



HAL
open science

**Caractérisation structurale des transitions
minéralogiques dans les formations argileuses: Contrôles
et implications géochimiques des processus d'illitisation.
Cas particulier d'une perturbation alcaline dans le
Callovo-Oxfordien - Laboratoire souterrain Meuse-Haute
Marne**

Francis Claret

► **To cite this version:**

Francis Claret. Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses: Contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Cas particulier d'une perturbation alcaline dans le Callovo-Oxfordien - Laboratoire souterrain Meuse-Haute Marne. Minéralogie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2001. Français. NNT: . tel-00005247v2

HAL Id: tel-00005247

<https://theses.hal.science/tel-00005247v2>

Submitted on 9 Mar 2004

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.

OBSERVATOIRE DE GRENOBLE
et
LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET TECTONOPHYSIQUE

THESE

présentée par

Francis CLARET

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

Spécialité: **Géophysique - Géochimie - Géomécanique**

**Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans
les formations argileuses : Contrôles et implications
géochimiques des processus d'illitisation.**

**Cas particulier d'une perturbation alcaline dans le Callovo-Oxfordien -
Laboratoire souterrain Meuse-Haute Marne.**

Soutenue le 22 Novembre 2001

Composition du jury:

Rene Louis Inglebert	Président	Professeur, Université Grenoble1, Grenoble
Gérard Besson	Rapporteur	Professeur, Université d'Orléans, Orléans
Bruce Velde	Rapporteur	Directeur de recherche, CNRS, Ecole Normale Supérieure
Lise Griffault	Examineur	ANDRA, Châtenay Malabry
Bruno Lanson	Directeur de thèse	Chargé de recherche, CNRS, Grenoble
Andréas Bauer	Examineur	Institut für Nuklear Entsorgung, Karlsruhe
Alain Meunier	Examineur	Professeur, Université de Poitiers, Poitiers
Michel Steinberg	Examineur	Professeur, Université d'Orsay, Paris

REMERCIEMENTS

Voilà, il est temps d'écrire la partie la plus importante de la thèse. En effet, même si la thèse est avant tout un exercice personnel, cette dernière n'aurait pas pu aboutir sans l'implication scientifique et/ou humaine des personnes que je vais remercier.

Commençons par l'ANDRA qui a financé cette thèse. Je tiens à remercier plus particulièrement Lise Griffault qui s'est investie dans toutes les phases de cette thèse : sa genèse (non Alain je n'ai pas oublié le dia), sa réalisation et sa finition. Ses conseils et ses encouragements m'ont permis sans nul doute d'améliorer ce travail. De plus, elle a su rester disponible dans la dernière ligne droite alors qu'elle était sollicitée par ailleurs. Je tiens également à remercier Scott Altman qui m'a accueilli au sein de son service.

Pour obtenir un financement, il faut proposer un projet, c'est ainsi que j'ai rencontré mon directeur de thèse Bruno Lanson. Non pas pour écrire le projet car cela avait déjà été fait de fort belle façon mais pour proposer ma candidature. Je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a donnée à l'époque et plus tard tout au long de cette thèse. Il m'a permis de travailler dans d'excellentes conditions matérielles et scientifiques et dans la bonne humeur ce qui me paraît être un point important lorsqu'on s'investit trois ans dans un projet commun.

Nous avons le financeur, le projet scientifique, il ne manque plus que le lien. Pour cela remontons du côté d'Orléans où j'ai passé trois plates années (pour le ski) et où j'ai donc eu un peu de temps à consacrer à la science en réalisant un DEA dont le responsable était Rene Louis Ingelebert. Je tiens à le remercier, car malgré mon départ au service militaire et la destruction des neurones que cela peut occasionner, il a pris le risque de me mettre en relation avec Bruno Lanson. Visiblement, comme dans mon cas, il n'a pas su résister à l'appel des montagnes, ainsi, nos chemins se sont à nouveaux croisés du côté de Grenoble où il a accepté d'être le président de mon Jury. Merci. Dans ce jury où la bonne humeur a régné, je tiens également à exprimer ma gratitude à Gérard Besson et Bruce Velde qui ont bien voulu être les rapporteurs de ce travail. Je remercie aussi Michel Steinberg qui a accepté de parrainer cette thèse.

Ce travail a bénéficié et s'est enrichi de nombreuses coopérations. Je pense que la caractérisation des minéraux argileux réalisée au cours de cette thèse n'aurait pas été aussi fructueuse si Victor Drits et Boris Sakharov ne m'avaient pas épaulé. C'est avec un grand plaisir que pendant de nombreuses journées, j'ai pu partager mon écran d'ordinateur et mes probabilités de succession de feuillets avec Boris Sakharov. Le soir venu, il était alors temps de confronter nos résultats à l'analyse judicieuse de Victor Drits. Je le remercie pour son enthousiasme, et ses remarques toujours constructives.

Для меня было огромным удовольствием работать с выдающимися специалистами в области исследования структуры глинистых минералов: Виктором Анатольевичем Дрицем и Борисом Александровичем Сахаровым. Я благодарю их за поддержку, за подробные ответы на все мои вопросы, которые помогли мне в моей работе над диссертацией.

Un petit tour du côté de Karlsruhe pour remercier Andreas Bauer qui m'a accueilli au sein de son laboratoire et m'a permis de réaliser les expérimentations dans d'excellentes conditions. J'ai énormément apprécié cette collaboration amicale et très constructive ainsi que ses conseils et encouragements. Merci aussi à Thorsten Schaefer pour avoir emporté

mes échantillons du côté de New-York et avoir ainsi contribué aux développements de belles perspectives pour cette thèse.

Dans ce tour d'horizon, n'oublions pas Poitiers. Je tiens ici à remercier Alain Meunier pour l'enthousiasme sans faille, la bonne humeur et le sens de la répartie qu'il a manifesté à chacune de nos rencontres, j'essayerai à l'avenir de mieux exploiter ses clichés TEM (erreur de jeunesse!). J'associe à ces remerciements poitevins toutes les personnes du laboratoire Hydrasa et de ERM qui d'une manière ou d'une autre m'ont aidé lors de mes passages chez eux.

Si j'ai pu passer trois excellentes années au sein du groupe géochimie de l'environnement, c'est sans aucun doute lié à la gentillesse et à la bonne humeur des personnes présentes dans ce laboratoire. Les nominés sont :

Alain pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire et pour sa vaine bataille afin de me faire changer d'avis concernant la gastronomie américaine (qu'il me pardonne), Laurent pour son impressionnante culture scientifique, Lorenzo pour la chimie du chocolat suisse, Géraldine pour les sorties hivernales à un rythme soutenu, Martine pour les commandes passées en un temps record (sauf le chocolat et le ventilateur), Nicolas pour son efficacité, Delphine pour l'amitié témoignée au cours de cette thèse, Anne Claire pour m'avoir supporté trois ans alors que je soupçonne Christophe d'avoir prétexté la nécessité de se rapprocher du laboratoire car il ne supportait plus mes blagues (félicitations futur papa), et la centrifugeuse, Alix pour avoir ri à mes blagues et les nombreuses « petites bouffes » réalisées chez elle, Gab le bricoleur pour ses talents de conteur, Tanya pour son éternelle bonne humeur et son célèbre "écoute Francis"...(Non Tanya elle n'est pas indiscreète ma question!), Gabriela pour son accent chantant, son grand sens de l'humour et les nombreuses discussions philosophiques sur le sens de la science, Marie Pierre, enfin quelqu'un qui marche vite pour aller manger, Virginie mon futur email pour les blagues c'est... , Michel pardonne moi d'avoir maltraité mes argiles mais malheureusement, je n'ai pas ton talent pour les bichonner, Eric, la prometteuse relève, mais j'attends toujours de découvrir les spécialités toulousaines, bon vent à Tatyana et les deux Ana Hana qui fin de thèse oblige je n'ai pas trop eu le temps de découvrir et à Marie pour ces futurs fits et tous les étudiants croisés dans ce laboratoire.

Enfin merci à tous les autres, les skieurs "hospitalisés" attention à ne pas trop dériver vers le ski bar (ils se reconnaîtront), à Xavier le philosophe auvergnat (mais pas radin) pour sa vision joyeuse de la vie, à Titou pour les sorties VTT et les repas qu'il faut faire après pour regagner les deux calories dépensées, à la Pedro team, à la famille Etienne, Aude, Agnès et André mes financeurs biennaux de paire de ski, Jo, Marcelle, Ludo, Valérie, Laurence, Pascal et la relève bruyante et pleine de vie. Mention tendrement spéciale à Fabie pour son soutien sans faille, son réconfort, sa capacité à affronter les orages occasionnés par des manips qui ne fonctionnaient pas.

NOTATIONS UTILISEES

La plupart de ces notations sont classiques ou faciles à définir. Pour plus de clarté, il m'a cependant semblé nécessaire de redéfinir rapidement celles qui sont le plus utilisées dans ce mémoire.

$^{\circ}2\theta$: pour $^{\circ}2\theta$ Cu $K\alpha$.

AD : pour un échantillon hydraté (séché à l'air), ou pour un diffractogramme obtenu à partir d'un tel échantillon. Na+AD signifie que la fraction argileuse de l'échantillon considéré a été saturée Na et qu'ensuite le diffractogramme expérimental a été obtenu à partir de l'échantillon hydraté et séché à l'air. Les cations principalement utilisés dans cette étude sont Ca (calcium), Na (sodium) et Sr (strontium).

DOC : Dissolved organic carbon

DRX : Diffraction des rayons X.

EG : pour un échantillon saturé à l'éthylène glycol, ou pour un diffractogramme obtenu à partir d'un tel échantillon. Ca+EG signifie que la fraction argileuse de l'échantillon considéré a été saturée Ca et qu'ensuite le diffractogramme expérimental a été obtenu à partir de l'échantillon saturé à l'éthylène glycol. Les cations principalement utilisés dans cette étude sont Ca (calcium), Na (sodium) et Sr (strontium).

I/S ou IS : interstratifié illite/smectite.

I/S/V ou ISV : interstratifié illite/smectite/vermiculite.

MEB : microscope électronique à balayage.

MET: microscope électronique à transmission.

N (Valeur de) : nombre de feuillettes définissant le domaine cohérent vis à vis des rayons X.

R : Reichweit

R0 : interstratifié désordonné ou à empilement aléatoire (Reichweit = 0).

R1 MPDO : interstratifié ordonné avec un degré d'ordre maximal (Reichwet = 1 et Maximun possible degree of ordering).

STXM : Scanning Transmission X-Ray Microscopy.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	6
1. CONTEXTE GEOLOGIQUE	9
1.1. DESCRIPTION DU SITE DE L'EST	10
1.1.1. Situation géographique et géologique	10
1.1.2. Données existantes	12
1.1.2.1. Minéralogie	12
1.1.2.2. Apport de la sédimentologie	14
1.1.2.3. Matière organique	14
1.2. L'ENRICHISSEMENT EN ILLITE DANS LES INTERSTRATIFIES	15
2. PHYLLOSILICATES MINERALOGIE ET STRUCTURE	18
2.1. LES PHYLLOSILICATES 2:1 DIOCTAEDRIQUES	19
2.1.1. Classification des différents types de feuillets suivant ξ	22
2.1.1.1. Si $\xi=0$	22
2.1.1.2. Les smectite $0.3 \leq \xi \leq 0.6$	22
2.1.1.3. La vermiculite $0.6 \leq \xi \leq 0.9$	23
2.1.1.4. Les micas $0.75 \leq \xi \leq 1$	24
2.1.1.5. Proposition pour une classification pratique	25
2.2. CARACTERISATION STRUCTURALE DES PHYLLOSILICATES	25
2.2.1. Intensité diffractée par une espèce pure	25
2.2.2. L'interstratification	28
2.2.2.1. L'approche probabiliste	28
2.2.2.2. Diffractogrammes calculés caractéristiques	30
2.2.2.2.1. $R = 0$	31
2.2.2.2.2. $R = 1$ MPDO (Maximun Possible Degre of Ordering)	31
2.2.2.2.3. L'ordre partiel	32
2.2.2.2.4. La ségrégation.	33
2.2.2.3. Homogénéité du cristal	34
2.2.2.4. n composants	36
2.2.2.4.1. Probabilités indépendantes et notations utilisées	36
2.2.2.4.2. $R = 0$	36
2.2.2.4.3. $R = 1$ MPDO	37

2.2.2.4.4. R = 1 Ordre partiel _____	38
2.2.2.4.5. Ségrégation _____	41
2.2.2.5. Intérêt de la simulation _____	42
2.2.2.6. Le modèle structural _____	45
2.3. CE QU'IL FAUT RETENIR _____	45
3. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET METHODES D'INVESTIGATION _____	46
3.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LA DRX _____	47
3.1.1. Traitements préliminaires _____	47
3.1.2. Fractionnement granulométrique _____	47
3.1.3. Echange cationique _____	48
3.1.4. Préparation des lames orientées _____	48
3.1.4.1. Méthode pipette _____	49
3.1.4.2. Méthode millipore _____	49
3.1.4.3. Méthode employée _____	49
3.1.5. Enregistrement des diffractogrammes de rayons X _____	49
3.1.5.1. Alignement _____	50
3.1.5.2. Contrôle de l'humidité lors de l'enregistrement _____	51
3.2. METHODES EMPLOYEES LORS DE L'ETUDE EXPERIMENTALE _____	53
3.2.1. Protocole de lavage _____	53
3.2.2. Mesure du pH _____	54
3.2.3. Mesure des différentes concentrations dans les fluides _____	54
3.2.4. Mesure de la taille des colloïdes _____	54
3.2.5. STXM _____	55
4. ETUDE MINERALOGIQUE DE LA FRACTION ARGILEUSE FORAGE EST 104 _	57
4.1. POSITION DU PROBLEME _____	58
4.1.1. Choix des échantillons représentatifs _____	58
4.1.2. Description minéralogique classique _____	62
4.2. MODELES ENVISAGES POUR LA SERIE _____	63
4.2.1. Ségrégation _____	64
4.2.2. Modèle polyphasique _____	68
4.2.2.1. Description _____	68
4.2.2.2. Evolution avec la profondeur _____	69
4.2.2.2.1. Evolution quantitative des différentes phases _____	70
4.2.2.2.2. Evolution structurale _____	70
4.2.3. Choix du modèle _____	76

4.2.4. Pertinence du modèle	76
4.2.4.1. Sensibilité des paramètres	76
4.2.4.1.1. Modification du nombre de composants	77
4.2.4.1.2. Modification des probabilités de succession de feuillets	78
4.2.4.1.3. Modification de d_{001}	80
4.2.4.1.4. Modification chimique du feuillet	81
4.2.4.1.5. Modification de la taille des domaines cohérents	84
4.2.4.1.6. Modification du pourcentage d'expansible	85
4.2.4.2. Difficulté d'obtenir des résultats quantitatifs	86
4.3. CE QU'IL FAUT RETENIR	87

5. ETUDE MINERALOGIQUE DE LA FRACTION ARGILEUSE D'UNE SERIE DIAGENETIQUE

89

5.1. CHOIX ET LOCALISATION DE LA SERIE

90

5.2. MODELES PROPOSES

92

5.2.1. Modèle ségrégré	92
5.2.1.1. Echantillon A	92
5.2.1.2. Echantillons B	93
5.2.1.3. Echantillon C	93
5.2.2. Modèle polyphasique	97
5.2.2.1. Echantillon A	98
5.2.2.2. Echantillons B et C	98
5.2.2.3. Différence entre A et B	102
5.2.3. Différence entre les deux modèles	103
5.2.4. Echantillons plus profonds	103
5.2.4.1. Echantillon D	103
5.2.4.2. Echantillon E	107
5.2.4.3. Un ou deux interstratifiés?	109

5.3. CE QU'IL FAUT RETENIR

111

6. DISCUSSION

112

6.1. RAPPEL

113

6.2. SERIE DU FORAGE EST 104

114

6.2.1. Etat des lieux sur l'origine de la transition	114
6.2.2. Apport de la minéralogie	115

6.3. GULF COAST

117

6.3.1. Description classique et mécanismes envisagés _____	117
6.3.2. Implications d'une description minéralogique détaillée _____	118
6.3.3. Confrontation de notre approche _____	120
6.4. PROBLEMES NON RESOLUS _____	122
7. Modifications structurales des minéraux argileux en milieu alcalin _____	125
7.1. CONTEXTE _____	126
7.2. EXPERIMENTATION _____	127
7.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX _____	128
7.3.1.1. Evolution du pH _____	128
7.3.1.2. Evolution des diverses concentrations _____	129
7.3.2. Evolution DOC et Sulphate _____	132
7.3.2.1. Evolution Si, Al _____	132
7.3.2.2. Evolution K, Na, Ca _____	133
7.3.3. MEB _____	134
7.3.4. Diffraction des rayons X _____	135
7.3.4.1. Echantillon 447 _____	135
7.3.4.2. Echantillon 490 _____	135
7.3.4.3. Echantillon 494 _____	138
7.3.4.4. Echantillon 516 _____	140
7.3.5. STXM _____	140
7.4. DISCUSSION _____	142
7.4.1. Evolution minéralogique _____	142
7.4.2. Evolution de la chimie de la solution _____	143
7.4.3. Influence de la matière organique _____	144
7.5. CE QU'IL FAUT RETENIR _____	145
8. CONCLUSION _____	146
8.1. MINERALOGIE DU FORAGE EST 104 _____	147
8.2. MINERALOGIE DU GULF COAST _____	148
8.3. COMPARAISON DES MODELES _____	148
8.4. IMPLICATION SUR LES PROCESSUS D'ILLITISATION _____	149
8.5. REACTIVITE DES MINERAUX ARGILEUX DU FORAGE EST 104 EN MILIEU ALCALIN _____	149

8.6. PERSPECTIVES _____ **150**

BIBLIOGRAPHIE _____ **152**

INTRODUCTION

Contexte

L'industrie nucléaire produit des déchets dont la classification nécessaire à leur gestion s'effectue selon deux critères :

En fonction de la *période radioactive* des isotopes contenus, c'est à dire de la vitesse de décroissance de la radioactivité. La période permet de définir la durée de nuisance potentielle des déchets. On distingue les déchets à vie courte (période radioactive inférieure à 30 ans, c'est à dire une radioactivité résiduelle équivalent à environ 0.1% de la radioactivité initiale après 300 ans, soit 10 périodes) et les déchets à vie longue.

En fonction de l'*activité radioactive*, qui correspond à l'intensité du rayonnement. On classe les déchets en activités : très faible, faible, moyenne et haute. L'activité conditionne l'importance des protections à utiliser.

Actuellement, un ensemble de projets est envisagé pour assurer la protection de l'homme et de son environnement contre les rayonnements et la dispersion de matières radioactives de diverses natures. 90% des déchets de faible et moyenne activité et "à vie courte" sont aujourd'hui gérés industriellement dans le centre de l'Aube qui a pris le relais de celui de la Manche. La gestion en est assurée par l'ANDRA (l'Agence Nationale de gestion des Déchets Radioactifs). Les 10% restants, de haute activité ou "à vie longue", sont entreposés sur les lieux de production à La Hague et à Marcoule. Ceci constitue une solution sûre à moyen terme (50 à 100 ans, voire plus). Néanmoins, une solution sûre à très long terme reste à développer.

Dans cette perspective, la loi du 30 décembre 1991 a défini trois voies de recherche en matière de gestion des déchets radioactifs de haute activité et à "vie longue". Il s'agit de :

- 1- La séparation et la transmutation des radionucléides à vie longue contenus dans les déchets (CEA).
- 2- L'amélioration de leur conditionnement et l'entreposage de longue durée en surface (CEA).
- 3- L'étude des possibilités de stockage, réversible ou irréversible, dans les formations géologiques profondes (ANDRA).

Les deux premières voies de recherche sont menées par le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), alors que l'étude du stockage profond a été confiée à l'ANDRA. Des couches géologiques pourraient isoler les déchets radioactifs de l'environnement, le temps que leurs radioactivités décroissent de manière significative. Pour mener à bien cette recherche, le Parlement a souhaité la construction de laboratoires souterrains qui permettront d'étudier l'ensemble des propriétés de la roche en situation et en grandeur réelles. Sont recherchées des couches à faible perméabilité et fortes capacités de confinement des radionucléides pour limiter leurs transports et activer leurs rétentions.

Suite au décret du 3 Août 1999, le site retenu actuellement pour l'implantation d'un tel laboratoire est le site de l'Est localisé à Bure, à la limite entre les départements de la Meuse et de la Haute Marne. La couche faisant l'objet des recherches est composée d'argilites qui appartiennent aux séries sédimentaires du Callovo-Oxfordien. L'importante fraction argileuse présente dans ces séries constitue un facteur essentiel pour les propriétés de rétention de cette couche géologique. En effet, les minéraux argileux possèdent une surface spécifique très importante ainsi qu'une grande réactivité chimique. Des comportements tels que l'adsorption et la capacité d'échange cationique, l'incorporation d'eau et le gonflement, la plasticité ont été reconnues empiriquement depuis les premières civilisations.

Objectifs de la thèse

Les études menées dans le cadre du dépôt de DAIE (Demande d'Autorisation d'Implantation et d'Exploitation) en 1996 ont montré que ces séries argileuses homogènes macroscopiquement recouvrent une transition minéralogique exprimée par la présence de deux interstratifiés illite/smectite l'un désordonné, qualifié de R0 et localisé dans la partie supérieure, l'autre ordonné qualifié de R1 dans la partie inférieure du Callovo-Oxfordien. Compte-tenu de l'importance des propriétés des argiles vis à vis de la rétention ou vis à vis d'une perturbation physique ou chimique induite par le stockage, une détermination précise de leur structure et réactivité à un changement d'environnement chimique s'impose.

En effet, la variabilité intrinsèque de réactivité induite par la minéralogie influe sur les caractéristiques du matériau et sur leur altération si les conditions physico-chimiques du milieu sont modifiées. La détermination de l'origine de cette transition est également susceptible de contraindre le potentiel évolutif de la série concernée.

Parmi les scénarios envisagés pour le stockage, nous nous sommes attachés à décrire l'impact d'une éventuelle perturbation alcaline qui pourrait être induite par l'altération des bétons constitutifs des colis ou des ouvrages sur la minéralogie de la série Callovo-Oxfordienne.

Le premier objectif des travaux entrepris dans le cadre de ma thèse a donc été la détermination structurale de ces minéraux argileux, pour tenter de décrire le plus précisément possible la transition minéralogique identifiée lors des travaux de reconnaissance du site.

Le deuxième objectif a été de déterminer le comportement de ces minéraux argileux en réponse à une perturbation alcaline et, en particulier, de décrire le plus précisément possible d'éventuelles modifications structurales induites.

Ce mémoire est divisé en huit chapitres. Le premier est l'occasion de faire un état des lieux des données minéralogiques et sédimentologiques existantes pour la série du Callovo-Oxfordien. Les deux suivants consistent en des rappels généraux sur la structure des phyllosilicates 2:1 et leur caractérisation fine, en particulier par diffraction des rayons X. Le chapitre quatre permet de décrire précisément la structure cristallographique de minéraux argileux du Callovo-Oxfordien. En appui aux études menées sur le Callovo-Oxfordien, le chapitre 5 montre l'application de la méthodologie sur une série diagénétique de référence provenant du Gulf Coast, choix réalisé en raison des nombreuses similitudes

entre ces deux séries. Dans le chapitre six, les résultats obtenus sur ces deux séries seront commentés et comparés. Dans le septième chapitre, l'impact d'une perturbation alcaline sur les minéraux argileux du site de l'Est sera décrit et analysé. Enfin, dans le huitième et dernier chapitre seront proposées une conclusion générale sur ce travail et les perspectives envisagées pour le compléter.

1. CONTEXTE GEOLOGIQUE

1.1. DESCRIPTION DU SITE DE L'EST

1.1.1. Situation géographique et géologique

Le futur laboratoire de recherche souterrain est localisé à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne (Figure 1.1).

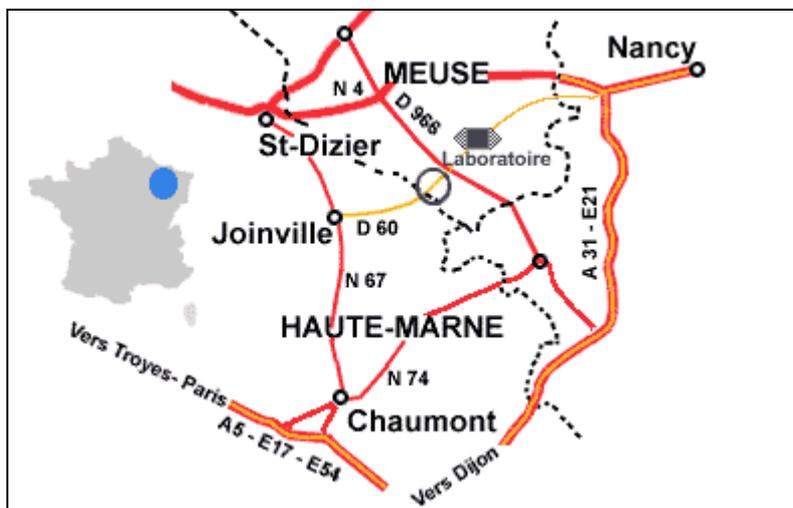


Figure 1.1 : Localisation géographique du laboratoire.

