

Réactivité des matériaux argileux

dans un contexte de corrosion métallique

Application au stockage des déchets radioactifs en site argileux

Murielle Perronnet

[lem)

F. Villieras : directeur de thèse

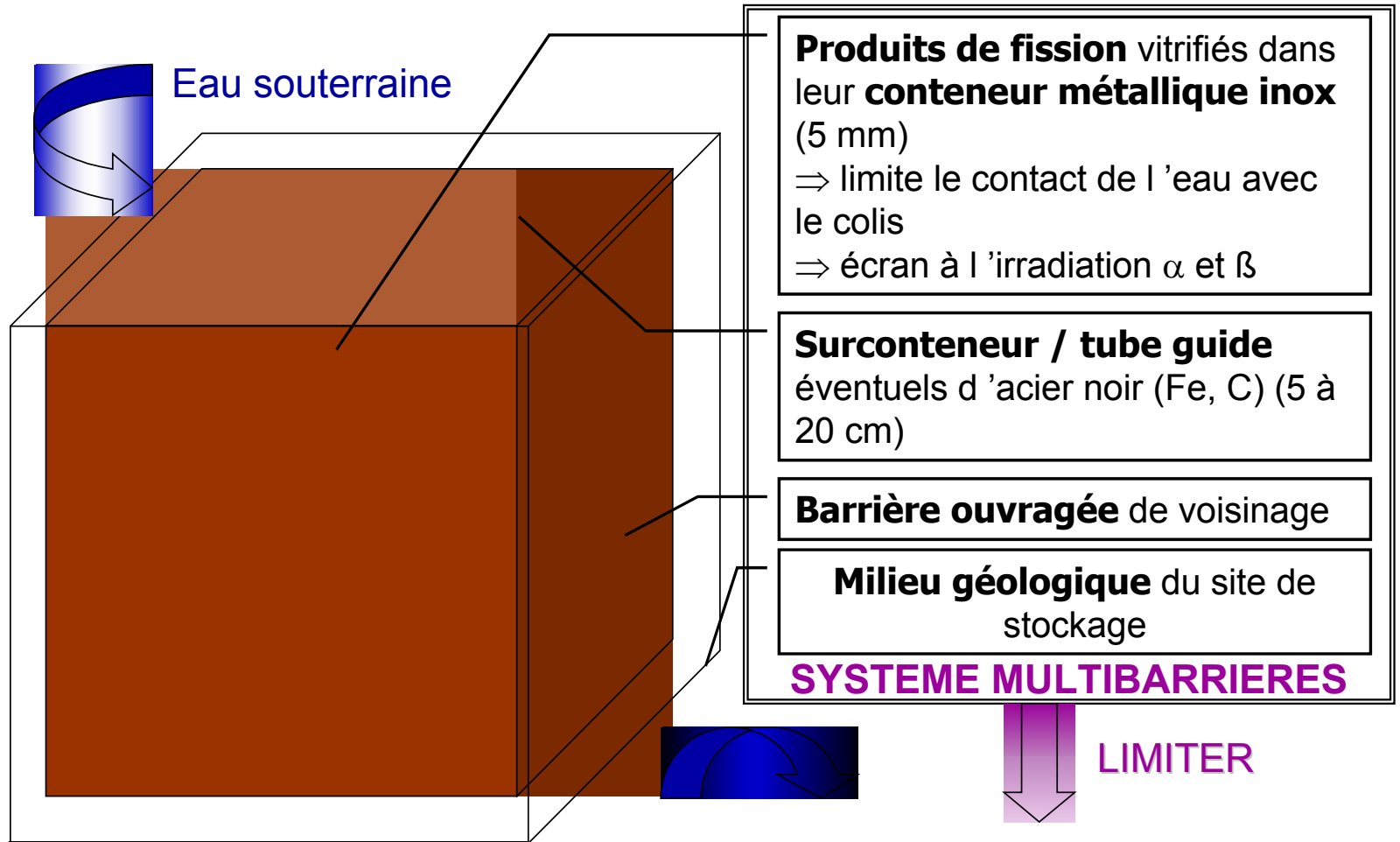
M. Jullien : co-directeur de thèse



Laboratoire Environnement et Minéralurgie, ENSG, Vandoeuvre les Nancy (54)

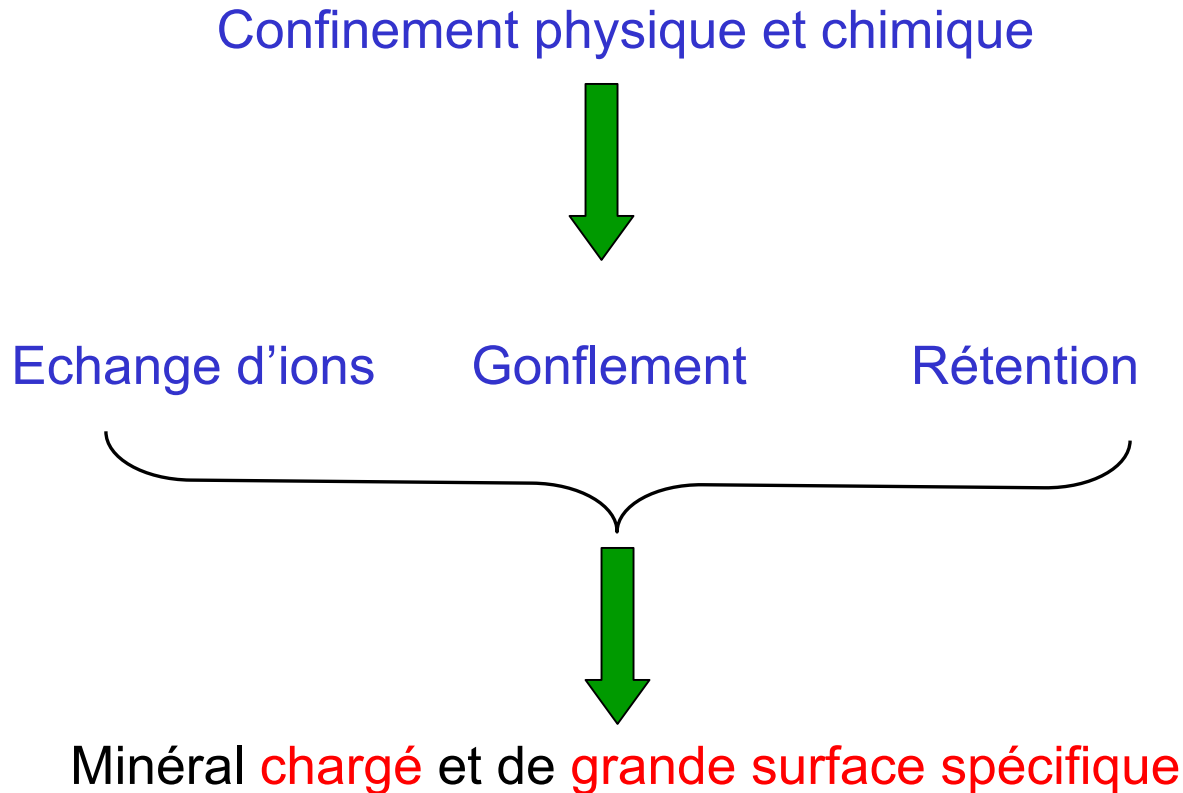
Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement, CEA de Cadarache (13)

Contexte de l'étude : le stockage des déchets HAVL en milieu géologique profond

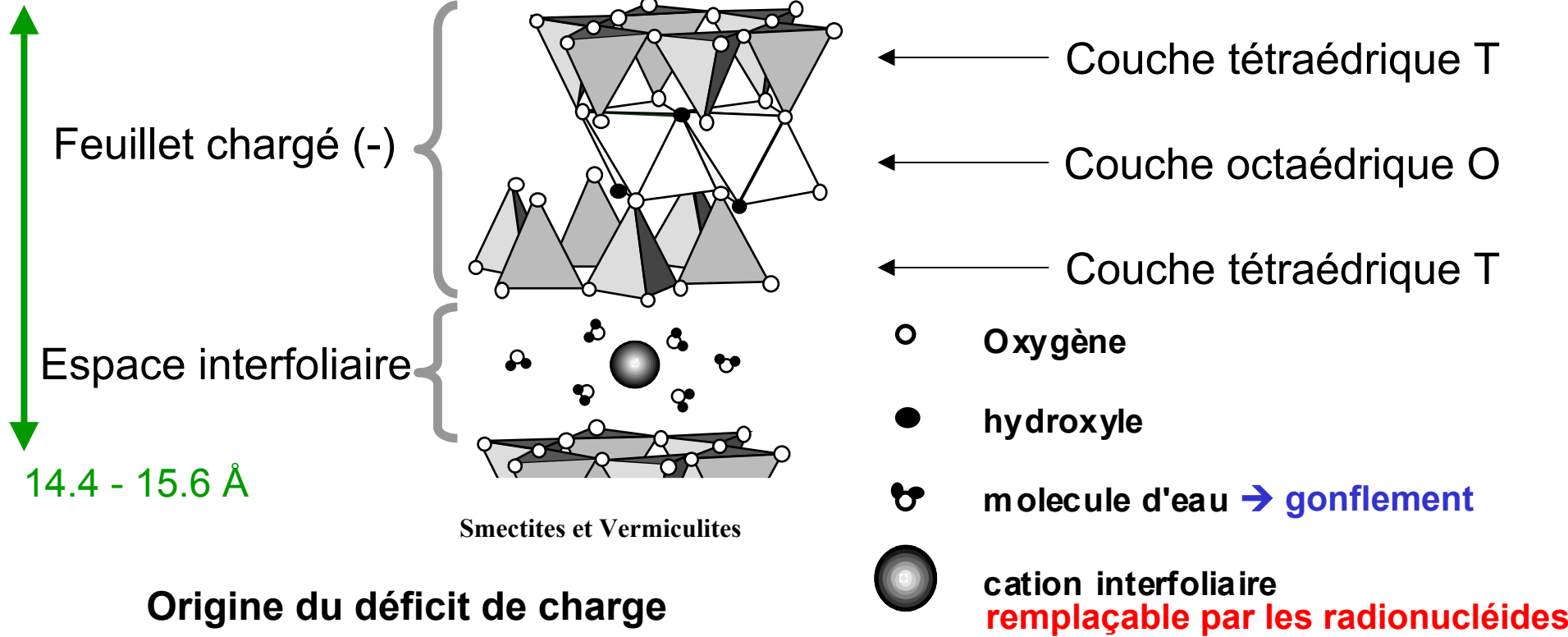


Migration des lixiviats et des radionucléides

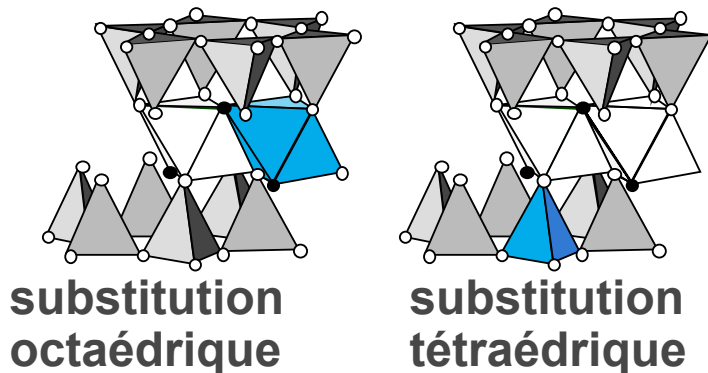
Propriétés attendues des minéraux de barrières de confinement



Utilisation d'argiles gonflantes : les smectites



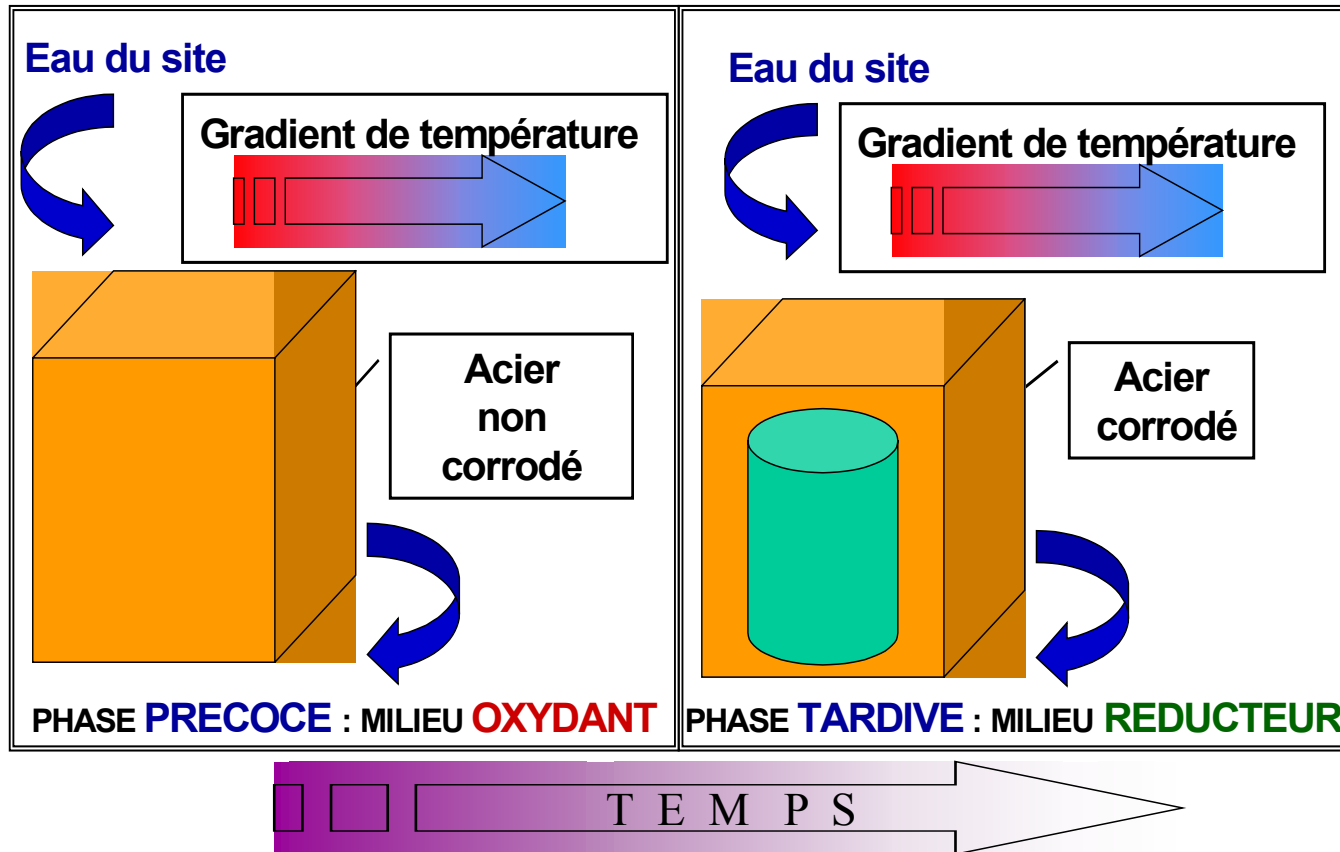
Origine du déficit de charge



Remplissage de la couche octaédrique

2 sites sur 3 : smectite dioctaédrique
3 sites sur 3 : smectite trioctaédrique

Stabilité au cours du temps du système multi-barrières de confinement



Quid des interactions Fe(0)-argiles ?
Evolution des propriétés des argiles ?
Implications sur la pérennité du confinement ?

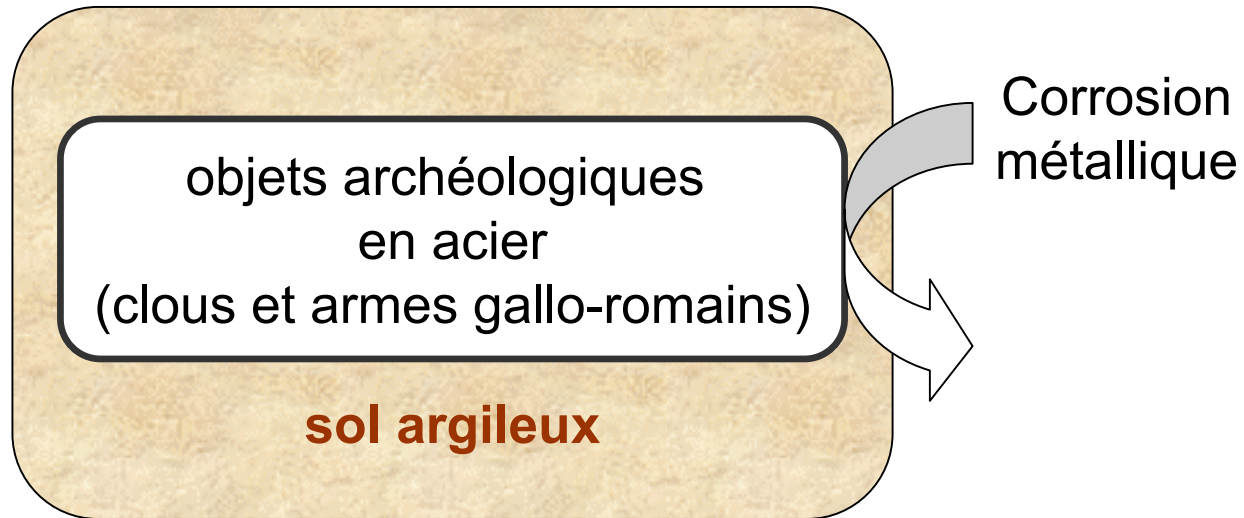
Les analogues naturels des interactions Fe(0)-argiles


En milieu naturel :

les associations Fe(0)-argiles sont **rare**s.

