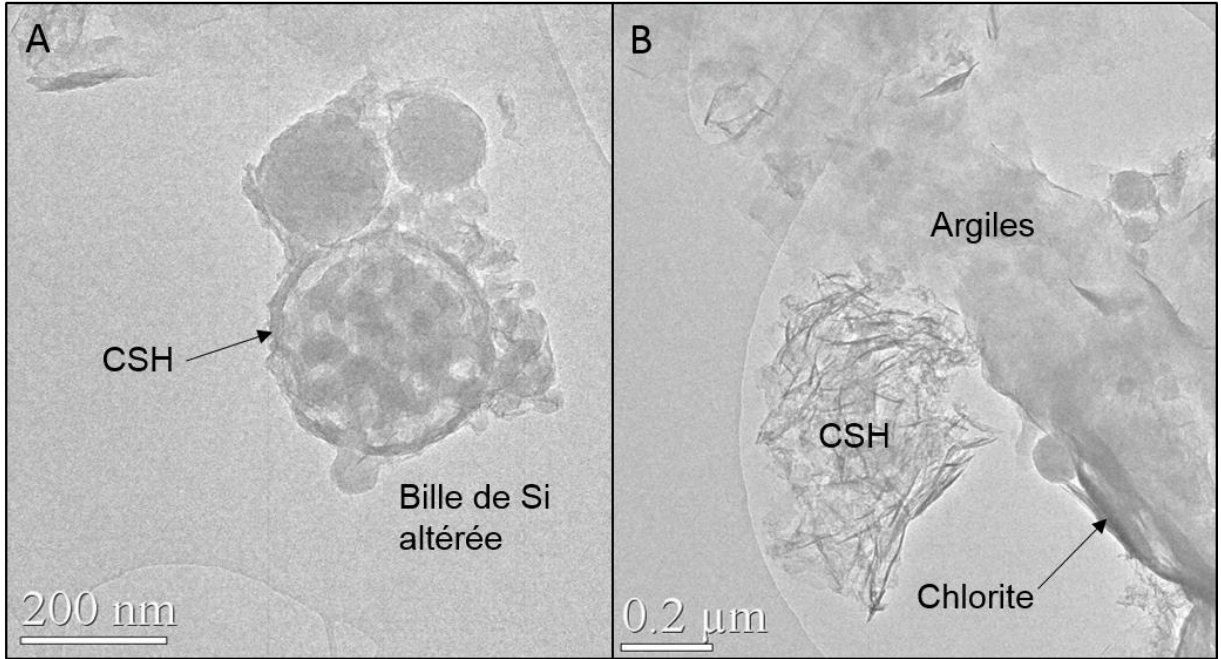


Figure VIII. 10 : Observations au MET de la fraction <math><1\mu\text{m}</math> de l'expérience AnAcier.

%atomiques normés	O	Si	Ca	Mg	Al	K	Na	Fe
AnFer	53,9	30,1	4,2	3,1	7,1	0,1	0,0	1,3
AnAcier	58,0	28,4	2,2	2,7	6,7	0,1	0,0	1,5

Tableau VIII. 5 : Composition moyenne (en % atomique normé) des phases types CSH dans les produits d'expériences AnFer et AnAcier. Moyenne sur une vingtaine d'analyses avec un écart type inférieur à 1.

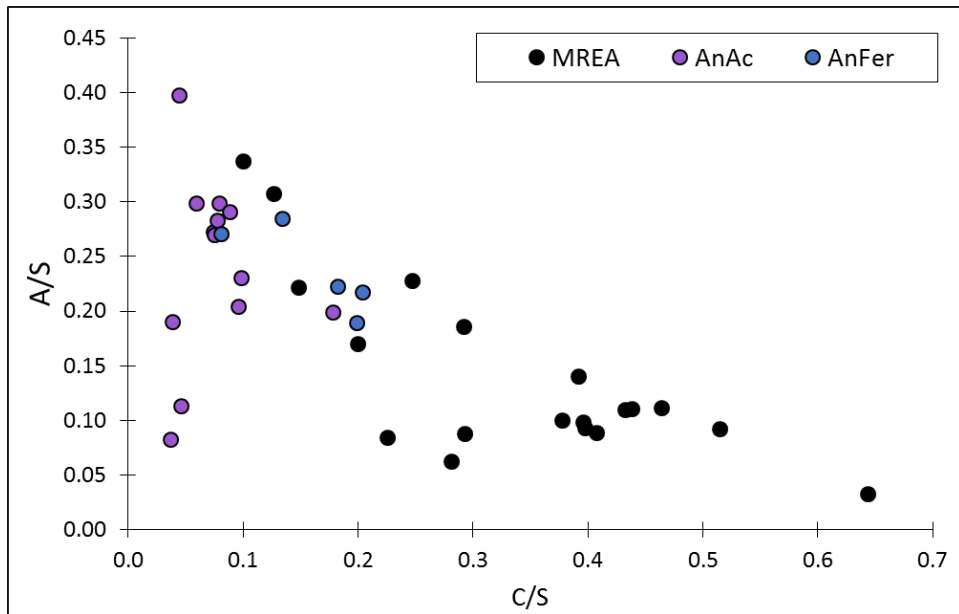


Figure VIII. 11 : Rapport C/S en fonction de A/S pour les particules types CSH dans le MREA et les expériences AoAc et AoMREA.

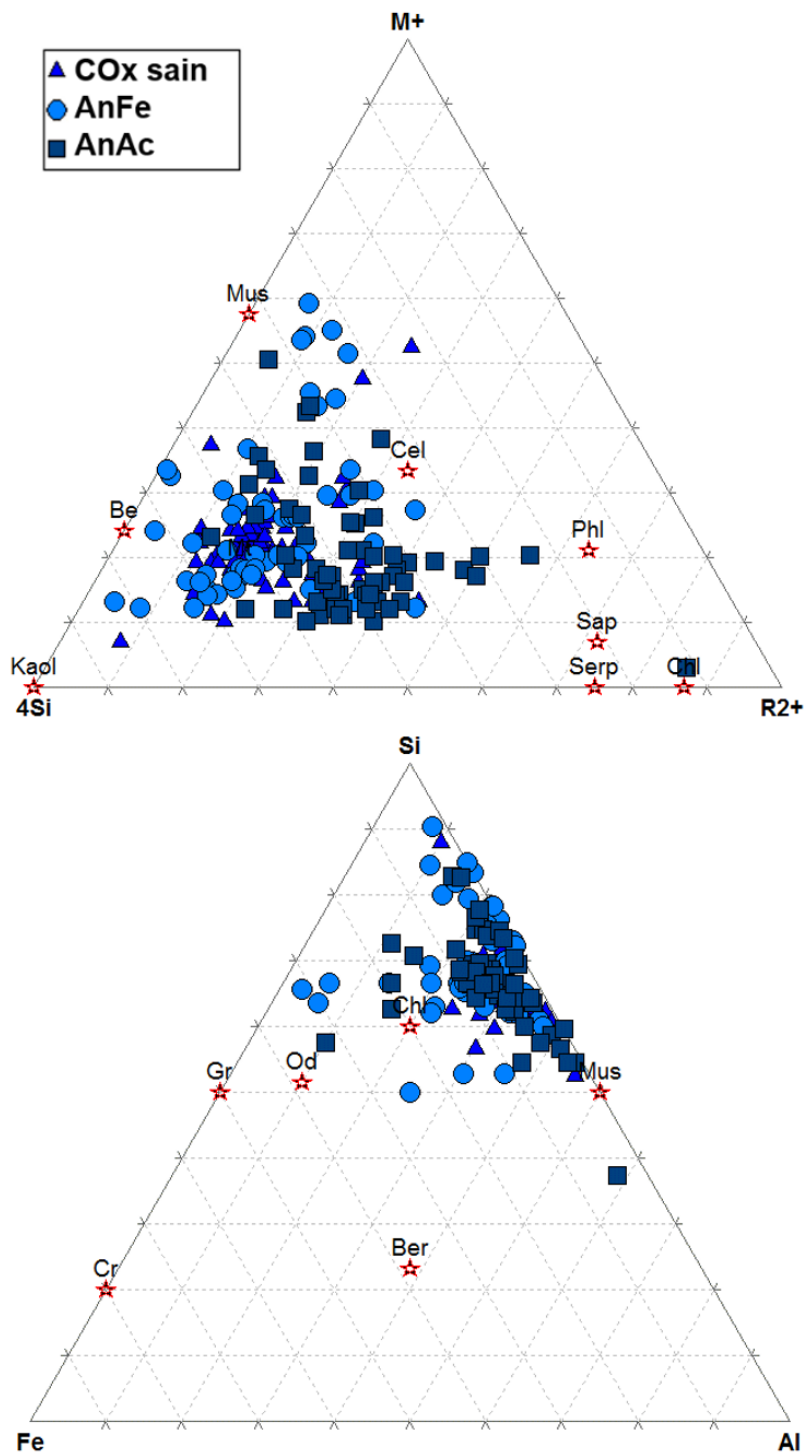


Figure VIII. 12 : Composition chimique des phases argileuses des produits solides des différentes expériences et du COx sain reportés dans les diagrammes ternaires 4Si-M⁺-R²⁺ et Fe-Si-Al. Kaol : kaolinite, Be : beidellite, Mus : muscovite, Cel : céladonite, Mt : montmorillonite, Phl : phlogopite, Sap : saponite, Serp : serpentine, Chl : chlorite, Cr : cronstedtite, Gr : greenalite, Od : odinite, Ber : berthiérine.