La couche qui fait l'objet des recherches pour l'implantation de ce laboratoire souterrain est un niveau d'argilite (roche à dominante argileuse) daté de 152 à 160 millions d'années, le Callovo-Oxfordien. Les études de reconnaissances du site ont conduit à réaliser 4 forages profonds : MSE101, HTM102, EST 103 et EST 104. Le forage EST 104 d'où proviennent les échantillons utilisés lors de cette thèse a été réalisé en 1996 pour prélever des échantillons destinés à des mesures géochimiques et géomécaniques. Ce dernier a été réalisé très près du forage EST 103 qui correspond à l'emplacement choisi pour réaliser le puits principal du laboratoire souterrain dont l'installation est prévue à une profondeur de – 490 m.

La lithologie et la stratigraphie du forage HTM 102 situé à environ 3 kilomètres environ du forage EST 104 est donnée sur la Figure 1.2.

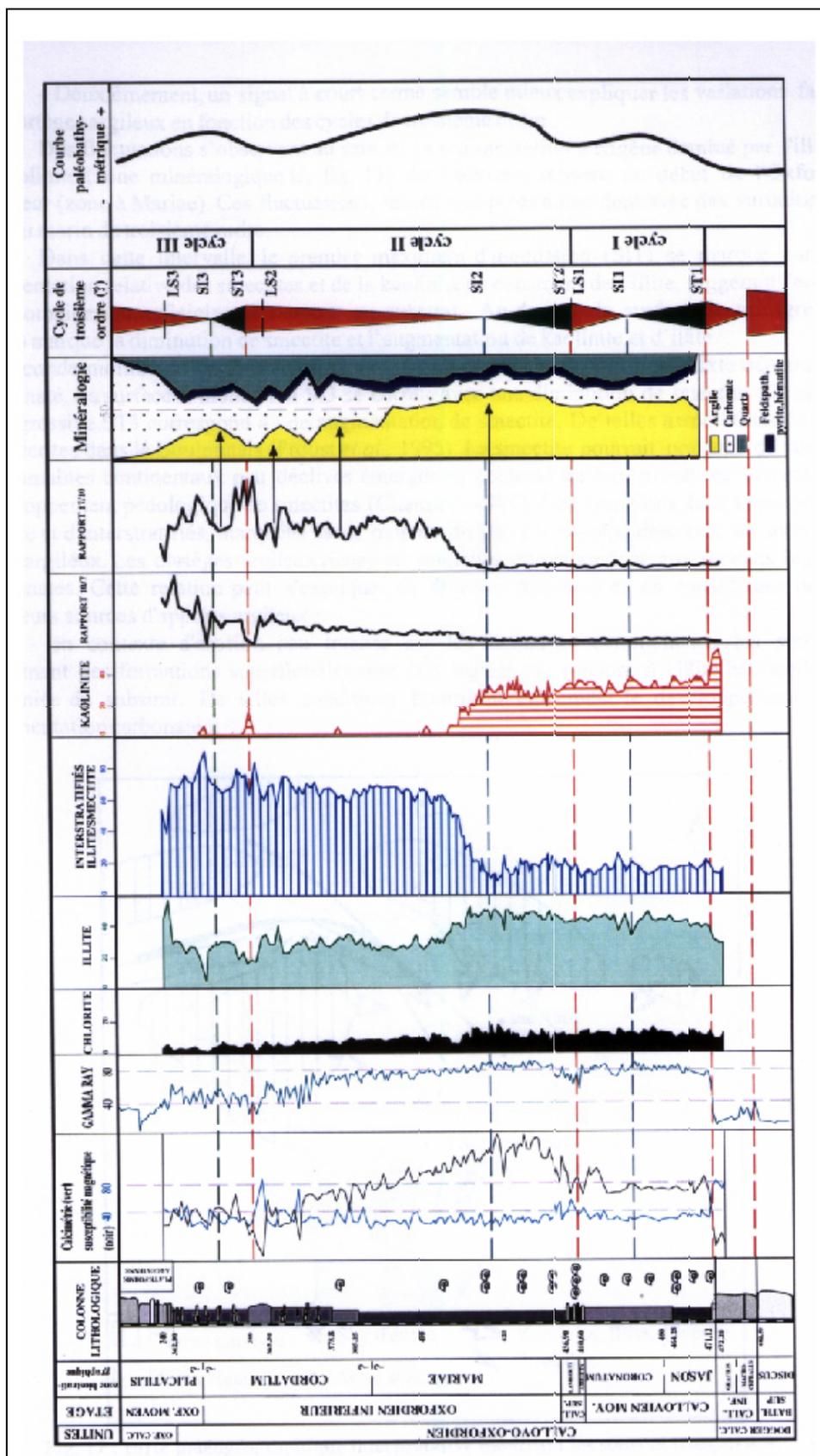


Figure 1.2 : Lithologie et stratigraphie du forage HTM102 d'après (Pellenard, 1998).

1.1.2. Données existantes

1.1.2.1. Minéralogie

La minéralogie de la roche totale, pour le forage EST 104, a été étudiée en détail par Bouchet et al. [Bouchet, 1997 #677]. Minéraux argileux, quartz et calcites constituent les phases principales. L'estimation semi quantitative réalisée par Bouchet et al. sur la base de la diffraction X, de la composition élémentaire de la roche et de la CEC indique que quartz et calcite sont présents en égales proportions et représentent environ 50% de la roche totale. Quant aux minéraux argileux, ils constituent environ 40 à 45% de la roche totale.

Trois minéraux porteurs de fer ont également été identifiés : pyrite, hématite et peut-être sidérite, le sulfure et l'oxyde de fer étant rencontrés de manière plus ou moins continue tout au long du sondage.

Les argilites du Callovo-Oxfordien contiennent en moyenne 40 à 45% de minéraux argileux. L'analyse de la raie 060 (~1.5 Å) observée sur les diffractogrammes de poudres, montre que ces minéraux argileux sont essentiellement dioctaédriques (alumineux et / ou ferriques au niveau des octaèdres). Parmi les minéraux argileux, les principales espèces rencontrées sont les interstratifiés illite/smectite, l'illite, la kaolinite, et la chlorite. La notion d'interstratification sera développée en détail dans le chapitre 2, notons ici que les interstratifiés sont constitués d'un empilement de feuillets smectitiques et illitiques. Différentes populations d'interstratifiés de type illite/smectite (I/S) ont été identifiées. Deux types majeurs d'empilement de feuillets ont été reconnus dans le forage EST 104 :

1- interstratifiés Illite/Smectite de type R = 0 (désordonné). La teneur en smectite de ce minéral (I/S R = 0) est comprise entre 50 et 70%.

2- interstratifiés Illite/Smectite de type R = 1 (ordonné). La teneur en smectite de cet interstratifié est comprise entre 20 et 40%.

Sur les bases des diffractogrammes, établis sur les fractions < 2 µm, sont identifiés

Un minéral gonflant dont le pic se déplace de 14-16 Å (échantillon séché à l'air) vers 17 Å après saturation à l'éthylène glycol (cf. Figure 1.3). L'intensité élevée du bruit de fond dans les petits angles montre que ce minéral gonflant n'est pas une smectite pure, mais probablement un interstratifié illite/smectite désordonné riche en smectite. Cette richesse en smectite lui procure une capacité d'échange cationique intéressante de l'ordre de 40 meq / 100g (cf. ci-après) qui potentiellement peut induire la rétention des cations.

A partir de – 492 m, les interstratifiés deviennent ordonnés, c'est à dire que leur pic se déplace de 11-12 Å (échantillon naturel) vers 12-13 Å après saturation à l'éthylène glycol. Ce pic apparaît toujours sous forme d'un bombement large et peu marqué et est généralement plus difficile à identifier après saturation à l'éthylène glycol. Ces minéraux sont plus riches en illite.

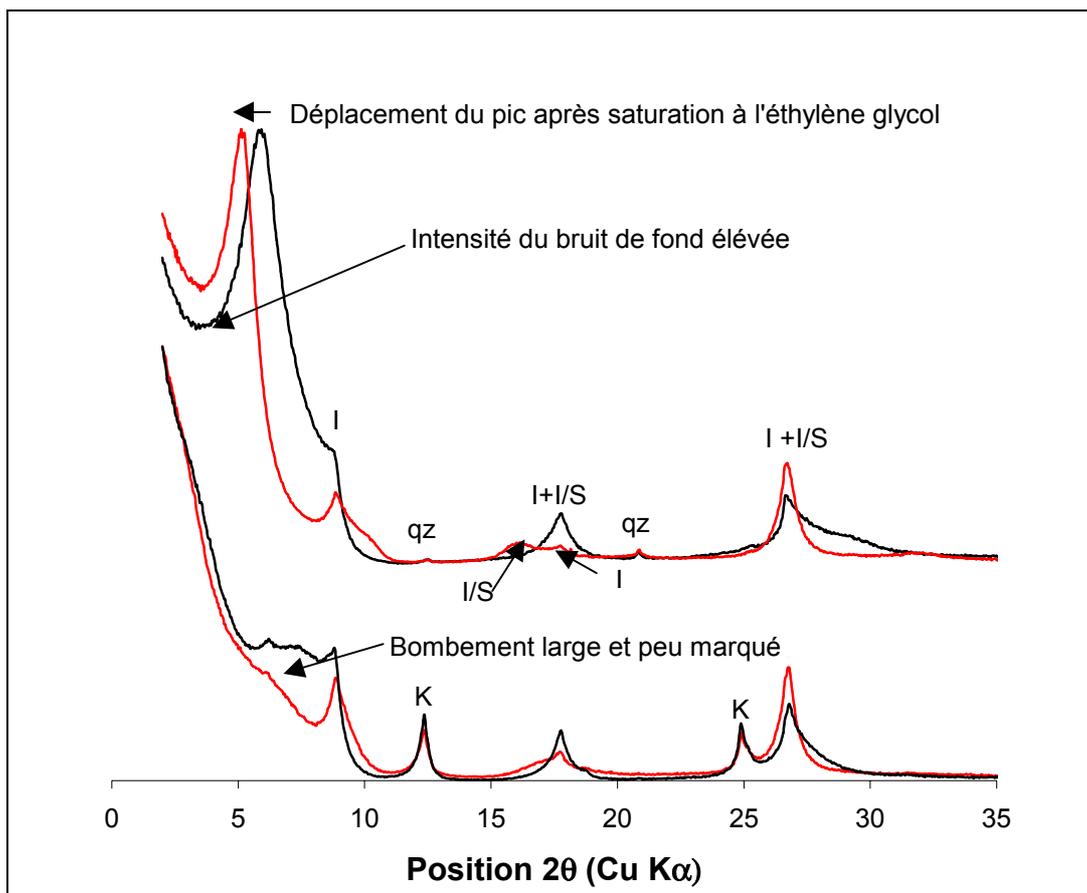


Figure 1.3 : Représentation des deux types d'interstratifiés rencontrés dans le puits EST104 (fraction <math> < 2 \mu\text{m}</math>). En haut, un interstratifié $R = 0$, en bas, un interstratifié $R = 1$. En noir, le diffractogramme a été enregistré à l'état naturel, en rouge, après saturation à l'éthylène glycol.

La CEC (Capacité d'Echange Cationique) a par ailleurs été mesurée sur la fraction $< 2 \mu\text{m}$ en utilisant la technique à l'acétate d'ammonium. La CEC se situe à 35-40 meq / 100g bien qu'à partir de 460 m, une décroissance régulière de ce paramètre est observée jusqu'à la base du forage (CEC \sim 25 meq / 100g), ce qui correspond à la zone à I/S $R = 0$ à la zone I/S $R = 1$ (cf. Figure 1.4).

Enfin, la surface spécifique est de l'ordre de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'ensemble des échantillons, mis à part pour ceux situés en haut du forage où cette valeur est plus faible, aux alentours de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (cf. Figure 1.4). Cette valeur plus faible s'explique par la présence de quartz et de calcite.

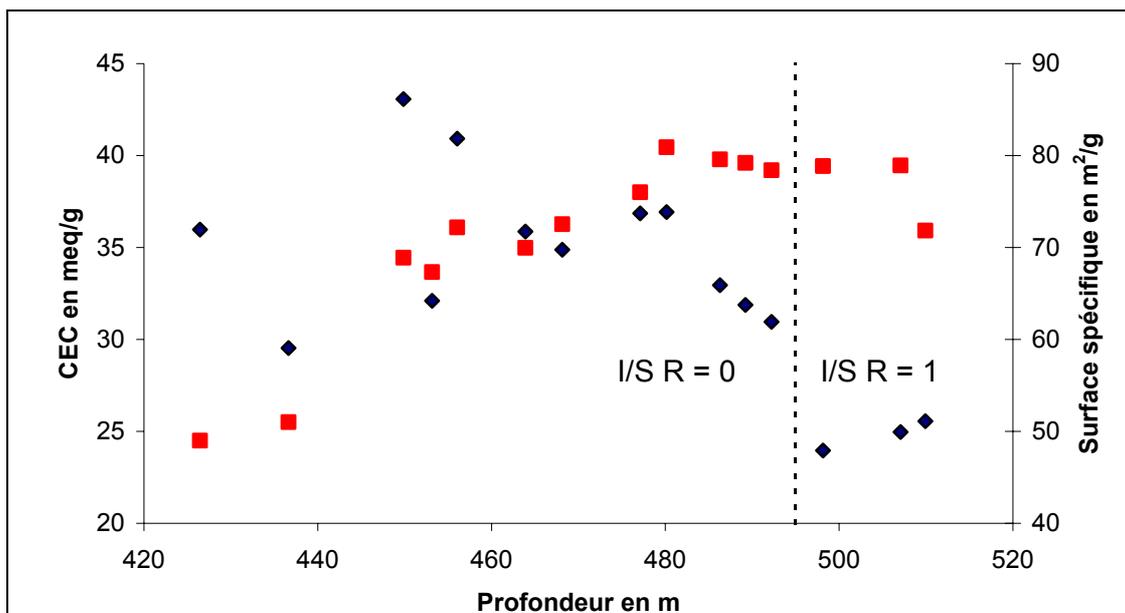


Figure 1.4 : Représentation de la CEC (losange) et de la surface spécifique (carré) en fonction de la profondeur d'après (Bouchet et Rassineux, 1997). Les mesures sont effectuées pour la fraction <math>< 2 \mu\text{m}</math>. La CEC a été déterminée avec la technique utilisant l'acétate d'ammonium.

Ainsi, une évolution minéralogique en fonction de la profondeur marquée par le passage d'interstratifiés gonflants à des interstratifiés non gonflants est observée. Cathelineau et al. (1997), sur la base d'études des inclusions fluides, piégées à des températures de l'ordre de 40-50°C, dans les calcites en grain de grande taille provenant des calcaires de l'Oxfordien supérieur, suggèrent une origine sédimentaire pour cette transition R0-R1 dans le Callovo-Oxfordien.

1.1.2.2. Apport de la sédimentologie

Le changement minéralogique observé et décrit ci-dessus correspond à une surface d'inondation maximale d'un cycle de deuxième ordre (Pellenard, 1998 et cf. Figure 1.2). Deux sources d'apports sont envisagées : l'une externe dont la provenance n'est encore qu'hypothétique, marque l'arrivée massive de smectite au cours de l'oxfordien inférieur, l'autre plus proximale, se caractérise par des cortèges argileux dominés par l'illite, les interstratifiés pauvres en feuillets smectitiques, la kaolinite et la chlorite, et traduit l'érosion des domaines émergés de l'époque (Massif Londres-Brahant, Massif Armoricaïn-Pellenard, 1998).

Cet argumentaire vient conforter l'hypothèse d'une origine sédimentaire.

1.1.2.3. Matière organique

Les teneurs en carbone organique des échantillons Callovo-Oxfordien sont faibles : <math>< 2</math> à 3% (Espitalié et al., 1987). Les matières organiques associées aux échantillons ont été étudiées par différentes techniques (Elie et Landais, 1999) afin de répondre à deux questions:

Les apports sédimentaires du Callovo-Oxfordien sont-ils homogènes? D'éventuels changements de composition de la matière organique peuvent traduire une variabilité dans les apports sédimentaires ou une modification de l'environnement de dépôt.

Quelle est l'histoire thermique des sédiments Callovo-Oxfordiens? En effet, la matière organique étant très sensible au stress thermique, l'évaluation de son niveau de maturité permettrait de déduire la température maximale subie par les sédiments.

Les études ont montré que la matière organique est constituée par des apports continentaux et marins. Les influences marines sont beaucoup plus nettes dans le callovien dont la matière organique a par ailleurs été conservée dans un milieu plus réducteur.

De plus, les matières organiques analysées sont immatures et indiquent des températures subies par les échantillons qui n'ont pas dépassé 40-50°C. Ces valeurs sont comparables à celles proposées par Cathelineau et al. (1997) d'après l'analyse des inclusions fluides dans la calcite.

Il existe cependant une ambiguïté entre les données fournies par la sédimentologie et la matière organique. En effet, la caractérisation des faciès organiques des sédiments de l'Est du bassin de Paris indique que l'Oxfordien a probablement bénéficié d'un apport de matière organique d'origine continentale alors que le Callovien montre des influences marines plus nettes. A contrario, d'après les hypothèses envisagées pour la sédimentologie, une période de haut niveau marin, enregistrée par la surface d'inondation de deuxième ordre à l'oxfordien, suggère une connexion à l'Oxfordien entre le domaine atlantique et le bassin de Paris et permettrait un apport occidental de minéraux argileux riches en smectites.

1.2. L'ENRICHISSEMENT EN ILLITE DANS LES INTERSTRATIFIES

Les séries argileuses du Callovo-Oxfordien recouvrent une transition entre interstratifiés illite/smectite désordonnés, riches en smectite, et des interstratifiés ordonnés riches en illite. De nombreux auteurs ont observé que la smectite se transformait en illite par l'intermédiaire de minéraux interstratifiés illite/smectite lors de l'enfouissement diagénétique de séries sédimentaires (Burst, 1969; Perry et Hower, 1970; Hower et al., 1976; Boles et Francks, 1979; Srodon et Eberl, 1984; Velde et al., 1986), dans des contextes de métamorphisme de contact (Nadeau et Reynolds, 1981), dans des séries hydrothermales (Steiner, 1968; Inoue et Utada, 1983; Horton, 1985) ainsi que dans les bentonites (Velde et Brusewitz, 1982).

L'illitisation des smectites peut schématiquement être représentée par la séquence :

smectite => interstratifiés illite/smectite (I/S) désordonnés (R0) => I/S ordonnés (R ≥ 1) => illite.

Cette séquence traduit une baisse d'expansibilité des minéraux argileux rencontrés avec l'avancement de la réaction. Cette mesure de l'expansibilité qui correspond à l'état

d'évolution des minéraux argileux avait été pressentie pour être utilisée comme un géothermomètre (Hoffman et Hower, 1979), mais lorsque différents profils diagénétiques sont comparés dans un diagramme expansibilité-température (cf. Figure 1.5), il apparaît que l'expansibilité n'est pas fonction du seul paramètre température. A température constante, le pourcentage d'illite dans les interstratifiés augmente avec le temps (Velde et Vasseur, 1992). D'autre part, la vitesse d'illitisation croît lorsque la concentration en potassium croît (Huang, 1993) ou lors d'une augmentation du rapport eau/roche (Whitney, 1990).

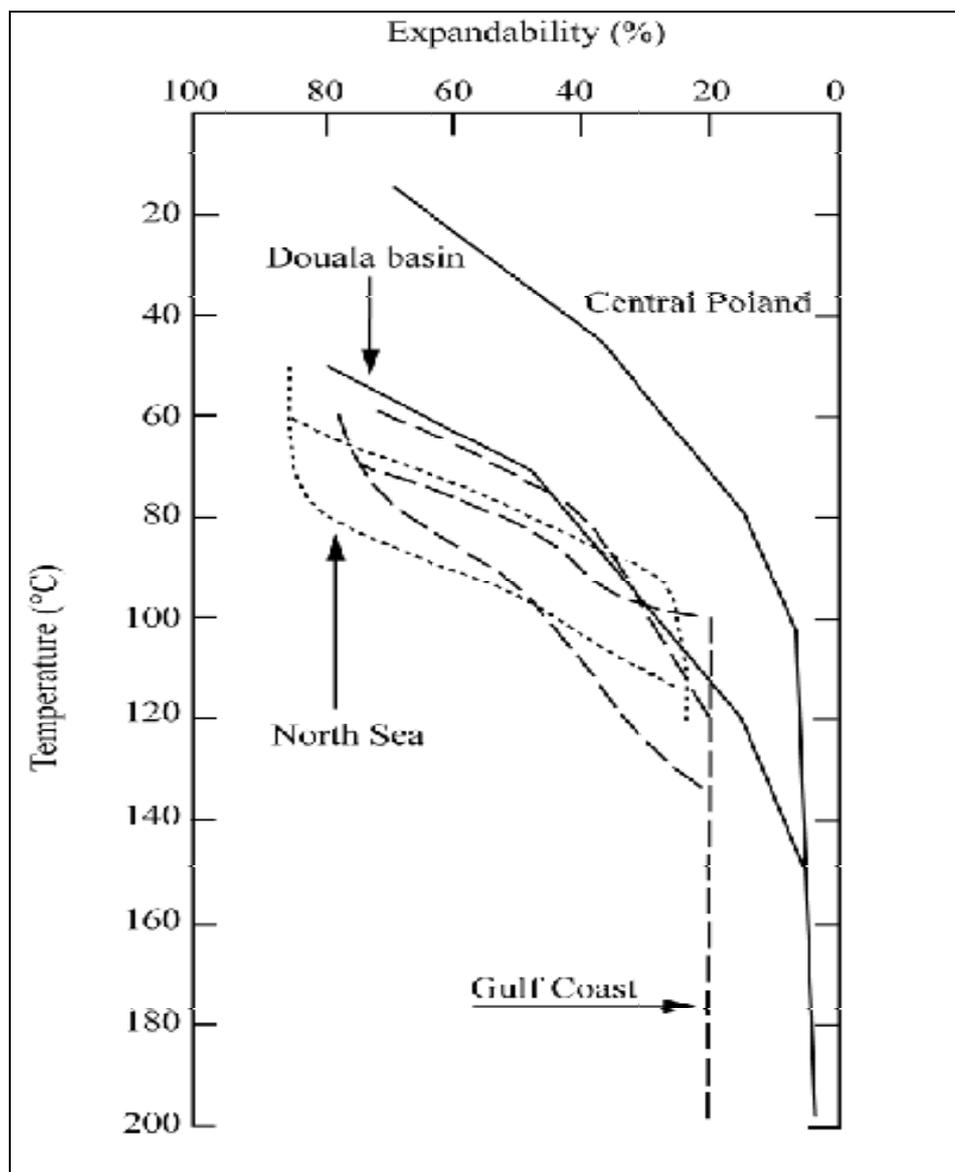


Figure 1.5 : Illitisation des smectites pour différentes séries diagénétiques d'après (Srodon et Eberl, 1984).

A l'heure actuelle, la cinétique et les mécanismes réactionnels de cette transformation sont encore mal connus. Ainsi, la série du puits EST 104 qui recouvre cette transition smectite-illite présente un intérêt scientifique. La transition R0/R1 est-elle purement d'origine sédimentaire ou correspond-elle à un processus d'illitisation à basse température? Les nouvelles techniques de la diffractométrie ont été utilisées et développées afin de

reconnaître avec le plus de détail possible l'évolution "structurale" des argiles du Callovo-Oxfordien. Cette nouvelle approche peut apporter aussi des informations sur cette problématique générale de la transition smectite-illite.

2. PHYLLOSILICATES MINERALOGIE ET STRUCTURE

2.1. LES PHYLLOSILICATES 2:1 DIOCTAEDRIQUES

Les phyllosilicates sont des silicates hydratés, lamellaires dont les feuillets constitutifs, développés dans le plan cristallographique ab , sont formés par l'empilement de couches de tétraèdres essentiellement siliceux et de couches d'octaèdres principalement alumineux. Selon le nombre de couches tétraédriques et octaédriques composant un feuillet, on distingue plusieurs familles de phyllosilicates, dont les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques qui nous intéressent plus particulièrement dans la mesure où ils représentent l'essentiel des minéraux identifiés dans le bassin de Paris. Ces minéraux comprennent deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (cf. Figure 2.1).

Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est Si^{4+} mais de fréquentes substitutions ont lieu avec Al^{3+} et, occasionnellement, avec Fe^{3+} . Chaque tétraèdre est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets créant ainsi une surface approximativement plane d'atomes d'oxygène. Si les cations de la couche octaédrique sont principalement trivalents, alors seuls deux sites octaédriques sur trois (par demi-maille) sont occupés, et le phyllosilicate est qualifié de dioctaédrique (cf. Figure 2.2).

Pour ces phyllosilicates 2:1 dioctaédriques, nous retiendrons pour formule structurale générale (par demi-maille) :

$(\text{M}^{+}_{x+y}, n\text{H}_2\text{O})(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Al}, \text{Fe}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ M^{+} étant le cation interfoliaire, $x+y=\xi$ (charge interfoliaire) et $0 \leq \xi \leq 1$, n pouvant être nul. La distance basale d_{001} de ces phyllosilicates varie en fonction ξ et de l'état d'hydratation des éventuels cations interfoliaires.

A l'intérieur de cette famille, une classification plus fine peut être effectuée en fonction de la charge interfoliaire ξ résultant des diverses substitutions atomiques, en fonction de la répartition de ces substitutions entre les sites octaédriques et tétraédriques et enfin en fonction de la composition chimique. Ce dernier point ne sera pas abordé.

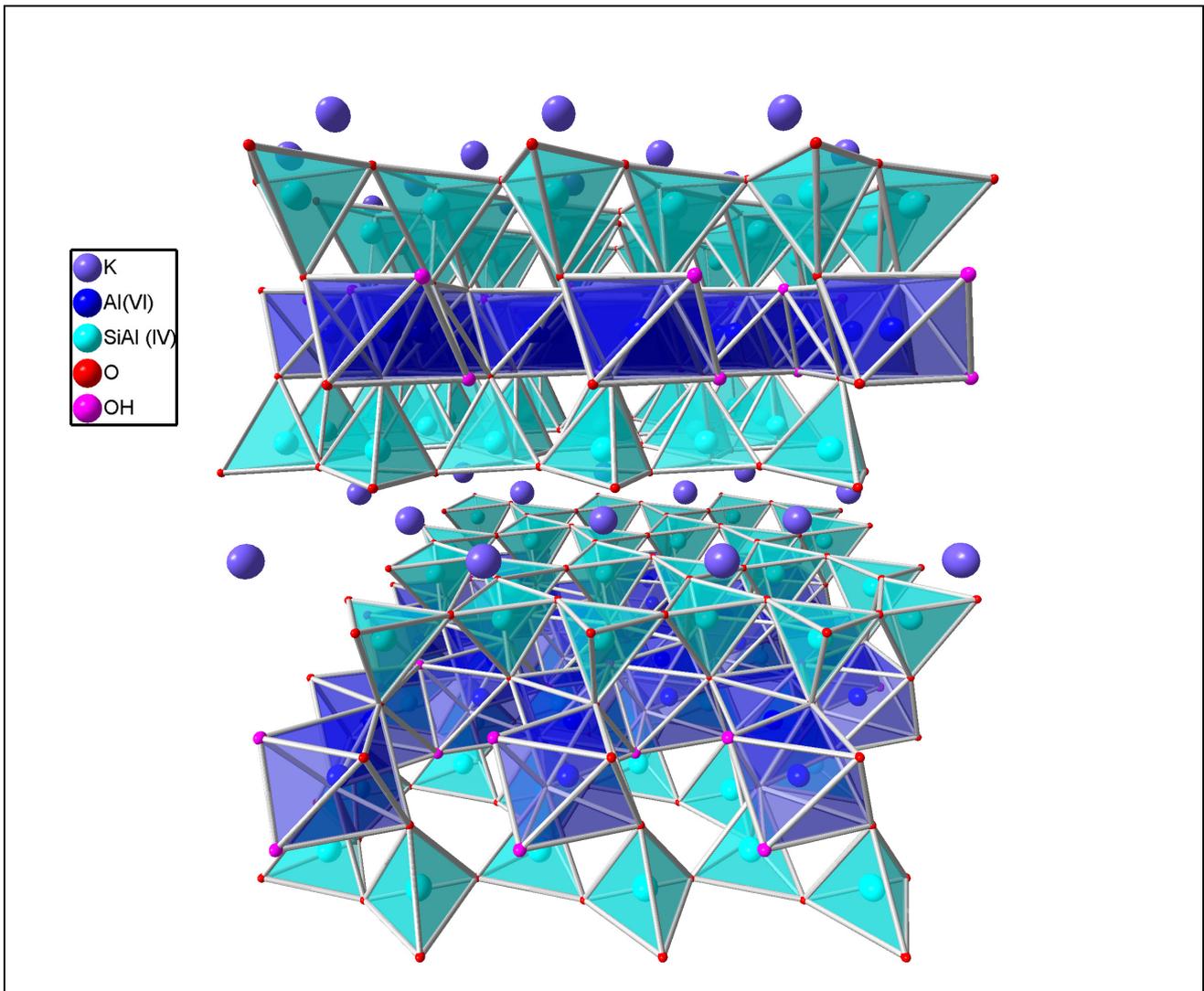


Figure 2.1 : Représentation dans l'espace d'un phyllosilicate 2:1. Visualisation des polyèdres de coordinations des cations structuraux et des cavités hexagonales.

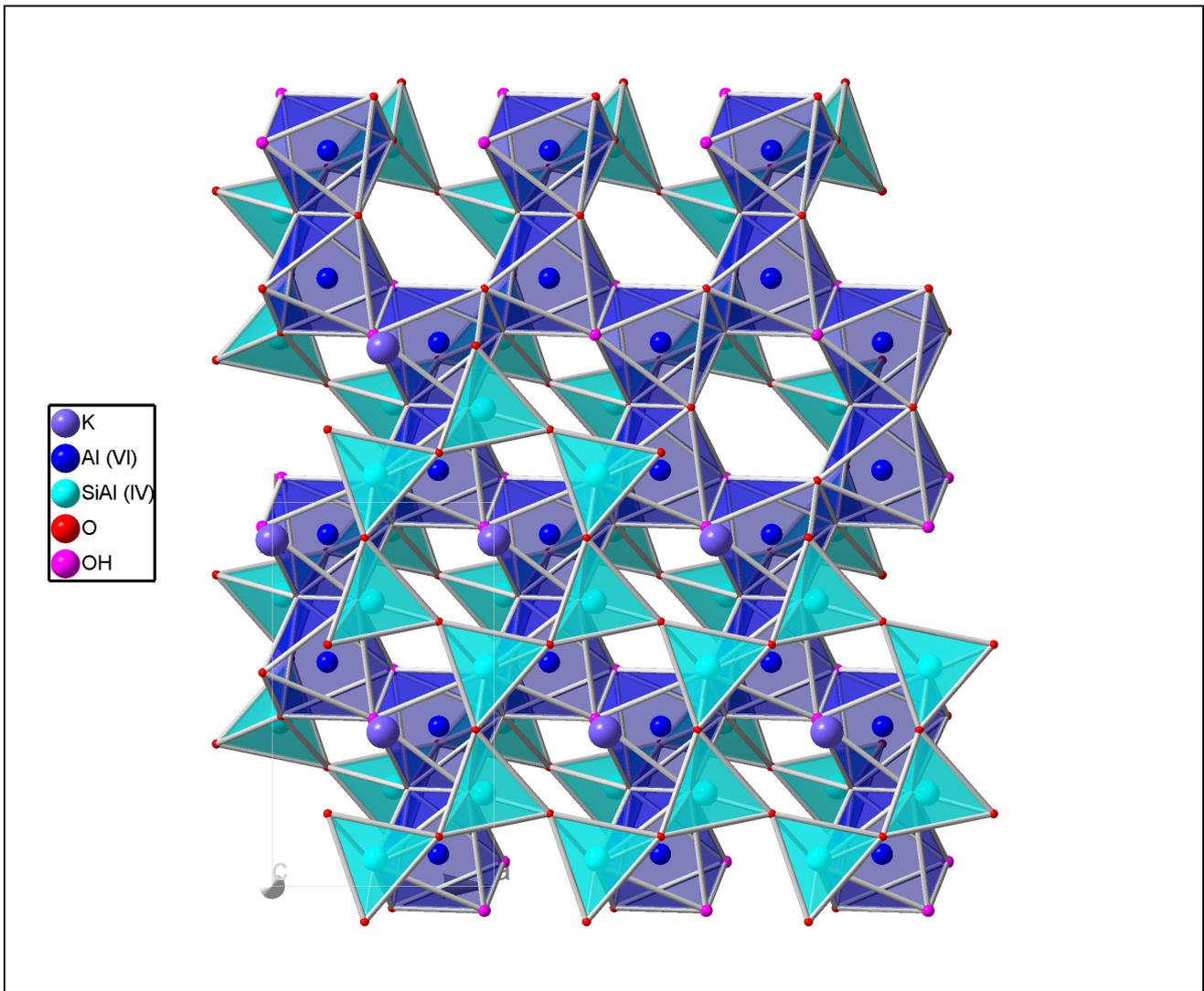
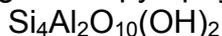


Figure 2.2 : Vue de la structure d'un phyllosilicate dans la direction normale au feuillet (selon c^*), permettant de voir l'arrangement des oxygènes de la cavité siloxane et la position des groupements hydroxyles. Le phyllosilicate est dioctaédrique c'est à dire que deux sites octaédriques sur trois sont occupés.

2.1.1. Classification des différents types de feuillets suivant ξ

2.1.1.1. Si $\xi=0$

Il s'agit de la pyrophyllite dont la formule structurale est la suivante :



La pyrophyllite ne contient de substitutions ni dans les sites tétraédriques ni dans ceux octaédriques. Le déficit de charge de ce feuillet est donc nul et ne nécessite pas la présence de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire. La distance basale d_{001} est alors minimale à 9.2 Å.

2.1.1.2. Les smectite $0.3 \leq \xi \leq 0.6$

Les smectites possèdent un déficit de charge foliaire faible compensé par un cation interfoliaire hydraté et échangeable. En se référant à la formule structurale générale des phyllosilicates 2 : 1 dioctaédriques, les smectites pour lesquelles $x > y$ (majorité de charges tétraédriques) sont appelées beidellites (nontronites pour celles riches en fer), et celles pour lesquelles $y > x$ (majorité de charges octaédriques) montmorillonites. L'incorporation de molécules neutres et polaires comme l'eau et l'éthylène glycol est très fortement conditionnée par la taille et la charge du cation interfoliaire, d'une part, et par la valeur et la localisation de la charge du feuillet silicaté d'autre part (MacEwan et Wilson, 1980). L'influence de ces différences de comportement sur la distance basale d_{001} des smectites est illustrées dans le Tableau 2.1.

d_{001} en Å						
	Beidellites			Montmorillonites		
	Na	K	Ca	Na	K	Ca
EG	16.9-17.1	13.7-17.2	16.8-16.9	16.9-17.3	13.1-17.3	16.9-17.2
Humidité relative						
0%	9.8-9.9	10.2-10.6	10.8-11.8	9.8-11.6	10.1-10.4	11.3-13.0
20%	10.2-10.9	10.2-12.1	13.6-14.6	9.8-12.6	10.1-11.5	13.6-14.9
40%	12.3-12.6	11.6-12.6	15.1-15.3	11.2-13.4	11.2-12.3	14.9-15.4
60%	12.4-14.0	11.9-12.7	15.2-15.5	12.4-15.0	11.9-12.8	15.2-15.6
80%	14.0-15.6	11.9-12.7	15.3-15.8	15.5-16.1	12.5-13.0	15.5-15.9
100%	15.2-18.7	11.9-12.7	15.5-18.9	18.4-23.2	12.6-15.9	18.6-19.5

Tableau 2.1: Exemples de valeurs d_{001} rencontrées pour différentes smectites en fonction du cation interfoliaire et de la solvatation (Sato et al., 1992).

Ces valeurs sont légèrement hétérogènes d'un échantillon à l'autre mais elles reflètent ce qui est couramment proposé à savoir qu'une smectite peut incorporer 0, 1, 2, 3 voire 4 couches d'eau (Bradley et al., 1937) dans son espace interfoliaire pour afficher ainsi des distances d_{001} de ~10, ~12.5, ~15 et ~18 Å.

Le test de Greene Kelly permet classiquement de déterminer la localisation du déficit de la charge (Greene-Kelly, 1953). La capacité à ne plus s'expanser au-delà de 9.5 Å après une saturation au lithium et un chauffage à 200-300°C était le critère pour appeler le minéral montmorillonite. Inversement, le gonflement du minéral à 17.8 Å après saturation au glycérol était le critère pour caractériser la beidellite. Hoffmann et Klemen (1950) ont été les premiers à expliquer la diminution d'expansibilité et de CEC pour des montmorillonites saturées au lithium après séchage par la migration du cation Li^+ de l'espace interfoliaire vers les sites octaédriques vacants, assurant ainsi la compensation locale du déficit de charge octaédrique.

En analysant les compositions chimiques de plusieurs séries diagénétiques et métasomatiques, Meunier et Velde (1989) ont montré que les montmorillonites représentent le pôle smectitique des interstratifiés I/S, et que ceux-ci peuvent être considérés comme une solution solide partielle avec trois composants : Illite haute charge 0.87, montmorillonite basse charge (0.33) et haute charge (0.66).

2.1.1.3. La vermiculite $0.6 \leq \xi \leq 0.9$

D'après la nomenclature de l'AIPEA, les minéraux argileux présentant une gamme de charge interfoliaire telle que $0.6 < \xi < 0.9$ sont des vermiculites (Bailey, 1980). Le test le plus couramment utilisé pour mettre en évidence la vermiculite est celui préconisé par Walker (1958). Il consiste à échanger le cation interfoliaire par du magnésium puis à solvater l'échantillon au glycérol. La vermiculite possède alors une distance basale de 14.5 Å contre 18 Å pour la smectite, la vermiculite formant un complexe avec une couche de glycérol contre deux pour la smectite. Malla et Douglas (1987) ont remis en question la validité de ce test qui ne permet pas de différencier un minéral possédant une distribution de charges hétérogène d'un simple mélange alors que la méthode de saturation n-alkylammonium développée par Lagaly et al. (1976) le permet. De plus, le test au glycérol est fortement influencé par la manière dont est effectuée la solvatisation (ajout du glycérol en phase vapeur après préparation de la lame orientée ou ajout de glycérol liquide avant de réaliser la lame orientée-Ross et Kodama, 1984). Pour Malla et Douglas (1987), le bon moyen pour différencier vermiculite et smectite consiste à saturer le minéral argileux au potassium et à étudier sa ré-expansion après chauffage et solvatisation au glycérol.

La saturation au potassium, à température ambiante, permet de distinguer les minéraux dont la charge est inférieure à 0.57, leur distance basale décroissant vers 11.2-12.8 Å, et ceux dont la charge est supérieure à 0.63, dont la distance basale décroît vers 10.65 Å.

La ré-expansion après chauffage à 300°C pendant environ une heure et solvatisation au glycérol permet de distinguer et d'affiner la caractérisation en définissant 4 groupes :

- ⇒ Les minéraux possédant une charge inférieure à 0.36 qui incorporent deux couches de glycérol dans leurs espaces interfoliaires et qui possèdent donc une distance basale de 18 Å (smectite).
- ⇒ Ceux qui possèdent une charge comprise entre 0.39 et 0.43 et qui se réexpansent à 14 Å (smectite).
- ⇒ Ceux qui possèdent une charge comprise entre 0.46 et 0.57 qui montrent deux pics en DRX : un à 10 et l'autre à 14 Å.
- ⇒ Enfin les minéraux possédant une charge supérieure à 0.63 qui ne présentent aucune propriété de ré-expansion (vermiculite).

Les deux premiers groupes permettent d'affiner le découpage en terme de charge pour les smectites. Le troisième révèle un comportement hybride entre smectite et vermiculite

puisque deux pics l'un à 10 et l'autre à 14 Å sont présents et pose donc le problème d'une limite arbitraire entre smectite haute charge et vermiculite. D'ailleurs, le problème de la limite basse (0.6) imposée par la nomenclature de l'APEIA pour distinguer vermiculites basses charges et smectites hautes charges a aussi été évoqué par De la Calle et Suquet (1988) pour les phyllosilicates trioctaédriques. Ces auteurs ont constaté que les vermiculites basses charges et la saponite possèdent la même séquence d'empilement des feuillets pour un cation et une humidité relative donnés et que ces deux espèces ne présentent pas de différences cristalochimiques significatives. Ils proposent alors que vermiculites basses charges et saponites constituent une même famille.

Comme pour la smectite, l'état d'hydratation des vermiculites varie en fonction de la nature du cation présent dans l'interfoliaire, les comportements rencontrés usuellement étant reportés dans le tableau 2.2.

Cation	d ₀₀₁ en Å	
	Na	Ca
32% RH	12.1- 12.3	14.8- 14.9
52% RH	12.6- 14.7	14.9
79% RH	14.6- 14.7	14.9
Dans l'eau	14.9	14.9- 15.1
Ethylène glycol	16.1- 16.3	16.1- 16.3

Tableau 2.2 : Exemples de valeurs d₀₀₁ déterminées pour différentes vermiculites en fonction du cation interfoliaire et de la solvatisation MacEwan et Wilson (1980). RH signifie humidité relative.

2.1.1.4. Les micas $0.75 \leq \xi \leq 1$

La limite basse proposée pour ξ (0.75) recouvre celle des vermiculites hautes charges, posant à nouveau le problème d'une limite arbitraire.

Le cation interfoliaire n'est pas hydraté donc la distance basale varie entre 9.6 et 10.1 Å. L'illite fait partie de ce groupe.

Le terme illite a été initialement introduit par Grim et al. (1937) pour désigner les minéraux argileux appartenant au groupe des micas. Hower et Mowatt (1966) suggèrent que l'illite discrète formée par une réaction diagénétique contient 0.75 K par $O_{10}(OH)_2$ dans son espace interfoliaire.

Pour Srodon et Eberl (1984), l'illite est un minéral argileux (< 4 µm, ici le diamètre de la sphère équivalente est considéré) similaire au mica dioctaédrique alumineux et potassique **non expansible** à l'éthylène glycol. Ils confirment la valeur de 0.75 K en affinant la démarche. Pour eux, la valeur de 0.75 de Hower et Mowatt (1966) est une moyenne entre des feuillets hautes charges et basses charges.

En extrapolant des données de la littérature, Meunier et Velde (1989) trouvent que le pôle illite présente une charge interfoliaire significativement plus élevée de 0.87. Cette valeur

est similaire à celle déterminée ensuite par Srodon et al. (1992) (0.89), à partir d'analyses chimiques (EDS) en microscopie à transmission et des mesures de CEC et de surface totale. Lanson et Champion (1991) proposent également une valeur de 0.9 toujours en utilisant la microscopie à transmission (EDS).

2.1.1.5. Proposition pour une classification pratique

Les définitions précédentes sont bien adaptées lorsque l'échantillon rencontré est composé majoritairement d'une seule phase homogène. Nous verrons dans les chapitres suivants que les échantillons naturels décrits dans cette étude sont hétérogènes, rendant donc le paramètre ξ difficilement accessible dans le cadre de notre étude. Ainsi, dans la pratique, nous avons associé à un comportement de gonflement un nom pour les différents minéraux argileux rencontrés (Tableau 2.3).

Illite	$d_{001} \geq 9.98 \text{ \AA}$ quelle que soit la nature des cations et des solvants utilisés.
Smectite	$d_{001} \cong 16.9 \text{ \AA}$ après solvatation EG, quels que soient les cations utilisés.
Vermiculite	$12.9 \leq d_{001} \leq 14 \text{ \AA}$ après solvatation EG, quels que soient les cations utilisés

Tableau 2.3: Nomenclature adoptée dans cette étude.

2.2. CARACTERISATION STRUCTURALE DES PHYLLOSILICATES

Les différentes entités rencontrées (smectite, vermiculite, illite) ont des dimensions voisines dans le plan ab mais assez contrastées selon l'axe c^* . Les dimensions selon c^* étant de l'ordre de la dizaine d'angströms, la diffraction des rayons X est particulièrement adaptée pour décrire la structure de tels minéraux.

2.2.1. Intensité diffractée par une espèce pure

Pour une espèce pure, l'intensité diffractée selon l'axe c^* est la suivante :

$$I(\theta) = Lp(\theta) \cdot F^2(\theta) \cdot \Phi(\theta) \text{ (Moore et Reynolds, 1989)}$$

où $I(\theta)$ est l'intensité diffractée à l'angle θ , $Lp(\theta)$ le facteur de Lorentz-polarisation, $F(\theta)$ le facteur de structure de l'espèce considérée et $\Phi(\theta)$ la fonction d'interférence. Ces trois fonctions peuvent s'exprimer de la manière suivante :

$$Lp(\theta) = \frac{(1 + \cos^2(2\theta)) \cdot \Psi}{\sin(2\theta)}$$

$$F(\theta) = \sum_i n_i \cdot f_i \cdot \cos\left(\frac{4\pi \cdot z_i \cdot \sin(\theta)}{\lambda}\right)$$

$$\phi(\theta) = \frac{\sin^2\left(\frac{2\pi N d_{001} \sin \theta}{\lambda}\right)}{\sin^2\left(\frac{2\pi d_{001} \sin \theta}{\lambda}\right)}$$

où :

f_i est le facteur de diffusion de l'atome de type i , situé à la cote z_i par rapport à l'origine considérée pour la structure, n_i est le nombre d'atomes de type i situé à la cote z_i , N est le nombre de feuilletts constituant le domaine cohérent de diffraction.

$\psi(\theta)$ est une fonction qui dépend essentiellement du degré d'orientation préférentielle de l'échantillon (Reynolds, 1986). ψ est proportionnel à $1/\sin(\theta)$ pour une poudre désorientée et sa valeur est constante pour un monocristal.

Sur l'exemple simple d'une illite pure, $N = 10$ feuilletts, $K = 0.9$ et $Fe = 0$ par $O_{10}(OH)_2$ et $d_{001} = 10.00 \text{ \AA}$, il est possible de distinguer les contributions de chacune de ces fonctions. La phase étant pure la fonction d'interférence est périodique. La fréquence de cette dernière dépend de la périodicité mesurée dans les cristaux (taille de la maille). Les maxima de cette fonction forment une série rationnelle et sont plus ou moins élargis suivant la taille des domaines cohérents (cf. Figure 2.3).

Le facteur de structure élevé au carré (cf. Figure 2.4) qui est directement fonction de la composition chimique des feuilletts et de la position des atomes dans la maille, module les intensités de la fonction d'interférence.

Enfin une dernière fonction rend compte du dispositif expérimental (polarisation) et de l'échantillon (Lorentz) et en particulier la qualité de son orientation (cf. Figure 2.5).

Le diffractogramme résultant (cf. Figure 2.6) est le produit de ces trois facteurs. Contrairement à un diffractogramme expérimental, des modulations apparaissent aux petits angles. Ceci provient du fait qu'ici, le calcul est réalisé uniquement pour un nombre fixé de feuilletts et non pour une distribution de feuilletts comme c'est le cas expérimentalement. Dans la suite, une distribution lognormale sera utilisée lors des calculs. Quand la taille des domaines cohérents est assez élevée une série rationnelle de raies basales est observée.