Les analogues des interactions Fe(0)-argiles : (1) analogues archéologiques

En sub-surface



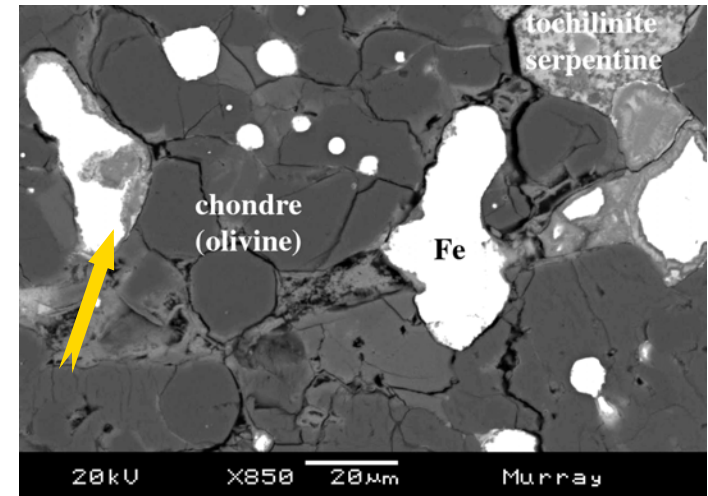
 Problèmes de conservation de ces objets après leur découverte
⇓
risque d'oxydation

Les analogues naturels des interactions Fe(0)-argiles : (2) altération aqueuse des météorites

Au sein des chondrites carbonées

Chondre =
phyllosilicates + métaux dont Fe(0), S

matrice phyllosilicatée



Images B. Devouard
Université B. Pascal

Altération aqueuse
de 25 à 150°C

Cronstedtite

Phyllosilicate TO à 7 Å riche en fer

+

Tochilinite

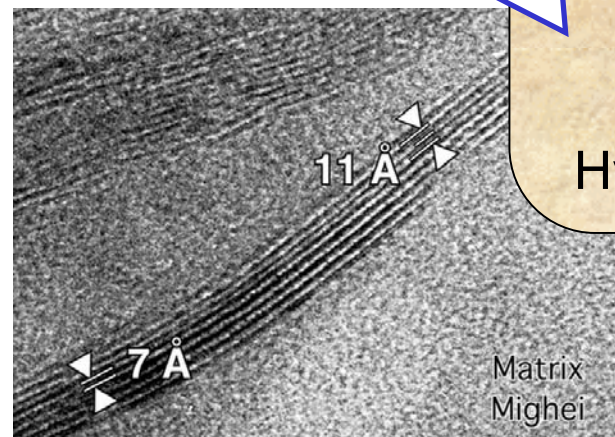
Hydroxy-sulfure de fer lamellaire

Altération aqueuse

Chrysotile

puis

Serpentine polygonale



Zolensky et McSween, 1988
Brearley 1997
Lauretta et al. 2000
Zega et al. 2003

Introduction : pré-requis scientifiques



(1) Guillaume et al. (2003)

Bentonite MX-80 :

- montmorillonite Na-Ca (79%)
- plagioclases (9%)
- quartz (3%)
- mica (3%)
- carbonates (2%)
- feldspaths K (2%)
- sulfures (2%)

F/A=1/10
A/S=1/10
NaCl + CaCl₂
9 mois

+ oxydes de fer à 80°C \Rightarrow - pas de transfert du fer des oxydes à la bentonite
- stabilité de la bentonite

+ Fe(0) + Mt à 300°C \Rightarrow smectites trioctaédriques \Rightarrow chlorite Fe-Mg

+ Fe(0) + Mt + plaque acier à 300°C \Rightarrow - chlorite Fe-Mg
- chlorite Fe au contact de la plaque
(2 mm)

Quid des interactions Fe(0)-argiles à plus basse température ?

Les études expérimentales d'interaction Fe(0)-argiles (2/2)

(2) Habert (2001)

Montmorillonite OrduArtikli Na-Ca

F/A=1/30
A/S=1/6.7
MgCl₂ ou CaCl₂
2 mois

+ Fe(0) à 200°C ⇒

- déstabilisation de la smectite
- formation de phyllosilicates TO à 7.3 Å
d'oxydes de fer dont la magnétite
de gels Si-Al-Fe

(3) Lantenois (2003)

Gamme de smectites purifiées

F/A=2
A/S=1/6.7
Eau distillée
45 jours

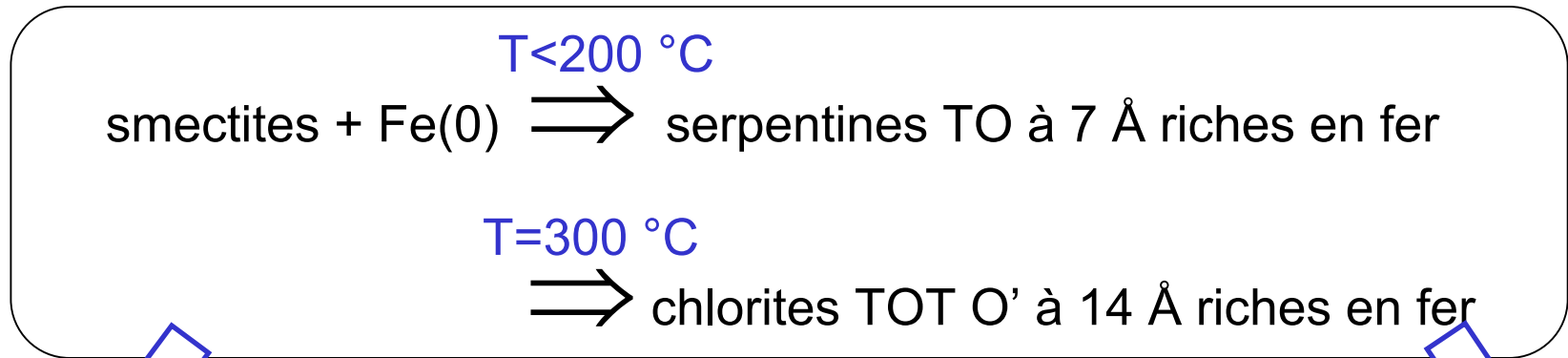
+ Fe(0) à 80°C ⇒

- déstabilisation des smectites dioctaédriques
- formation de phyllosilicates TO à 7 Å riches en fer
de magnétite
de gels Si-Al-Fe



Fe(0)/A=1/30 à 200°C ⇔ Fe(0)/A=2 à 80°C

Apport des études antérieures



↘ Capacité d'Echange Cationique

↗ densité

↘ rétention

↘ volume

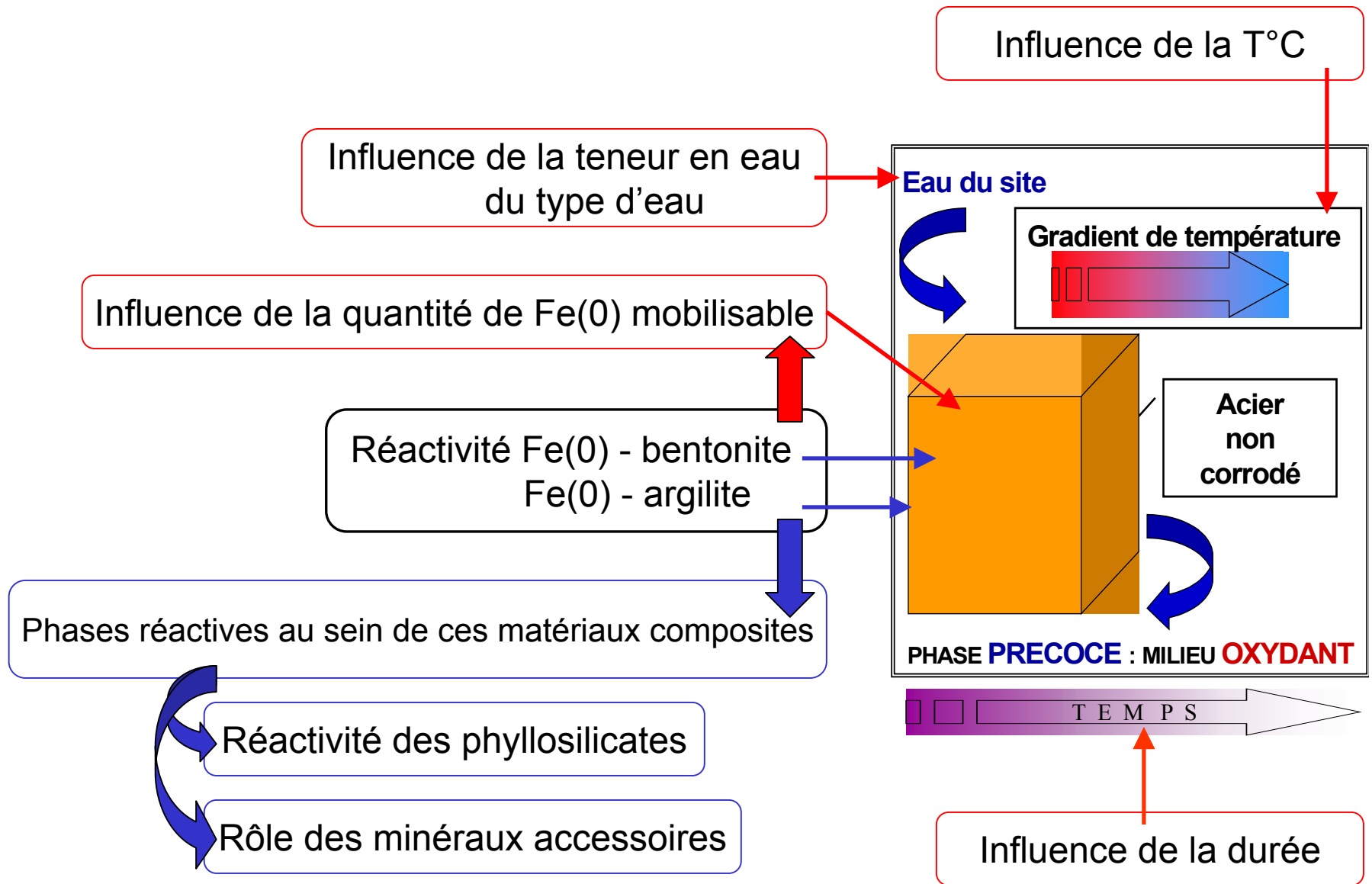
↘ confinement

fissuration possible

Chemins préférentiels
& distribution hétérogène de la réactivité

Quid de la prédiction du comportement à long terme ?

Objectifs de la thèse



Plan de l'exposé

- I. caractériser la **géométrie** et l'**extension** de la réactivité :
⇒ test sur une bentonite FoCa7 **compactée**

- II. caractériser les **paramètres influents** sur cette réactivité :
⇒ tests sur une bentonite FoCa7 **pulvérulente**

- III. caractériser les **mécanismes réactionnels** :
⇒ tests sur des smectites purifiées **pulvérulentes**

Plan de l'exposé

- I. caractériser la **géométrie** et l'**extension** de la réactivité :
⇒ test sur une bentonite FoCa7 **compactée**

- II. caractériser les **paramètres influents** sur cette réactivité :
⇒ tests sur une bentonite FoCa7 **pulvérulente**

- III. caractériser les **mécanismes réactionnels** :
⇒ tests sur des smectites purifiées **pulvérulentes**

Géométrie et ampleur de la réactivité de la bentonite FoCa7 compactée

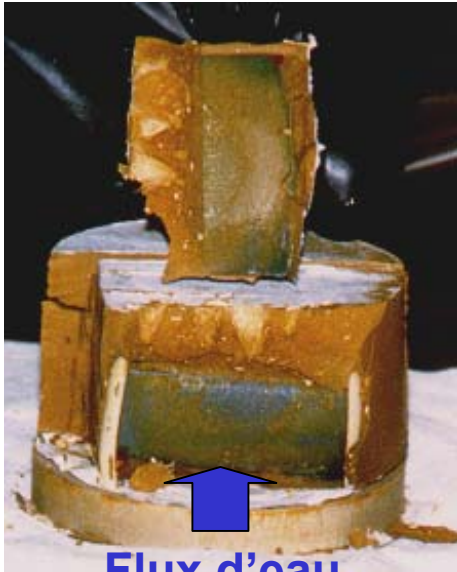
Bentonite FoCa7 :

- kaolinite/smectite (80%)
- kaolinite (4%)
- quartz (6%)
- goethite (6%)
- calcite (1.4%)
- gypse (0.4%)
- hematite (0.25%)

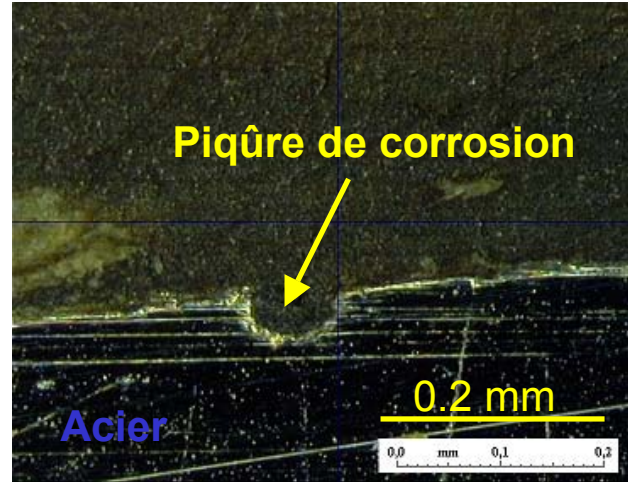
Géométrie et ampleur de la réactivité de la bentonite FoCa7 compactée

Module Eau-Corrosion : 80°C - 8 mois

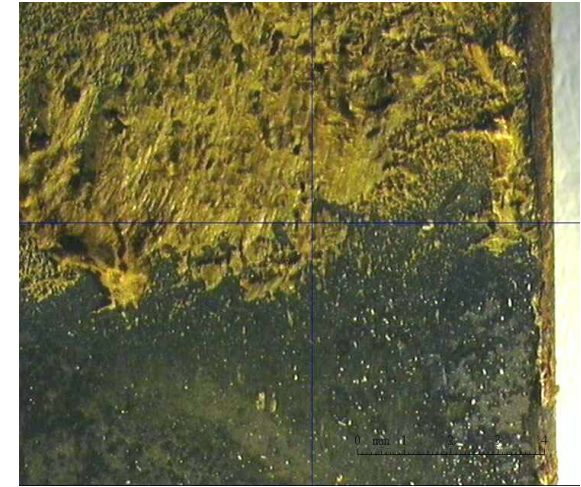
Perronnet *et al*, 2001
Papillon *et al*, 2003



Flux d'eau



Corrosion hétérogène
⇔ corrosion de 8 µm/an



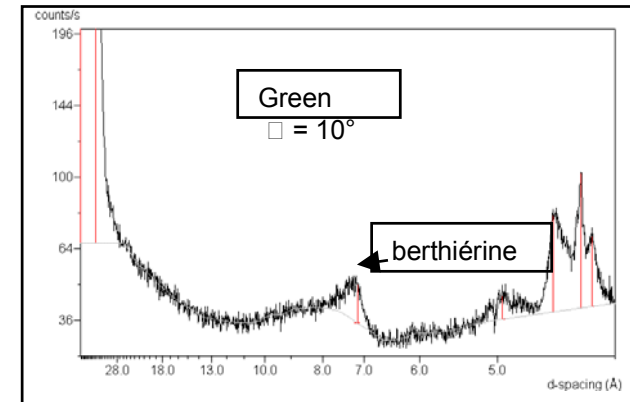
DRX à incidence variable
(Ch. Bataillon - CEA SAC)