VIII. 4. Synthèse intermédiaire

Transformations minéralogiques et évolution de la composition des solutions dans les expériences d'interaction COx sain, MREA et métal (fer ou acier)

L'enrichissement en Si et Ca des solutions expérimentales est dû à la dissolution des billes de silice et des phases types CSH, confirmée par la baisse du rapport C/S après expérience. L'enrichissement en K est dû à la dissolution d'une partie des feuilletts d'illite, comme observé grâce à la méthode d'Holtzapffel. L'appauvrissement des solutions en Mg peut s'expliquer par la formation de smectites magnésiennes. Les concentrations en Na, Cl et SO_4^{2-} restent relativement stables si l'on considère l'erreur de la méthode.

Bourdelle et al. (2014) expliquent la montée de pH en début d'expérience comme provenant de l'oxydation du fer libérant des OH^- . Il interprète ensuite la diminution de pH comme étant le fait des transformations au sein de la fraction argileuse du COx. Le pH diminue lentement au sein de l'expérience AnFer après les 10 premiers jours, ce qui traduit des cinétiques de transformations minéralogiques lentes. Le pH de la solution est favorable à la passivation du fer et la fraction argileuse du COx est stable.

Influence de la présence de MREA

Bien que les cinétiques initiales de corrosion soient différentes, la quantité de métal oxydé en fin d'expérience est similaire pour le fer et l'acier (1/3 du métal oxydé contre 75 % en présence de COx oxydé). Les transformations minéralogiques dans ces expériences sont semblables à celles observées dans les expériences AoFer et AoAcier (formation de phyllosilicates 2:1 type smectite-Mg) à l'exception de l'absence de serpentines dans les produits solides des expériences AnFer et AnAcier. Le matériau de remplissage, introduit dans ces proportions (COx/MREA = 1) n'influe pas sur les réactions ayant lieu au sein de ces expériences.

Influence du pH de la solution

Ces expériences menées à $\text{pH} = 7$ montrent que l'oxydation du fer ou de l'acier est contrôlée par la solution. Une solution acide (comme dans les expériences avec du COx oxydé, partie VII) va entraîner l'oxydation quasi-complète du fer ou de l'acier présent alors qu'une solution à $\text{pH} = 7$ (comme en présence de COx sain) va mener à l'oxydation d'environ 1/3 du fer ou de l'acier introduit au départ.

Comparaison entre fer métal et acier carbone

Comme dans les expériences en présence de COx oxydé, la quantité de métal corrodé est identique à long terme (3 mois) quel que soit la nature du métal introduit : 30 %. Cependant l'acier C est plus réactif à court terme (une semaine) que le fer métal, avec une vitesse de corrosion plus importante : 1,3 mmol/jour/gFe pour l'acier contre 0,3 mmol/jour/gFe pour le fer métal. Cette différence s'explique par la présence de défauts électroniques sur la surface des particules d'acier carbone dûe à la méthode de préparation de la poudre (limage d'un morceau de chemisage).

PARTIE IX. DISCUSSION GENERALE

IX. 1. Potentiel acide de l'argilite

Les expériences menées au sein du laboratoire souterrain de Bure ont mis en évidence l'existence d'un transitoire acide dans les argilites oxydées lors d'un creusement (mesure de pH = 4,5) (Necib et al., 2016 ; Vinsot et al., 2015). Ce transitoire est dû à l'interaction entre l'argilite du COx et l'oxygène amené par le creusement des galeries et des alvéoles. Les pyrites présentes dans la roche s'oxydent, produisant de l'acide sulfurique et donc une première acidification de la solution interstitielle. Les carbonates réagissent avec cet acide sulfurique, produisant du CO₂ qui se dissout dans la solution interstitielle, provoquant une nouvelle acidification. Ces phases d'acidification sont dommageables pour la sûreté du stockage, car une solution acide provenant de l'encaissant favoriserait la corrosion du chemisage en acier des alvéoles HA.

Les différentes modélisations effectuées au sein de l'Andra, qui prévoient et quantifient ce transitoire acide, sont basées sur l'hypothèse (vérifiée par des mesures *in situ*) que 50 % des pyrites de la zone du COx fracturée par le creusement du stockage sont oxydées (Vinsot et al., 2015). Les résultats des expériences d'oxydation menées dans le cadre de cette thèse (partie IV ; Verron et al., 2019) confirment la validité de cette hypothèse. En effet, ces expériences d'altération de pyrites placées dans une atmosphère enrichie en oxygène et à pression de vapeur saturante, seules puis au contact avec de la calcite, de la calcite et de la montmorillonite MX80, puis du COx, montrent que la moitié des pyrites est oxydée en 15 jours. Bien que ces expériences d'oxydation in-situ aient été réalisées à 100 °C afin d'accélérer les processus d'oxydation, un taux de 50 % de pyrites oxydées reste plausible dans le contexte thermique du stockage des déchets HAVL où la température sera de T = 90 °C.

Ces expériences ont également permis de quantifier la quantité de carbonates altérés par la production d'acide sulfurique. Le suivi de la production de CO₂ dans l'autoclave indique que 7,6 % des carbonates présents dans le COx sont altérés en 15 jours, ce qui provoque une nouvelle acidification du milieu.

IX. 2. Capacité du MREA à neutraliser le transitoire acide

Le matériau de remplissage à l'extrados des alvéoles (MREA) est un coulis cimentobentonitique avec une composition proche des ciments bas pH. Après 2 ans de maturation suivant la prise, ce matériau contient encore 70 % massique d'eau (pH = 11,8 à 25 °C). La fraction solide est composée d'hydrotalcite, de fumée de silice (SiO₂ amorphe), de bentonite (smectite-Na), de CSH (silicate de calcium hydraté) et de calcite.

Le comportement chimique (composition de la solution interstitielle, évolution de la minéralogie) de ce type d'assemblage est un sujet d'étude important, que ce soient ses propriétés intrinsèques (durant la prise) ou en interaction. En particulier, le comportement du matériau au contact d'une solution acide (COx oxydé) ou neutre (COx sain) doit être évalué. De plus, l'influence de ce matériau sur les minéraux composant le COx lors d'un mélange COx/MREA(/métal) avec une solution en excès doit être correctement décrit et quantifié. Les différentes expériences décrites dans ce manuscrit ont permis de mieux cerner ces différents comportements : réactivité des phases solides du MREA et du COx, influence de la composition de la solution interstitielle, réactivité du fer ou de l'acier dans un système complexe COx/MREA.

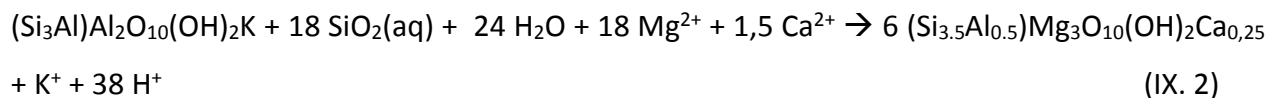
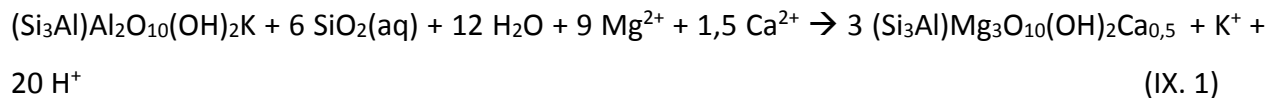
IX. 2. 1. Effet de l'état d'oxydation de l'argilite

L'utilisation d'échantillons de COx dans deux états d'oxydation différents (sain ou oxydé) ainsi que de différentes solutions expérimentales (acide ou neutre à 25 °C) a permis de mettre en évidence l'influence de l'état d'oxydation du COx (ayant subi le transitoire acide ou non) sur l'évolution à 3 mois du système expérimental. Les principales différences de composition initiale entre les solutions introduites dans les expériences avec du COx oxydé et celle avec du COx sain sont les concentrations en Na, Mg, Cl, SO₄²⁻. Elles sont plus élevées dans la solution expérimentale utilisée pour l'expérience d'interaction avec du COx oxydé pour mieux simuler les conséquences de l'oxydation du COx qui conduit à l'altération des pyrites et au transitoire acide qui déstabilise une partie des carbonates et des argiles.

Les concentrations en cations et anions dans les solutions finales des expériences AoFer (COx oxydé/MREA/fer) et AoAcier (COx oxydé/MREA/Acier) d'une part et dans les solutions finales des expériences AnFer (COx sain/MREA/fer) et AnAc (COx sain/MREA/Acier) d'autre part sont proches (Figure IX. 1), indiquant que des transformations minéralogiques semblables sont probables.