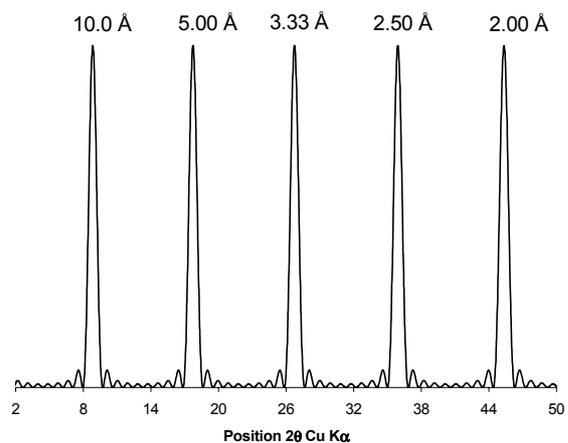


Figure 2.2 : Fonction d'interférence

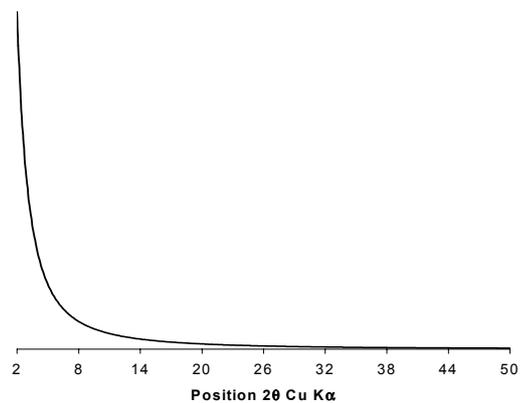


Figure 2.4 : Facteur de Lorentz Polarisation

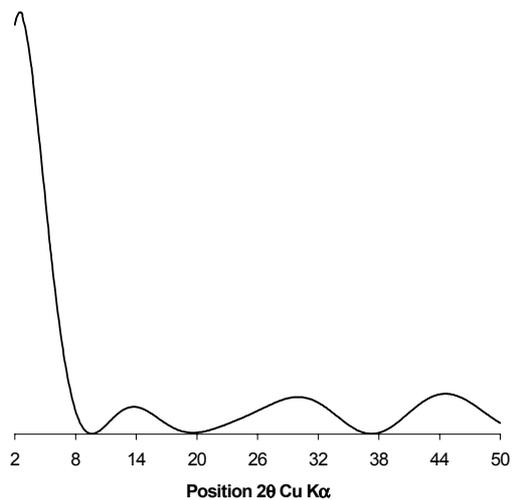


Figure 2.3 : Facteur de structure élevé au carré

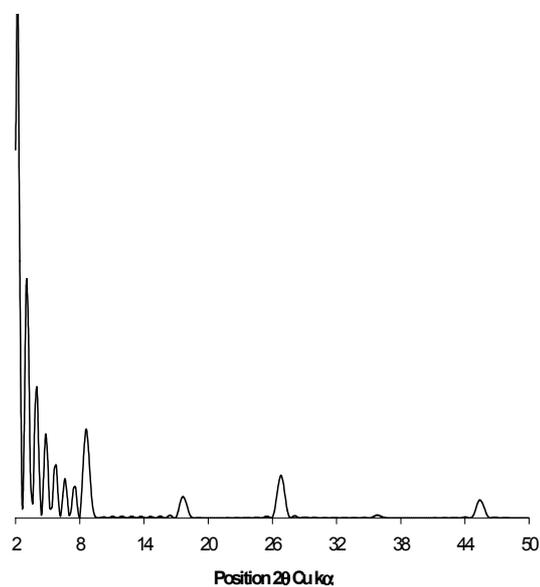


Figure 2.5: Intensité diffractée par une illite

2.2.2. L'interstratification

Les différentes entités rencontrées (smectite, vermiculite, illite) ont des dimensions différentes selon l'axe c^* mais voisines dans le plan ab autorisant ainsi l'empilement de feuillets de différentes natures pour former des minéraux dits interstratifiés. Expérimentalement, l'interstratification est détectée par la présence d'une série non rationnelle de raies basales lors de l'enregistrement du diffractogramme de rayons X (cf. Figure 2.7). Afin de pouvoir calculer les diffractogrammes de rayons X correspondant à ces minéraux, il est nécessaire, en plus des paramètres classiques permettant de décrire une phase pure (périodicité, position et nature des atomes, ...), de pouvoir décrire les séquences d'empilement des différents types de feuillets au sein des édifices interstratifiés.

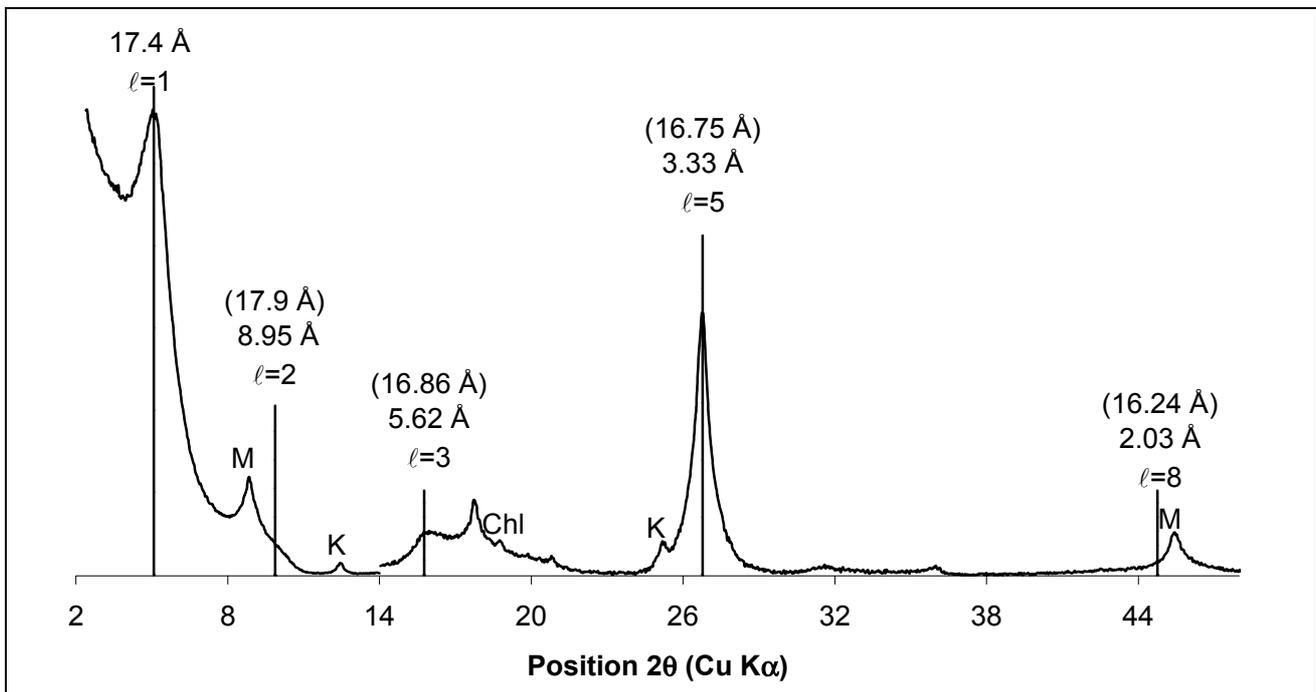


Figure 2.7 : Représentation d'un diffractogramme expérimental (Na+EG). Un examen attentif du diffractogramme de rayons X enregistré sur un échantillon naturel permet de montrer qu'en dehors de la kaolinite (K), de la chlorite (Chl) et du mica (M), les positions des différentes raies de diffraction correspondant à une même espèce ne constituent pas une série rationnelle. Entre parenthèses est indiqué le produit (position expérimentale en Å)*(indice l). Par exemple $3.33 \text{ \AA} * 5 = 16.75 \text{ \AA}$.

2.2.2.1. L'approche probabiliste

Toute l'approche probabiliste développée dans la suite repose sur l'utilisation des statistiques Markoviennes.

Afin de décrire un interstratifié, il est nécessaire :

- ⇒ de connaître sa composition (nombre, nature et proportions des différents types de feuillets)
- ⇒ de décrire l'empilement de ces différents types de feuillets

Dans le cas simple où cet interstratifié ne comprend que deux composants, il est donc nécessaire de connaître l'abondance de chacun de ces deux types de feuillets. Dans le cas d'un interstratifié illite/smectite, il faut déterminer W_I et W_S qui représentent les abondances des feuillets illite et smectite, respectivement.

Dans un deuxième temps, il est nécessaire de décrire la succession de ces différents types de feuillets au sein d'un cristal. Cette description, statistique, repose sur les probabilités de succession de ces différents feuillets, P_{ij} (probabilité qu'un feuillet J suive un feuillet I). Dans notre exemple d'un interstratifié illite/smectite, nous avons donc quatre paramètres (non-indépendants) P_{II} , P_{IS} , P_{SI} , et P_{SS} . Ces probabilités conditionnelles permettent de définir la probabilité d'occurrence de chacune des séquences d'empilement pour un cristal de taille donnée et donc de rendre compte de leurs contributions respectives dans le calcul du diffractogramme global. Par exemple, pour un cristal comprenant 3 feuillets, il sera possible de déterminer les abondances relatives des séquences SSS, SSI, SIS, ISS, SII, ISI, IIS et III.

Ces probabilités de succession de feuillets dépendent de la composition de l'interstratifié et du *degré d'ordre de la structure*. Le paramètre d'ordre est caractérisé par un facteur appelé Reichweit (R) qui mesure la portée des interactions entre feuillets (Jagodzinski, 1949).

Les six paramètres (W_I , W_S , P_{II} , P_{IS} , P_{SI} , P_{SS}) décrits précédemment sont reliés par les quatre équations indépendantes suivantes :

$$\begin{aligned} W_I + W_S &= 1 \\ P_{II} + P_{IS} &= 1 \\ P_{SI} + P_{SS} &= 1 \\ W_I \cdot P_{IS} &= W_S \cdot P_{SI} \end{aligned}$$

Ainsi, les deux paramètres indépendants W_I et P_{II} suffisent à décrire le système pour $R = 1$.

Sur la Figure 2.8, P_{II} est représentée en fonction de W_I (Bethke et Altaner, 1986). Les séquences de feuillets caractéristiques de chaque type d'empilement sont également schématisées.

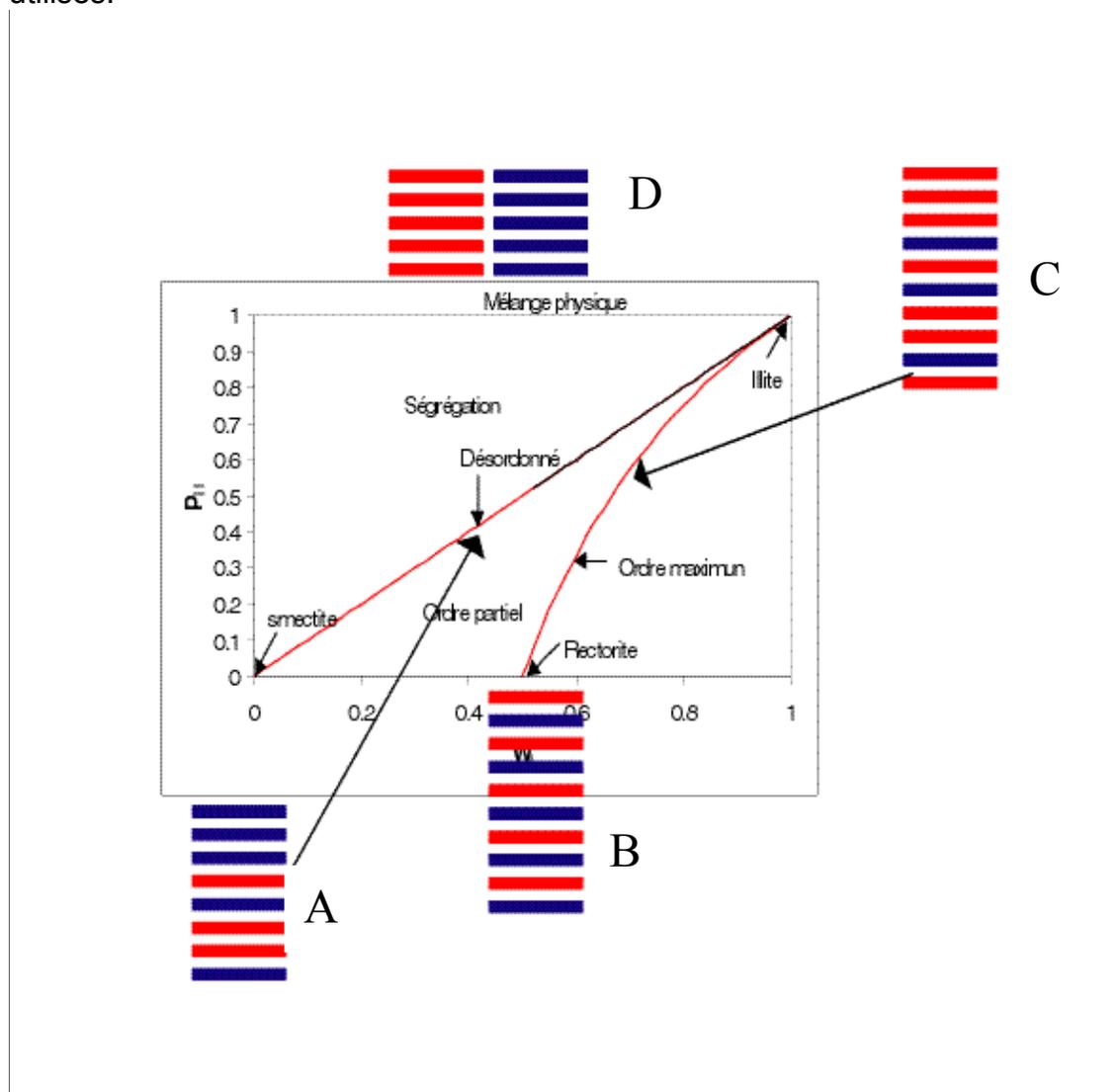
L'ordre maximum ("R1"-MPDO) est défini en interdisant la succession de deux feuillets minoritaires (croquis B et C). Par exemple, les séquences SS sont interdites lorsque le composant smectite est minoritaire. Si $P_{SS} = 0$, alors $P_{SI} = 1$, donc $P_{IS} = W_S/W_I$ et $P_{II} = 1 - W_S/W_I = (2 \cdot W_I - 1)/W_I$. Cette dernière formule est valable uniquement si $W_I \geq 0.5$ et permet de définir la courbe reliant les points rectorite et illite.

Dans le cas de l'empilement aléatoire ("R0"), aucune séquence d'empilement n'est interdite, la probabilité d'apparition d'un feuillet dans une séquence ne dépendant que de son abondance (croquis A). Ici $P_{ij} = W_j$ avec $i, j = I, S$ (droite reliant les points smectite et illite).

Le cas du mélange physique (croquis D) est un peu particulier, puisqu'il ne s'agit pas à proprement parlé d'un interstratifié, les deux types de feuillets ne coexistant pas au sein d'un même cristal. Bien entendu, tout le domaine de probabilité entre ces trois cas extrêmes peut être envisagé pour décrire les séquences d'empilements naturelles. Par exemple, le domaine entre l'empilement aléatoire ("R0") et le mélange physique correspond au domaine de la ségrégation dans lequel tendent à se former des "clusters" de feuillets illite et smectite.

Il faut cependant noter que dans l'essentiel de la littérature, la description des minéraux interstratifiés est définie en deux grandes catégories. Les interstratifiés illite/smectite riches en smectite ($W_S > 0.5 > W_I$) sont décrits comme étant empilés aléatoirement ("R0"),

alors que les interstratifiés plus illitiques ($W_I > 0.5 > W_S$) sont décrits avec les paramètres de l'ordre maximum (R1-MPDO). Dans ce cas, la succession de deux feuillets smectite est interdite. Ces deux cas particuliers sont représentés par les lignes en rouge sur la figure 2.6. Pour les échantillons très illitiques des paramètres d'ordre $R \geq 1$ sont également utilisés.



2.2.2.2. Diffractogrammes calculés caractéristiques

L'interstratification étant définie d'un point de vue statistique, le comportement de ces minéraux interstratifiés vis à vis de la DRX va être illustré. Tous les calculs présentés ci dessous ont été effectués en considérant deux composants I (illite) et S (smectite) dont les distances basales d_{001} sont respectivement 9.98 et 16.86 Å.

2.2.2.2.1. R = 0

Avec l'augmentation du pourcentage de feuillets illitiques (de 20% à 60% ici), le pic à 16.71 Å diminue d'intensité et se décale légèrement vers les grands angles pour finalement devenir un simple épaulement (cf. Figure 2.9). Inoue et al. (1989) mesurent cette diminution d'intensité à l'aide du Saddle Index = I_1/I_2 pour le relier à la composition de l'interstratifié avec des abaques $I_1/I_2 = f(\% S)$.

Les autres pics observés sont de très faible intensité. Toujours avec l'augmentation du pourcentage de feuillets illitiques, le pic à 8.59 Å se décale vers les petits angles contrairement au pic à 3.37 Å qui se décale légèrement à droite, de même que le pic à 5.56 Å mais de façon plus marquée pour ce dernier. Après 30° 2θ, les pics possèdent une intensité extrêmement faible. Pourtant, Srodon propose une méthode d'identification basée sur la mesure de la distance Δd_2 (en degrés) entre les deux pics observés (peu visibles et extrêmement mal définis sur notre figure) dans la région 42-48° (2θ) soit entre 1.9 et 2.15 Å (Srodon, 1980).

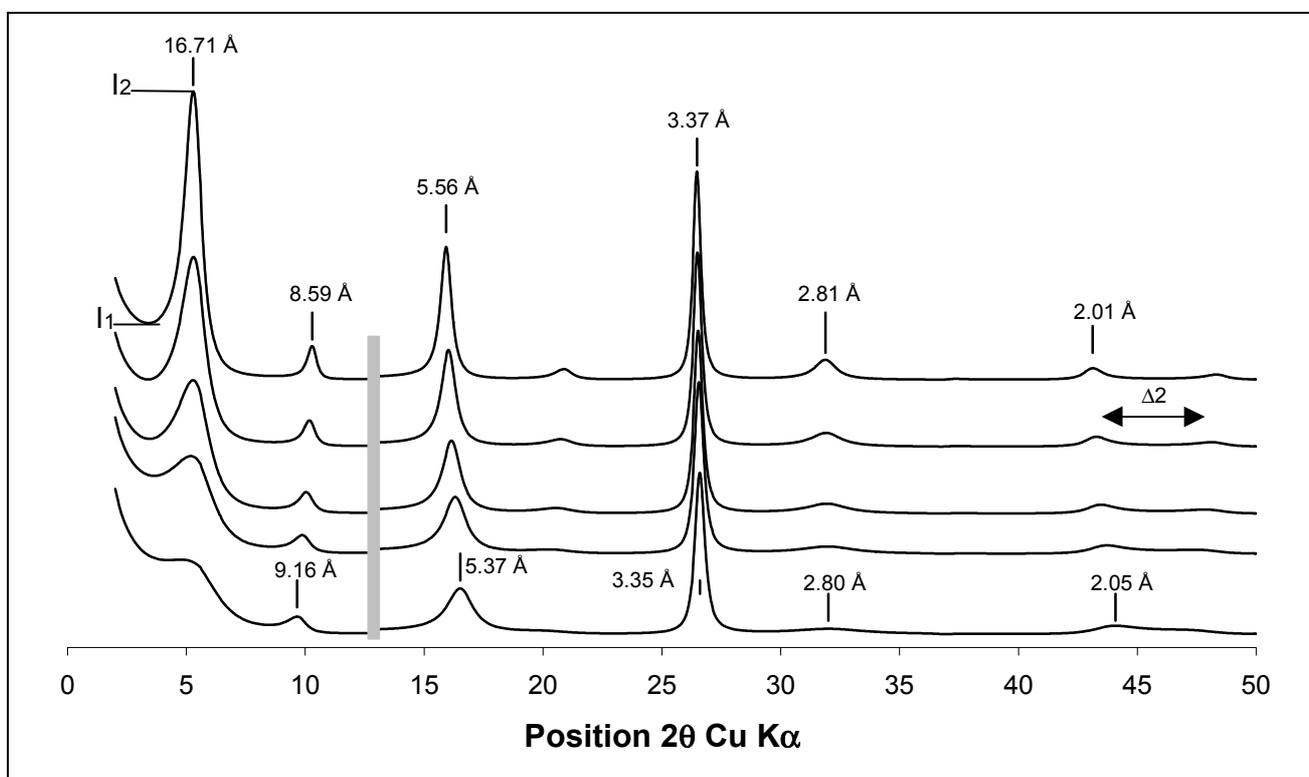


Figure 2.9 : Interstratifié R = 0. De haut en bas, les calculs ont été effectués respectivement pour 80, 70, 60, 50 et 40% de feuillets smectiques. La partie grisée indique un changement d'échelle (*5).

2.2.2.2.2. R = 1 MPDO (Maximun Possible Degree of Ordering)

Le cas de l'interstratifié R = 1 MPDO possédant 50% d'illite et 50% de smectite implique un interstratifié régulier possédant la séquence d'empilement ISISIS..(rectorite) formant ainsi une surstructure. Lorsque le pourcentage de feuillets illitiques augmente (de 50% à 80%), l'intensité de la super réflexion (26.78 Å) diminue rapidement jusqu'à devenir nulle, tandis que les pic à 13.47 et 8.98 Å migrent respectivement vers les grands et les petits

angles, avec eux aussi, une nette diminution de leur intensité. Le doublet observé à 2.06 Å et 1.92 Å tend à disparaître pour ne plus former qu'un pic. Quant au pic à 3.35 Å il ne subit pas de modification majeure contrairement aux deux pics situés de part et d'autre (entre 5.37 et 3.35 et entre 3.35 et 2.06) qui eux disparaissent (cf. Figure 2.10).

Là encore un certain nombre d'auteurs ont proposé des méthodes d'identification. Velde et al. (1986) proposent de mesurer la position du pic entre 13 et 10 Å pour un diffractogramme enregistré AD (en s'assurant d'avoir 2 couches d'eau dans l'interfoliaire) afin de déterminer le pourcentage d'illite.

Srodon propose à nouveau des méthodes pour l'identification de structures ordonnées, en utilisant l'état EG. Tout d'abord le degré d'ordre de la structure (MPDO ou ordre partiel) est déterminé grâce à la distance Δd_1 séparant les deux pics observés dans les régions 17-10.8 Å et 10-8.5 Å (cf. Figure 2.10). Ensuite, suivant les cas les pics situés vers 3.3 Å et 2.0 Å sont utilisés ou alors ceux positionnés vers 3.3 Å et 5 Å (Srodon, 1980).

Watanabe propose lui aussi une méthode basée sur la position des trois pics observés aux alentours de 14, 9 et 5 Å (cf. Figure 2.10) sans à priori initial sur le type d'empilement (Watanabe, 1981;1988).

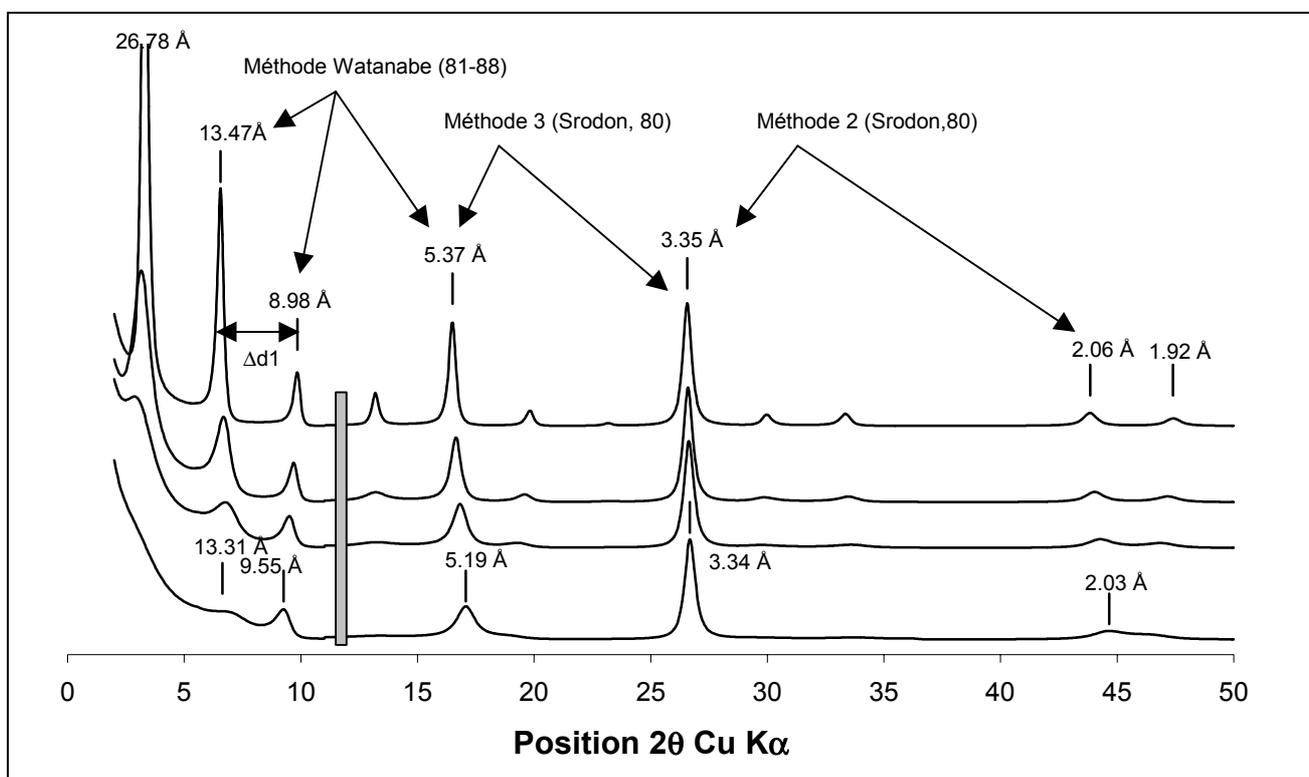


Figure 2.10 : R = 1 MPDO. De haut en bas, les calculs ont été effectués respectivement pour 50, 60, 70 et 80% de feuillets illitiques. La partie grisée indique un changement d'échelle (*3).