Réactivité localisée au contact acier-argile



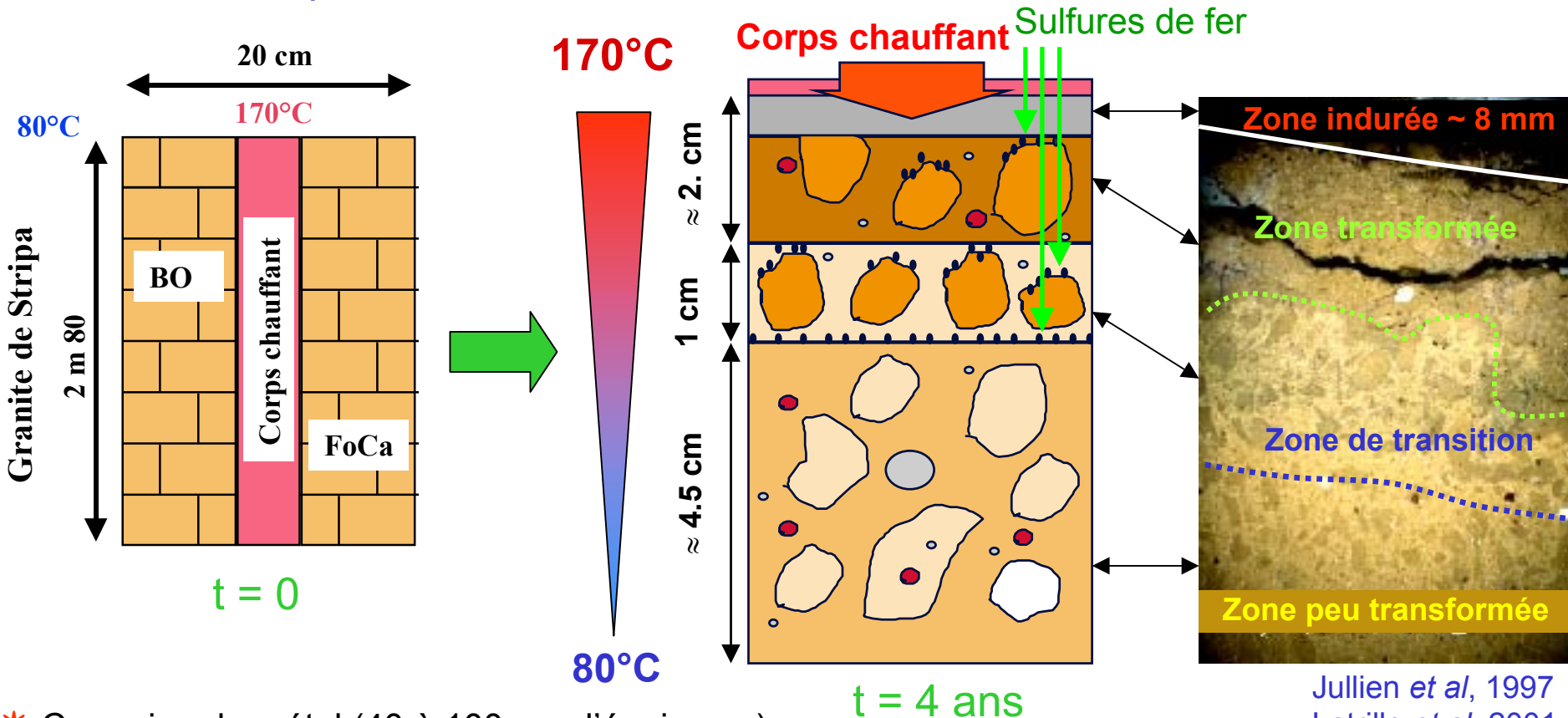
Zone d'argiles vertes

Néoformation de berthiérine et sidérite



Géométrie et ampleur de la réactivité de la bentonite FoCa7 compactée sous ΔT °C (1/3)

Test in-situ de Stripa



Jullien *et al*, 1997
Latrille *et al*, 2001

- * Corrosion du métal (40 à 100 μm d'épaisseur)
- * Néof ormation de sulfures \rightarrow milieu réducteur
- * Réduction des goethites près du corps chauffant
- * Déstabilisation montmorillonites $\text{FoCa7}^- \text{Fe}(0) >$ réactivité beidellites $\text{FoCa7}^- \text{Fe}(0)$
- * Néof ormation de serpentines Fe et saponite : ségrégation Al-Fe et Si-Mg

Amplifiés
dans
zone indurée

I. Réactivité d'une bentonite compactée

I. caractériser la **géométrie** et l'**extension** de la réactivité :
tests sur une bentonite FoCa7 **compactée**



- 1) aspect bénéfique du gradient de température : corrosion généralisée
- 2) à proximité du métal : smectites → serpentines Fe
- 3) réactivité montmorillonites $_{\text{FoCa7}}\text{-Fe}(0)$ > réactivité beidellites $_{\text{FoCa7}}\text{-Fe}(0)$

II. caractériser les **paramètres influents** sur cette réactivité :
⇒ tests sur une bentonite FoCa7 **pulvérulente**

III. caractériser les **mécanismes réactionnels** :
⇒ tests sur des smectites purifiées **pulvérulentes**

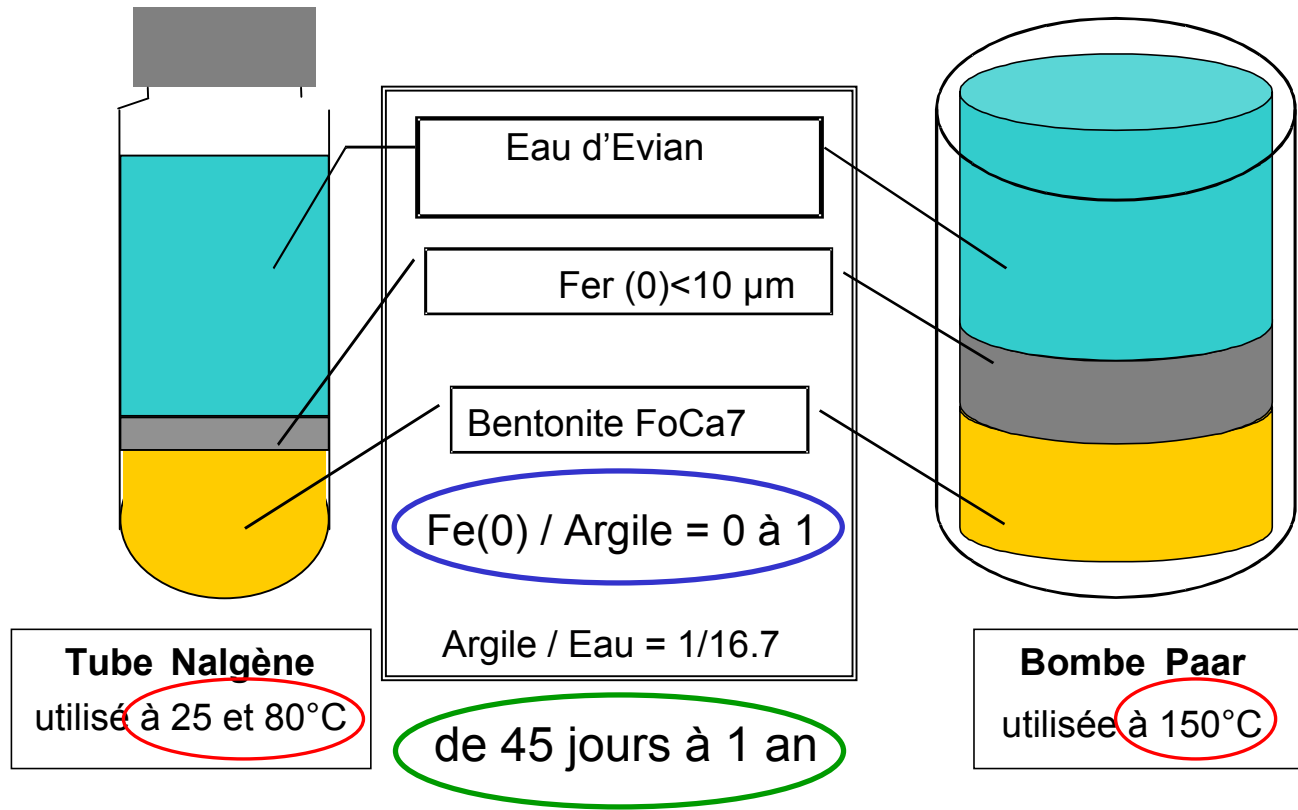
Plan de l'exposé

I. caractériser la **géométrie** et l'**extension** de la réactivité :
⇒ test sur une bentonite FoCa7 **compactée**

II. caractériser les **paramètres influents** sur cette réactivité :
⇒ tests sur une bentonite FoCa7 **pulvérulente**

III. caractériser les **mécanismes réactionnels** :
⇒ tests sur des smectites purifiées **pulvérulentes**

Seuils de réactivité de la bentonite FoCa7



1) Influence de la **quantité de Fe(0) mobilisable**
⇒ test selon une **gamme d'apports en Fe(0)**

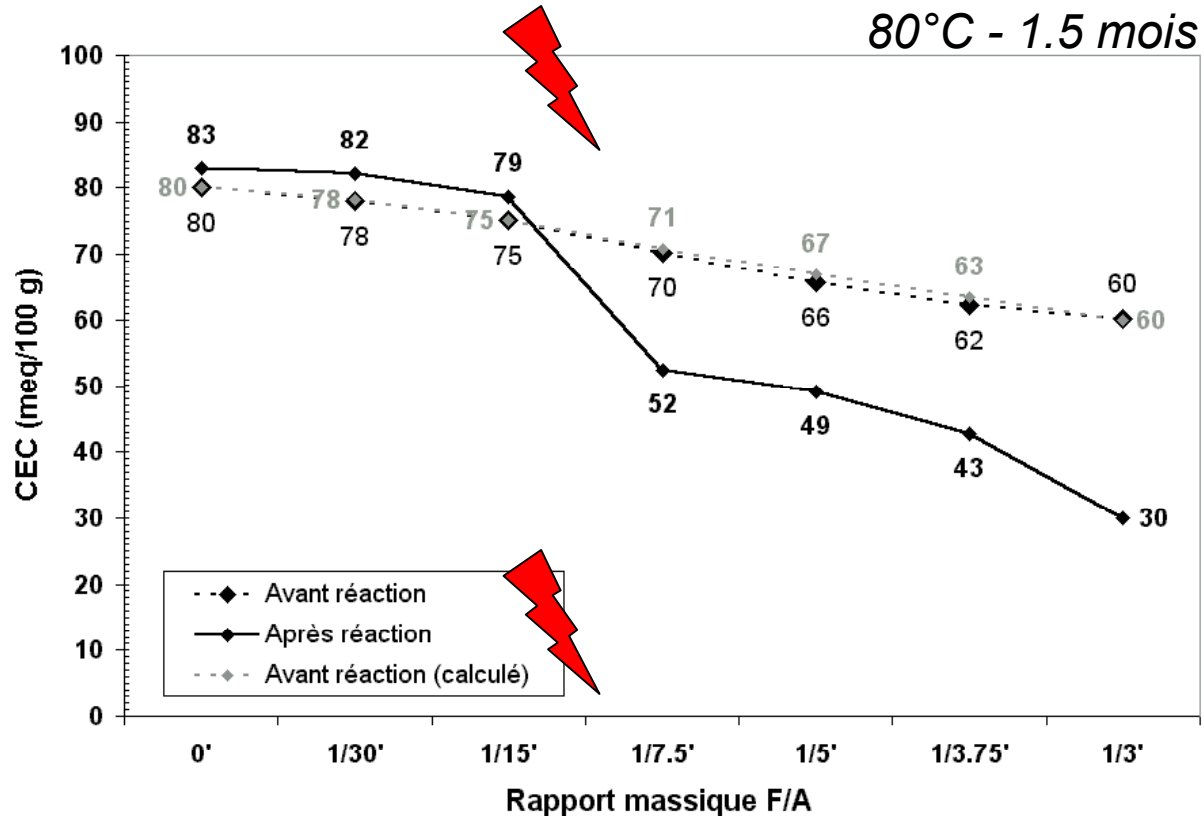
2) Caractérisation de la **dynamique** de la réactivité
⇒ test selon une **gamme de durée**
⇒ test selon une **gamme de température**

Seuils de réactivité de la bentonite FoCa7 :

(1) influence de l'apport en Fe(0) (1/6)

Capacité d'Echange Cationique

déterminée par la méthode à l'éthylène diamine de cuivre

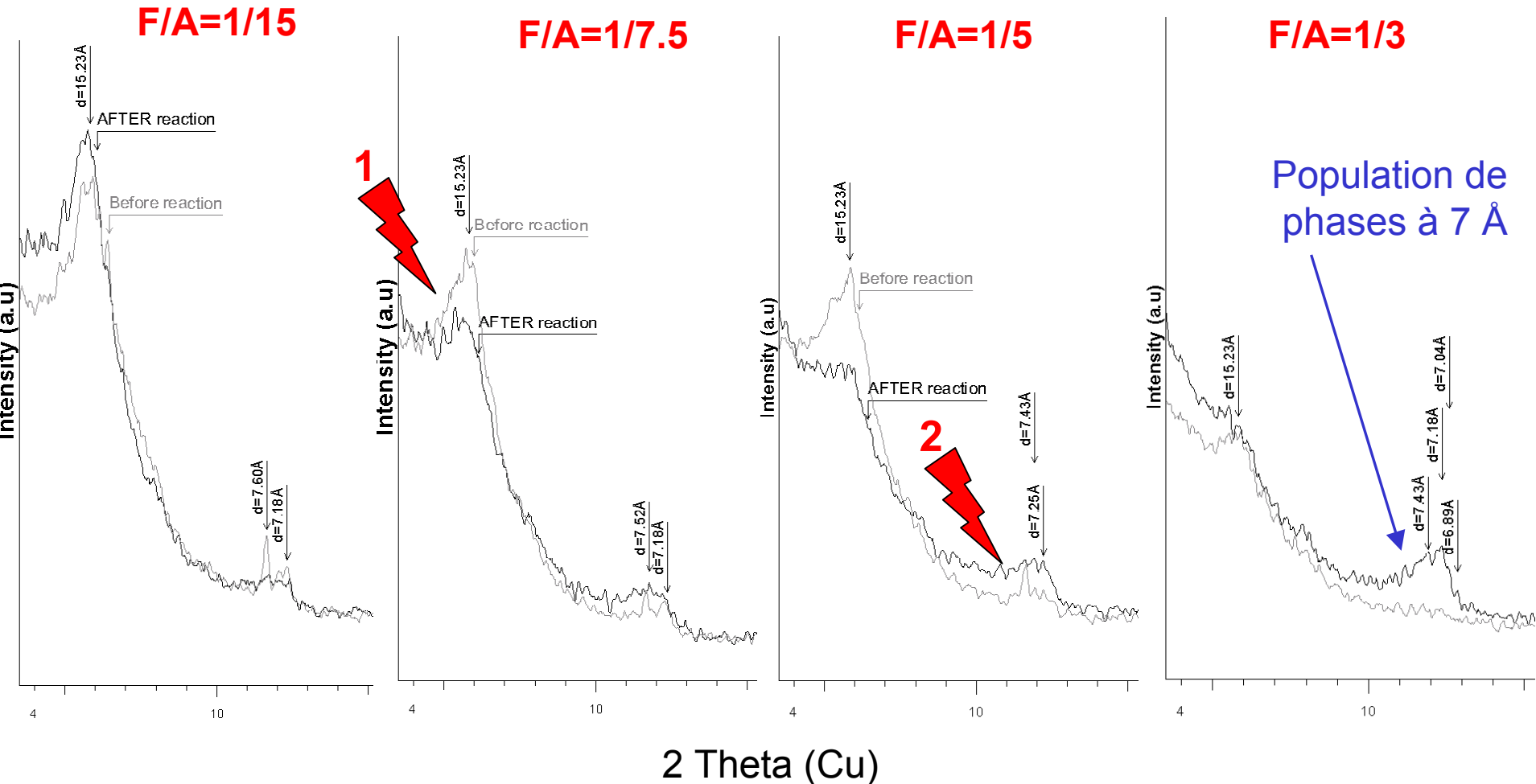


pH 7.4 8.1 8.5 8.2 8.6 8.3 9.4

Seuils de réactivité de la bentonite FoCa7 : influence de l'apport en Fe(0) (2/6)

Diffraction de Rayons X
sur poudre non orientée

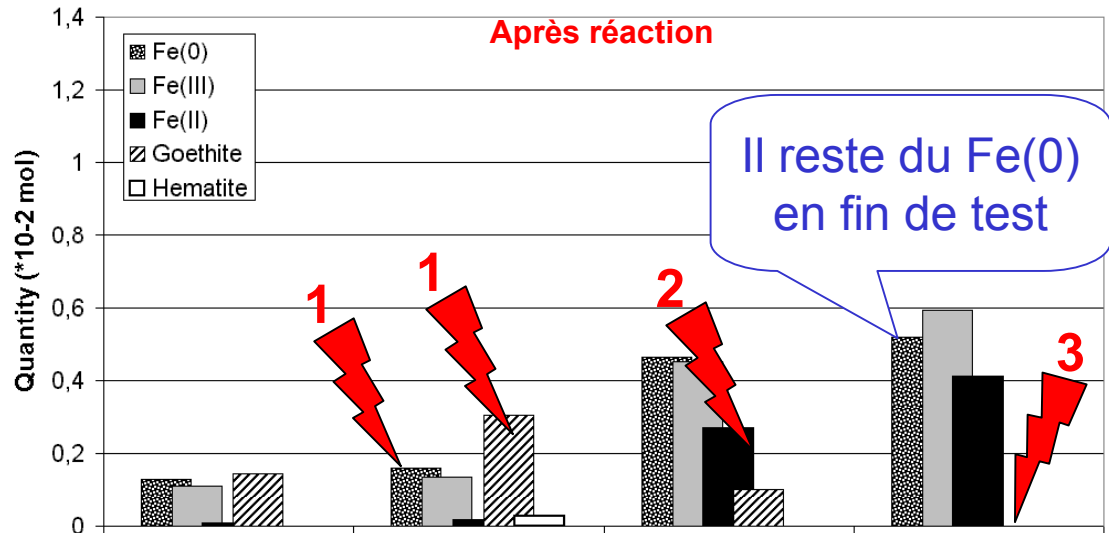
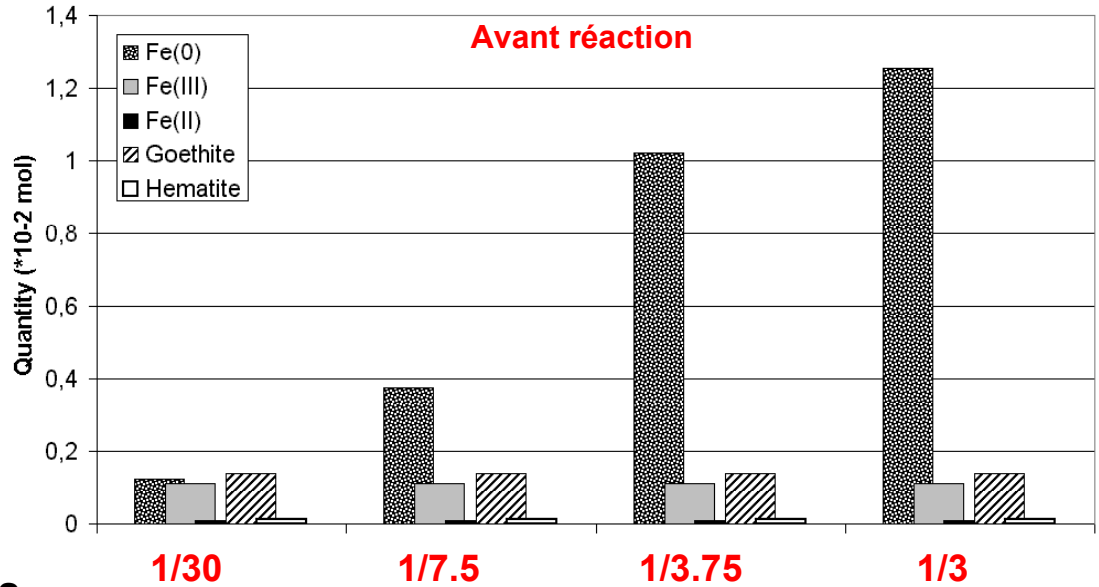
80°C - 1.5 mois