Dans les solutions finales des expériences avec du COx oxydé et du COx sain, les concentrations en Si, Ca et K sont du même ordre de grandeur (± 2 mmol/L). L'augmentation de la concentration en Si est due à la dissolution partielle de la fumée de silice du MREA et/ou des CSH. L'augmentation de la concentration en K est interprétée comme étant liée à la dissolution des feuillets d'illites présents dans les interstratifiés. La diminution de la concentration en Mg en solution est plus importante dans les expériences avec du COx oxydé que du COx sain et il en est de même pour celle en SO_4^{2-} . A partir de ces résultats d'analyse sur les solutions expérimentales et des résultats obtenus par diffraction des rayons X ou au microscope électronique à transmission sur les différentes fractions et en particulier les argiles, il est proposé comme hypothèse que dans les expériences COx (oxydé ou sain)/MREA/fer ou acier, une phase minéralogique de type smectite Mg-Ca (saponite-Ca) et/ou vermiculite-Ca se forme aux dépens des feuillets d'illite selon les réactions IX. 1 et IX. 2. La formule structurale choisie pour la saponite-Ca dans l'équation (IX. 2) est intermédiaire entre une saponite basse charge et haute charge. Si la nouvelle argile est de type smectite, elle pourrait être interstratifiée avec de la chlorite car il n'y a pas de gonflement à 17 Å, caractéristique des smectites isolées, constaté par DRX sur les échantillons saturés à l'éthylène glycol. Dans les expériences avec du COx oxydé, la quantité de cette nouvelle argile est plus importante et un autre minéral également hydraté se forme : le gypse. La formation de ces deux minéraux consomme de l'eau, ce qui peut expliquer l'augmentation de la concentration en chlorure dans les solutions expérimentales.

A partir de celle-ci, il est possible de calculer la quantité d'eau consommée : 2 mol en présence d'acier, 1,6 mol en présence de fer métal. En faisant l'hypothèse que toute cette eau est consommée pour former des argiles et en utilisant les équations IX. 1 et IX. 2, nous pouvons donner une approximation de la quantité d'argiles néoformées dans ces expériences : environ 0,5 mol de vermiculite-Ca ou de saponite-Ca.



La concentration en Na dans la solution à la fin des expériences varie très peu par rapport à celle de départ (Figure IX. 1). Or, si aucune phase contenant du Na ne se forme, nous devrions observer une augmentation de la concentration due à la consommation d'eau, comme c'est le cas avec Cl. Les observations DRX des expériences contenant une poudre de fer montrent la présence d'une zéolite, la philippsite, qui peut contenir du Na dans sa formule structurale : $(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8, 3\text{H}_2\text{O}$. La formation de cette phase peut expliquer l'absence de variation de la concentration en Na dans les solutions de nos expériences.

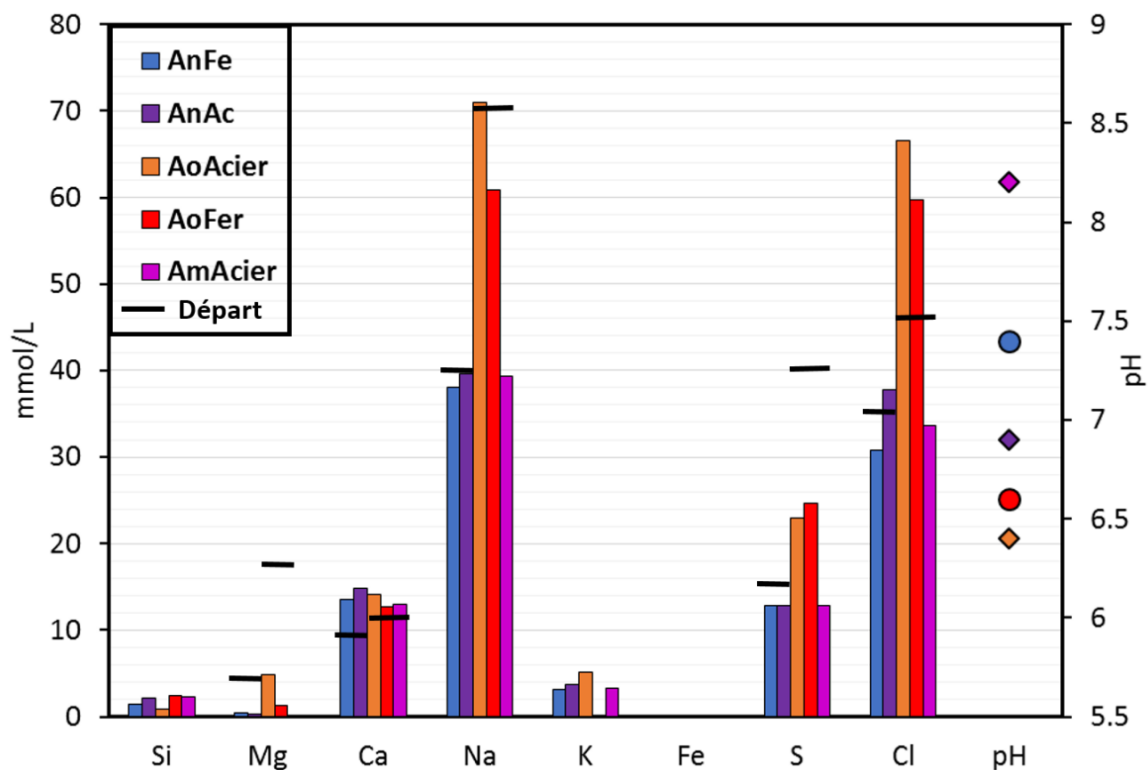


Figure IX. 1 : Comparaison des compositions finales et pH finaux à 90 °C des solutions des expériences COx sain/MREA/fer (bleu), COx sain/MREA/acier (violet), COx oxydé/MREA/Acier (orange), COx oxydé/MREA/fer (rouge), COx oxydé/MREA/Acier (rose) avec MREA/COX = 8.

L'effet de l'état d'oxydation de l'argilite sur la corrosion du métal en présence a aussi été quantifié. La production initiale d'hydrogène sur la première semaine à 90 °C, quelle que soit la solution et l'état d'oxydation du COx introduite au départ, et en présence de MREA, est plus importante en présence d'acier qu'en présence de Fer (taux de corrosion entre 0,6 mmol/jour/g métal et 0,8 mmol/jour/g métal en présence de fer métal en poudre; et entre 1,1 mmol/jour/g métal et 1,5 mmol/jour/g métal en présence d'acier) (Figure IX. 2). Sans MREA, le taux de corrosion est de 0,8 mmol/jour/g métal en présence de fer métal (Bourdelle et al., 2017). De plus, ces taux de corrosion montrent qu'en présence de COx oxydé, la vitesse de corrosion est plus importante aux temps courts (6 jours) qu'en présence de COx sain. Au-delà de l'argilite et du MREA, c'est bien la nature du métal introduit et le pH de la solution de départ – censée simuler un état d'équilibre avec l'argilite en fonction de l'état d'oxydation de cette dernière – qui semble contrôler la cinétique de corrosion aux temps courts.

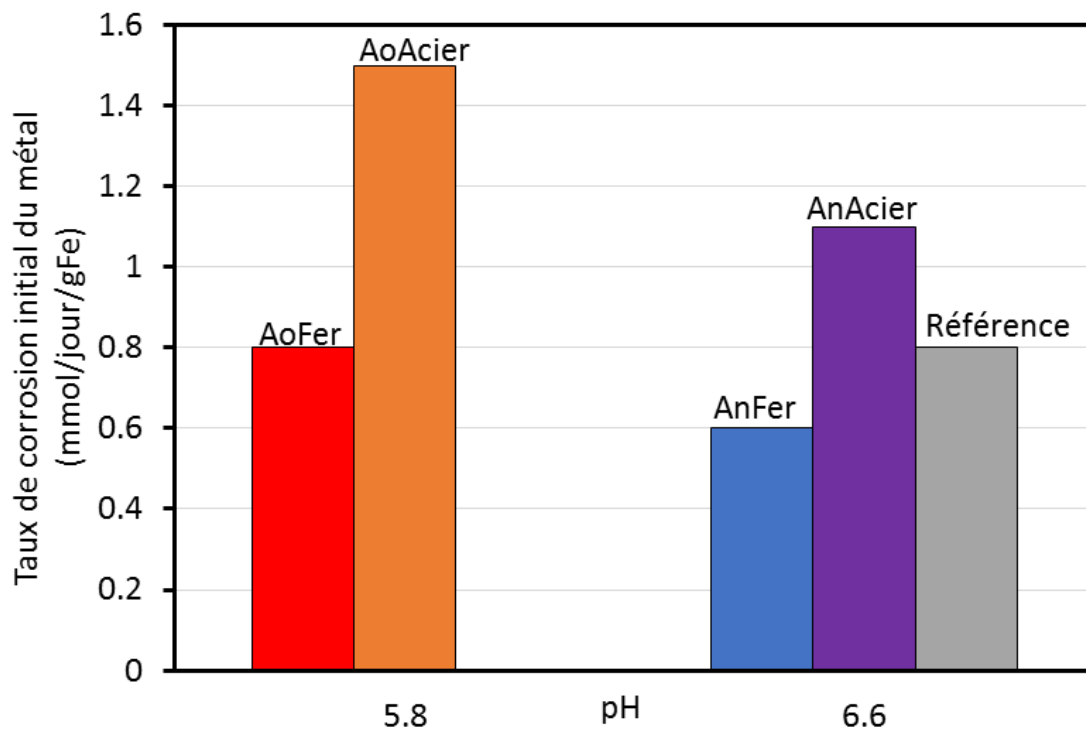


Figure IX. 2 : Taux de corrosion initial du métal (6 jours) en fonction du pH des solutions introduites dans les expériences. Rouge : COx oxydé/MREA/fer ; Orange : COx oxydé/MREA/Acier ; Bleu : COx sain/MREA/fer ; Violet : COx sain/MREA/Acier ; Gris : COx/fer (Bourdelle et al. 2014).