2.2.2.2.3. L'ordre partiel

L'ordre partiel se situe entre les cas R = 1 MPDO et R = 0, il est donc nécessaire de fixer une des P_{ij} . Dans le cas d'un interstratifié comportant 60% d'illite, le paramètre P_{SS} doit donc être compris entre 0 (cas R = 1 MPDO) et 0.4 (cas R = 0, $P_{SS} = W_S$). Sur la Figure

2.11, les cas $P_{SS} = 0.1$ et 0.2 ont été introduits. Par rapport au cas $R = 1$ MPDO la plus grande différence se situe dans les petits angles où les intensités des pics aux environs de 28 et 13 Å diminuent avec une augmentation du désordre dans la structure pour finalement ne former plus qu'un épaulement unique vers 18 Å. Les pic à 9.11 et 5.33 Å se décalent tous les vers les petits angles. Ce dernier s'élargit, tandis que les deux pics situés de part et d'autres de celui-ci disparaissent. Le doublet autour de 2 Å lui aussi disparaît pour ne former plus qu'un pic.

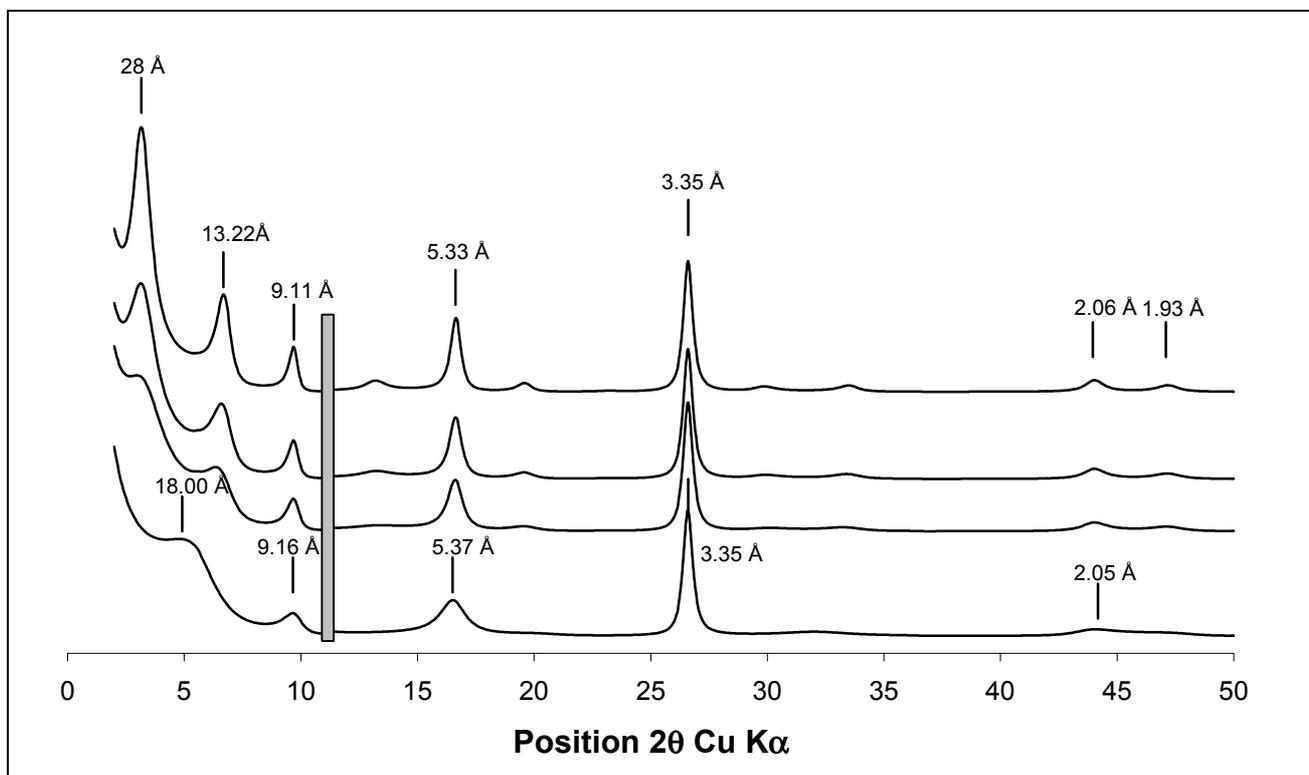


Figure 2.11 : $R = 1$ ordre partiel. De haut en bas, les calculs ont été effectués respectivement pour $P_{SS} = 0$ (cas $R = 1$ MPDO), 0.1, 0.2, 0.4 (cas $R = 0$). La partie grisée indique un changement d'échelle (*3).

2.2.2.2.4. La ségrégation.

Le domaine de la ségrégation est situé entre l'empilement aléatoire ($R = 0$ ou $P_{SS} = W_S$) et le mélange physique ($P_{SS} = 1$). Prenons toujours le cas d'un interstratifié contenant 60% de feuillets illite avec P_{SS} prenant les valeurs 1 (mélange physique), 0.8, 0.6 et 0.4 ($R = 0$). Dans le cas du mélange physique, sur le diffractogramme les pics de l'illite et de la smectite sont différenciés (cf. Figure 2.12). Il faut noter que les facteurs de structure des deux espèces étant différents, les pics caractéristiques de la smectite sont prépondérants bien que cette espèce soit minoritaire. Lorsque le degré de ségrégation diminue, les pics se rapprochent pour finalement n'en former qu'un dans le cas $P_{SS} = 0.4$ ou $R = 0$. Ainsi, les paires de pics à 10.05 et 8.45 Å et celles à 5.62 et 5.0 Å ne forment plus d'un seul pic situé entre chaque paire. Ce phénomène a été décrit par Méring (1949) qui, le premier, a montré que dans le cas d'un interstratifié les réflexions apparaissent entre les pics 00ℓ des pôles purs (ici l'illite et la smectite), et que la position de cette réflexion dépend de la proportion de ces deux pôles. Cette approche avait été reprise par Drits et al. (1994) et

généralisée pour différents édifices interstratifiés sans limitation sur le paramètre d'ordre R.

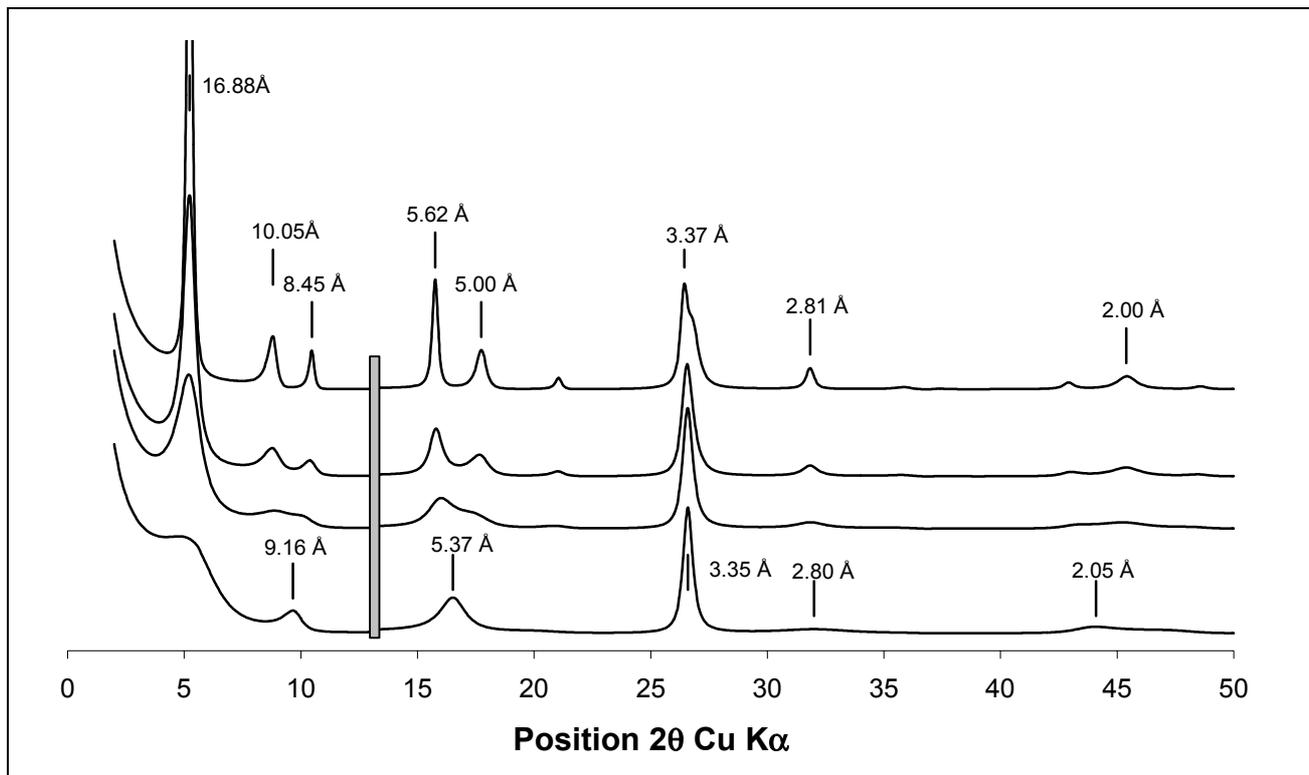


Figure 2.12 : R = 1 ségrégation. De haut en bas, les calculs ont été effectués respectivement pour $P_{SS} = 1, 0.8, 0.6$ et 0.4 . La partie grisée indique un changement d'échelle (*3).

2.2.2.3. Homogénéité du cristal

Nous avons démontré précédemment que pour des interstratifiés de compositions similaires, les diffractogrammes pouvaient présenter des profils tout à fait différents. En fait, suivant le modèle structural statistique considéré pour l'édifice interstratifié, la composition des cristaux et donc leurs comportements vis à vis de la diffraction sont différents. Un interstratifié I/S contenant N feuillets et W_I et W_S feuillets I et S ne contient pas un cristal unique mais $2^2+2^3+2^4+\dots+2^N$ cristaux dans le cas où aucune hypothèse n'est émise sur la nature de l'interstratification. Ainsi, si $N = 3$ les cristaux II, IS, SI, SS, III, IIS, ISI, ISS, SII, SIS, SSI, SSS existent. L'abondance des cristaux contenant 2 feuillets illite et un feuillet smectite I^2S sera la somme des proportions respectives des cristaux IIS, ISI et SII. Ces proportions sont induites par W_I , W_S et la prise en compte des P_{ij} . Prenons, par exemple, le cas d'un interstratifié avec 10 feuillets contenant 50% d'illite et 50% de smectite et considérons respectivement le cas $R = 0$ et le cas $R = 1$ MPDO. Sur l'histogramme ci dessous (cf. Figure 2.13) est représentée la proportion des différents types d'empilements qu'il est possible de rencontrer dans l'interstratifié pour les cristaux de taille $N = 10$. Il apparaît clairement que le cas $R = 1$ MPDO est beaucoup plus homogène que le cas $R = 0$ puisqu'il ne contient qu'un seul type de population S^5I^5 . Certes, ce cas est un peu singulier mais même en considérant un interstratifié avec 70% d'illite, le cristal

comporte une population plus homogène, dans la mesure où la distribution des cristaux présents est plus resserrée autour de la population moyenne I^7S^3 (cf. Figure 2.13).

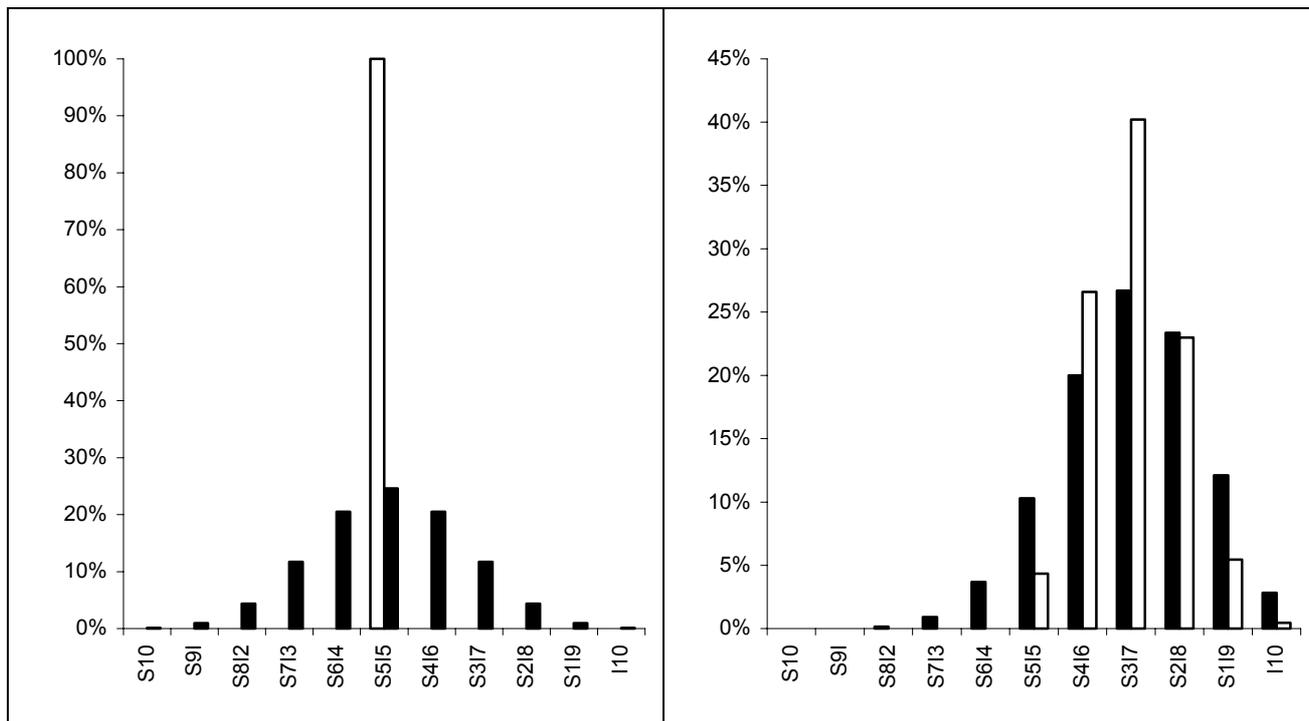


Figure 2.13 : Représentation de la composition des cristaux. En blanc $R = 1$ MPDO, en noir $R = 0$. A gauche, interstratifié comportant 50% d'illite et 50% de smectite, à droite, interstratifié comportant 70% d'illite. S^8I^2 , par exemple, est la somme de tous les cristaux comportant 8 feuillets de smectites et deux feuillets d'illite.

2.2.2.4. n composants

Jusqu'ici, l'interstratification à deux composants a été développée pour $R = 1$. D'un point de vue mathématique, il n'y a aucune limitation aux nombres de composants et des édifices $I/S/S_1/S_2/S_3/S_4/\dots/S_l/\dots/S_n$ peuvent être imaginés. Certains auteurs ont mis en évidence qu'il est sans doute impératif de tenir compte d'une composante vermiculite, en plus de l'illite et de la smectite traditionnellement introduites dans les calculs. En effet, il a toujours été impossible de reproduire parfaitement un diffractogramme expérimental avec deux composants (Reynolds et Hower, 1970; Reynolds, 1989; Lanson et Velde, 1992) alors qu'avec trois le résultat est beaucoup plus satisfaisant (Drits et al., 1997a; Sakharov et al., 1999). La présence d'un tel feuillet du "3^e type" possédant une charge intermédiaire entre la smectite et l'illite a également été suggéré par Meunier et al. (2000) sur la base d'une compilation des données publiées. Il est possible aussi d'augmenter la valeur de R mais cela ne sera pas effectué ici.

2.2.2.4.1. Probabilités indépendantes et notations utilisées

Le but n'est pas ici de redonner toutes les équations nécessaires aux calculs que le lecteur pourra trouver dans l'ouvrage de Drits et Tchoubar (1990) par exemple, mais plutôt d'introduire les notations utilisées dans la suite.

Par exemple, si l'interstratifié comporte 3 composants I, S et V avec $W_I = 0.6$, $W_S = 0.3$ et $W_V = 0.1$, alors la matrice de probabilité P s'écrit :

$$P = \begin{pmatrix} II & IS & IV \\ SI & SS & SV \\ VI & VS & VV \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.6 & 0.3 & 0.1 \\ 0.6 & 0.3 & 0.1 \\ 0.6 & 0.3 & 0.1 \end{pmatrix} \text{ pour } R = 0.$$

Dans la pratique, la seule connaissance de P_{SS} , P_{SV} , P_{VS} et P_{VV} est nécessaire pour le calcul. Dans la suite, seules les probabilités nécessaires au calcul seront données et nous présenterons nos résultats sous forme de tableau (cf. Tableau 2.4)

Nom de l'échantillon considéré						
Etat considéré	R = 0		d ₀₀₁ Å			N (CSD)
			9.9 8	16. 9	12. 9	
Ca + Eg	W _I	0.6				Valeur
	W _S	0.3				
	W _V	0.1				

Tableau 2.4 : Format utilisé pour présenter nos résultats. La partie grisée indique que ces probabilités de succession de feuillets peuvent être déterminées à partir de celles qui sont indiquées. N indique le nombre de feuillets dans l'interstratifié constituant le domaine cohérent de diffraction (**C**oherent **S**caterring **D**omains).

2.2.2.4.2. R = 0

Afin d'illustrer la modification induite par l'introduction d'un troisième composant sur l'allure des diffractogrammes, différents calculs ont été effectués ici (cf. Figure 2.14). Le

pourcentage d'illite a été fixé à 40% et n'a plus été modifié. Ensuite, la composante smectite du départ a été remplacée progressivement par de la vermiculite (avec un pas de 15%) jusqu'à ce que cette dernière remplace complètement le composant de départ. Lorsque le pourcentage de vermiculite augmente, le pic à 16.8 Å voit d'une part sa position se déplacer vers les grands angles pour atteindre 12.15 Å et d'autre part son intensité diminuer puis augmenter. Attardons nous maintenant sur les deux courbes du bas. La dernière possède 40% d'illite et 60% de smectite, l'autre 40% d'illite, 45% de smectite et 15% d'illite. En terme de position et de profil, ces deux diffractogrammes sont relativement proches. Les principales différences résident dans la modification de la position d_{001} et du rapport entre l'intensité de l'épaulement à gauche de ce pic d_{001} et l'intensité de ce pic. Ce rapport est le Saddle Index défini précédemment (cf. paragraphe 2.2.2.1). L'évolution de ce paramètre ressemble fortement à celle décrite pour le cas $R = 0$ avec deux composants I et S lors d'un enrichissement en illite dans l'I/S, alors qu'ici on a uniquement un changement de comportement de la phase expansible, la proportion de feuillets illite étant constante. Cet exemple illustre parfaitement l'attention qui doit être portée aux interprétations de DRX.

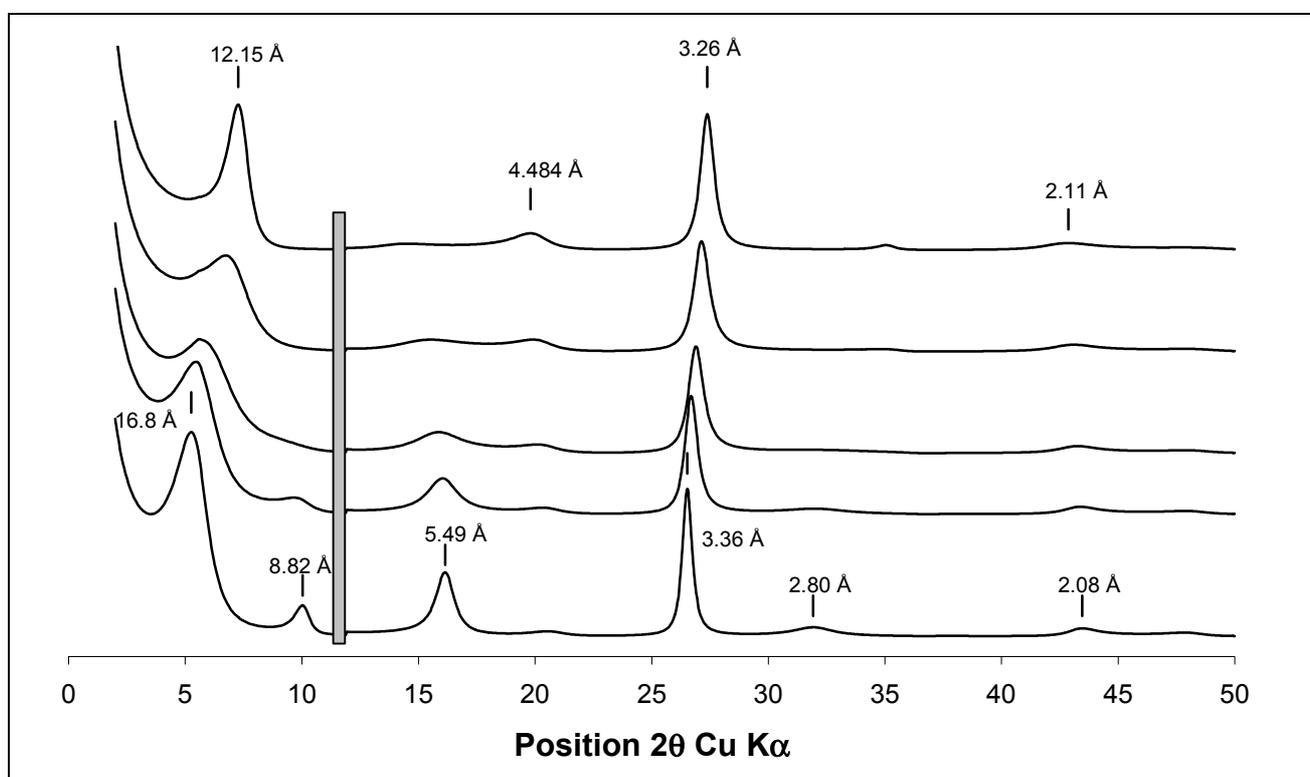


Figure 2.14 : $R = 0$. De haut en bas, la composante vermiculite est remplacée par de la smectite. En haut, 60% de vermiculite sont présents. Ensuite, les courbes sont proposées pour des ajouts successifs de 15% de smectite. La partie grisée indique un changement d'échelle (*3).

2.2.2.4.3. $R = 1$ MPDO

Deux $R1$ MPDO possédant chacun 60% d'illite sont comparés ici :

l'un à deux composants I et S (bas de la Figure 2.15),

l'autre à trois composants I, S et V avec 25% de S et 15% de V.

La principale différence se situe aux petits angles où l'ajout de la composante vermiculite diminue sensiblement l'intensité des trois premières réflexions et déplace leurs positions. Un élargissement sensible de la raie à 5.32 Å est également observé ainsi qu'une diminution de l'intensité des deux pics situés dans la région 30-35° 2θ. Là encore l'application des méthodes de Srodon ou Watanabe serait faussée puisque le déplacement des pics serait attribué à un enrichissement en illite.