Seuils de réactivité de la bentonite FoCa7 : influence de l'apport en Fe(0) (3/6)

Spectroscopie Mössbauer
du ^{57}Fe

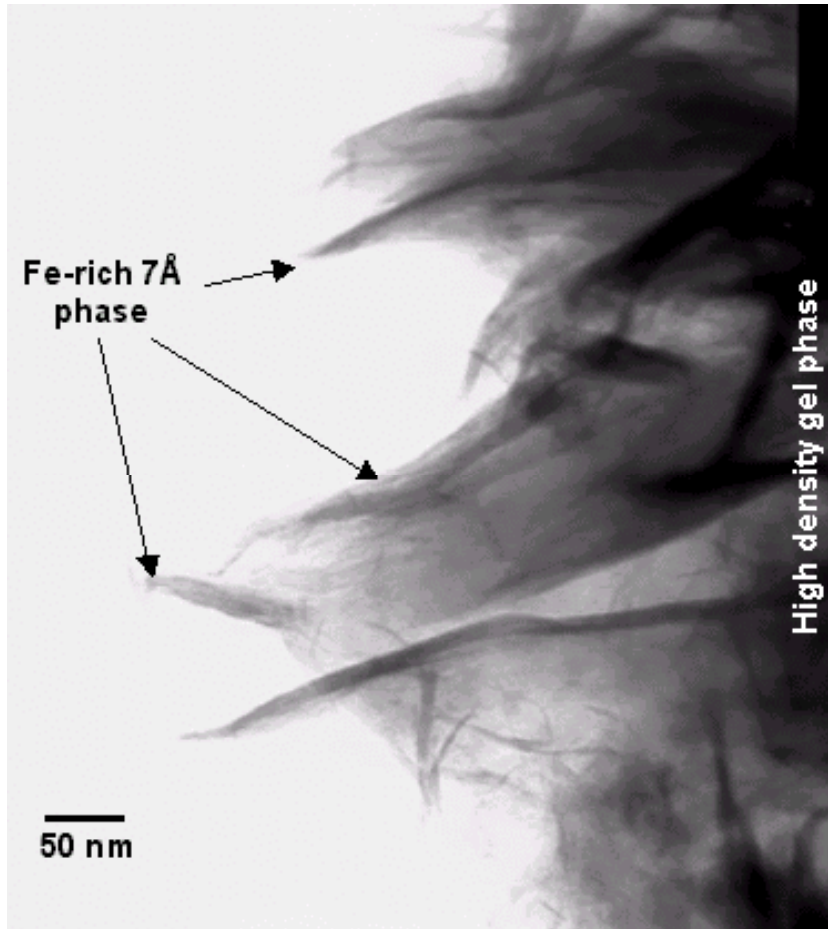
80°C - 1.5 mois



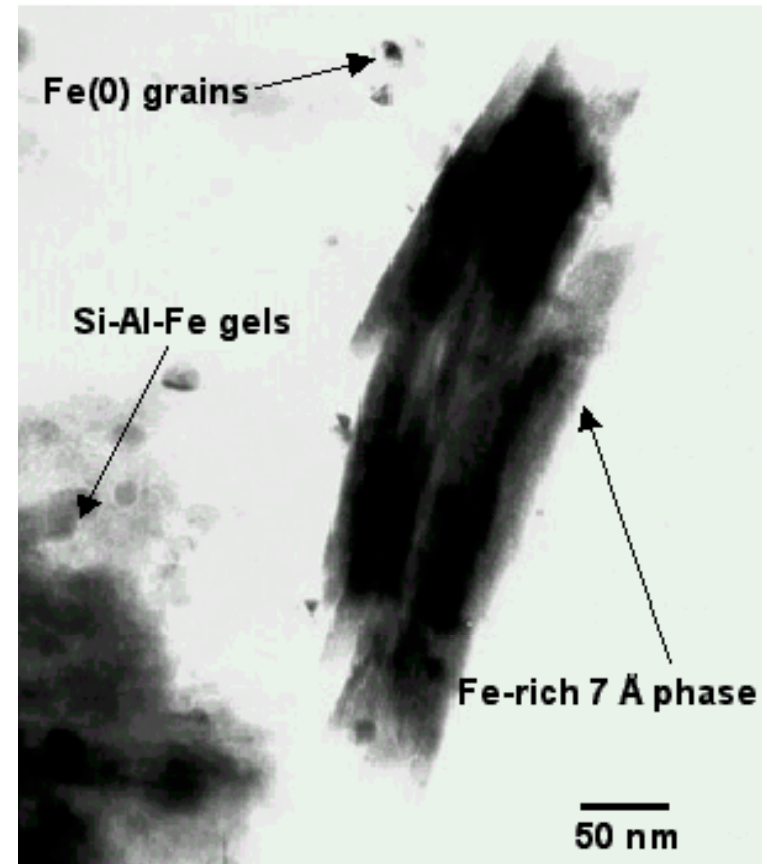
Seuils de réactivité de la bentonite FoCa7 : influence de l'apport en Fe(0) (4/6)

MET couplé EDS
dépôt goutte

F/A=1/3 80°C - 1.5 mois



Filaments peu épais
liés aux gels



Baguettes bien développées
différenciées du gel



Seuils de réactivité de la bentonite FoCa7 : influence de l'apport en Fe(0) (5/6)

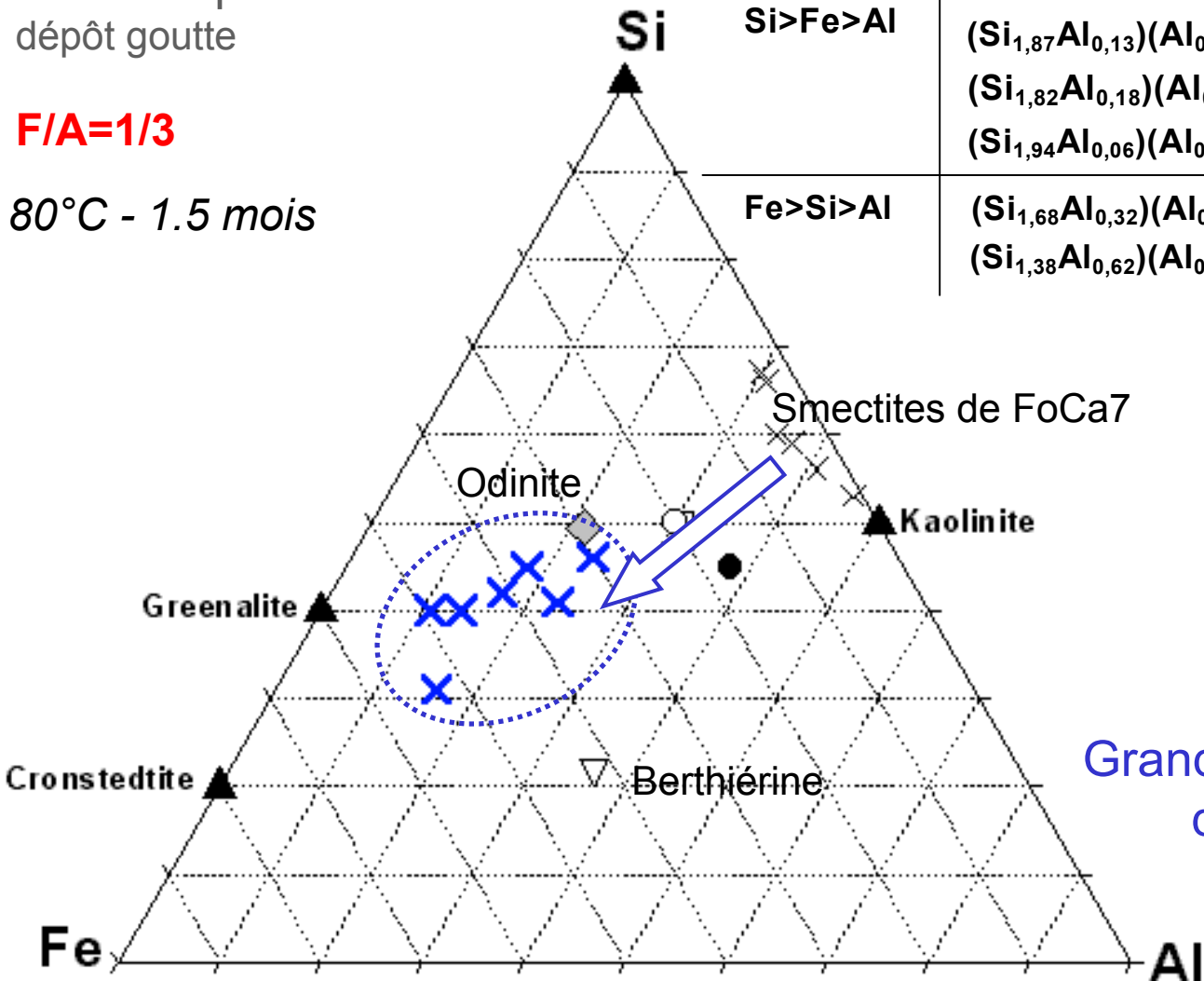
MET couplé EDS
dépôt goutte

F/A=1/3

80°C - 1.5 mois

Si>Fe>Al>Mg	$(\text{Si}_{1,72}\text{Al}_{0,28})(\text{Al}_{0,68}\text{Fe}^{3+}_{0,89}\text{Fe}^{2+}_{0,62}\text{Mg}_{0,03})\text{Ca}_{0,04}\text{Na}_{0,20}\text{K}_{0,01}$
Si>Fe>Al	$(\text{Si}_{1,87}\text{Al}_{0,13})(\text{Al}_{0,61}\text{Fe}^{3+}_{0,92}\text{Fe}^{2+}_{0,64})\text{Ca}_{0,06}\text{Na}_{0,13}$ $(\text{Si}_{1,82}\text{Al}_{0,18})(\text{Al}_{0,57}\text{Fe}^{3+}_{1,02}\text{Fe}^{2+}_{0,71})$ $(\text{Si}_{1,94}\text{Al}_{0,06})(\text{Al}_{0,95}\text{Fe}^{3+}_{0,73}\text{Fe}^{2+}_{0,51})$
Fe>Si>Al	$(\text{Si}_{1,68}\text{Al}_{0,32})(\text{Al}_{0,28}\text{Fe}^{3+}_{1,15}\text{Fe}^{2+}_{0,80}\text{Mg}_{0,06})\text{Ca}_{0,06}\text{Na}_{0,22}$ $(\text{Si}_{1,38}\text{Al}_{0,62})(\text{Al}_{0,06}\text{Fe}^{3+}_{1,38}\text{Fe}^{2+}_{0,96}\text{Mg}_{0,02})\text{Na}_{0,36}$

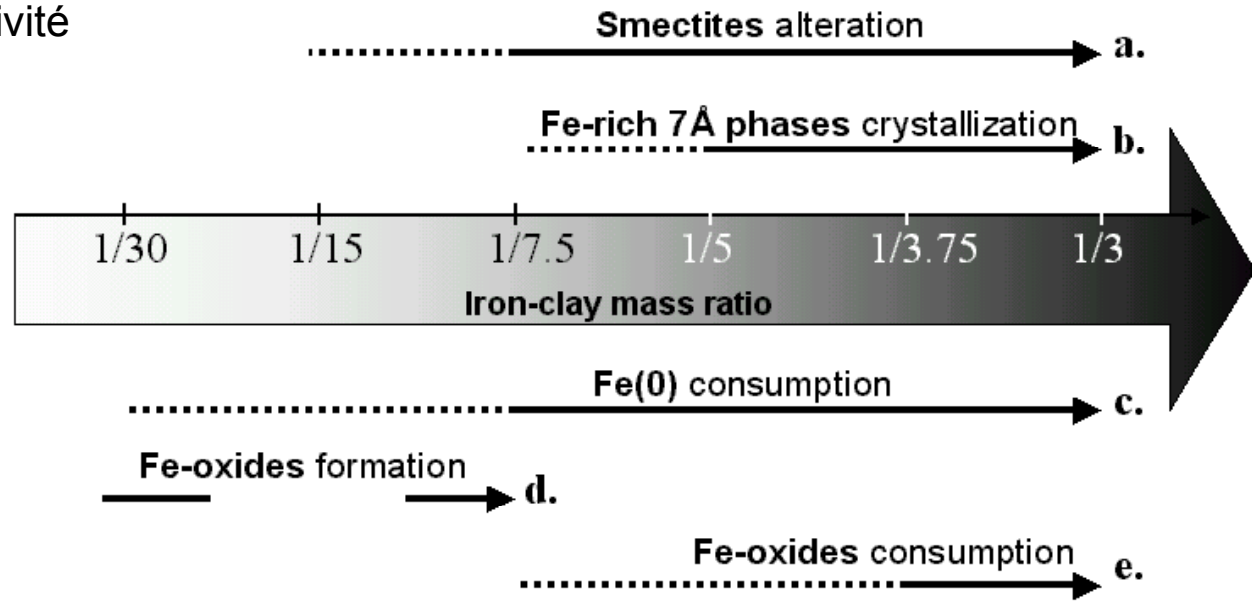
pour $\text{O}_5(\text{OH})_4$
Fe²⁺ / Fe³⁺ par Mössbauer



Grande variabilité chimique
des phases à 7 Å
néoformées

Seuils de réactivité de la bentonite FoCa7 : influence de l'apport en Fe(0) (6/6)

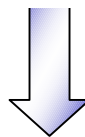
Seuils de visibilité de la réactivité
par CEC, DRX, Möss
(analyses globales)



Étapes réactionnelles successives selon apport en Fe(0)

- 1) formation d'oxydes de fer
- 2) altération des smectites en gels Si-Al-Fe **et** consommation du Fe(0)
- 3) néoformation de phyllosilicates-Fe à 7 Å **et** consommation des oxydes de fer

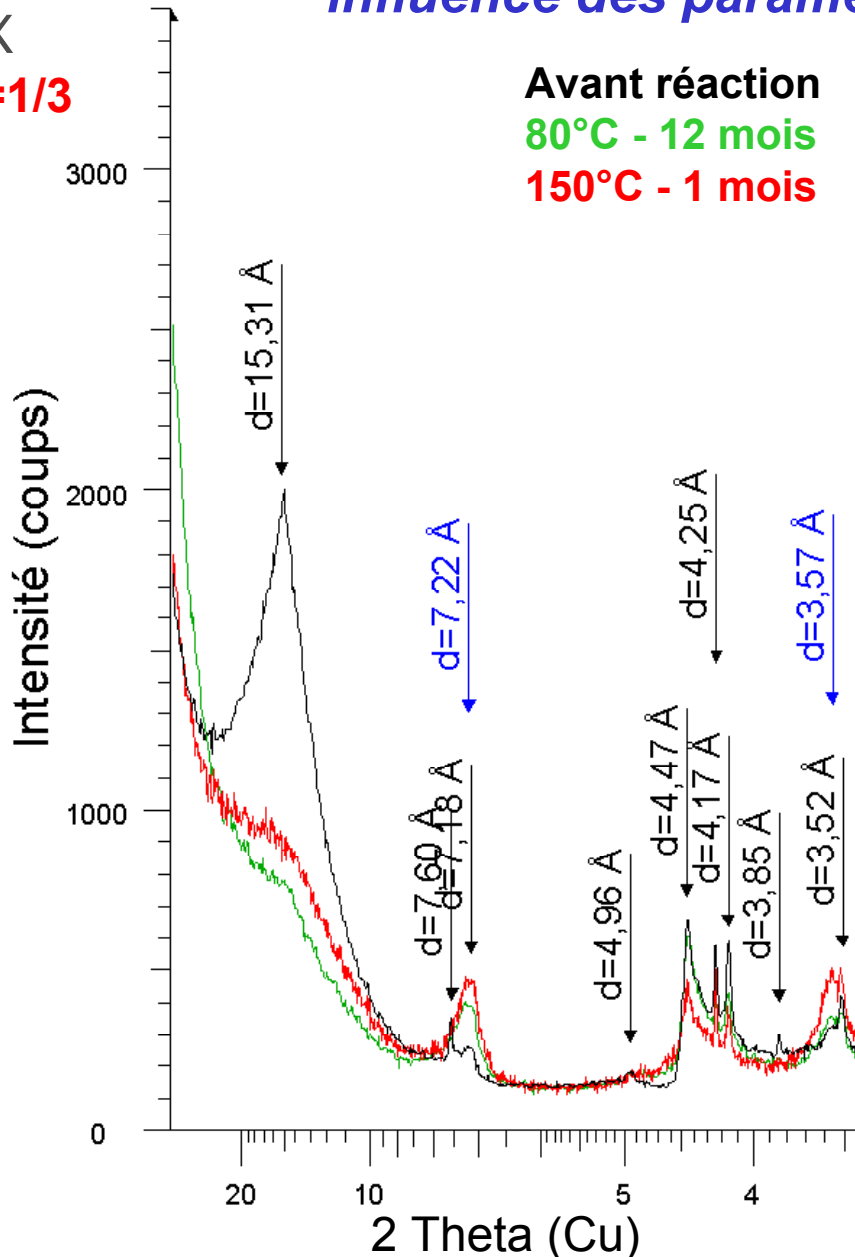
1.5 mois à 80°C



Pour apport en Fe(0) maximum : quelle évolution avec le temps et la T°C ?