A la fin des expériences, en présence de COx oxydé, 70 % en masse de métal (fer ou acier) est corrodé. En présence de MREA, de COx oxydé et d'une solution acide (pH 5,8 à 25 °C), la corrosion du métal (fer ou acier C) est similaire à celle des expériences réalisées sans MREA et avec une solution NaCl-CaCl₂ (expérience de référence, Bourdelle et al. 2014 ; 2017). Cependant, les quantités d'hydrogène produit diminuent fortement en présence de COx sain et d'une solution neutre : 25 % en masse de métal corrodé. L'état d'oxydation de l'argilite, et le pH de la solution interstitielle ont donc des rôles prépondérants dans la réactivité du système.

Le transitoire acide implique également la production de CO₂ gazeux qui reste piégé dans le COx et se dissout dans la solution interstitielle. Ce phénomène a été reproduit dans nos expériences en présence de COx oxydé en injectant 1 bar de CO₂ dans l'autoclave (environ 4 mmol). Ceci a mené à la formation de sidérite (FeCO₃), comme rapporté par Bildstein et Claret (2015) dans des expériences COx/fer en présence de CO₂ et Smart (2009) dans des interactions béton/acier en présence de CO₂. En assumant que le CO₂ injecté est entièrement consommé pour former de la sidérite, il est possible de déterminer qu'environ 4 mmol de ce minéral sont produits durant nos expériences. La formation de ce minéral est donc dépendante de la quantité de CO₂ gazeux piégé dans l'argilite, produit à partir de l'oxydation des pyrites et donc à l'état d'oxydation du COx.

L'introduction du matériau de remplissage avec un rapport massique égal à 1 avec le COx oxydé n'influe pas sur la proportion de fer ou d'acier corrodé. Dans ces proportions, la réserve alcaline apportée par le MREA n'est pas suffisante pour influencer sur le pH de la solution et le faire remonter jusqu'à une valeur jouant en faveur d'une limitation de la corrosion. La quantité d'hydrogène produite est équivalente à ce qui avait été obtenu par Mosser-Ruck et al. (2013) et Bourdelle et al. (2014) dans un système COx/Fe⁰/solution NaCl-CaCl₂ (environ 15 mmol) sans MREA.

Par conséquent, dans des conditions où il y aura peu de MREA (rapport MREA/COx oxydé faible) et où le COx aura subi le transitoire acide, le MREA ne remplira pas sa fonction de neutralisation de manière satisfaisante. Il est donc primordial de bien caractériser le volume et la géométrie de la zone oxydée pour garantir un ratio MREA/COx oxydé suffisant.

IX. 2. 2. Influence du rapport MREA/COx et conséquences sur le pH et les transformations minéralogiques en différents points de l'alvéole de stockage

MREA/COx=1 :

Les transformations minéralogiques déjà observées dans les expériences COx/Fer de la littérature (de Combarieu et al., 2007 ; Pierron, 2011; Rivard, 2011 ; Mosser-Ruck et al., 2013 ; Bourdelle et al. 2014 ; 2017 ; Pignatelli et al., 2014 ; Le Pape et al., 2015) sont également observables lorsque l'on introduit le MREA avec un rapport MREA humide/COx = 1. Les interstratifiés du COx sont déstabilisés pour former des smectites Mg-Ca (équation IX. 1) dans toutes les expériences, ainsi que des phases se rapprochant de la composition des serpentines ferrifères en présence de COx oxydé.

Les études menées sur l'interaction entre des roches argileuses et des bétons ont déjà mis en évidence la néoformation de smectites (Inoue, 1983 ; Tinsseau et al., 2006 ; Fernandez et al., 2006). D'autres études rapportent la formation de CSH et de zéolites lors d'interactions entre de l'argilite et du béton en présence d'une solution alcaline (pH entre 10 et 12) et à une température comprise entre 90 et 150 °C (Mosser-Ruck et Cathelineau, 2004 ; Ramirez et al., 2005). Dans les expériences en présence de poudre de fer métal, nous avons observé la formation d'une zéolite (philippsite) par DRX. Mosser-Ruck et Cathelineau (2004) ont observé la formation de phases types CSH (tobermorite et merlinoite) dans une solution à pH entre 10 et 12 (Figure IX. 3). Cependant, ces phases n'ont pas été observées dans nos expériences, du fait d'un pH trop faible.

Le pH n'augmente pas suffisamment dans les expériences avec du COx oxydé pour atteindre le domaine de stabilité des serpentines ferrifères comme c'est le cas dans l'expérience COx/Fer/Sol. NaCl-CaCl₂ (pH = 6,6) (Mosser-Ruck et al., 2013 ; Bourdelle et al. 2014 ; 2017) (Figure IX. 3). Le rapport Fe/solide n'est pas favorable à la formation de serpentines ferrifères car, en plus des minéraux du COx, s'ajoutent ceux du MREA. C'est pourquoi nous n'avons pas pu observer de greenalite ou de cronstedtite bien cristallisées dans ces expériences. Nous n'observons pas de serpentines ferrifères dans les expériences en présence de COx sain car le taux de fer ou d'acier oxydé est trop faible pour atteindre un rapport Fe/solide suffisant pour la formation de ces minéraux. Dans ces expériences, les phases solides (hydrotalcite, silice amorphe, CSH) du MREA

sont stables. Nous observons seulement un enrichissement en fer des phases types CSH (identifiées grâce à leur morphologie en cheveux) dans l'expérience COx oxydé/MREA/acier. La morphologie en cheveux avait été observée par Bourdelle et al. (2014) et interprétée comme une phase intermédiaire entre une serpentine et une smectite mal cristallisée. Cela pourrait également être le cas ici, mais la présence de phases cimentaires types CSH dans les minéraux de départ, la diminution du rapport C/S dans ces phases en fin d'expériences et l'augmentation de la concentration en Ca dans la solution, sont des arguments appuyant l'hypothèse que les phases types CSH s'enrichissent en Fe au détriment du Ca dans nos expériences.

MREA/COx=8 :

Les expériences réalisées sans COx ou avec un rapport MREA/COx égal à 8 montrent que lorsque le MREA est la phase solide majoritaire du système, le métal n'est pas ou très peu corrodé.

Lorsque le rapport MREA humide/COx est égal à 8, les réactions minéralogiques se rapprochent de ce qui a pu être observé dans les expériences MREA/métal. Les phases du MREA sont peu impactées : dissolution partielle des CSH pour atteindre un pH plus élevé qu'en présence de COx uniquement (i.e. entre 8 et 9) et des hydroxydes de fer néoformés sur l'acier. La lépidocrocite observée dans les expériences d'interactions MREA/Fer avec une solution de départ à pH = 11,7 est cohérente avec les données de la littérature (Figure IX. 3). Les résultats de l'expérience COx oxydé/MREA/Acier avec un rapport MREA/COx = 8, comme ceux des expériences MREA/métal, montrent que lorsque le MREA est la phase solide majoritaire dans le milieu, il impose un pH plus élevé (pH > 8) que dans les expériences COx/fer (pH = 7) et limite l'oxydation de l'acier. Dans ce contexte, les minéraux du COx sont peu impactés, il n'y a pas de transformations minéralogiques notables.

Dans cette expérience, les baisses de concentration en solution en Na, Cl et sulfates peuvent être dues à la formation de sels à l'interface entre le ciel de gaz et la solution mais également à un effet de dilution dû à l'ajout d'une grande quantité d'eau de composition du MREA (70 % massique, i.e. 67 mL pour cette expérience).

A partir de références bibliographiques et dans les conditions suivantes:

T= 80-90°C; Solution/(argile ou argilite) ≥10; Fe(poudre)/(argile ou argilite) ≥0,1; t ≥ 2-3 mois