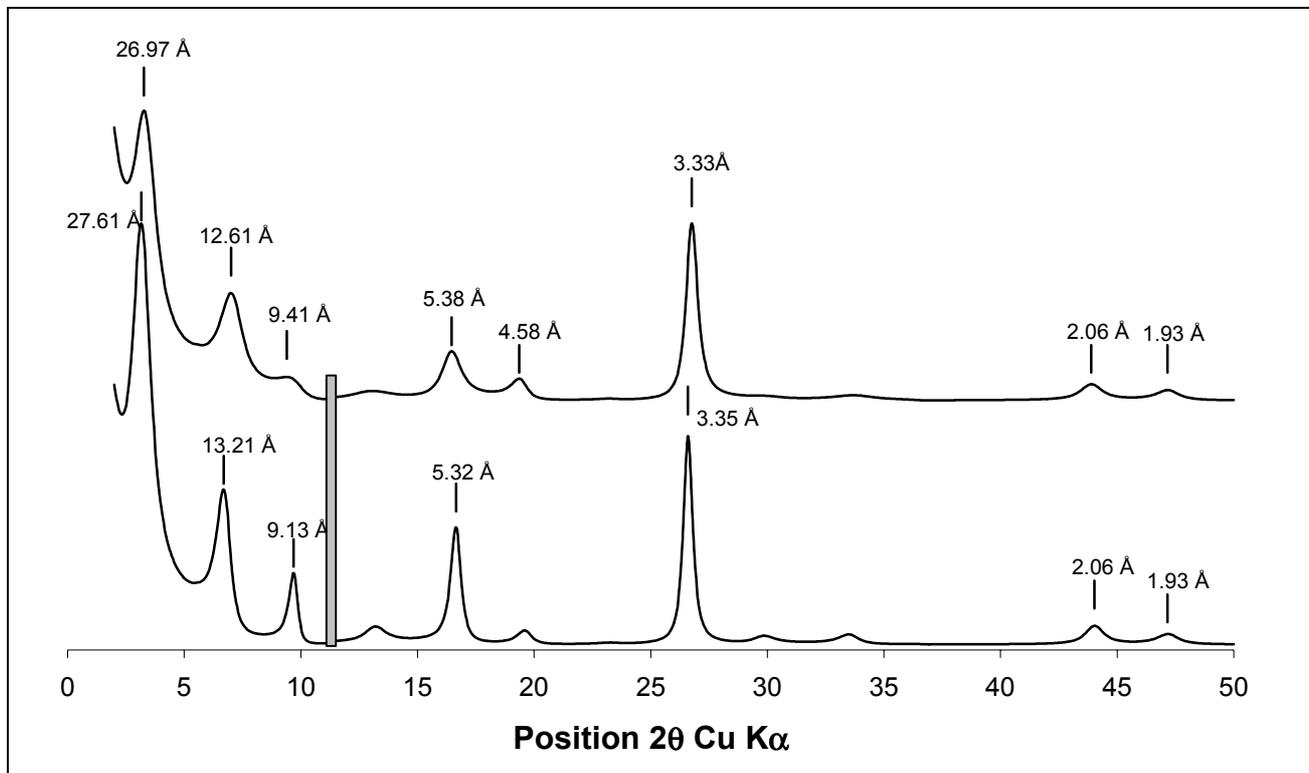


Figure 2.15 : R = 1 MPDO. En haut, le modèle à trois composants I/S/V : 60/25/15, en bas, celui à deux composants I/S : 60/40. La partie grisée indique un changement d'échelle (*3).

2.2.2.4.4. R = 1 Ordre partiel

Dans le paragraphe 2.2.2.3 précédent, l'ordre partiel pour deux composants avait été introduit pour un interstratifié contenant 60% d'illite et 40% de smectite avec $P_{SS} = 0.2$. Dans ce paragraphe, l'objectif est de proposer un modèle où la quantité d'illite est fixe mais pour lequel les propriétés du composant expansible sont variables. Il importe alors d'avoir d'une part des modèles structuraux cohérents et d'autre part des séquences d'empilements des différents types de feuillets identiques dans tous les états. Dans le cas du R0 et du R1-MPDO cette démarche était aisée car quelque soit le nombre de composants envisagés dans ces deux cas, soit $P_{ij} = W_j$ (cas R = 0) soit $P_{ii} = 0$ (si i est un feuillet minoritaire). Il s'agit maintenant de déterminer les contraintes induites sur les P_{ij} dans le cas de l'ordre partiel.

Les paramètres donnés ci dessous nous permettent d'obtenir la matrice d'abondance des paires W_{Paires} .

Interstratifié I/S					
Etat Considéré	R = 1 Ordre Partiel		d ₀₀₁ en Å		N (CSD)
			9.98	16.9	
EG	W _I	0.6			12
	W _S	0.4		0.2	

$$\text{Ici } W_{\text{paires}} = \begin{pmatrix} 0.28 & 0.32 \\ 0.32 & 0.08 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_{II} & W_{IS} \\ W_{SI} & W_{SS} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_I \cdot P_{II} & W_I \cdot P_{IS} \\ W_S \cdot P_{SI} & W_S \cdot P_{SS} \end{pmatrix}.$$

Faisons l'hypothèse que les 40% de smectite soient transformés en 20% de smectite et 20% de vermiculite, alors:

⇒ W_{II} reste inchangé car le pourcentage d'illite n'est pas modifié,

⇒ W_{IS}¹ est décomposé en deux termes W_{IS}² + W_{IV}². Ceci correspond à la transformation de la smectite initiale en smectite (W_{IS}²) et de la smectite initiale en vermiculite (W_{IV}²).

L'exposant 1 indique la valeur de départ, le 2 signifie celle d'arrivée (après transformation),

⇒ W_{SI}¹ est décomposé en deux termes W_{SI}² + W_{VI}²,

⇒ et W_{SS}¹ est décomposé en quatre termes W_{SS}² + W_{SV}² + W_{VS}² + W_{VV}².

Si la distribution des feuillets S et V est aléatoire alors

$$\frac{W_{SS}}{W_{SV}} = \frac{W_S \cdot P_{SS}}{W_S \cdot P_{SV}} = \frac{W_S \cdot W_S}{W_S \cdot W_V} = \frac{W_S}{W_V} = \frac{0.2}{0.2} = 1.$$

$$\text{De même, } \frac{W_{VS}}{W_{VV}} = \frac{W_S}{W_V} = 1.$$

Reste alors, à répartir W_{SS}¹ entre les deux entités W_{SS}² + W_{SV}² = 2.W_{SS}² = 2.W_{SV}² et W_{VS}² + W_{VV}² = 2.W_{VV}² = 2.W_{VS}².

$$\text{Or, } \frac{W_{SS} + W_{SV}}{W_{VS} + W_{VV}} = \frac{W_S \cdot (P_{SS} + P_{SV})}{W_V \cdot (P_{VS} + P_{VV})} = \frac{W_S \cdot (W_S + W_V)}{W_V \cdot (W_S + W_V)} = \frac{W_S}{W_V} = 1.$$

Ainsi W_{SS}² + W_{SV}² et W_{VS}² + W_{VV}² sont égales et valent respectivement 0.04 ($\frac{W_{SS}^1}{2} = \frac{0.08}{2}$) et

les quatre W_{ij}² avec i et j = S et V valent 0.02 (par

$$\text{exemple } W_{SS}^2 = W_{SV}^2 = \frac{W_{SS}^2 + W_{SV}^2}{2} = \frac{0.04}{2}).$$

Seuls ces quatre paramètres sont nécessaires pour notre calcul car ils nous permettent d'introduire les probabilités de succession de feuillets souhaitées puisque P_{ij} = W_{ij}/W_i. Finalement, notre interstratifié à trois composants a les caractéristiques suivantes :

Ordre partiel 3 composants						
Etat considéré	R = 1		d ₀₀₁ Å			N (CSD)
			9.9 8	16. 9	12. 9	
Ca + Eg	W _I	0.6				12
	W _S	0.2				
	W _V	0.2		0.1	0.1	

$$\text{Avec } W_{\text{paires}} = \begin{pmatrix} 0.28 & 0.16 & 0.16 \\ 0.16 & 0.02 & 0.02 \\ 0.16 & 0.02 & 0.02 \end{pmatrix}.$$

Numériquement, il est aisé de s'assurer de la validité du modèle en comparant les deux valeurs de W_{paires} obtenues pour deux et trois composants. W_{II} est bien inchangée et égale à 0.28, $W_{IS}^1 = W_{IS}^2 + W_{IV}^2$ ($0.32 = 0.16 + 0.16$), etc...

Comme dans le cas du R = 1 MPDO, les plus grands changements sont visibles aux petits angles et ils sont voisins en terme de description, c'est à dire un élargissement et une diminution d'intensité des trois premières réflexions et un déplacement de leurs positions respectives (cf. Figure 2.16).

Le pic à 5.33 Å diminue d'intensité tandis que le pic situé à sa droite devient plus marqué. Un élargissement est également observable pour le pic à 3.35 Å avec un léger shift du coté grands angles. Le doublet à 2.06 et 1.93 Å lui ne subit aucune évolution majeure.

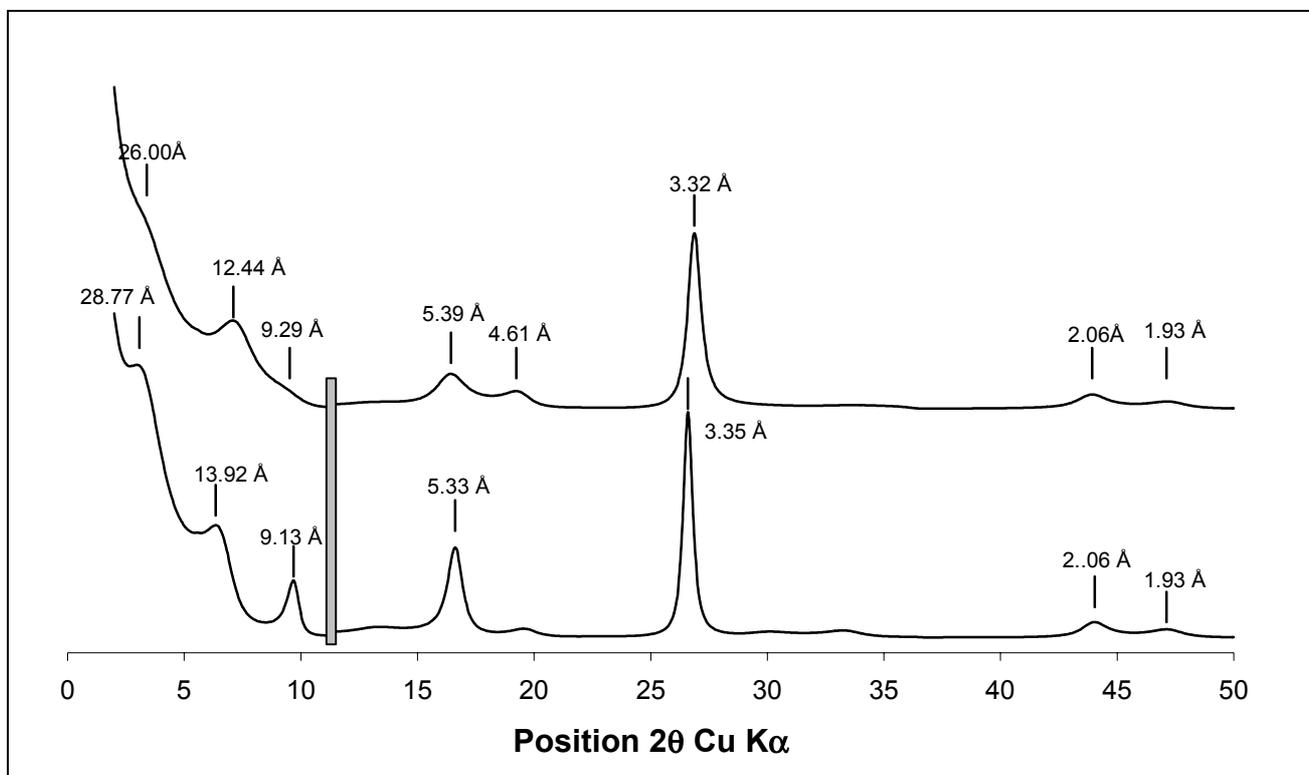


Figure 2.16 : R = 1 ordre partiel. En haut, le modèle à trois composants, en bas, celui à deux composants. La partie grisée indique un changement d'échelle (*3).

2.2.2.4.5. Ségrégation

L'interstratifié déjà calculé pour 2 composants I et S avec 60% d'illite et 40% de smectite et $P_{SS} = 0.6$ a été transformé en trois composants tout en conservant le même modèle structural. Ici, les deux cas ci dessous ont été calculés :

1 ^{er} Cas						
Etat considéré	R = 1		d ₀₀₁ Å			N (CSD)
			9.9 8	16. 9	12. 9	
Ca + Eg	W _I	0.6				12
	W _S	0.2				
	W _V	0.2				
2 ^{ième} Cas						
Etat considéré	R = 1		d ₀₀₁ Å			N (CSD)
			9.9 8	16. 9	12. 9	
Ca + Eg	W _I	0.6				12
	W _S	0.2				
	W _V	0.2				

Dans le premier cas, la transformation a été effectuée comme précédemment en respectant la proportionnalité induite par le rapport W_S/W_V , la distribution entre les feuillets S et V s'effectuant de manière aléatoire. Dans le second cas, $W_{SS}^1 = 0.24$ a aussi été répartie de manière égale comme dans le cas précédent entre $W_{SS}^2 + W_{SV}^2 = 0.12$ et $W_{VS}^2 + W_{VV}^2 = 0.12$, mais ensuite la répartition a été modifiée entre les quatre W_{ij}^2 . Au lieu d'avoir $W_{ij}^2 = 0.06$ comme dans le premier cas, ici $W_{SS}^2 = W_{VV}^2 = 0.1$ et $W_{SV}^2 = W_{VS}^2 = 0.02$. Dans ce cas, la ségrégation pour les feuillets S et V est plus marquée que dans le cas précédent. Graphiquement ceci se traduit dans la région des petits angles, par la présence d'un pic et de deux épaulements (2^{ième} cas) contre un pic et un épaulement (1^{er} cas) (cf. Figure 2.17).

Par rapport au modèle à deux composants, là aussi, l'allure du diffractogramme a subi de réels changements qui, comme dans les cas décrits précédemment, sont essentiellement visibles aux petits angles et vers 5 Å.

Le pic à 17 Å se déplace fortement vers les grands angles et voit son intensité diminuer nettement, tandis que le pic à 9.97 Å se déplace lui vers les petits angles. Le rapport d'intensité entre le pic à 5.53 Å et son voisin positionné autour de 5 Å dans le cas de l'interstratifié à deux composants s'inverse pour celui à trois composants. Quant au pic à 3.35 Å il se déplace fortement vers les grands angles.

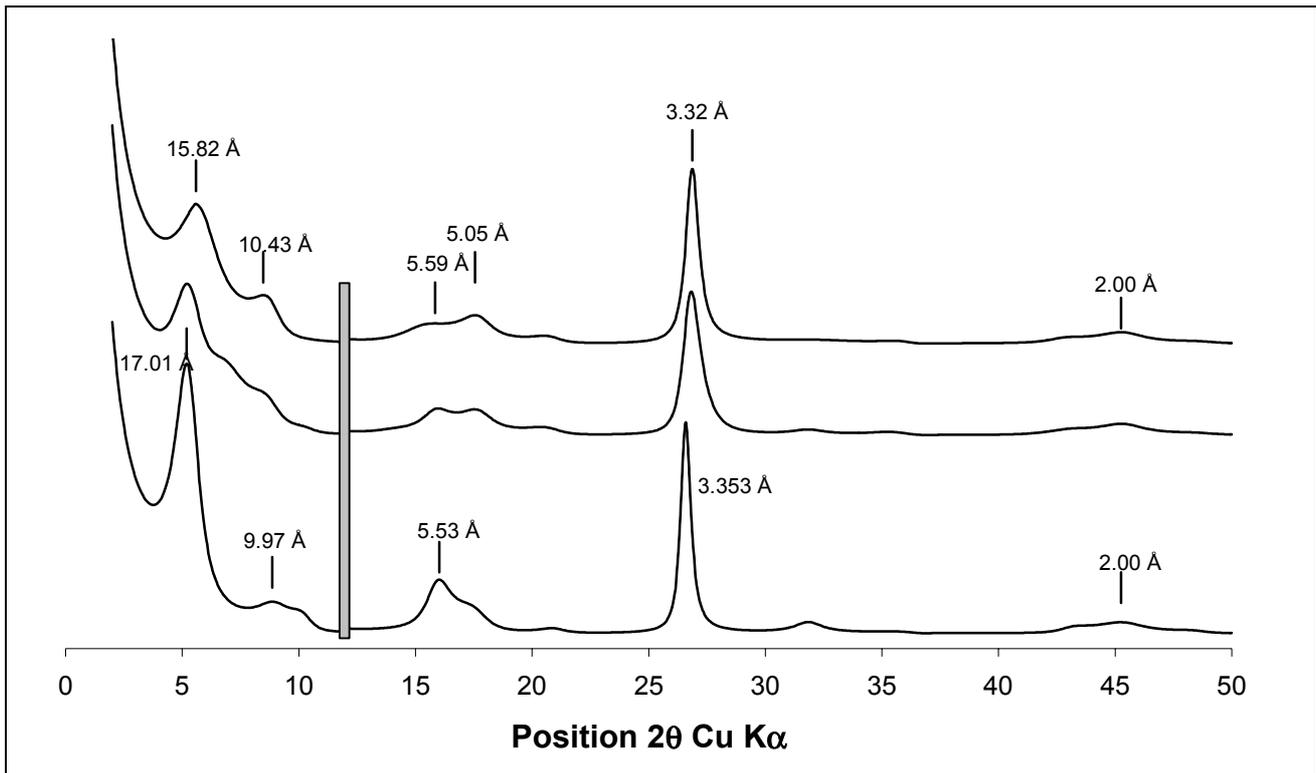


Figure 2.17 : R = 1 ségrégation. En haut, le modèle à trois composants correspondant au cas numéro 1 (voir texte), au milieu, le cas numéro 2, en bas, l'interstratifié à deux composants. La partie grisée indique un changement d'échelle (*3).

2.2.2.5. Intérêt de la simulation

Afin de déterminer la composition des phases interstratifiées, nombre d'auteurs proposent des abaques d'identification calculés à l'aide de logiciels de simulation. Dans la majorité des cas, le logiciel utilisé est Newmod (Reynolds, 1985). Pour construire les abaques d'identification, les auteurs basent leurs calculs sur la position des pics et dans certains cas sur les rapports d'intensité. Ces méthodes se veulent simples et rapides d'utilisation, mais les travaux de cette thèse montrent que cette simplification présente deux défauts majeurs :

Il est supposé par ces auteurs que l'interstratifié à identifier est unique et composé uniquement de deux composants : Illite et Smectite. Or, l'influence d'une composante vermiculite a été démontrée sur l'intensité et la position des pics. Par exemple, dans le cas d'un R0, la modification du Saddle index avec l'introduction de vermiculite dans un I/S a été démontrée. La méthode d'Inoue et al. (1989) utilise précisément ce Saddle index pour déterminer le pourcentage d'illite dans l'interstratifié.

Enfin, les paramètres statistiques de l'interstratification sont fixés de manière arbitraire. Par exemple, Srodon (1980) suppose que si une réflexion apparaît entre 5.3° et 8.7° 2θ (diffractogramme enregistré à l'éthylène glycol), cela signifie que l'interstratification est ordonnée. Ici encore, cette hypothèse ne prend en compte que le cas d'un interstratifié I/S avec une smectite basse charge possédant deux couches EG dans son interfoliaire. Par exemple, nous avons décrit précédemment un interstratifié I/S/V : 40/30/30 avec un pic

vers 14.7 Å donc compris dans la région proposé par Srodon bien que le paramètre R soit égal à 0.

Admettons ces imperfections et appliquons les méthodes développées par Srodon (1981) et Inoue et al. (1989) à un des échantillons du site de l'EST qui présente la particularité de présenter un pic à 17 Å pour déterminer le pourcentage d'illite dans cet échantillon. Pour ces deux auteurs, l'allure du diffractogramme considéré implique un paramètre d'ordre $R = 0$.

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 2.5.

Méthode utilisée	Srodon	Inoue
% Illite déterminé	25	45

Tableau 2.5 : % d'illite déterminé en utilisant la méthode de Srodon et Inoue.

Les pourcentages d'illites donnés par ces deux méthodes sont différents. Quelle est la réalité ? En fait ces deux valeurs bien que différentes permettent de reproduire correctement la position des pics du diffractogramme expérimental (cf. Figure 2.18 et 2.19). Cependant dans les deux cas, le profil est très mal reproduit, ce qui indique sans aucun doute que les modèles proposés sont imparfaits. Ceci souligne l'importance de toujours comparer les diffractogrammes expérimentaux et calculés sur les bases d'identifications rapides afin d'évaluer la justesse du modèle.

Pour pallier ces limitations, et afin d'identifier précisément les minéraux argileux rencontrés, une méthode de comparaison directe entre les profils expérimentaux et des diffractogrammes calculés à partir de modèles structuraux cohérents est proposée. Le formalisme du calcul est basé sur le travail de Kakinoki et Komura (1952) reformalisé ensuite par Sakharov et Drits (1973), Plançon et Tchoubar (1977), et Drits et Tchoubar (1990). Cette approche matricielle donne des résultats comparables à ceux obtenus par Reynolds. Pour notre étude, nous utiliserons le logiciel développé par Sakharov et Drits (1973). Ce logiciel permet de calculer des interstratifiés sans limitation sur le nombre de composants ni sur les paramètres statistiques utilisés. De plus, il est aisé de modifier les coordonnées des atomes dans le cristal ainsi que leur nature pour reproduire au mieux la composition chimiques des phases naturelles. Enfin, en présence d'un échantillon polyphasique le logiciel ajuste automatiquement le pourcentage de ces différentes phases. Malheureusement, à l'heure actuelle, aucun logiciel ne permet d'affiner automatiquement les différents paramètres. **Ainsi, la démarche employée peut s'avérer longue. Cependant, c'est la meilleure (et unique) façon de déterminer un modèle cristallographique de manière correcte à ce jour.**

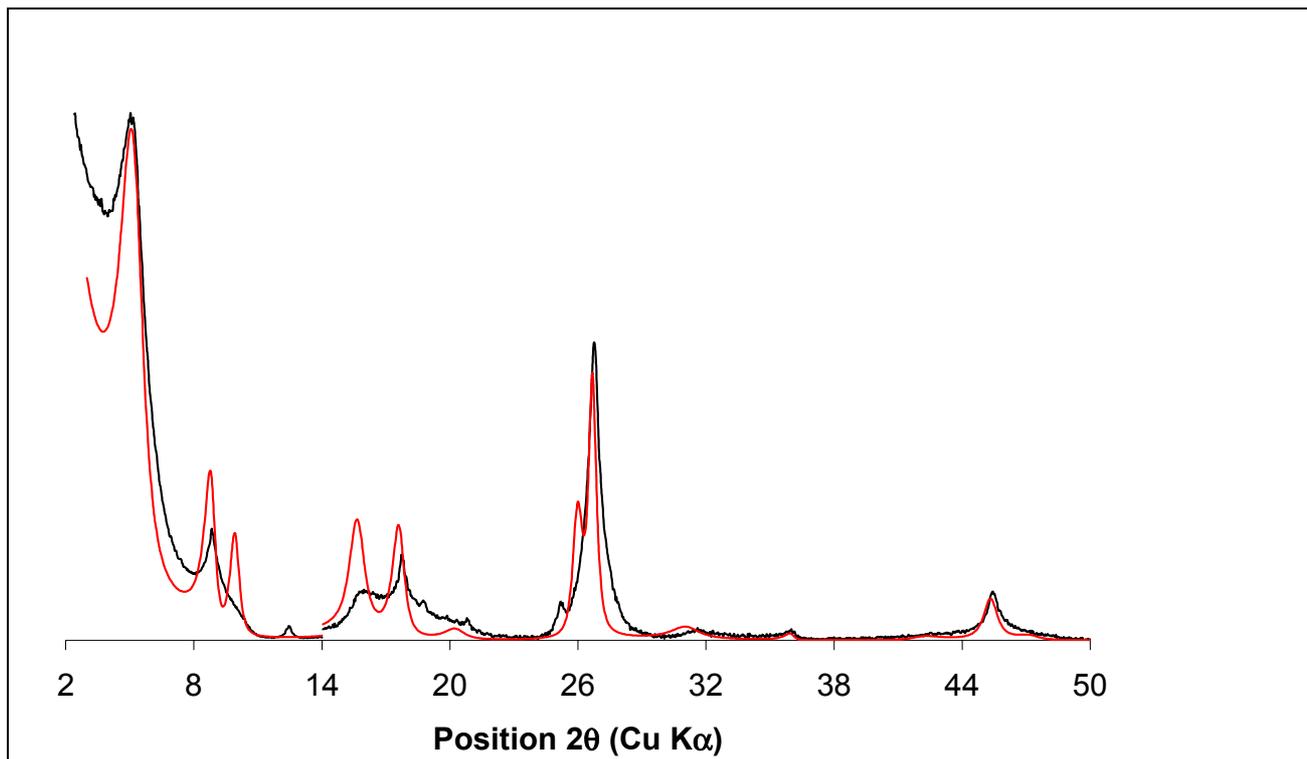


Figure 2.18 : Comparaison entre le diffractogramme simulé (en rouge) en utilisant les paramètres obtenus avec la méthode de Srodon et le diffractogramme expérimental Na+EG (en noir)

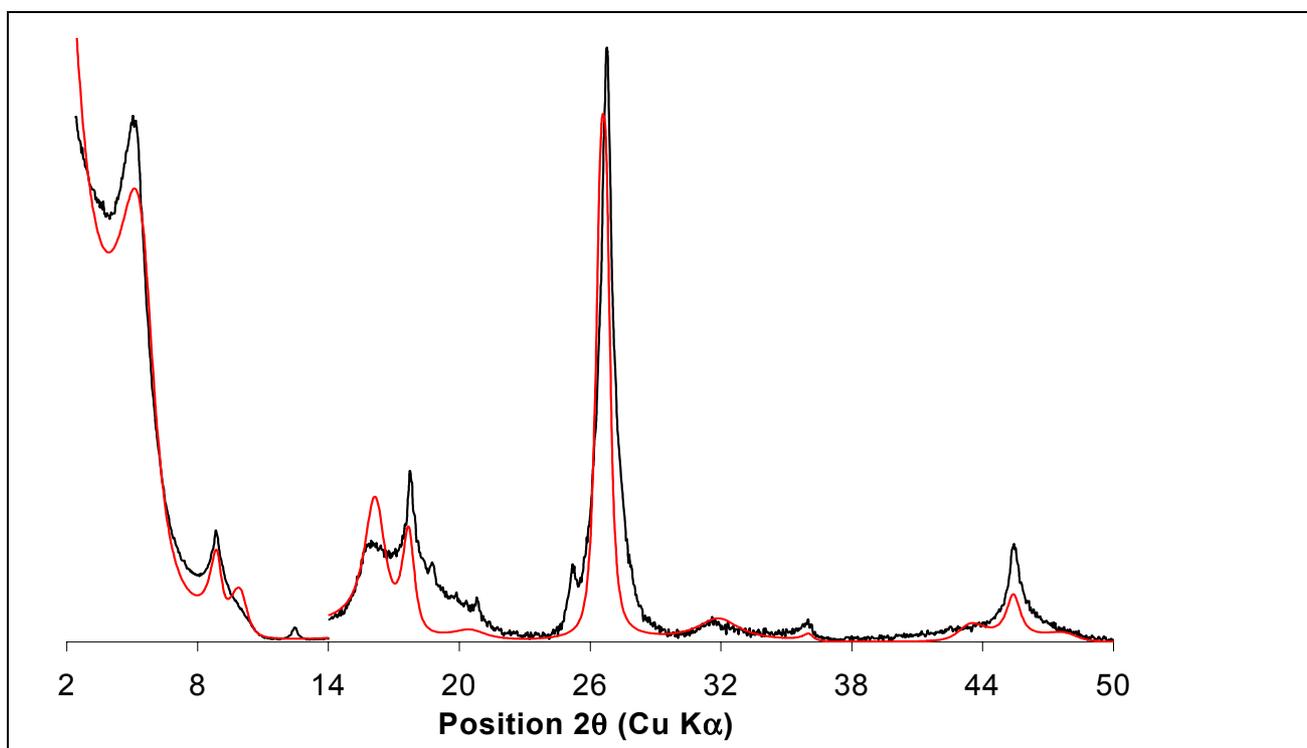


Figure 2.19 : Comparaison entre le diffractogramme simulé (en rouge) en utilisant les paramètres obtenus avec la méthode d'Inoue et le diffractogramme expérimental Na+EG (en noir)

2.2.2.6. Le modèle structural

Un modèle structural cohérent doit comprendre le nombre de phases qui composent la fraction argileuse. Pour chaque phase interstratifiée, doivent être définis les proportions des différents types de feuillets (non gonflants / gonflants, en particulier), le nombre de feuillets constituant les cristaux et les séquences d'empilement des différents types de feuillets au sein de ces cristaux.