Dynamique de la réactivité de la bentonite FoCa7 : influence des paramètres temps, T°C (2/6)

DRX
F/A=1/3



Augmentation de la **crystallinité**
des phases à 7 Å néoformées :
150°C - 1 mois > 80°C - 12 mois

A 80°C 12 mois :

- berthierine
 - cronstedtite
 - antigorite
- } Serpentes Fe
} Serpentine Mg

A 150°C 1 mois :

- berthierine
- antigorite

+ magnétite

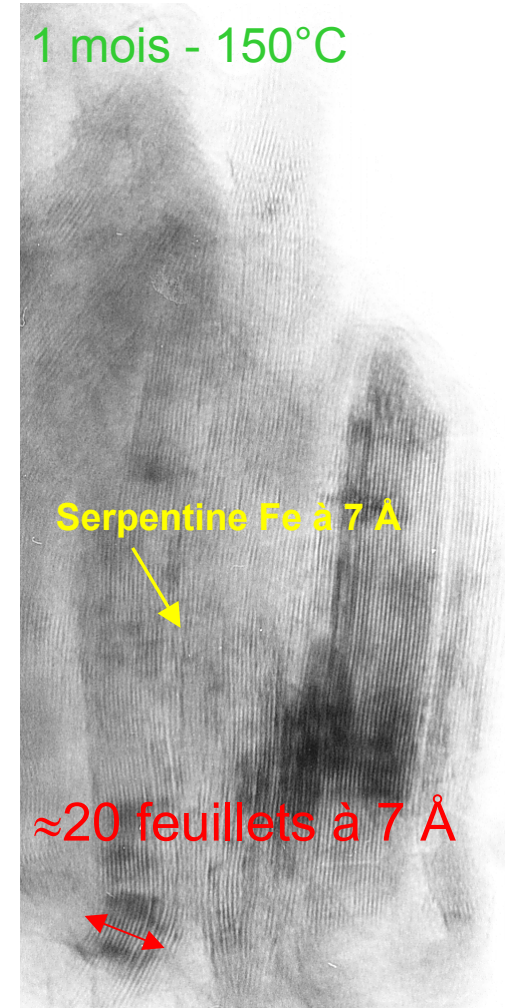
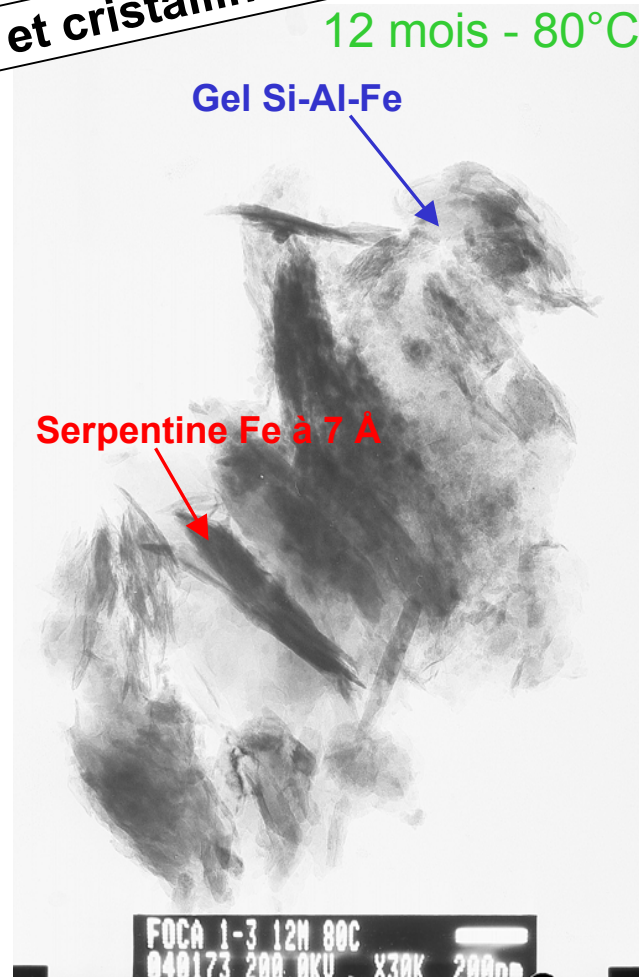
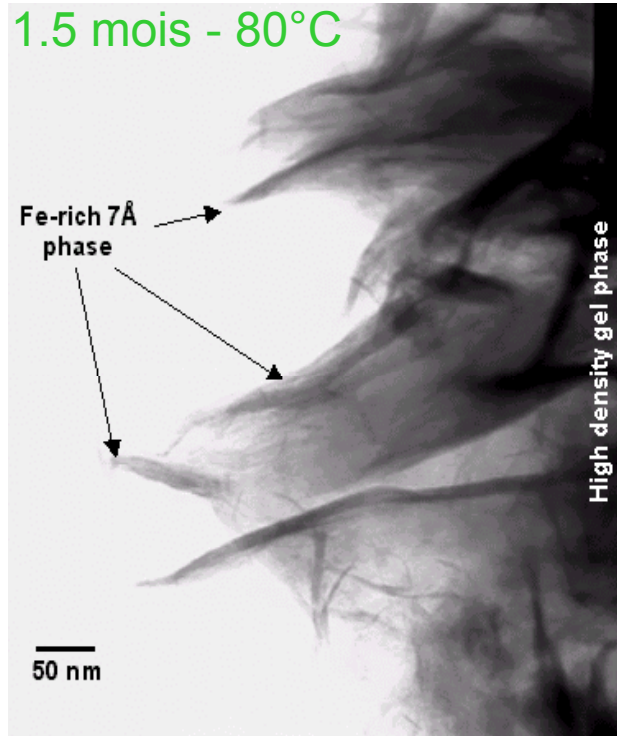
II. Seuils de réactivité de la bentonite FoCa7

Dynamique de la réactivité de la bentonite FoCa7 : influence des paramètres temps, T°C (5/6)

MET couplé EDS
dépôt goutte

F/A=1/3

Mûrissement du gel et cristallinité des serpentines ↗



Dynamique de la réactivité de la bentonite FoCa7 :

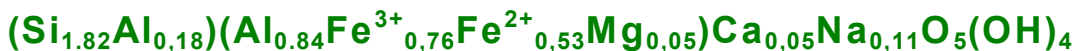
influence des paramètres temps, T°C (6/6)

MET couplé EDS
dépôt goutte

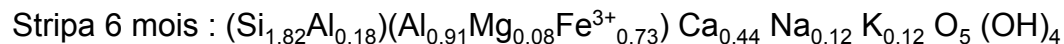
Si>Al>Fe



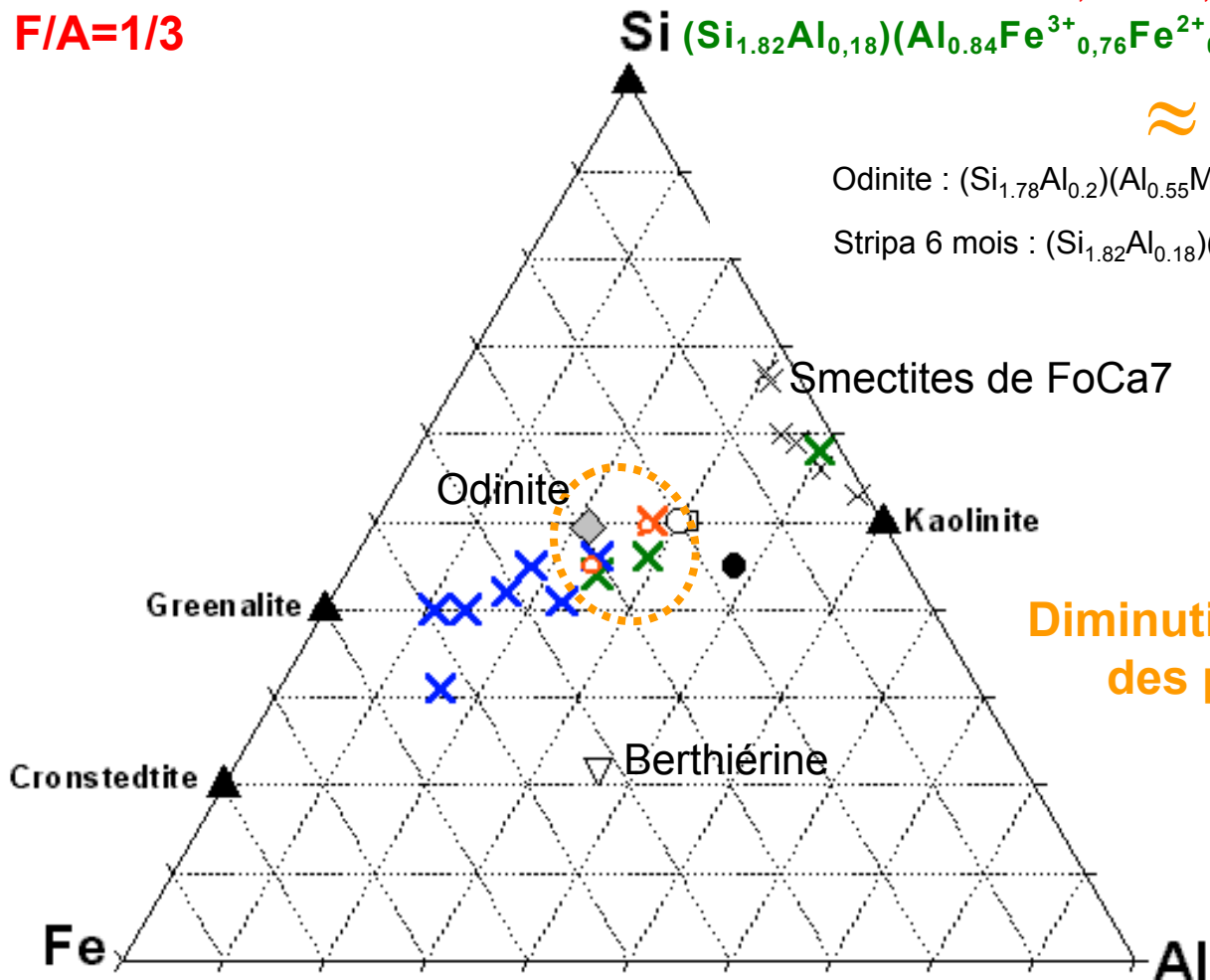
Si>Fe>Al



≈



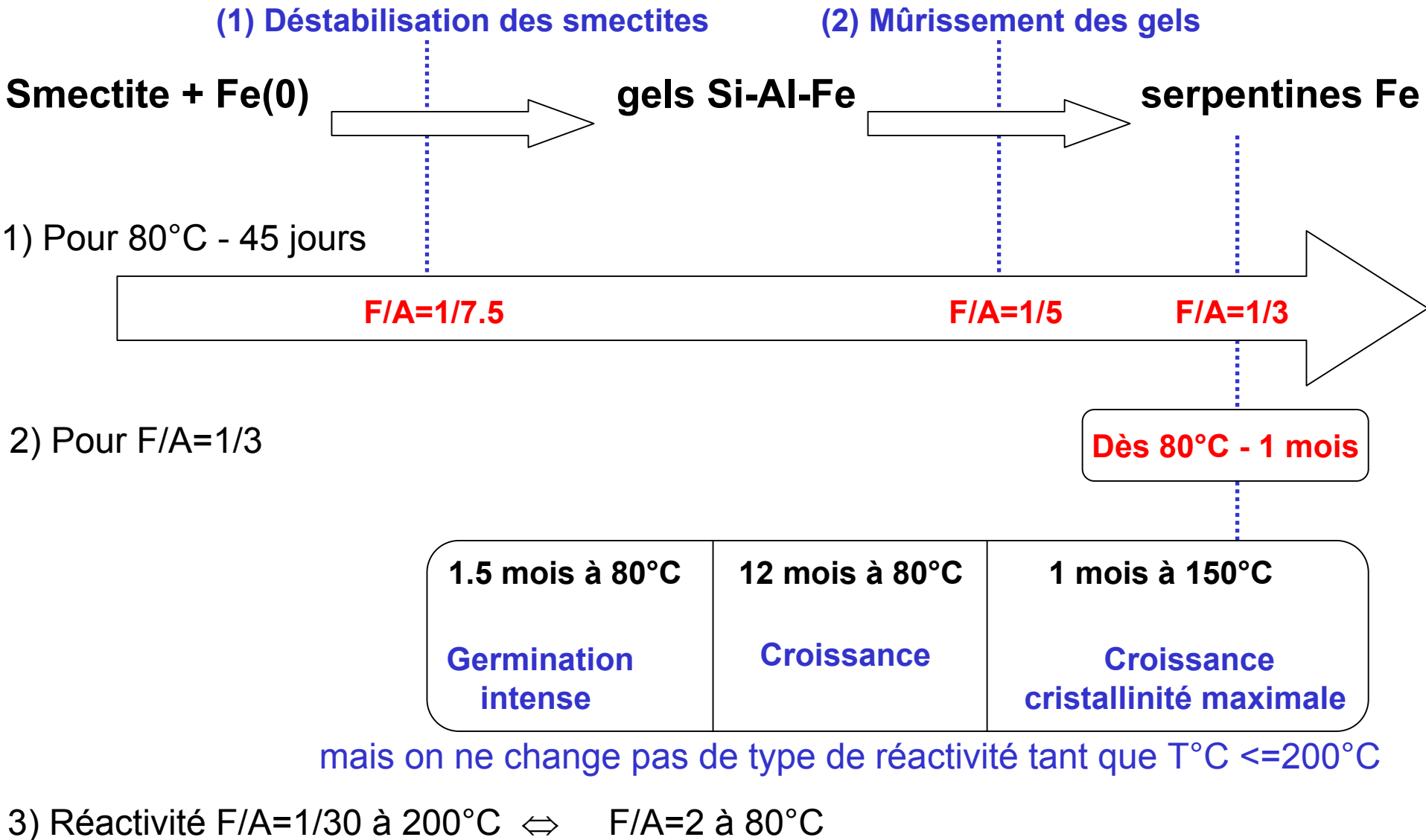
F/A=1/3



**Diminution de la variabilité chimique
des phases à 7 Å néoformées**

II. Seuils de réactivité de la bentonite FoCa7

Bilan sur la réactivité de la bentonite FoCa7 : les seuils de réactivité, les paramètres influents



Acquis

I. caractériser la **géométrie** et **extension** de la réactivité :

⇒ tests sur une bentonite FoCa7 **compactée**



- 1) aspect bénéfique du gradient de température : corrosion généralisée
- 2) à proximité du métal : smectites → serpentines Fe
- 3) réactivité montmorillonites $_{\text{FoCa7}^-}$ Fe(0) > réactivité beidellites $_{\text{FoCa7}^-}$ Fe(0)

II. caractériser les **paramètres influents** sur cette réactivité :

⇒ tests sur une bentonite FoCa7 **pulvérulente**



- 1) seuil d'altération des smectites de FoCa7 selon le Fe(0) disponible
- 2) réactivité unique tant que $T^{\circ}\text{C} \leq 200^{\circ}\text{C}$
- 3) sources d'énergie : apport Fe(0) - $T^{\circ}\text{C}$
- 4) ↗ mûrissement des gels d'altération avec ↗ durée et $T^{\circ}\text{C}$
- 5) cristallinité des phases à 7 Å Fe favorisée par ↗ $T^{\circ}\text{C}$

III. caractériser les **mécanismes réactionnels** :

⇒ tests sur des smectites purifiées **pulvérulentes**

Plan de l'exposé

I. caractériser la **géométrie** et l'**extension** de la réactivité :
⇒ test sur une bentonite FoCa7 **compactée**

II. caractériser les **paramètres influents** sur cette réactivité :
⇒ tests sur une bentonite FoCa7 **pulvérulente**

III. caractériser les **mécanismes réactionnels** :
⇒ tests sur des smectites purifiées **pulvérulentes**

Réactivité smectites-Fe(0) :

influence des caractéristiques cristallographiques (1/4)

Lantenois (2003)