* Données pour T << 90°C

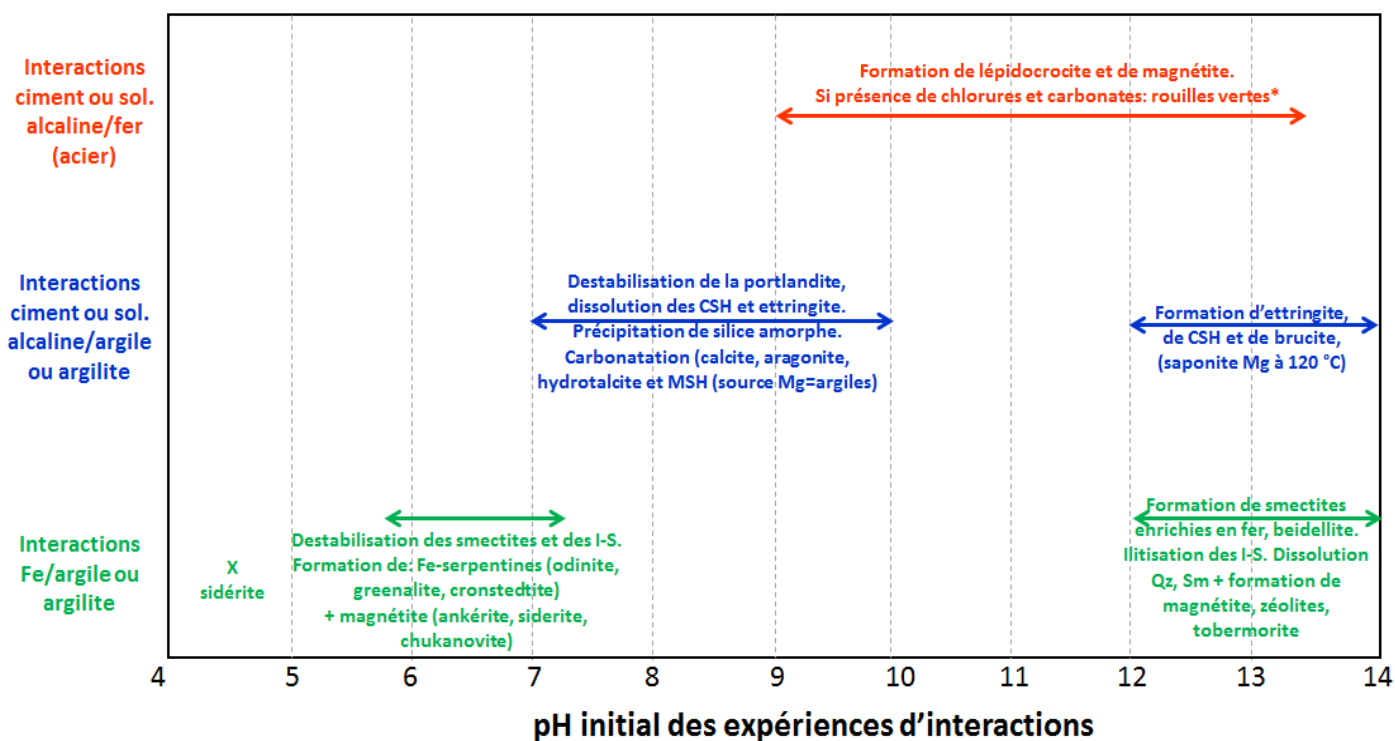


Figure IX. 3 : Synthèse bibliographiques des transformations minéralogiques dans des interactions COx/Ciment/Fer en fonction du pH dans des conditions expérimentales proches des nôtres (90 °C, 3 mois, anoxie).

IX. 3. Le MREA remplit-il les fonctions évoquées dans le cahier des charges ?

Le matériau de remplissage est un produit élaboré pour répondre à une contrainte chimique bien particulière : la neutralisation du transitoire acide induit par le creusement des alvéoles de stockage dans l'argilite du Callovo-Oxfordien, et ainsi limiter la corrosion du chemisage en acier. Des exigences chimiques bien spécifiques ont conditionné son élaboration (Bourbon, 2015) :

- Une réserve alcaline suffisante pour neutraliser le transitoire acide ;
- Une réserve alcaline la plus faible possible après la neutralisation du transitoire acide pour éviter une altération du COx ou du colis de déchets (pH cible après neutralisation ≤ 9,5) ;

- Un fluide poral avec un pH compris entre 10 et 12,5 à 25 °C, de sa mise en place jusqu'à la rupture du surconteneur ;
- Une concentration en Mg et Ca inférieure ou égale à celle du COx et une concentration en Si supérieure ou égale à celle du COx pour limiter la corrosion du verre.

Les différentes expériences présentées dans ce manuscrit ont permis de donner des éléments de réponse concernant ces différentes exigences.

Réserve alcaline

Le MREA neutralise le transitoire acide lorsqu'il est en quantité majoritaire dans le mélange COx/MREA/métal/solution acide (pH de départ à 25 °C = 5,8 et rapport MREA/COx = 8) chauffé à 90 °C pendant 3 mois. Dans ces proportions, la corrosion du fer (en poudre) en condition anoxique est ralentie, il n'y a pas de production d'hydrogène et les grains de fer sont retrouvés quasiment intacts en fin d'expérience (couche superficielle d'hydroxydes de fer à la surface des grains). Ces expériences (réalisées avec des solides en poudre dans un grand volume d'eau) simulent une réserve alcaline importante, due à une couche de MREA plus épaisse, qui permettra de neutraliser le transitoire acide à plus long terme. Ce scénario pourrait se produire dans la partie supérieure de l'alvéole de stockage (Figure IX. 4). Dans ce cas, la réserve alcaline est suffisamment faible après la neutralisation du transitoire acide pour ne pas altérer le COx ou le colis de déchets car le pH final de cette expérience est en deçà du pH cible.

Lorsque le MREA est introduit avec un rapport MREA/COx oxydé = 1, le pH de la solution n'augmente pas (pH final = 6,4), le métal est oxydé à 70 % et les phases néoformées sont proches de celles formées lors d'interaction COx/fer de la littérature (serpentes ferrifères). Le rapport MREA/COx oxydé = 1 simule une réserve alcaline plus faible, ne permettant pas de neutraliser le transitoire acide. Ce scénario pourrait avoir lieu dans les zones où le rapport COx oxydé/MREA est en faveur des argilites, donc soit dans les zones les plus oxydées soit dans celles où l'épaisseur de MREA au droit des argilites serait la plus faible (Figure IX. 4).

pH du fluide poral

Le fluide poral du MREA à 25 °C a un pH égal à 11,8 à sa mise en oeuvre. Cependant, lors de nos expériences d'interactions avec du métal, le pH de la solution a chuté pour atteindre des valeurs autour de 8,5 à 90 °C, ce qui est plus bas que souhaité dans le cahier des charges du matériau. Des valeurs équivalentes ont été mesurées dans l'expérience COx/MREA/Acier avec un rapport MREA/COx = 8 ainsi que dans les expériences COx/MREA avec une solution de départ à pH = 6,6 à 25 °C. Ceci montre que la réserve alcaline du matériau de remplissage n'est pas suffisante pour atteindre des pH compris entre 10 et 12,5 quelle que soit la condition de température et donc ne permettra pas de rester dans la zone de passivation de l'acier pour limiter la corrosion de ce dernier avec l'augmentation de température due à la présence des déchets HA.

Composition chimique

Les analyses géochimiques réalisées sur les différents échantillons de COx (sain ou oxydé) et le MREA montrent que les exigences du cahier des charges sont globalement respectées concernant la composition du MREA. Celui-ci est plus riche en Si (49 % massique contre 41 % massique pour les COx), il a une concentration en Ca équivalente aux COx (18 % massique) et une concentration en Mg dans le même ordre de grandeur (3 % massique pour le MREA, 2 % massique pour les COx).

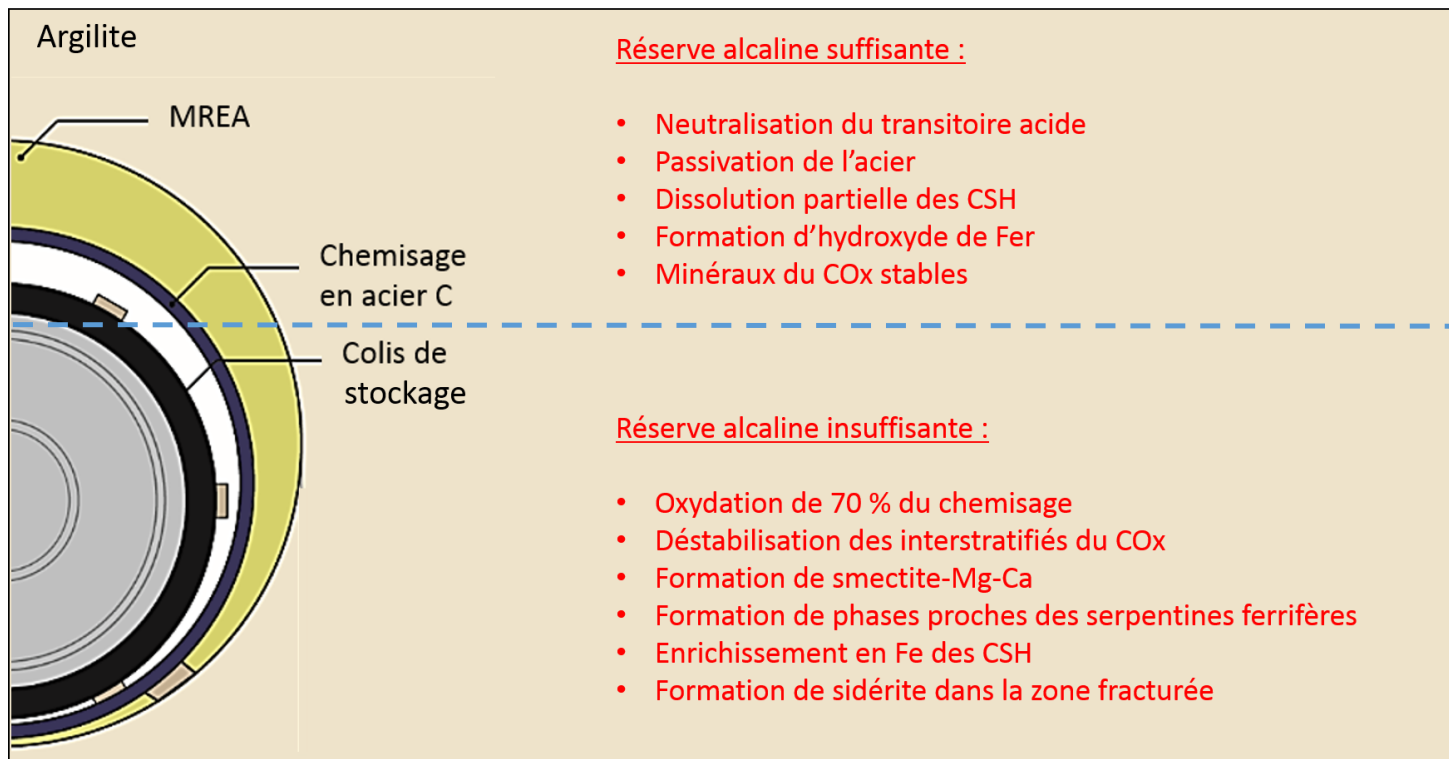


Figure IX. 4 : Schéma en coupe transversale d'une alvéole de stockage présentant les différents scénarios envisagés dans le stockage.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse s'inscrit dans les travaux de recherche menés en collaboration depuis plusieurs décennies par l'Andra et le laboratoire GeoRessources sur le stockage géologique profond des déchets radioactifs.