Dans notre cas, les modèles structuraux sont validés par comparaison des diffractogrammes calculés sur la base de ces modèles avec les profils expérimentaux.

Le modèle est validé quand, pour un même modèle structural, une bonne concordance sur la position des raies, **leurs profils** et leurs rapports d'intensité sont obtenus entre simulation et expérience, le tout pour l'ensemble des diffractogrammes expérimentaux enregistrés à partir du même échantillon. En général, les traitements Ca-AD, Ca-EG, et Na-AD ont été utilisés car ils permettent d'obtenir des diffractogrammes expérimentaux radicalement différents en termes de profils et positions des raies pour un même échantillon et, par conséquent, ils permettent de discriminer efficacement les modèles structuraux envisagés.

2.3. CE QU'IL FAUT RETENIR

Parce que tous les phyllosilicates dioctaédriques possèdent des dimensions voisines dans le plan ab, la présence d'interstratifiés est courante. Pour décrire ces édifices, un formalisme matriciel basé sur des statistiques markoviennes est utilisé. Ainsi, pour un interstratifié contenant deux types de feuillets, la connaissance de l'abondance du composant minoritaire et de la probabilité de succession de ces feuillets minoritaires suffit à décrire le cristal (vrai si $R \leq 1$).

Afin de caractériser ces minéraux il est indispensable d'effectuer une comparaison directe entre les diffractogrammes calculés et expérimentaux. De plus, seule la simulation de toutes les caractéristiques (positions des pics, rapports d'intensité, profils) d'un ensemble de diffractogrammes enregistrés après différents traitements sur le même échantillon permet de fournir un modèle structural cohérent.

3. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET METHODES D'INVESTIGATION

3.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LA DRX

La préparation des échantillons doit être effectuée soigneusement car de la qualité de ce travail amont dépend celle des résultats. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes attachés à caractériser la minéralogie de la fraction argileuse. Cette dernière doit être extraite de l'argilite de l'Est qui est une roche relativement indurée (cf. Figure 3.1)

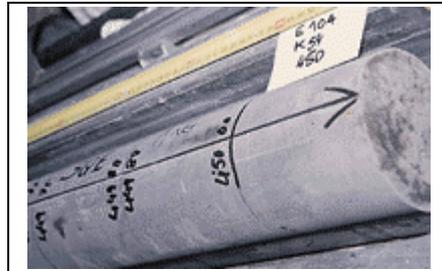


Figure 3.1 : Carotte prélevée dans le forage EST 104 du site de l'EST.

3.1.1. Traitements préliminaires

La première étape consiste donc à désagréger la roche de départ, tout d'abord de manière grossière au marteau pour obtenir des fragments centimétriques, puis plus finement en lui faisant subir des cycles gel-dégel après imbibition dans l'eau. Si ce traitement s'avère insuffisant, les résidus sont passés dans un broyeur à anneaux. Il est important de bien désagréger la roche de départ afin d'augmenter la surface spécifique des grains et de rendre ainsi les traitements chimiques qui vont suivre les plus efficaces possibles.

Les carbonates sont éliminés en traitant l'échantillon à 70°C avec une solution d'acide acétique et d'acétate de sodium tamponnée à pH = 5 pendant une nuit (Jackson, 1956). Une fois l'opération réalisée, l'échantillon est lavé deux fois à l'eau Milli-Q ($18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) afin qu'il se trouve dans des conditions de pH proche de la neutralité.

La matière organique est supprimée en utilisant une solution d'eau oxygénée (30%) à 50°C. Des ajouts successifs du réactif ont lieu jusqu'à disparition du dégagement gazeux causé par la dégradation de la matière organique.

Bien entendu, suivant la nature de l'échantillon, l'expérimentateur supprimera d'abord les carbonates ou d'abord la matière organique. Pour les argilites de l'EST, les carbonates seront supprimés avant la matière organique alors que pour les échantillons du Gulf Coast cela sera l'inverse.

3.1.2. Fractionnement granulométrique

Ensuite, il convient de réaliser un fractionnement granulométrique de l'échantillon afin d'éliminer au maximum les phases non phyllosilicates (quartz ou pyrite par exemple) dans l'optique de simplifier la minéralogie de l'échantillon et de rendre son identification plus facile, mais aussi, pour permettre une orientation optimale des échantillons (cf. paragraphe 3.1.4). Le principe de ce fractionnement repose sur la loi de Stokes qui exprime la vitesse de sédimentation v d'une particule sphérique dans un liquide visqueux,

$$v = \frac{D^2(\rho_p - \rho_l)g}{18\eta}$$

où g est l'accélération de la pesanteur (9.81 ms^{-2}), ρ_p et ρ_l sont les masses volumiques de l'argile et de l'eau, η est la viscosité de l'eau, et D le diamètre de Stokes de la particule, égal à son diamètre réel en première approximation.

Pour pouvoir extraire de plus grosses quantités de fraction argileuse et afin de réduire le temps nécessaire à ce fractionnement granulométrique, ce dernier est réalisé par centrifugation. Dans ce but, on utilise un rotor avec berceau pivotant afin d'obtenir une accélération centrifuge parallèle au tube. Dans ce cas là, le temps de centrifugation t (minutes) et la vitesse de rotation du rotor V_r (rpm) sont reliés par l'équation suivante :

$$t.V_r^2 = \frac{63E8.\eta.\log_{10}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{D^2.(\rho_p - \rho_l)}$$

avec η en poises, D en micromètres, et r_1 et r_2 les deux rayons entre lesquels le prélèvement est effectué.

Dans cette étude, le fractionnement granulométrique se fait en deux étapes. Tout d'abord la fraction inférieure à $2 \mu\text{m}$ est recueillie puis celle inférieure à $0.2 \mu\text{m}$. Sur le tableau 3.1 sont indiquées les conditions de ces extractions.

T = 20°C $\rho_p = 2.65 \text{ gcm}^{-3}$ $r_1 = 6 \text{ cm}$ $r_2 = 14 \text{ cm}$		
Fraction recueillie	V_r	Temps de centrifugation
<2 μm	700 rpm	8 min
<0.2 μm	4000 rpm	25 min

Tableau 3.1 : Conditions utilisées pour extraire la fraction < 0.2 et $2\mu\text{m}$.

Avant la centrifugation, la suspension de départ est diluée afin d'éviter des problèmes d'aggrégations entre les particules. Une fois centrifugée, la suspension est mise à flocculer en ajoutant du CaCl_2 1M (10 ml par litre), dans le but de concentrer les particules dans un volume d'eau beaucoup plus petit.

3.1.3. Echange cationique

Les échanges cationiques sont effectués en agitant la fraction argileuse dans une solution saline 1 molL^{-1} du cation désiré. Ensuite, plusieurs lavages sont effectués en centrifugeuse afin de retirer le cation en excès avec de l'eau Milli-Q ($18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$).

3.1.4. Préparation des lames orientées

Comme la distance basale selon c^* est le paramètre permettant de caractériser au mieux les minéraux argileux, les diffractogrammes sont enregistrés sur des préparations

orientées dans lesquelles les particules sont préférentiellement déposées parallèlement au support afin d'augmenter au maximum l'intensité des réflexions 00 ℓ . Idéalement, les lames analysées par diffraction X doivent être parfaitement lisses, planes, assez longues et épaisses et minéralogiquement homogènes sur l'épaisseur. Ces caractéristiques sont cruciales pour une analyse quantitative. Deux méthodes de préparation de lames orientées ont été utilisées lors de cette étude.

3.1.4.1. Méthode pipette

A l'aide d'une pipette, une suspension d'argile suffisamment concentrée (pour avoir un échantillon assez épais) est déposée sur une lame en verre. Grâce à la tension superficielle de la suspension, jusqu'à 4 ml de suspension peuvent être déposés sur une lame de 10 cm² environ. La lame est posée sur une plaque chauffante (40-50°C) pendant 1 heure pour que l'eau s'évapore.

3.1.4.2. Méthode millipore

La méthode Millipore consiste à filtrer la suspension argileuse sur un filtre microporeux (porosité 0.4 μ m) en appliquant un vide. Afin de favoriser l'écoulement rapide de la suspension à travers le filtre et donc de minimiser la ségrégation, la suspension est diluée. Une fois l'eau écoulée, une lame de verre est posée sur le film d'argile, ensuite, l'ensemble lame + filtre est retourné et mis à sécher jusqu'à ce qu'il soit possible de décoller le filtre du film argileux qui lui reste solidaire de la lame de verre.

3.1.4.3. Méthode employée

Marques (2001), a montré qu'il est préférable d'utiliser la méthode Millipore pour s'affranchir des problèmes d'homogénéité de l'échantillon et de correction d'épaisseur. Cependant, la méthode millipore induit des rapports d'intensité entre petits et grands angles qui, pour l'instant, sont impossibles à reproduire lors de la simulation. Ce phénomène a été vérifié dans différents laboratoires à travers le monde et, par conséquent, la méthode de préparation utilisant la pipette a été celle retenue pour nos mesures.

3.1.5. Enregistrement des diffractogrammes de rayons X

Le diffractomètre utilisé est un Bruker (ex-Siemens) D5000. Notre but étant de simuler les diffractogrammes expérimentaux enregistrés, un soin particulier doit être apporté à l'alignement de l'appareil, aux conditions d'enregistrement (humidité relative, temps de comptage, pas de comptage....) et, bien entendu, à la préparation de l'échantillon.

Les diffractogrammes sont enregistrés entre 2° et 50° 2 θ Cu K α avec un pas de 0.04°, un temps de comptage de 6s par pas. La fente de divergence, les 2 fentes de Soller, la fente d'antidiffusion et la fente du détecteur ont respectivement des valeurs de 0.5°, 2.3°, 0.5° et 0.06°.

3.1.5.1. Alignement

Nous ne détaillerons pas la procédure d'alignement du diffractomètre, cependant nous l'illustrerons avec un cas concret. Plusieurs phénomènes peuvent induire un mauvais positionnement des pics expérimentaux mais la plus fréquente et habituellement la plus importante des erreurs provient du déplacement s de la surface de l'échantillon par rapport à l'axe de rotation du diffractomètre. Dans ce cas, $\Delta 2\theta(\text{rad}) = \pm 2 \cdot s \cdot \cos(\theta) / R$ où R est le rayon du diffractomètre. $\Delta 2\theta(\text{rad})$ mesure le décalage angulaire entre la position obtenue pour un bon alignement et celle provenant de la mesure liée au déplacement s . Le décalage des raies s'effectue dans un sens ou dans l'autre suivant la direction du déplacement de l'échantillon.

Sur la Figure 3.2, sont représentés deux diffractogrammes expérimentaux, l'un enregistré avec un alignement du diffractomètre correct, l'autre avec un déplacement de + 200 μm de l'échantillon. Ce dernier cas engendre un déplacement systématique des pics vers les grands angles. Avec des valeurs croissantes de θ , ce déplacement est plus faible. Après application de la correction décrite ci-dessus, les diffractogrammes coïncident (cf. Figure 3.3). Dans cet exemple, la présence de kaolinite et de mica permet facilement de détecter le problème d'alignement. Par contre, si aucune impureté n'est présente, ces décalages de raies auraient pu être imputés à la structure du minéral à identifier alors qu'il s'agit simplement d'un problème expérimental.

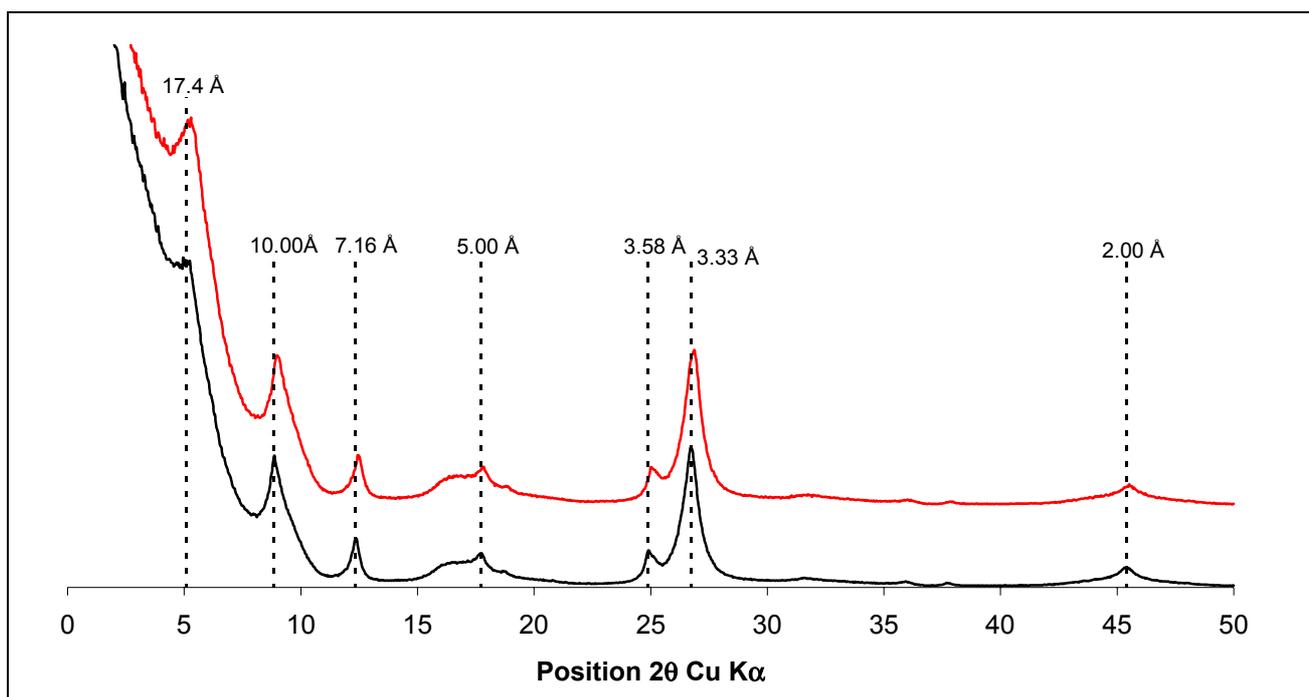


Figure 3.2 : En noir, le diffractogramme expérimental enregistré avec un bon alignement de l'appareil, en rouge, un déplacement de l'échantillon vers le haut a été introduit.

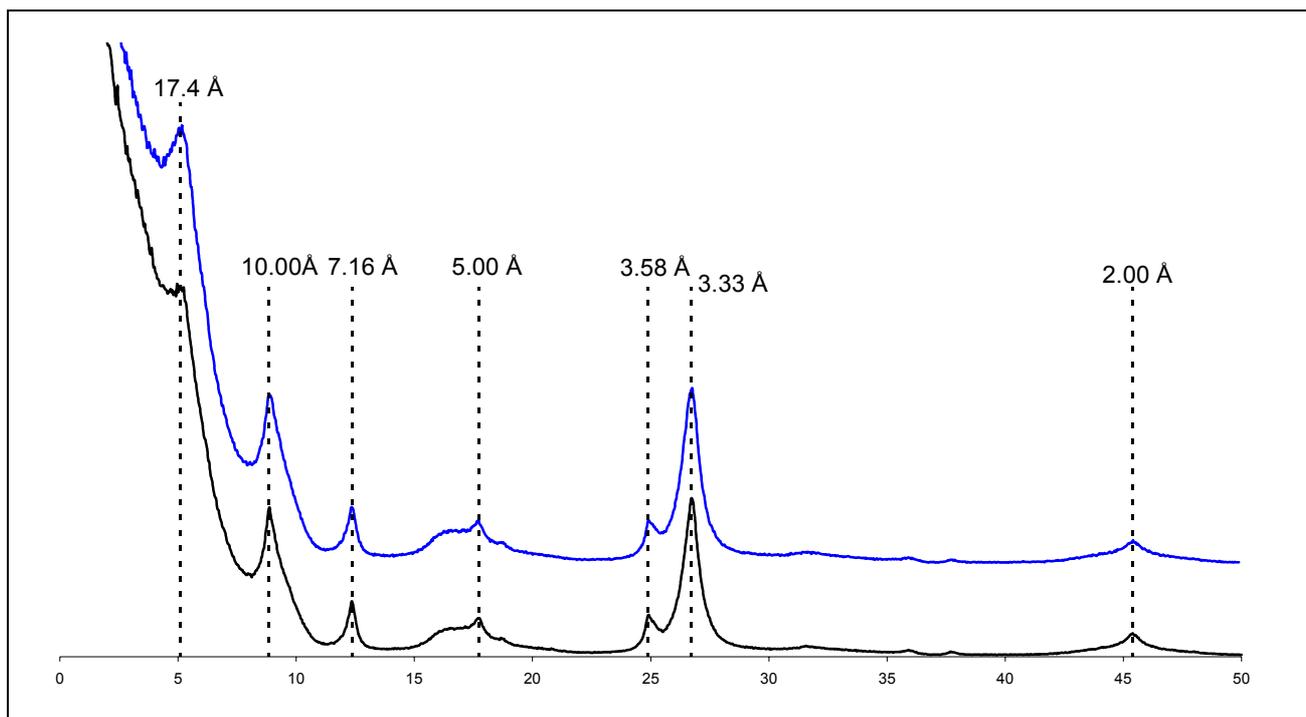


Figure 3.3 : En noir, le diffractogramme expérimental enregistré avec un bon alignement de l'appareil et en bleu, le diffractogramme obtenu après correction du déplacement de l'échantillon.

3.1.5.2. Contrôle de l'humidité lors de l'enregistrement

Pour l'état naturel, l'humidité est contrôlée au cours de l'enregistrement à l'aide d'une chambre Anton Paar car l'humidité relative de la pièce varie en fonction de la saison. A Grenoble, où ont été effectuées les mesures, la variabilité annuelle est de 30-60% RH. Or, suivant les échantillons considérés, le diffractogramme expérimental change de manière considérable en fonction de l'humidité (cf. Figure 3.4 et 3.5) surtout dans la région des petits angles. Pour l'échantillon essentiellement smectitique, la position du premier pic varie entre environ 12.5 Å et 24 Å. Pour l'échantillon essentiellement illitique, il faut augmenter l'humidité de manière considérable pour voir apparaître un changement.

Dans la pratique, nous enregistrons nos diffractogrammes avec une humidité relative de 40%. Pour l'état glycolé, la solvataion est assurée en disposant la lame orientée dans une atmosphère d'éthylène glycol vapeur à 70°C pendant 1 nuit. L'humidité n'est pas contrôlée lors de l'enregistrement.

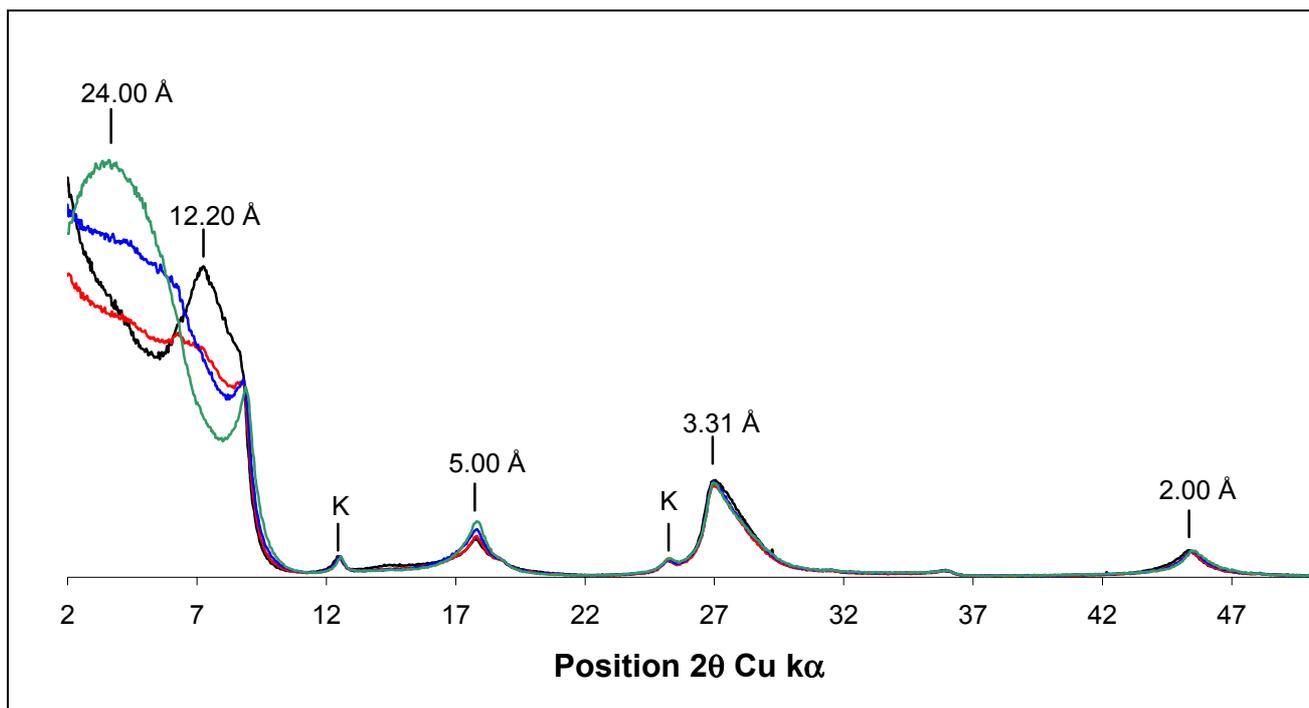


Figure 3.4 : Diffractogrammes d'un échantillon essentiellement smectitique (saturé Na) enregistrés pour différentes humidités relatives. En noir, RH = 40%, en rouge, RH = 45%, en bleu, RH = 50%, en vert, RH = 60%. K signifie Kaolinite.