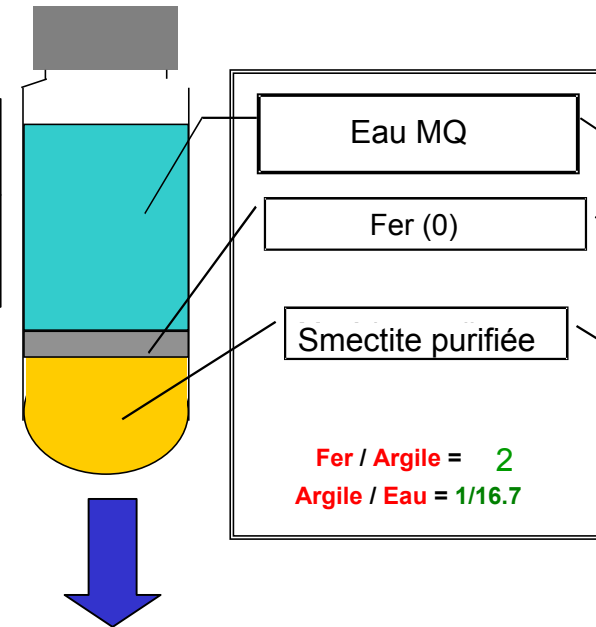
trioct
dioct

Saponite SapCa-2	$(\text{Si}_{3.595}\text{Al}_{0.37}\text{Fe}^{3+}_{0.035})$	$\text{Mg}_{3.00}$	$\text{Ca}_{0.57}\text{Na}_{0.395}\text{K}_{0.035}$
Montmorillonite Swy2	$(\text{Si}_{3.99}\text{Al}_{0.01})$	$(\text{Al}_{1.505}\text{Fe}^{3+}_{0.205}\text{Mg}_{0.27}\text{Ti}_{0.01})$	$\text{Ca}_{0.06}\text{Na}_{0.16}\text{K}_{0.025}$
Beidellite Sbd	$(\text{Si}_{3.765}\text{Al}_{0.235})$	$(\text{Al}_{1.78}\text{Fe}^{3+}_{0.105}\text{Mg}_{0.045}\text{Ti}_{0.035})$	$\text{Ca}_{0.13}\text{Na}_{0.09}\text{K}_{0.01}$
Nontronite Garfield	$(\text{Si}_{3.61}\text{Al}_{0.39})$	$(\text{Al}_{0.16}\text{Fe}^{3+}_{1.82}\text{Mg}_{0.02})$	$\text{Ca}_{0.175}\text{Na}_{0.055}$

F/A=2

A/S=1/6.7

Eau distillée
45 jours



Smectites + Fe(0) \Rightarrow gels Si-Al-Fe \Rightarrow serpentines Fe

Conditions de réactivité Fe(0)-smectites

- smectite dioctaédrique
- pH >7 sinon corrosion aqueuse du Fe(0)

Paramètres cristallographiques influençant la réactivité Fe(0)-smectites

- l'ouverture de l'espace interfoliaire est grande
- le contenu en Fe^{3+} dans les octaèdres est élevé

Réactivité smectites-Fe(0) :

influence des caractéristiques cristallographiques (2/4)

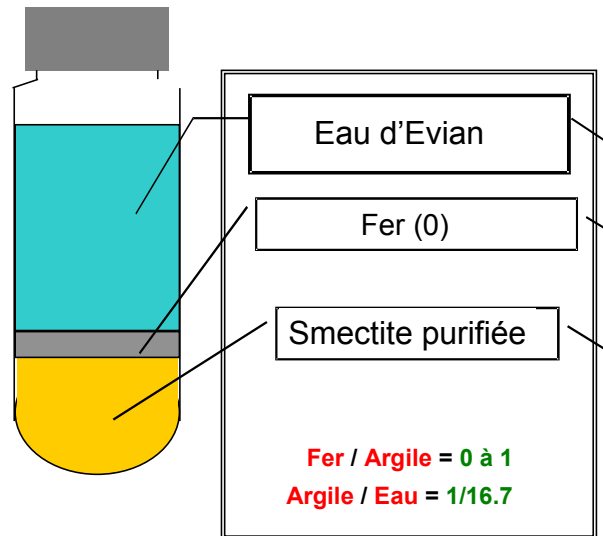
Gamme de smectites complémentaires

Montmorillonite Prassa	Si ₄	(Al _{1.52} Fe ³⁺ _{0.10} Mg _{0.37} Ti _{0.01})	Ca _{0.09} Na _{0.04} K _{0.02} Mg _{0.06}
Montmorillonite OrduArtikli	(Si _{3.95} Al _{0.05})	(Al _{1.32} Fe ³⁺ _{0.18} Mg _{0.6})	Ca _{0.2} Na _{0.12} K _{0.01}
Beidellite "Nontronite Ca"	(Si _{3.64} Al _{0.36})	(Al _{1.01} Fe ³⁺ _{0.93})	Ca _{0.26}



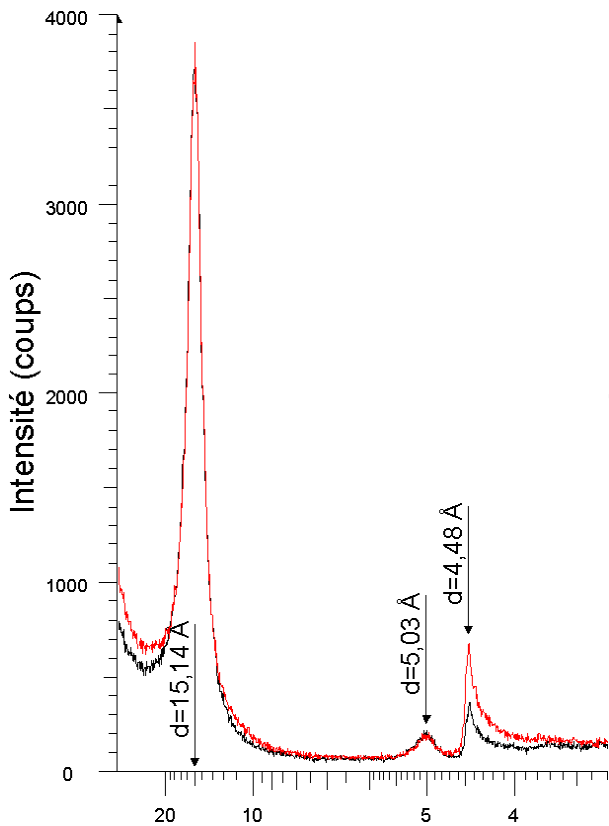
Monocationiques échangées Ca²⁺ →

Accessibilité de l'espace interfoliaire équivalente



F/A=0, 1/3 et 1
A/S=1/6.7
Eau d'Evian
3 mois

F/A=1/3 - 80°C - 3 mois

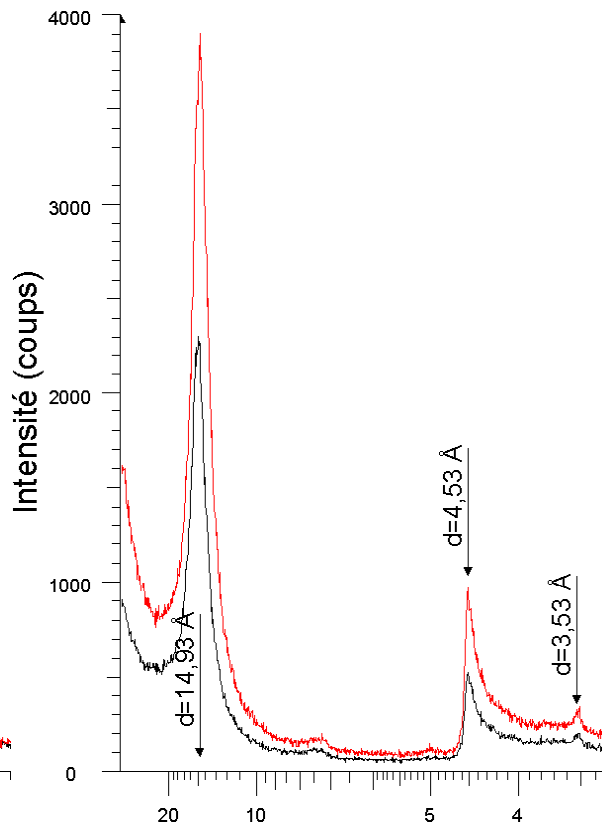


OrduArtikli Ca

ΔCEC : - 4 %

non significatif :

Réactivité **non initiée**

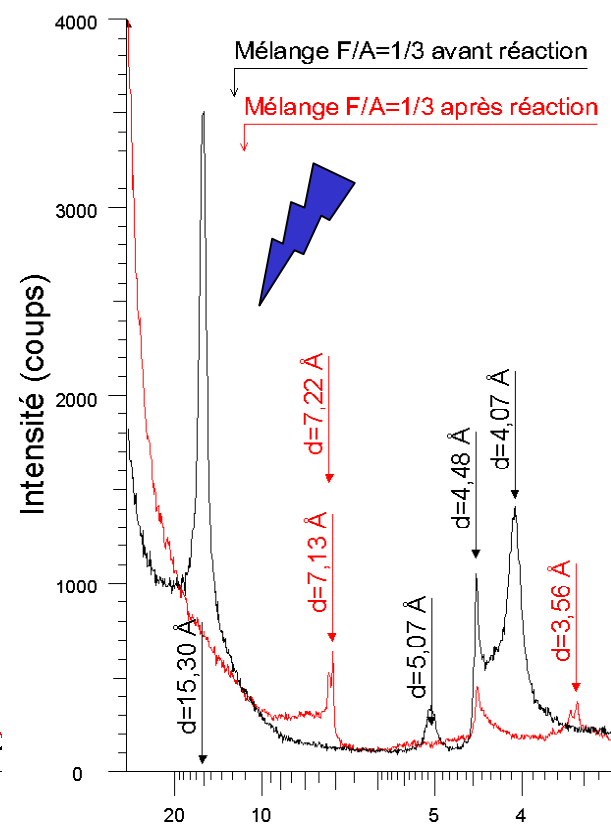


Nontronite Ca

ΔCEC : + 16 %

Etape 1 altération

⇒ **gels**



Prassa Ca

ΔCEC : - 37 %

Etape 2 néoformation

⇒ **phyllosilicates à 7 Å**

Degré d'avancement de la réactivité

Réactivité smectites-Fe(0) :

influence des caractéristiques cristallographiques (4/4)

OrduArtikli Ca

Nontronite Ca

Prassa Ca

Degré d'avancement de la réactivité

Smectites + Fe(0) ⇒ gels Si-Al-Fe ⇒ serpentines Fe

- dioctaédrique
- Ca interfoliaire
- 0.18 Fe³⁺ pfu

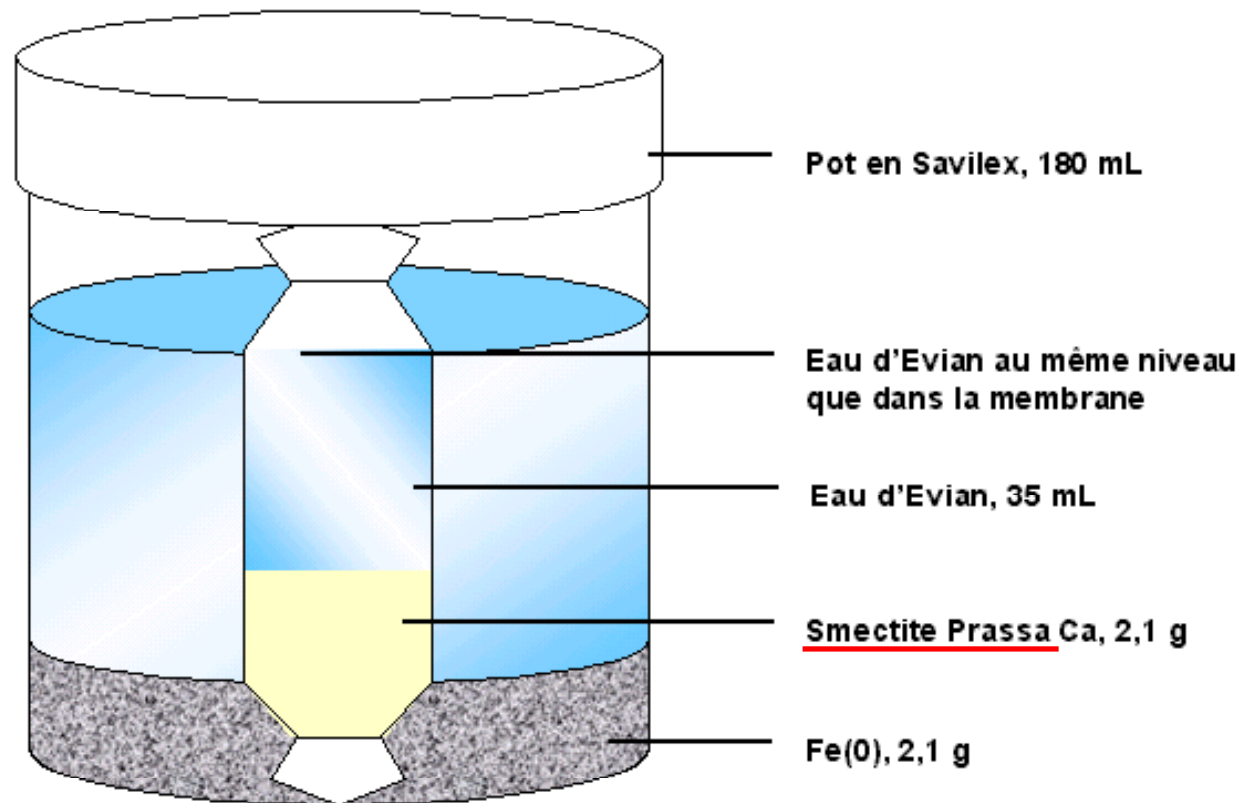
- dioctaédrique
- Ca interfoliaire
- 0.93 Fe³⁺ pfu

- dioctaédrique
- Ca interfoliaire
- 0.10 Fe³⁺ pfu

D'autres paramètres influencent la réactivité...

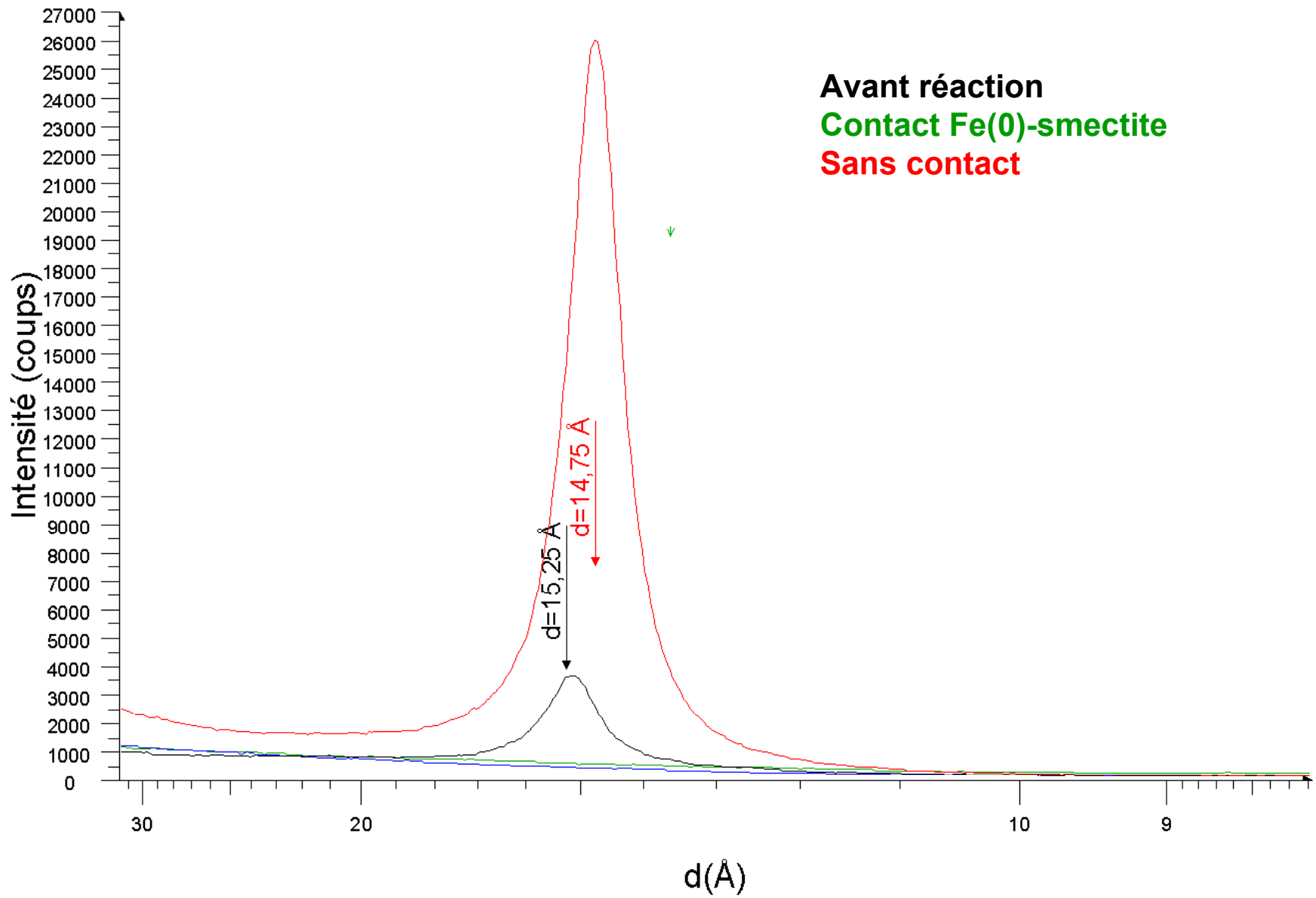
⇒ Importance de la nature du contact Fe(0)-smectite ?