L'origine du transitoire acide n'avait jamais fait l'objet d'expérimentations avant cette thèse. Des expériences innovantes ont donc été mises en place, dans un premier temps, pour mieux comprendre et contraindre le processus d'oxydation du COx. L'utilisation d'un microchromatographe en phase gazeuse couplé à un autoclave a permis un suivi cinétique des gaz dans des expériences d'oxydation. Ces expériences ont permis de confirmer l'hypothèse émise par l'Andra. Lorsque de l'oxygène rentre dans la roche, les pyrites s'oxydent et forment de l'acide sulfurique qui, au contact de carbonates va produire du CO₂ gazeux qui peut se dissoudre dans la solution interstitielle et induire une acidification de la solution interstitielle. Ces expériences ont prouvé que 50 % des pyrites sont oxydées. De plus, le lien entre l'oxydation de l'argilite lors du creusement des galeries et le transitoire acide a été confirmé.

Ce travail de thèse a permis une caractérisation multitechnique d'un matériau formulé spécifiquement pour répondre à la problématique du transitoire acide : le MREA. Ce matériau est formulé sur la base d'un mélange entre un clinker, de la fumée de silice et un laitier de hauts fourneaux, pour fournir une réserve d'alcalinité capable de neutraliser le transitoire acide à court terme et se neutraliser sur le long terme. Deux ans après sa fabrication, ce matériau contient encore 70 % d'eau en masse. Sa caractérisation a ainsi été compliquée par de très faibles propriétés mécaniques. Le MREA contient (après 2 ans de prise) des phases très bien cristallisées (calcite néoformée présente surtout dans les parties les plus exposées à l'air (carbonatation), hydrotalcite présente initialement), ainsi que des phases avec une morphologie proche de phases cimentaires comme les CSH, ou amorphes comme la fumée de silice.

Les expériences d'interactions entre le COx, le MREA, le fer ou l'acier et les différentes solutions ont permis de mettre en évidence les conditions dans lesquelles la corrosion du métal se produisait. Le paramètre le plus important est le pH de la solution expérimentale au contact

des minéraux du COx et des phases du MREA au départ de l'expérience. Une solution acide (pH = 5,8 à 25 °C) entraîne la corrosion de la majorité du métal introduit dans nos expériences (70 %) alors qu'une solution avec un pH plus élevé (pH = 6,6 à 25 °C) ne corrode que 25 % du métal en poudre en 3 mois. Les réactions minéralogiques se rapprochent de celles observées lors d'expériences précédentes sans MREA :

- disparition des interstratifiés,
- formation discrète de serpentines ferrifères.

De nouvelles argiles de type smectite Mg(Ca) et/ou vermiculite peuvent cristalliser dans ces expériences avec du MREA. La sidérite peut également apparaître lorsque le système expérimental est enrichi en CO₂ gazeux au départ (expérience COx oxydé/MREA/fer dans une solution à pH 5,8). Les phases constituant le MREA évoluent peu au contact du COx et/ou du métal (fer ou acier C) : dissolution partielle des CSH et de la silice amorphe.

Le MREA est efficace pour neutraliser l'acidité de l'argilite oxydée s'il est la phase majoritaire en masse, et constitue donc une réserve alcaline importante.

Pour mieux comprendre les interactions entre le matériau de remplissage, l'argilite et l'acier, des expériences mettant en contact les produits solides dans la géométrie du stockage sont nécessaires. Une expérience de ce type est en cours au sein du laboratoire GeoRessources.

De plus, des expériences d'interaction avec du coulis de MREA frais permettraient de préciser la réactivité de ce matériau au moment de sa prise dans l'alvéole. Il est possible que celle-ci soit perturbée, car le COx oxydé et très fracturé pourrait absorber une partie de l'eau de constitution du MREA comme observé par Bonnet (2019). L'essentiel de la neutralisation du transitoire acide pourrait s'effectuer à ce moment-là. L'hydratation, et donc la formation des phases types CSH du MREA pourrait en être modifiée. Or ce sont ces phases qui réagissent dans nos expériences.

De nouvelles formulations de MREA sont en développement au sein de l'Andra pour en modifier les propriétés chimiques et physiques. Des expériences d'interactions mettant en contact ces matériaux, du CO_x et du métal seront donc nécessaires pour valider ses améliorations.

Pour cela, il serait intéressant de mettre en place des expériences avec des durées plus longues (le pH n'est pas toujours stabilisé au bout de 3 mois), sur 6 mois voire 1 an, et/ou avec des solutions plus acides et/ou d'autres rapports MREA/CO_x, ce qui permettrait de suivre l'évolution à long terme des matériaux et vérifier la capacité de la réserve alcaline à neutraliser le transitoire acide. Des expériences avec un rapport MREA/métal plus faible, inférieur à 10 (i.e. ajouter une plus grande quantité de métal dans le système) seraient également nécessaires pour faciliter par la suite l'identification des phases d'altération du métal qui se forme à la surface par microscopie électronique ou spectroscopie Mössbauer par exemple.

REFERENCES

- Williamson A., M., Rimstidt, J.D., 1994. The Kinetics and Electrochemical Rate-Determining Step of Aqueous Pyrite Oxidation. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90241-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90241-0)
- Ai, Z., Jiang, J., Sun, W., Song, D., Ma, H., Zhang, J., Wang, D., 2016. Passive behaviour of alloy corrosion-resistant steel Cr10Mo1 in simulating concrete pore solutions with different pH. *Appl. Surf. Sci.* 389, 1126–1136. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.142>
- Andra (2014) Coulis cimentaire pour remplissage d'un espace annulaire autour d'un alvéole de stockage de déchets radioactifs creusée dans un milieu argileux. N. Michau, X. Bourbon. BOPI. FR3031103(A1), 24 décembre 2014.
- Appelo, C.A.J., Verweij, E., Schäfer, H., 1998. A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. *Appl. Geochem.* 13, 257–268.
- Bartier, D., Techer, I., Dauzères, A., Boulvais, P., Blanc-Valleron, M.-M., Cabrera, J., 2013. In situ investigations and reactive transport modelling of cement paste/argillite interactions in a saturated context and outside an excavated disturbed zone. *Appl. Geochem.* 31, 94–108. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.009>
- Bildstein, O., Claret, F., 2015. Chapter 5 - Stability of Clay Barriers Under Chemical Perturbations, in: Tournassat, C., Steefel, C.I., Bourg, I.C., Bergaya, F. (Eds.), *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 155–188. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100027-4.00005-X>
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Appl. Geochem.* 27, 2107–2116.
- Bonnet, J., Mosser, R., Caumon, M.-C., Rouer, O., André-Mayer, A.-S., Cauzid, J., Peiffert, C., 2016. Trace Element Distribution (Cu, Ga, Ge, Cd, and Fe) IN Sphalerite From the Tennessee MVT Deposits, USA, By Combined EMPA, LA-ICP-MS, Raman Spectroscopy, and Crystallography. *Can. Mineral.* 54, 1261–1284.
- Bonnet, J., 2019. Comportement des matériaux (fer, matériau de remplissage cimentaire, argilite oxydée) aux différentes interfaces d'une alvéole dans les conditions du stockage de déchets radioactifs. Rapport CGRPASCM190008.
- Bonnet, J., Mosser, R., Verron, H., Sterpenich, J., Bourdelle, F., Michau, N., Bourbon, X., Linard, Y., en préparation. MREA: a new low-pH cementitious grout for the storage cell of the high-activity nuclear waste.
- Borek, S.L., 1994. Effect of humidity on pyrite oxidation. Presented at the Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation: developed from a symposium sponsored by the

Division of Geochemistry, Inc., at the 204th National Meeting of the American Chemical Society, Washington, DC, August 23-28, 1992, pp. 31–44.

- Bourdelle, F., Mosser-Ruck, R., Truche, L., Lorgeoux, C., Pignatelli, I., Michau, N., 2017. A new view on iron-claystone interactions under hydrothermal conditions (90°C) by monitoring in situ pH evolution and H₂ generation. *Chem. Geol.* 466, 600–607. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.009>
- Bourdelle, F., Truche, L., Pignatelli, I., Mosser-Ruck, R., Lorgeoux, C., Roszypal, C., Michau, N., 2014. Iron–clay interactions under hydrothermal conditions: Impact of specific surface area of metallic iron on reaction pathway. *Chem. Geol.* 381, 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.013>
- Bregoin, S., 2003. Variabilité spatiale et temporelle des caractéristiques du Callovo-Oxfordien de Meuse/Haute-Marne. Paris, ENMP.
- Cau Dit Coumes, C., Courtois, S., Nectoux, D., Leclercq, S., Bourbon, X., 2006. Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories. *Cem. Concr. Res.* 36, 2152–2163. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.005>
- Charpentier, D., Devineau, K., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Villieras, F., 2006. Bentonite–iron interactions under alkaline condition: An experimental approach. *Appl. Clay Sci.* 1–13.
- Claret, F., Bauer, A., Schäfer, T., Griffault, L., Lanson, B., 2002. Experimental investigation of the interaction of clays with high-pH solutions: A case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse-Haute Marne underground laboratory (France). *Clays Clay Miner.* 50, 633–646.
- Codina, M., Cau-dit-Coumes, C., Le Bescop, P., Verdier, J., Ollivier, J.P., 2008. Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements. *Cem. Concr. Res.* 38, 437–448. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.12.002>
- Crusset, D., Deydier, V., Necib, S., Gras, J.-M., Combrade, P., Féron, D., Burger, E., 2017. Corrosion of carbon steel components in the French high-level waste programme: evolution of disposal concept and selection of materials. *Corros. Eng. Sci. Technol.* 52, 17–24. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2017.1344416>
- Dauzères, A., Achiedo, G., Nied, D., Bernard, E., Alahrache, S., Lothenbach, B., 2016. Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment—solid characterizations and modeling. *Cem. Concr. Res.* 79, 137–150. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.002>
- Dauzères, A., Le Bescop, P., Cau-Dit-Coumes, C., Brunet, F., Bourbon, X., Timonen, J., Voutilainen, M., Chomat, L., Sardini, P., 2014. On the physico-chemical evolution of low-pH and CEM I cement pastes interacting with Callovo-Oxfordian pore water under its in situ CO₂ partial pressure. *Cem. Concr. Res.* 58, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.01.010>