Nature des interactions moléculaires smectites-Fe(0)^(1/4)

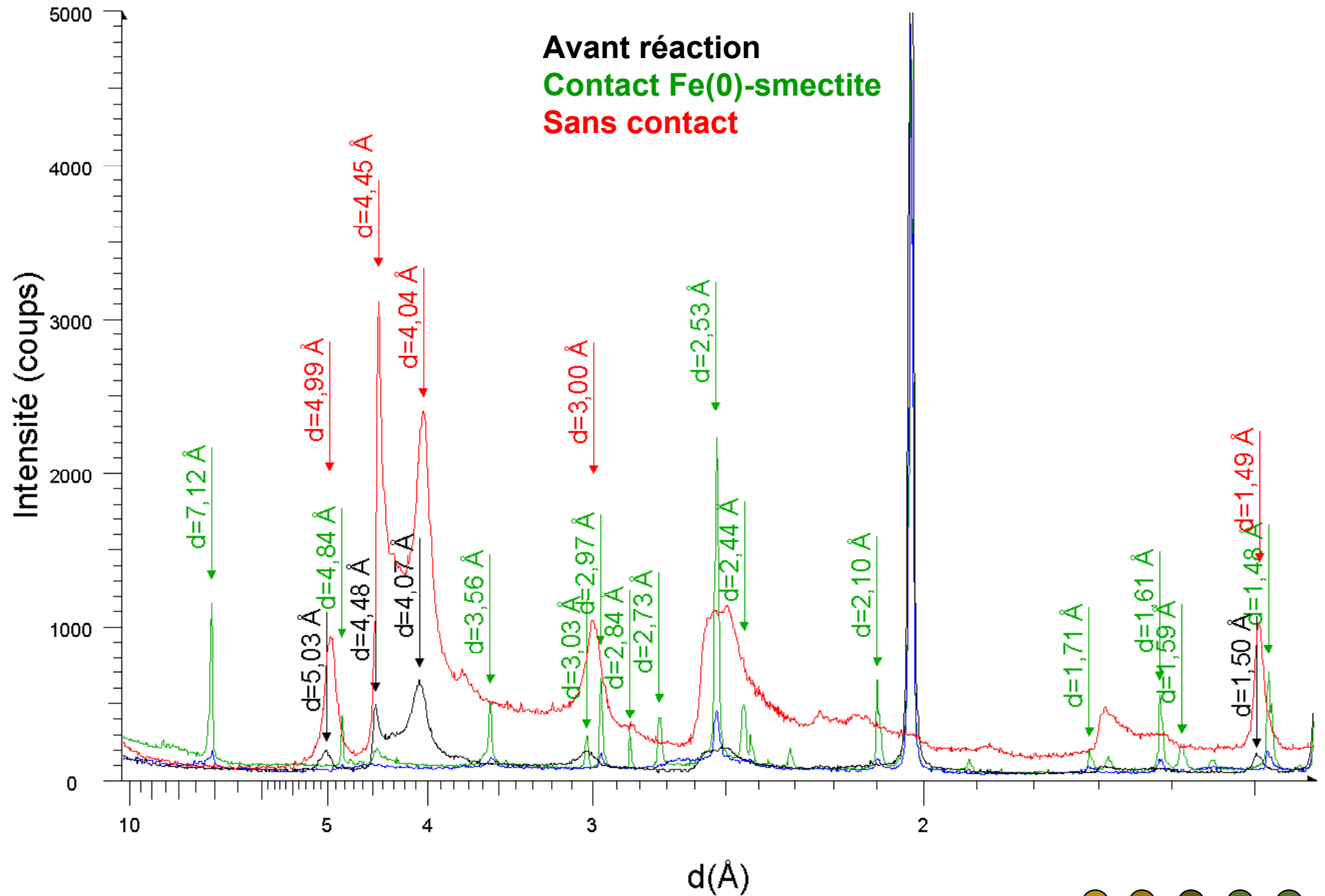


« F/A=1 » 3 mois à 80°C

Nature des interactions moléculaires smectites-Fe(0)_(2/4)



Nature des interactions moléculaires smectites-Fe(0)_(3/4)



III. Critères de réactivité des smectites

Nature des interactions moléculaires smectites-Fe(0): contact physique entre les deux réactifs (4/4)

- La réactivité n'est **pas véhiculée** par des porteurs d'e⁻
en solution
depuis le Fe(0) vers la smectite

- Réactivité smectite Prassa - Fe(0)
si et seulement si
contact physique entre les 2 réactifs

Réactivité smectites-Fe(0)

OrduArtikli Ca

Nontronite Ca

Prassa Ca

Degré d'avancement de la réactivité



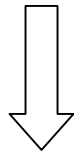
Diocatédrriques
Ca interfoliaire

0.18 Fe³⁺ pfu

0.93 Fe³⁺ pfu

0.10 Fe³⁺ pfu

D'autres paramètres influencent la réactivité :
la nature du contact entre le Fe(0) et ces smectites ?

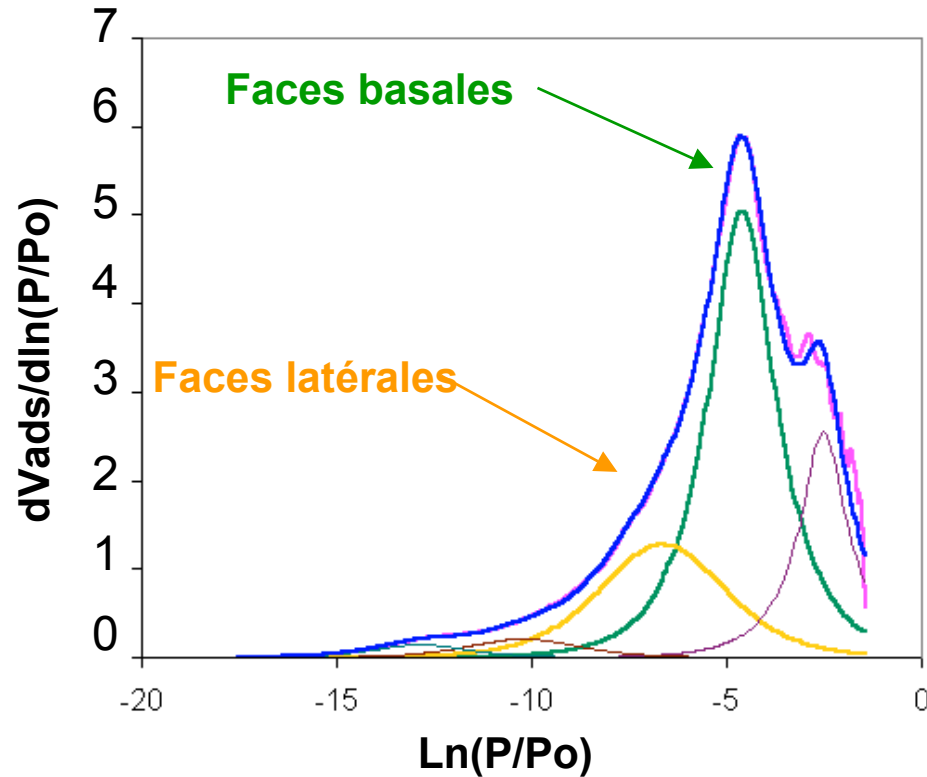


Description de la morphologie des smectites

Réactivité smectites-Fe(0) :

influence des caractéristiques morphologiques (1/2)

Volumétrie d'adsorption continue d'argon en mode de quasi-équilibre (Michot, 1990)

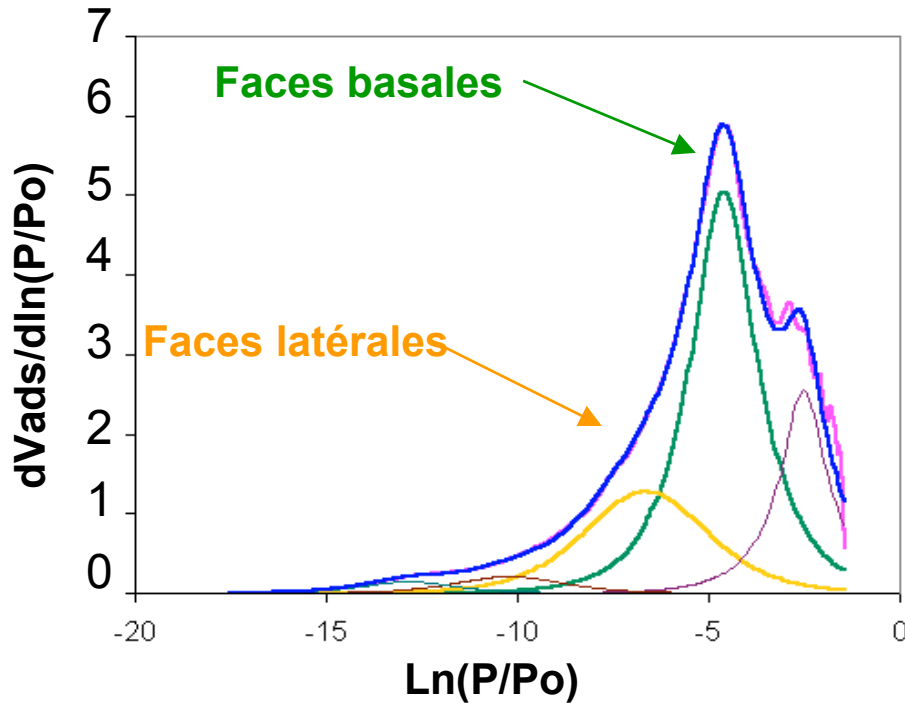


Procédure DIS de décomposition
de l'isotherme dérivée
(Villieras et al. 1992)

Réactivité smectites-Fe(0) :

influence des caractéristiques morphologiques (1/2)

Volumétrie d'adsorption continue d'argon en mode de quasi-équilibre (Michot, 1990)



Procédure DIS de décomposition de l'isotherme dérivée (Villieras et al. 1992)

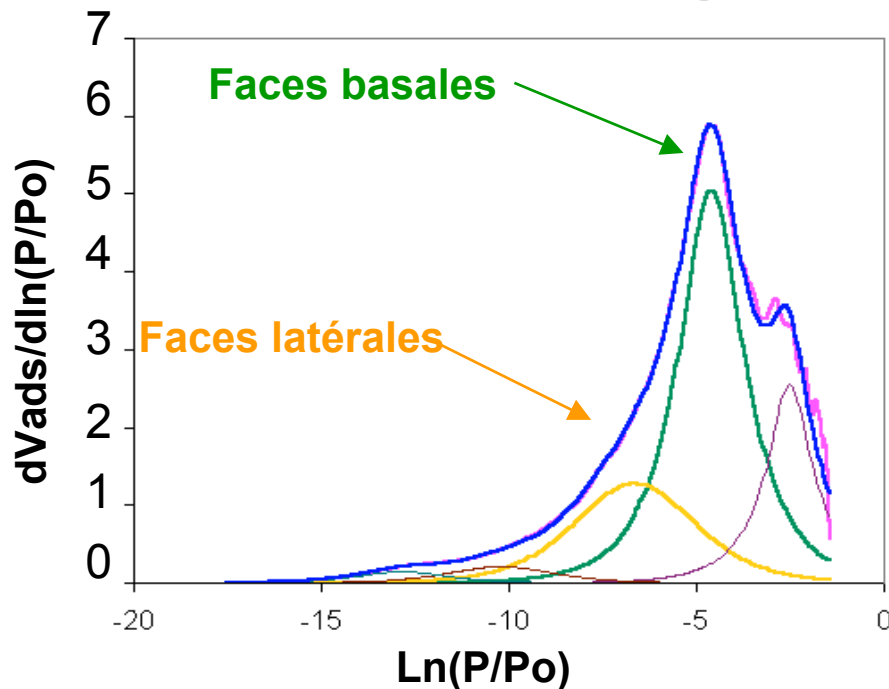
	Prassa Na	Nontronite Na	OrduArtikli Na
Surface basale (m ² /g)	67.5	50.3	51.2
Surface latérale (m ² /g)	25	≈ 27.2	≈ 29.9
Interaction latérale adsorbat-adsorbat ω (kT) des faces latérales	- 0.3	0.2	0.5

← Mal représentée sur poudre sèche

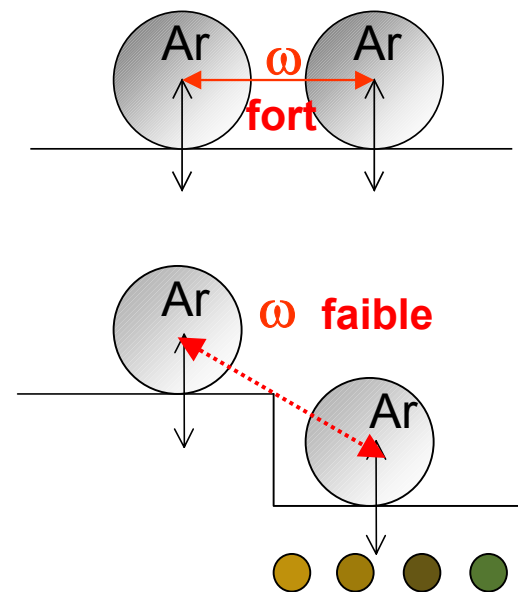
Réactivité smectites-Fe(0) :

influence des caractéristiques morphologiques (1/2)

Volumétrie d'adsorption continue d'argon en mode de quasi-équilibre (Michot, 1990)



Procédure DIS de décomposition de l'isotherme dérivée (Villieras et al. 1992)



	Prassa Na	Nontronite Na	OrduArtikli Na
Surface basale (m ² /g)	67.5	50.3	51.2
Surface latérale (m ² /g)	25	≈ 27.2	≈ 29.9
Interaction latérale adsorbat-adsorbat ω (kT) des faces latérales	- 0.3	0.2	0.5

III. Critères de réactivité des smectites

Réactivité smectites-Fe(0) : influence des *caractéristiques morphologiques* (2/2)

OrduArtikli Ca

Nontronite Ca

Prassa Ca

Degré de sensibilité de la smectite au Fe(0) :
avancement de la réactivité



OrduArtikli Ca

$\omega = 0.5$

Nontronite Ca

$\omega = 0.2$

Prassa Ca

$\omega = -0.3$

Hétérogénéité énergétique des faces latérales des smectites



Acquis

I. caractériser la **géométrie** et **extension** de la réactivité :

⇒ tests sur une bentonite FoCa7 **compactée sous ΔT °C**

1) aspect bénéfique du gradient de température : corrosion généralisée

2) à proximité du métal : smectites → serpentines Fe

3) réactivité montmorillonites $_{\text{FoCa7}} \text{Fe}(0) >$ réactivité beidellites $_{\text{FoCa7}} \text{Fe}(0)$