- Dauzeres, A., Le Bescop, P., Sardini, P., Cau Dit Coumes, C., 2010. Physico-chemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal: Experimental approach and results. *Cem. Concr. Res.* 40, 1327–1340. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.015>
- De Choudens-Sanchez, V., Gonzalez, L.A., 2009. Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of CaCO₃ saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism. *J. Sediment. Res.* 79, 363–376.
- de Combarieu, G., Barboux, P., Minet, Y., 2007. Iron corrosion in Callovo–Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* 32, 346–358. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.019>
- Douglas, N.W., 1986. High-strength low-alloy, weathering, steel as reinforcement in the presence of chloride ions. *Cem. Concr. Res.* 16, 491–494. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90086-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90086-4)
- El Mendili, Y., Abdelouas, A., Ait Chaou, A., Bardeau, J.-F., Schlegel, M.L., 2014. Carbon steel corrosion in clay-rich environment. *Corros. Sci.* 88, 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.020>
- Fagerlund, G., 1973. Determination of specific surface by the BET method. *Matér. Constr.* 6, 239–245. <https://doi.org/10.1007/BF02479039>
- Gaboreau, S., Prêt, D., Tinseau, E., Claret, F., Pellegrini, D., Stammose, D., 2011. 15 years of in situ cement–argillite interaction from Tournemire URL: Characterisation of the multi-scale spatial heterogeneities of pore space evolution. *Appl. Geochem.* 26, 2159–2171. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.07.013>
- García Calvo, J.L., Alonso, M.C., Hidalgo, A., Fernández Luco, L., Flor-Laguna, V., 2013. Development of low-pH cementitious materials based on CAC for HLW repositories: Long-term hydration and resistance against groundwater aggression. *Cem. Concr. Res.* 51, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.04.008>
- García Calvo, J.L., Hidalgo, A., Alonso, C., Fernández Luco, L., 2010. Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: Resistance against ground waters aggression. *Cem. Concr. Res.* 40, 1290–1297. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.11.008>
- Garrels, R., Thompson, M., 1960. Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. *Am. J. Sci.* 258, 57–67.
- Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J.M., Negrel, 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 Parts ABC* 29, 55–77.

- Gaucher, É.C., Blanc, P., Bardot, F., Braibant, G., Buschaert, S., Crouzet, C., Gautier, A., Girard, J.-P., Jacquot, E., Lassin, A., Negrel, G., Tournassat, C., Vinsot, A., Altmann, S., 2006. Modelling the porewater chemistry of the Callovian–Oxfordian formation at a regional scale. *Callovo-Oxfordien Bassin Paris Contexte Géologique À Modélisation Ses Propr. Callovo-Oxfordian Paris Basin Its Geol. Context Model. Its Prop.* 338, 917–930. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2006.06.002>
- Ge, X., Zhang, M., Guo, M., Wang, X., 2008. Correlation and Prediction of Thermodynamic Properties of Some Complex Aqueous Electrolytes by the Modified Three-Characteristic-Parameter Correlation Model. *J. Chem. Eng. Data* 53, 950–958. <https://doi.org/10.1021/je7006499>
- Giffaut, E., Grivé, M., Blanc, Ph., Vieillard, Ph., Colàs, E., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Marty, N., Madé, B., Duro, L., 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Geochem. Risk Assess. Hazard. Waste Geosph.* 49, 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.007>
- Glasser, F.P., Marchand, J., Samson, E., 2008. Durability of concrete — Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions. *Spec. Issue — 12th Int. Congr. Chem. Cem. Montr. Can. July 8-13 2007* 38, 226–246. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.015>
- Guillaume, D., 2002. Etude expérimentale du système fer - smectite en présence de solution à 80 °C et 300 °C.
- Guillaume, D., Neaman, A., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., Peiffert, C., Abdelmoula, M., Dubessy, J., Villiéras, F., Michau, N., 2004. Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the presence of Fe oxides. *Clay Miner.* 39, 17–34.
- Guillemot, D., Yven, B., Vigneron, G., Plas, F., 2009. Composition minéralogique des argilites du Callovo- Oxfordien. (No. KMFIAEAP090002).
- He, X., Ahn, T., Gwo, J.-P., 2017. Carbon Steel Corrosion in Simulated Anoxic Concrete Pore Water for Nuclear Waste Disposal Application. *CORROSION* 73, 1381–1393. <https://doi.org/10.5006/2430>
- Hiskey, J.B., Schlitt, W., 1982. Aqueous oxidation of pyrite., in: Unknown Host Publication Title. AIME.
- Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S., Schwyn, B., 2014. In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay. *Mech. Model. Waste-Cem. Cem.-Host Rock Interact.* 70–71, 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2013.11.004>
- Jerz, J.K., Rimstidt, J.D., 2004. Pyrite oxidation in moist air. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 701–714. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00499-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00499-X)

- Jodin-Caumon, M.-C., Mosser-Ruck, R., Randi, A., Pierron, O., Cathelineau, M., Michau, N., 2012. Mineralogical Evolution of a Claystone After Reaction with Iron Under Thermal Gradient. *Clays Clay Miner.* 60, 443–455. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600501>
- Kameia, G., Ohmotob, H., 2000. The kinetics of reactions between pyrite and O₂-bearing water revealed from in situ monitoring of DO, Eh and pH in a closed system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2585–2601.
- Lanson, B., Lantenois, S., Van Aken, P.A., Bauer, A., Plançon, A., 2012. Experimental investigation of smectite interaction with metal iron at 80° C: Structural characterization of newly formed Fe-rich phyllosilicates. *Am. Mineral.* 97, 864–871.
- Lantenois, S., 2003. Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80 C. Université d'Orléans.
- 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.
- Le Pape, P., Rivard, C., Pelletier, M., Bihannic, I., Gley, R., Mathieu, S., Salsi, L., Migot, S., Barres, O., Villières, F., Michau, N., 2015. Action of a clay suspension on an Fe(0) surface under anoxic conditions: Characterization of neoformed minerals at the Fe(0)/solution and Fe(0)/atmosphere interfaces. *Appl. Geochem.* 61, 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.008>
- Madsen, F., 1998. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Miner.* 33, 109–129.
- McKibben, M.A., Barnes, H.L., 1986. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1509–1520. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90325-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90325-X)
- Moreno, M., Morris, W., Alvarez, M.G., Duffó, G.S., 2004. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions. *Corros. Sci.* 46, 2681–2699. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.03.013>
- 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.* 58, 280–291. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580212>
- Mosser-Ruck, R., Pignatelli, I., Bourdelle, F., Truche, L., Bartier, D., 2013. Etude du système Verre-Fer-Argilite : Rôles du pH, du redox et de la PCO₂ sur la nature des phases minérales ferrifères néoformées au contact des colis et stabilité de ces phases lors d'un refroidissement entre 90°C et 30°C. Rapport RPOG2R.13.0001.

- Necib, S., Linard, Y., Crusset, D., Michau, N., Daumas, S., Burger, E., Romaine, A., Schlegel, M.L., 2016a. Corrosion at the carbon steel clay borehole water and gas interfaces at 85 °C under anoxic and transient acidic conditions. *Corros. Sci.* 111, 242–258. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.039>
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W., Reardon, E.J., 1988. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1077–1085.
- Nicol, M., Miki, H., Basson, P., 2013. The effects of sulphate ions and temperature on the leaching of pyrite. 2. Dissolution rates. *Hydrometallurgy* 133, 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.009>
- Pacini, C., Morajkar, P., Faure, P., Burkle-Vitzthum, V., Randi, A., Lorgeoux, C., Pironon, J., Morel, D., 2014. Effect of the Injection of a Gas Mixture (CO₂ + O₂) Onto Residual hydrocarbOns in a Depleted oil Reservoir: Experiments and Modelling. *Energy Procedia* 63, 7830–7835. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.817>
- Perronet, M., 2004. Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Pierron, O., 2011. Interactions eau-fer-argilite : Rôle des paramètres Liquide/Roc he, Fer/Argilite, Température sur la nature des phases minérales. Université Henri Poincaré, Nancy 1.
- Pignatelli, I., Mugnaioli, E., Mosser-Ruck, R., Barres, O., Kolb, U., Michau, N., 2014. A multi-technique, micrometer- to atomic-scale description of a synthetic analogue of chukanovite, *Eur. J. Mineral.* 26, 221–229. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2014/0026-2370>
- Pitzer, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 77, 268–277.
- Plumlee, G.S., Logsdon, M.J., 1999. The environmental geochemistry of mineral deposits, 6. *Rev Econ Geol.*
- Ramirez, S., Vieillard, P., Bouchet, A., Cassagnabere, A., Meunier, A., Jacquot, E., 2005. Alteration of the Callovo–Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne underground laboratory (France) by alkaline solution. I. A XRD and CEC study. *Appl. Geochem.* 20, 89–99.
- 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. Nancy Université (INPL).
- Rivard, C., Pelletier, M., Michau, N., Razafitianamaharavo, A., Bihannic, I., Abdelmoula, M., Ghanbaja, J., Villieras, F., 2013. Berthierine-like mineral formation and stability during the interaction of kaolinite with metallic iron at 90 C under anoxic and oxic conditions. *Am. Mineral.* 98, 163–180. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4073>