II. caractériser les **paramètres influents** sur cette réactivité :

⇒ tests sur une bentonite FoCa7 **pulvérulente**

1) seuil d'altération des smectites de FoCa7 selon le Fe(0) disponible

2) réactivité unique tant que $T^\circ\text{C} \leq 200^\circ\text{C}$

3) sources d'énergie : apport Fe(0) - $T^\circ\text{C}$

4) ↗ mûrissement des gels d'altération avec ↗ durée et $T^\circ\text{C}$

5) cristallinité des phases à 7 Å Fe favorisée par ↗ $T^\circ\text{C}$

III. caractériser les **mécanismes réactionnels** de la réactivité smectites-Fe(0) :

⇒ tests sur des smectites purifiées **pulvérulentes**

1) smectites → gels d'altération → serpentines Fe

2) réactivité ssi - smectite dioctaédrique

- pH > 7

- contact physique entre les réactifs

3) réactivité favorisée par - ouverture de l'espace interfoliaire

- contenu en Fe^{3+} octaédrique

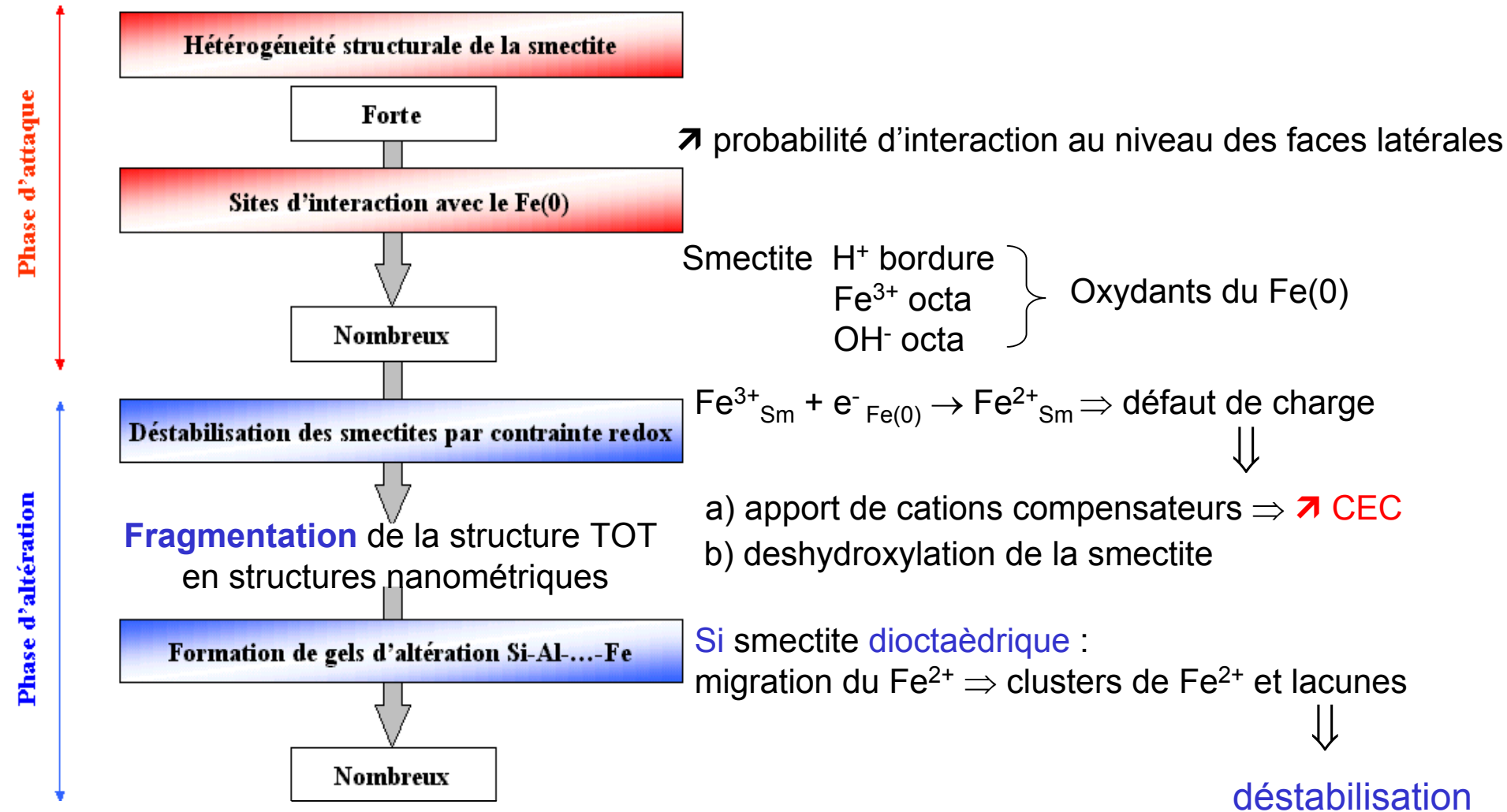
- hétérogénéité des faces latérales

4) réactivité oxydants $_{\text{smectites}} \Leftrightarrow$ réducteur $_{\text{Fe}(0)}$ initiée sur les faces latérales des smectites

Etapes réactionnelles :

(1) Altération des smectites par réaction rédox Fe(0)-smectites

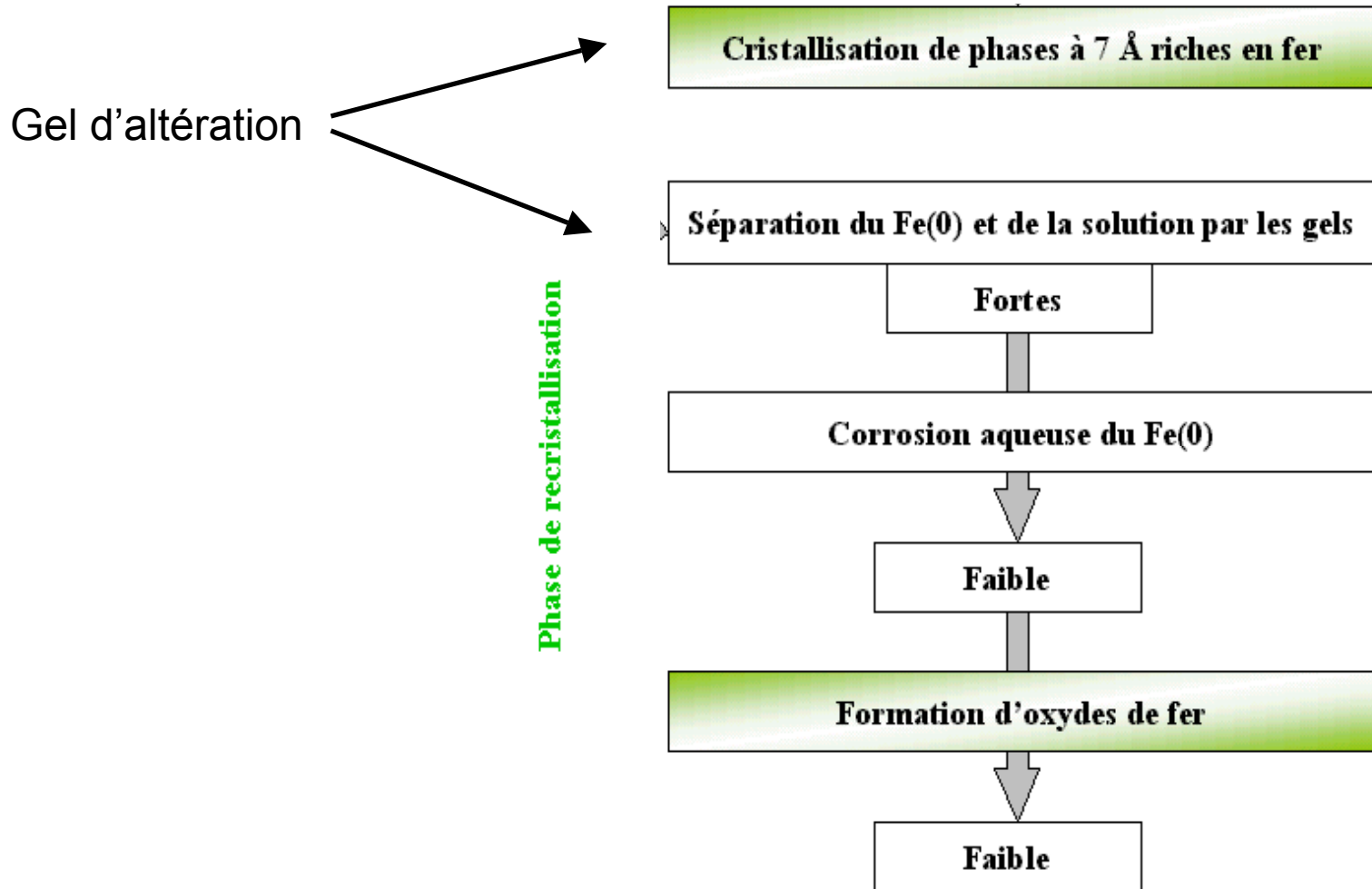
A pH basique



Etapes réactionnelles :

(2) *Néof ormation de serpentines-Fe au sein de microdomaines « gel »*

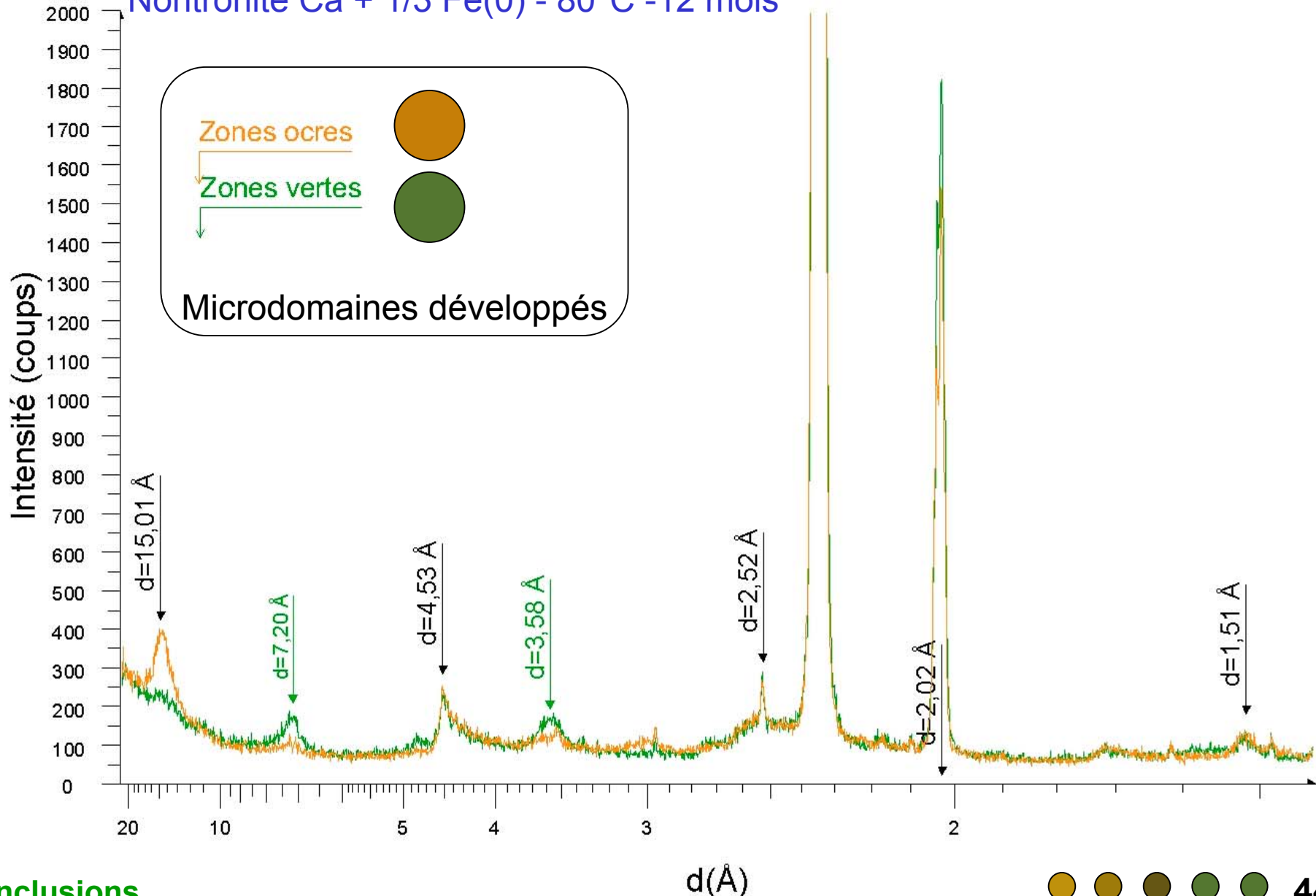
A pH basique



Etapes réactionnelles :

(2) *Néoformation de serpentines-Fe* au sein de microdomaines « gel »

Nontronite Ca + 1/3 Fe(0) - 80°C - 12 mois



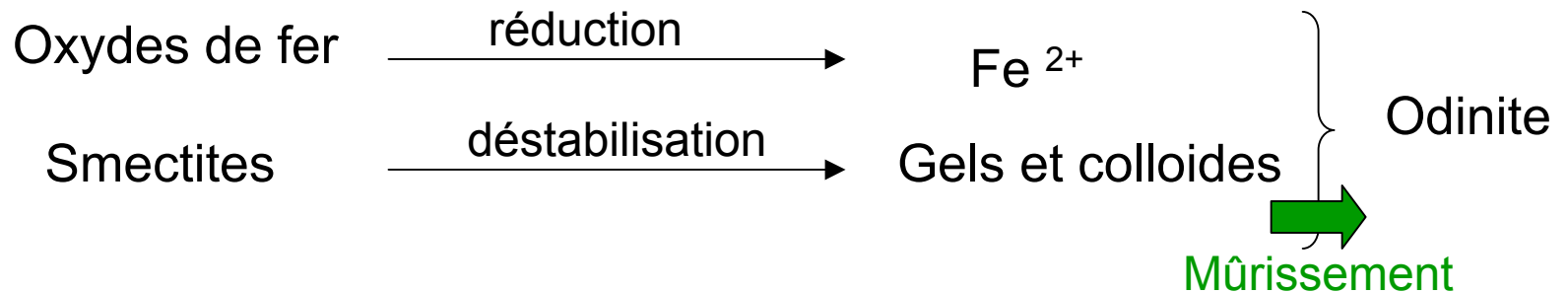
Conclusions

Étapes réactionnelles :

(2) *Néof ormation de serpentines-Fe au sein de microdomaines « gel »*

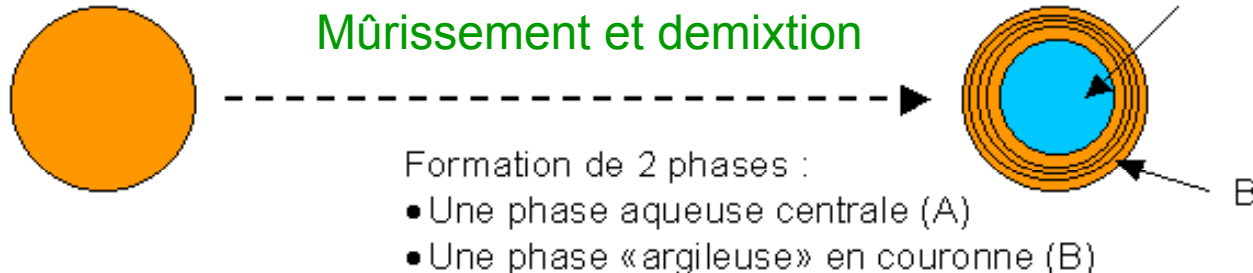
Le microdomaine « gel » réducteur (H_2 piégé)

- Odin (1988) : formation d'odinite, serpentine Fe, dans les plate-formes marines

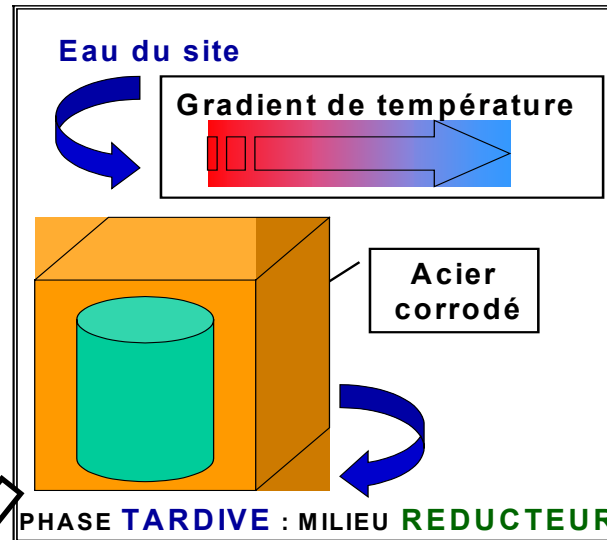


- Eggleton (1987) : formation de phyllosilicates dans les sols ferrifères

Particule de gel Fe-Si-Al :
1 phase



Application de l'étude : le stockage des déchets HAVL en milieu géologique profond



Interface acier-argile **stable** :

- 1) argilite ou bentonite contenant
 - des smectites trioctaédriques
 - des sulfures
- 2) pas de contact physique
- 3) $\text{pH} < 7$: pas de réactivité des smectites

Interface acier-argile **instable** :

- 1) argilite ou bentonite contenant des smectites - dioctaédriques
 - riches en Fe^{3+}
 - à faces latérales hétérogènes
- 2) FoCa7 : perte de CEC de 50%

Réactivité unique : smectites + $\text{Fe}(0) \rightarrow$ serpentines Fe tant que $T^\circ \leq 200^\circ\text{C}$

Réactivité localisée à l'interface : 8 mm altérés en 4 ans

Réactivité smectite \approx kaolinite \gg illite-smectite \gg illite

Faible influence de la teneur en eau et de sa nature

Perspectives

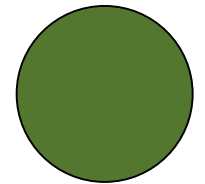
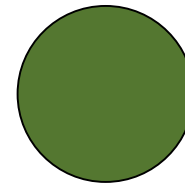
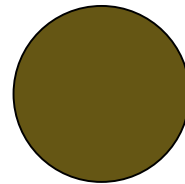
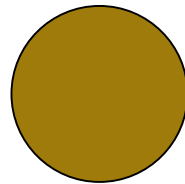
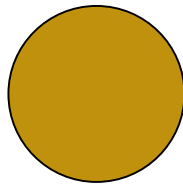
- Caractériser une séquence réactionnelle complète en MET-EDS
 - Caractériser l'influence du **couple électrochimique**
 - Description **thermodynamique** de la réactivité
 - mieux connaître la relation entre
 - l'hétérogénéité énergétique des faces latérales
 - l'hétérogénéité chimique de la couche octaédrique (Raman, Exafs)
 - le nombre de feuillets par tactoïde (AFM in-situ)
- et l'intensité de l'altération
- caractériser la parenté gel \Leftrightarrow phyllosilicates à 7 Å par analyse en MET-EDS environnemental
- Dimensionner l'ampleur des transformations **à long terme**
 - données issues des tests en dispersé
 - données issues des tests en compacté } modélisation numérique
- Approfondir le **rôle bénéfique des sulfures**
en tant qu'inhibiteur de la réactivité Fe-aluminosilicates

Perspectives techniques... !

FoCa7 - 80°C - 1 mois

Couleur marron

Couleur verte



F/A

0

1/20

1/10

1/3

1

Seuil de néoformation des serpentines Fe

Code Pantone 5743 traduit la formation de serpentines Fe
quelle que soit la couleur initiale du matériau argileux

Merci à tous