- 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. Université Louis Pasteur-Strasbourg I.
- Schlegel, M.L., Bataillon, C., Brucker, F., Blanc, C., Prêt, D., Foy, E., Chorro, M., 2014. Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90 °C: Characterization of the corrosion products after two years of interaction. *Appl. Geochem.* 51, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.002>
- Schlegel, M.L., Necib, S., Daumas, S., Labat, M., Blanc, C., Foy, E., Linard, Y., 2018. Corrosion at the carbon steel-clay borehole water interface under anoxic alkaline and fluctuating temperature conditions. *Corros. Sci.* 136, 70–90. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.052>
- Singer, P.C., Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science* 167, 1121–1123.
- Singh, J.K., Singh, D.D.N., 2012. The nature of rusts and corrosion characteristics of low alloy and plain carbon steels in three kinds of concrete pore solution with salinity and different pH. *Corros. Sci.* 56, 129–142. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.11.012>
- Smart, N.R., 2009. Corrosion Behavior of Carbon Steel Radioactive Waste Packages: A Summary Review of Swedish and U.K. Research. *CORROSION* 65, 195–212. <https://doi.org/10.5006/1.3319128>
- Smart, N.R., Rance, A.P., Fennell, P.A.H., Kursten, B., 2014. Effect of sulphur species on anaerobic corrosion of carbon steel in alkaline media. *Corros. Eng. Sci. Technol.* 49, 473–479. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000209>
- Smart, N.R., Rance, A.P., Fennell, P.A.H., Kursten, B., 2013. The anaerobic corrosion of carbon steel in alkaline media – Phase 2 results. *EPJ Web Conf.* 56, 06003. <https://doi.org/10.1051/epjconf/20135606003>
- Sun, H., Chen, M., Zou, L., Shu, R., Ruan, R., 2015. Study of the kinetics of pyrite oxidation under controlled redox potential. *Hydrometallurgy* 155, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.003>
- Tauson, V., Kravtsova, R., Grebenshchikova, V., Lustenberg, E., Lipko, S., 2009. Surface typochemistry of hydrothermal pyrite: electron spectroscopic and scanning probe microscopic data. II. Natural pyrite. *Geochem. Int.* 47, 231.
- Tinseau, E., Bartier, D., Hassouta, L., Devol-Brown, I., Stammose, D., 2006. Mineralogical characterization of the Tournemire argillite after in situ interaction with concretes. *Waste Manag.* 26, 789–800.

- Trejo, D., Monteiro, P.J., 2005. Corrosion performance of conventional (ASTM A615) and low-alloy (ASTM A706) reinforcing bars embedded in concrete and exposed to chloride environments. *Cem. Concr. Res.* 35, 562–571. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.004>
- Truche, L., 2009. Transformations minéralogiques et géochimiques induites par la présence d'hydrogène dans un site de stockage de déchets radioactifs.
- Vinsot, A., Lundy, M., Linard, Y., Wechner, S., Trémosa, J., Claret, F., 2015. In situ characterisation of the Callovian-Oxfordian seepage water composition while exposing the rock to oxygen gas. *Clays Nat. Eng. Barriers Radioact. Waste Confin.*
- Yven, B., Sammartino, S., Geraud, Y., Homand, F., Villieras, F., 2007. Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin). *Mém. Société Géologique Fr.* 178, 73–90.

Résumé

Dans le concept actuel de stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde tel qu'envisagé par l'Agence Nationale de gestion des Déchets radioactifs (Andra ; projet CIGEO), les colis de déchets sont placés dans des alvéoles creusées dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx), et dont le chemisage est en acier faiblement allié. Le COx, et en particulier les pyrites qui le composent, peuvent s'oxyder lors du creusement. Grâce à un montage expérimental original, impliquant plusieurs mélanges pyrite/minéral et un réacteur couplé à un micro chromatographe en phase gazeuse, il est démontré, sur la base de la consommation d'O₂ mesurée, qu'à 100 ° C en présence de calcite, moins de 50 % de la pyrite est oxydée. Cette oxydation implique une acidité susceptible de corroder le chemisage des alvéoles. L'Andra a donc développé et breveté un coulis ciment-bentonitique bas pH (9<pH<12) appelé MREA (Matériau de Remplissage de l'Extrados des Alvéoles) pour neutraliser cette perturbation acide transitoire et ainsi limiter la corrosion de l'acier. Celui-ci serait injecté dans l'espace libre entre le chemisage et le COx. Dans le but d'évaluer la capacité de neutralisation du MREA, ainsi que son impact sur la minéralogie de l'argilite et sur la réactivité de l'acier, des expériences d'interaction mettant en jeu ce matériau, le COx sain ou oxydé, du fer métal ou de l'acier faiblement allié ont été réalisées à 90°C en présence de solutions dont les compositions ont été ajustées pour être à l'équilibre avec les matériaux initiaux.

Dans toutes les expériences avec COx et MREA en quantités égales (en masses), avec ou sans métal, les interstratifiés de la fraction argileuse (illite-chlorite et smectite-chlorite) sont déstabilisés et la formation de smectite Mg-Ca (saponite ou vermiculite) est observée. Des hydroxydes de fer ainsi que des silicates riches en fer se forment mais en faible quantité. Pendant les expériences, le suivi *in-situ* et en continu du pH des solutions expérimentales et de la pression partielle d'H₂ résultant de la corrosion anoxique du métal, renseigne sur les équilibres acido-basiques possibles lors des transformations minéralogiques observées (transformation des argiles) et sur l'état d'oxydation du fer et de l'acier. En milieu acide (pH=5,8 à 25°C), simulé par l'injection de 1 bar de CO₂ gazeux dans l'expérience avec du COx oxydé, le métal est presque complètement corrodé et de la sidérite cristallise. Par contre, en milieu proche de la neutralité (pH=6,6) dans l'expérience avec du COx sain, 30 % seulement du métal est oxydé. L'impact d'une plus grande réserve alcaline (MREA/COx = 8) a également été testé dans une expérience en présence d'acier. L'absence d'un dégagement d'H₂ mesurable dans ce cas traduit une diminution drastique du taux de corrosion du métal. L'acidité générée dans les argilites lors du creusement et de l'exploitation est neutralisée par le MREA à condition que la réserve alcaline et par conséquent, la quantité de ce matériau cimentaire injectée soit en adéquation avec l'acidité générée.

Abstract

In the current concept of radioactive waste deep geological disposal planned by Andra (French national radioactive waste management agency) (CIGEO project), waste containers are stored into disposal cells drilled into the Callovo-Oxfordian claystone (COx) and encircled by a carbon steel liner. COx and in particular its pyrites, can be oxidized during the drilling of cells. Thanks to an original experimental set-up, involving several pyrite/mineral mixtures and a reactor coupled to a micro gas chromatograph, it is demonstrated, based on the measured O₂ consumption that at 100°C in presence of calcite, less than 50% of the pyrite is oxidized. This oxidation induces a transient acidic plume and consequently the corrosion of the steel liner. Andra has developed and patented a low-pH (9<pH<12) cementitious bentonitic grout called MREA to neutralize this transient acidic disturbance and limit the steel corrosion. This material will be injected into the empty space between the steel liner and the COx. To evaluate the neutralization capacity of MREA, and its impact on the COx mineralogy and the reactivity of steel, interaction experiments were done between MREA, COx (oxidized or not), iron or carbon steel, at 90°C in presence of solutions with compositions at equilibrium with the initial materials.

In all experiments with COx and MREA in equal proportions, with or without metal, interstratified clay minerals are destabilized and formation of Mg-Ca smectite (saponite or vermiculite) is observed. Fe-hydroxides and Fe-rich silicates are formed but in small amounts. During the experiments, the *in-situ* continuous pH measurement of the experimental solution and of partial pressure of H₂ produced by the anoxic corrosion of metal, inform on possible acido-basic equilibria while mineralogical transformations (clay transformation) and on the oxidation state of iron and steel. In an acidic medium (pH=5.8 at 25 °C), simulated by 1 bar of CO₂ added into the experimental system and in presence of the oxidized COx, metal is almost totally corroded and siderite crystallizes. Whereas in a neutral medium (pH=6.6) and in presence of the non-oxidized COx, only 30 % of metal is corroded. Impact of a higher alkaline reserve (MREA/COx=8) was also tested by an experiment with carbon steel. The absence of measurable H₂ produced into this experiment correspond to a drastic diminution of carbon steel corrosion rate. This study has demonstrated that MREA is competent to neutralize the transient acidic plume generated by the claystone during the drilling and the exploitation of the disposal, provided that an adequate alkaline reserve, i.e. an enough amount of this material is injected.