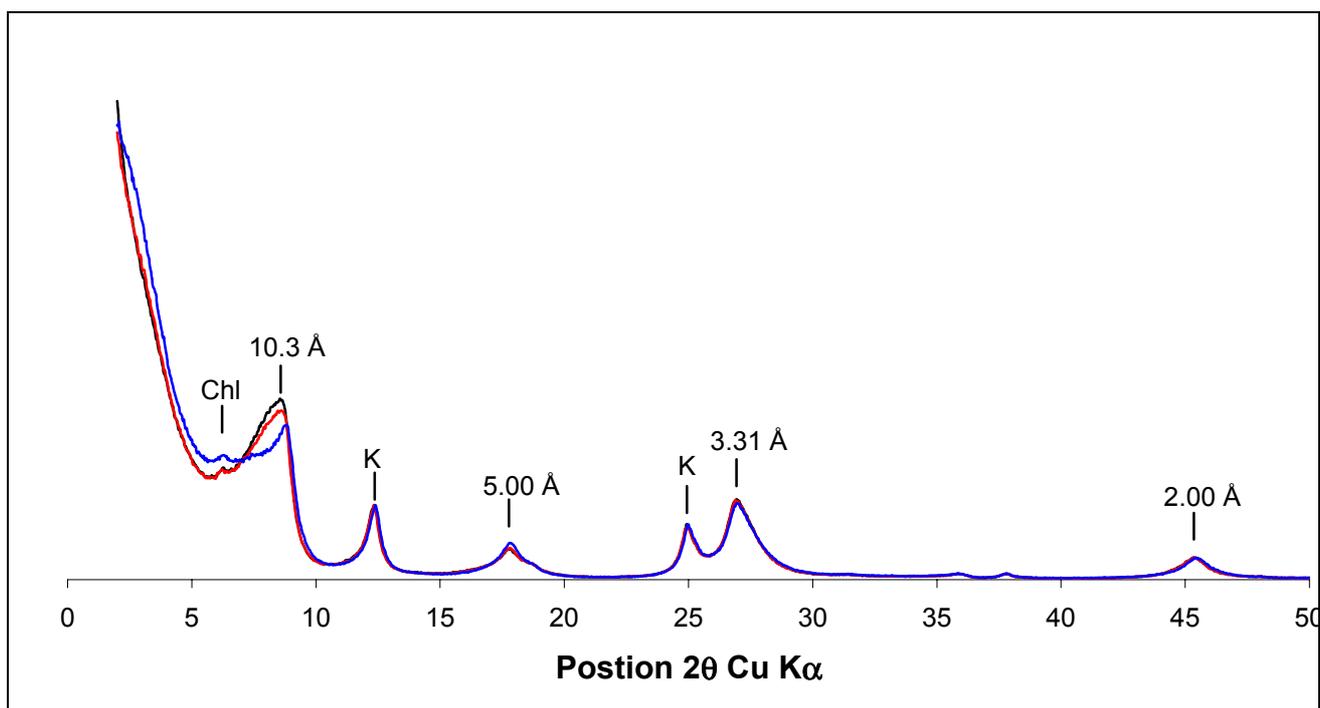


Figure 3.5 : Diffractogrammes d'un échantillon essentiellement illitique (saturé Na) enregistrés pour différentes humidités. En noir, RH = 40%, en rouge, RH = 50%, en bleu, RH = 75%. Chl et K signifient respectivement Chlorite et Kaolinite.

3.2. METHODES EMPLOYEES LORS DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

Des expérimentations d'altération des minéraux argileux en condition alcaline ont été réalisées. Dans ce but, des fractions argileuses $< 2\mu\text{m}$ ont été mises en solution avec un fluide alcalin dans des récipients en Savilex fermés et portés ensuite à une température de 60°C dans une étuve. Le fluide choisi pour altérer les minéraux argileux est le Solid Young Fluid (SYF) défini par la Nagra (1998) et dont la composition est la suivante :

NaOH = 2.606g/l

KOH = 9.033g/l

Ca(OH)₂ = 0.166g/l

Ce fluide est typique des solutions résultant de l'altération initiale des bétons. Deux rapports liquide solide L/S ont été utilisés : l'un de 20 (10 ml de solution pour 0.5 g de solide) et l'autre de 80 (40 ml pour 0.5 g). Avant la fermeture des récipients, de l'argon était introduit pour minimiser la précipitation de calcite.

Après chaque échéance, des analyses ont été effectuées sur le solide par DRX et microscopie électronique à balayage (MEB) et sur la solution par ICP, chromatographie, etc. Nous rappelons ici les protocoles d'analyse utilisés.

3.2.1. Protocole de lavage

Après la sortie de l'étuve, le protocole suivant est adopté pour chaque échantillon :

SEPARATION ARGILE / SYF

Centrifugation de l'échantillon pendant 15 minutes à 3000 tr/min.

RINCAGE DES ARGILES avec 40 ml d'eau

3 quick up jusqu'à 3000 tr/min. Lors d'un quick up, la vitesse de la centrifugeuse augmente jusqu'à la valeur de consigne et ralentit sa rotation dès cette valeur atteinte.

1 quick up jusqu'à 3500 tr/min.

SATURATION

1 ml de SrCl₂ (1M) + 30 minutes à 40°C .

Cette saturation a pour but d'homogénéiser le cation interfoliaire de nos feuillets, et d'assurer la présence de deux couches d'eau dans les feuillets expansibles.

RINCAGE DES ARGILES avec 40 ml d'eau

1 quick up jusqu'à 3000 tr/min.

2 quick up jusqu'à 4000 tr/min.

10 minutes à 3500 tr/min.

3.2.2. Mesure du pH

Pour le rapport eau / roche de 80, 2 prélèvements du surnageant sont effectués : l'un pour la mesure du pH et l'autre pour l'analyse.

Pour le rapport eau / roche de 20, du fait du peu de solution, nous mesurons le pH dans la solution que nous analysons ensuite.

Le pH a été mesuré avec un pH-mètre Orion 525. Ce dernier a été calibré en utilisant 5 standards (pH 7, 9, 10, 11, 13). La mesure du pH pour de telles solutions à haut pH étant toujours critique, un standard de pH=13 a été mesuré après chaque point obtenu afin de valider le résultat. L'incertitude expérimentale résultante a été estimée à ± 0.08 unités pH.

3.2.3. Mesure des différentes concentrations dans les fluides

Les concentrations en Si, Al, K, Na, Ca ont été mesurées en utilisant l'ICP-MS Elan 6000 (Perkin-Elmer).

La matière organique NPOC a été analysée grâce à un Shimadzu TOC-5000 après stabilisation de la solution à pH 2-3 par ajout de HCl. La matière organique NPOC (non purgeable organic carbon) équivaut dans nos échantillons à la DOC (dissolved organic carbon), ceux-ci ne contenant pas de composés hautement volatils.

3.2.4. Mesure de la taille des colloïdes

Afin de mesurer la taille moyenne des particules de matière organique, un LIBD (Laser-Induced Breakdown Detection) a été utilisé. Cette méthode est basée sur la génération par les colloïdes d'un plasma lorsqu'ils sont soumis au faisceau intense d'un laser pulsé. L'onde de choc résultante ou la lumière plasma émise sont détectées pour chaque collision. Le nombre de ces collisions dépend de la taille et du nombre des particules. Le principe de cette méthode est décrit en détail par Kitamori et al. (1989), Radziemski et al. (1989), Bettis (1992) et Scherbaum et al. (1996). En utilisant un détecteur optique avec une résolution spatiale, le diamètre moyen des colloïdes peut être mesuré indépendamment de leur concentration (Bundschuh et al., 1999).

La distribution de taille des particules de matière organique a été déterminée en filtrant la solution à travers des membranes en polyethersulfone dans la gamme de poids moléculaire 10^3 - 10^6 Dalton. 10^3 Dalton représente approximativement 1 nm. Chaque filtre a été lavé 15 fois avec de l'eau Milli-Q avant usage.

3.2.5. STXM

Avec la collaboration de Th. Shafer (INE-Karlsruhe), des investigations ont été réalisées sur nos échantillons en utilisant la méthode STXM (Scanning Transmission X-Ray Microscopy) afin d'étudier les éventuelles interactions entre les phases argileuses et la matière organique. Ces expériences se sont déroulées au National Synchrotron Light Source (NSLS - au Brookhaven National Laboratory -BNL), sur la ligne de lumière X1-A coordonnée par l'université de New York à Stony Brook (Jacobsen et al., 1991). Le principe de cette méthode est décrit par Jacobsen et al. (1991) et Zhang et al. (1994). Une énergie comprise entre 100-1000eV (1-10nm) est utilisée pour les mesures. Le coefficient d'absorption massique $\mu(E)$ et l'épaisseur de l'échantillon sont reliés par la relation :

$$\text{Abs}(E) = \mu(E) \cdot d = \ln[I_0(E)/I(E)]$$

où $I_0(E)$ est le flux incident pénétrant l'échantillon et $I(E)$ le flux transmis à travers l'échantillon. La préparation de l'échantillon est réalisée en comprimant 1 μl d'une suspension de notre fraction argileuse entre deux fenêtres Si_3N_4 , le tout dans une atmosphère humide afin de maintenir l'état d'hydratation de l'échantillon (Neuhäusler et al., 1999).

Cette technique est particulièrement adaptée à nos échantillons pour trois raisons :

1- Elle s'adapte parfaitement aux systèmes colloïdaux. Contrairement à la microscopie électronique, les échantillons peuvent être facilement examinés à l'état hydraté à la pression atmosphérique sans aucun pré-traitement chimique de type fixation ou coloration, le tout avec une résolution spatiale de l'ordre de 55 nm 5 à 10 fois supérieure à celle obtenue par un microscope optique.

2- De plus, la gamme d'énergie accessible, appelée "la fenêtre à eau", qui est située entre le seuil K d'absorption de l'oxygène et du carbone (543 eV/2.3nm et 284 eV/4.4nm), est d'un intérêt tout particulier pour des échantillons hydratés, car dans cette gamme d'énergie l'eau est hautement transparente comparée à d'autres substances comme les matériaux carbonés ou d'autres matériaux denses et inorganiques (cf. Figure 3.6 à titre d'exemple).

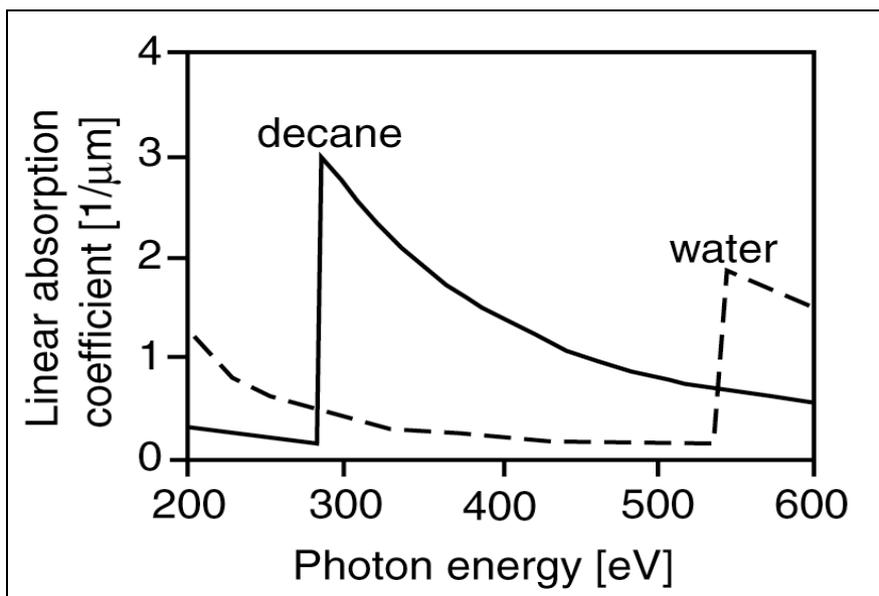


Figure 3.6 : Coefficient d'absorption linéaire calculé pour l'eau et le décane pour la gamme d'énergie couverte par STXM. Ce calcul suppose que les atomes sont indépendants les uns des autres et n'ont pas de liaisons moléculaires. Ainsi, le signal XAS (qui correspond au passage d'un électron de sphère interne à une orbitale moléculaire) n'est pas considéré ici.

3- Enfin, dans la gamme d'énergie de la "fenêtre à eau", des éléments tels que le carbone, l'oxygène, l'azote, le calcium, et le potassium peuvent être imagés et cartographiés. Les associations entre ces différents composants peuvent être révélées à l'aide de "ratio images". Ces "ratio images" sont calculées à partir d'images haute résolution obtenues pour des énergies sélectionnées au dessous et au dessus du seuil de l'élément considéré. Dans notre cas ces éléments étaient le carbone et le potassium avec pour le carbone $E_{\text{dessous}} = 280$ eV et $E_{\text{dessus}} = \Sigma(285-290$ eV) et pour le potassium $E_{\text{dessous}} = \Sigma(280-290$ eV) et $E_{\text{dessus}} = 297.3$ eV. Ensuite les ratio images sont calculés pour chaque pixel en effectuant le rapport suivant $\log\left(\frac{Abs(E_{\text{dessus}})}{Abs(E_{\text{dessous}})}\right)$.

Il est aussi possible d'extraire le spectre XANES (X-ray absorption near-edge structure) des images basse résolution enregistrées en fonction de l'énergie après un alignement précis de ces dernières (Jacobsen et al., 2000). Les minéraux argileux sont identifiés à l'aide du spectre XANES en utilisant le seuil d'absorption du potassium interfoliaire et plus précisément les deux seuils d'absorption L_3 et L_2 (respectivement 297.3 eV et 300 eV). Ces valeurs sont décalées de 3 eV par rapport à celles données par Henke et al. (1993) pour le potassium, car ce dernier est présent sous la forme K^+ .

4. ETUDE MINERALOGIQUE DE LA FRACTION ARGILEUSE FORAGE EST 104

4.1. POSITION DU PROBLEME

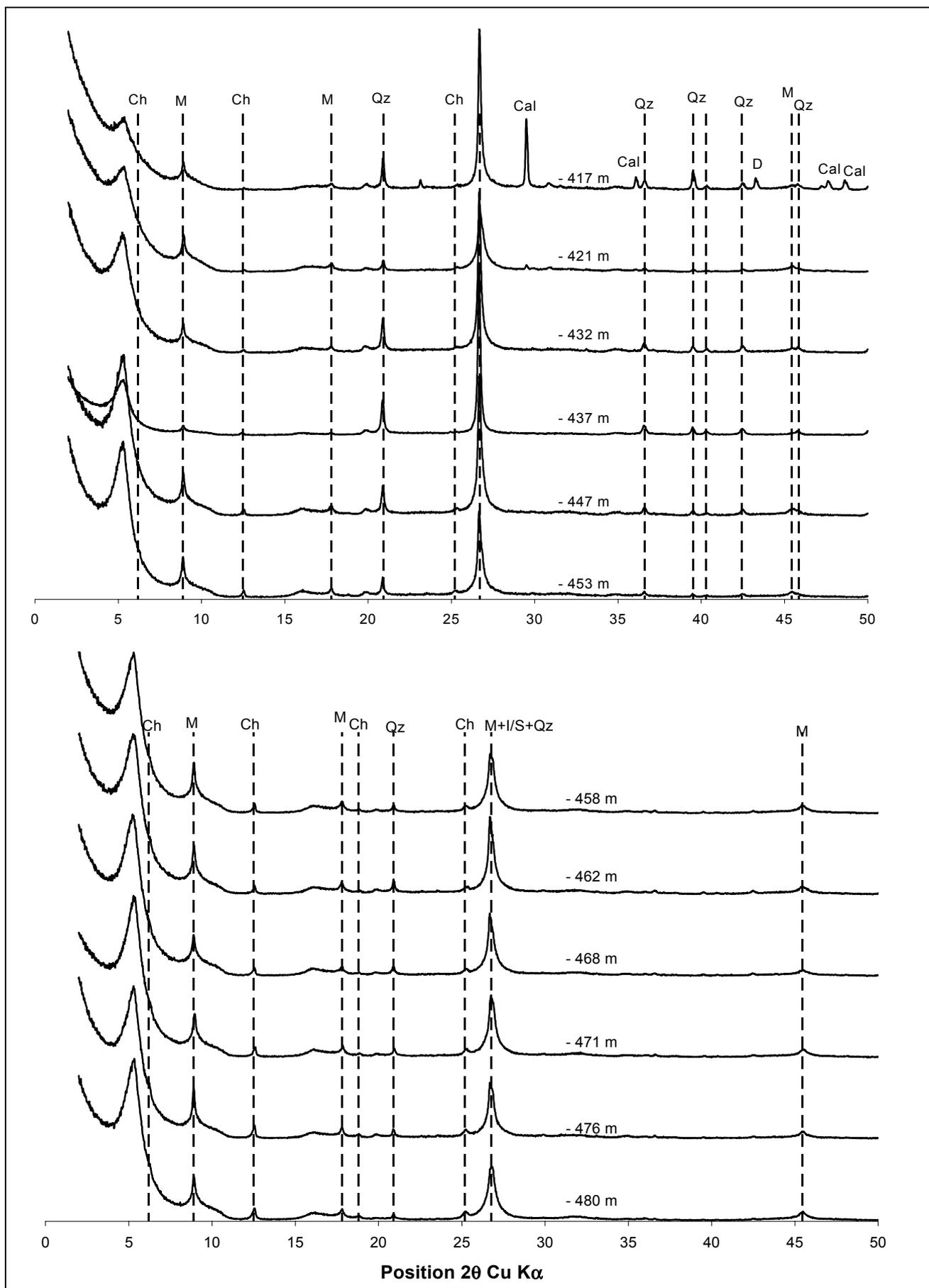
4.1.1. Choix des échantillons représentatifs

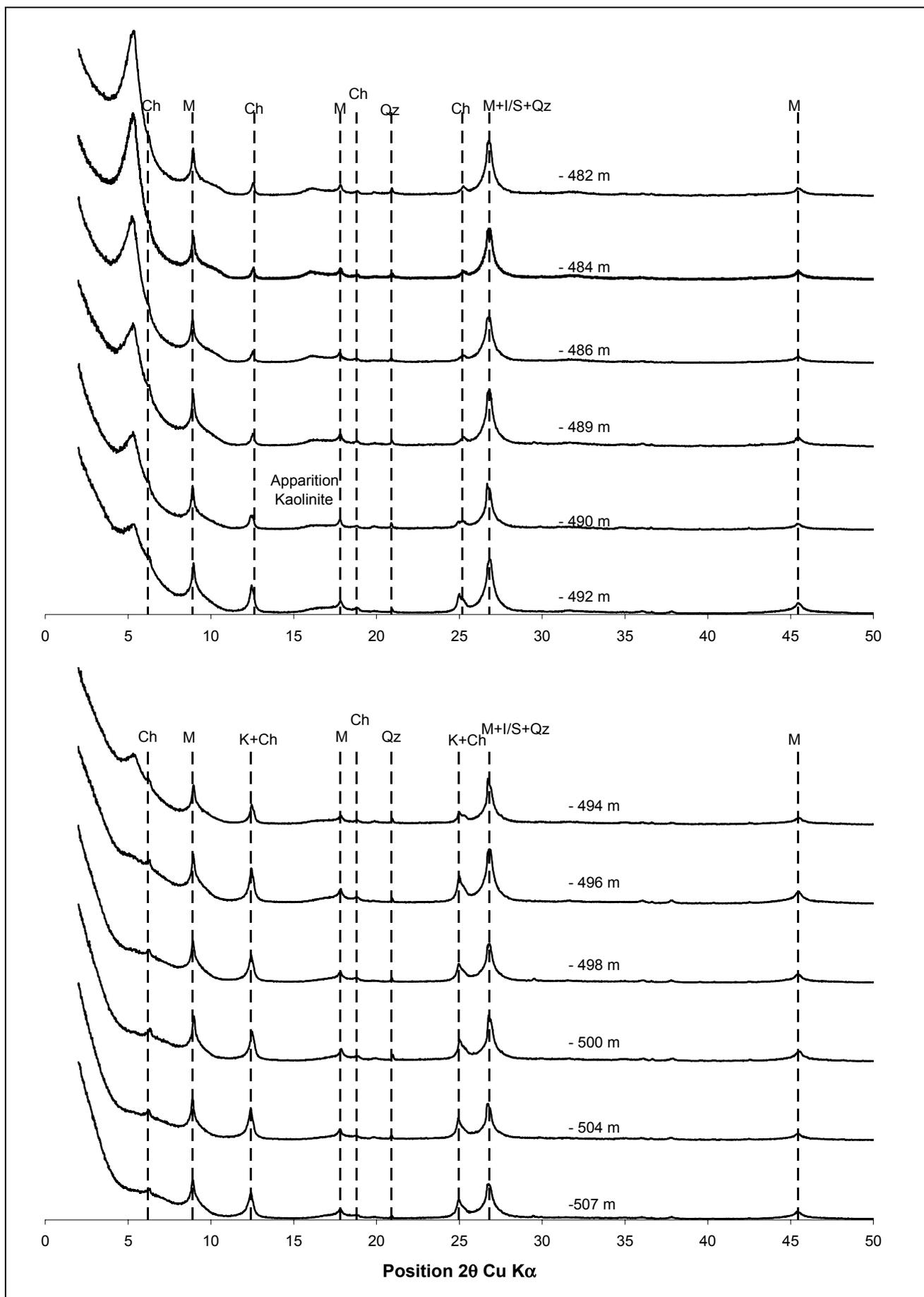
La méthode de caractérisation structurale décrite au chapitre 2 et utilisée pour les échantillons du forage EST 104 est très performante mais ne peut être utilisée que sur un nombre limité d'échantillon en raison du temps nécessaire à son application. Ainsi, sur les 29 échantillons fournis au départ par l'ANDRA (cf. Tableau 4.1) seuls six échantillons représentatifs de la série ont été sélectionnés. Dans ce but, les diffractogrammes de rayons X des fractions argileuses inférieures à 2 μm saturées Ca et éthylène glycol des 29 échantillons initiaux ont été enregistrés. Une modification importante du profil général des diffractogrammes est à signaler entre - 489 et -500 m. Cette dernière correspond à la transition R0 - R1 décrite précédemment (Bouchet et Rassineux, 1997). Les diffractogrammes du sommet de la couche (- 417 et - 421m) ne sont pas tout à fait similaires à ceux situés dessous (- 432, - 437 et - 447m). Ceci est probablement dû à une perturbation induite par la couche supérieure (cf. lithologie du forage EST 104). La kaolinite apparaît à une profondeur de - 490 m, la chlorite, l'illite et le quartz sont présents dans tous les échantillons. Ce dernier semble plus abondant pour les échantillons situés au dessus de - 458 m. Des traces de calcite et de dolomite sont présentes dans l'échantillon 417.

En comparant les profils de ces différents diffractogrammes, 6 échantillons ont été sélectionnés comme étant représentatifs de l'ensemble de la série (cf. Tableau 4.1 et paragraphe 4.1.2). Afin de réduire les contributions des espèces mica, kaolinite, chlorite et quartz au maximum la fraction < 0.2 μm a été extraite pour ces 6 échantillons. Dans la suite, l'échantillon possédant par exemple les références (3242, GLA, 6231, 447.9-447.94) sera simplement noté 447.

N ° Ech	Code	N° Caisse	Côte toit	Côte mur
3241	GLA	6207	416.91	417
3110	GLA	6219	421	421.26
3236	GLA	6223	432.35	432.41
3234	GLA	6281	437.88	437.92
3242	GLA	6231	447.9	447.94
3205	GLA	6233	453.33	453.43
3206	GLA	6235	458.05	458.15
2237	GLA	6236	462.1	462.22
3209	GLA	6245	468.4	468.48
3230	GLA	6246	471.79	471.87
2321	GLA	6248	476.58	476.69
2345	GLA	6249	480.3	480.42
3213	GLA	6250	482.14	482.19
3210	GLA	6251	484.5	484.56
2378	GLA	6252	486.52	486.67
3217	GLA	6253	489.02	489.07
3214	GLA	6254	490.24	490.29
2406	GLA	6255	492.4	492.48
2416	GLA	6256	493.96	494.02
2430	GLA	6260	496.26	496.46
2442	GLA	6261	498.52	498.56
2455	GLA	6262	500.52	500.68
3229	GLA	6263	504.25	504.31
2500	GLA	6265	507.54	507.6
3227	GLA	6267	512.54	512.6
3222	GLA	6275	516.38	516.44
3225	GLA	6272	521.4	521.48
3220	GLA	6277	524.46	524.5
3218	GLA	6279	528.45	528.51

Tableau 4.1 : Profondeurs et références ANDRA des 29 échantillons dont la fraction < 2 µm a été extraite afin de choisir les échantillons représentatifs de la série. Les zones grisées indiquent les six échantillons sélectionnés pour l'étude minéralogique détaillée.





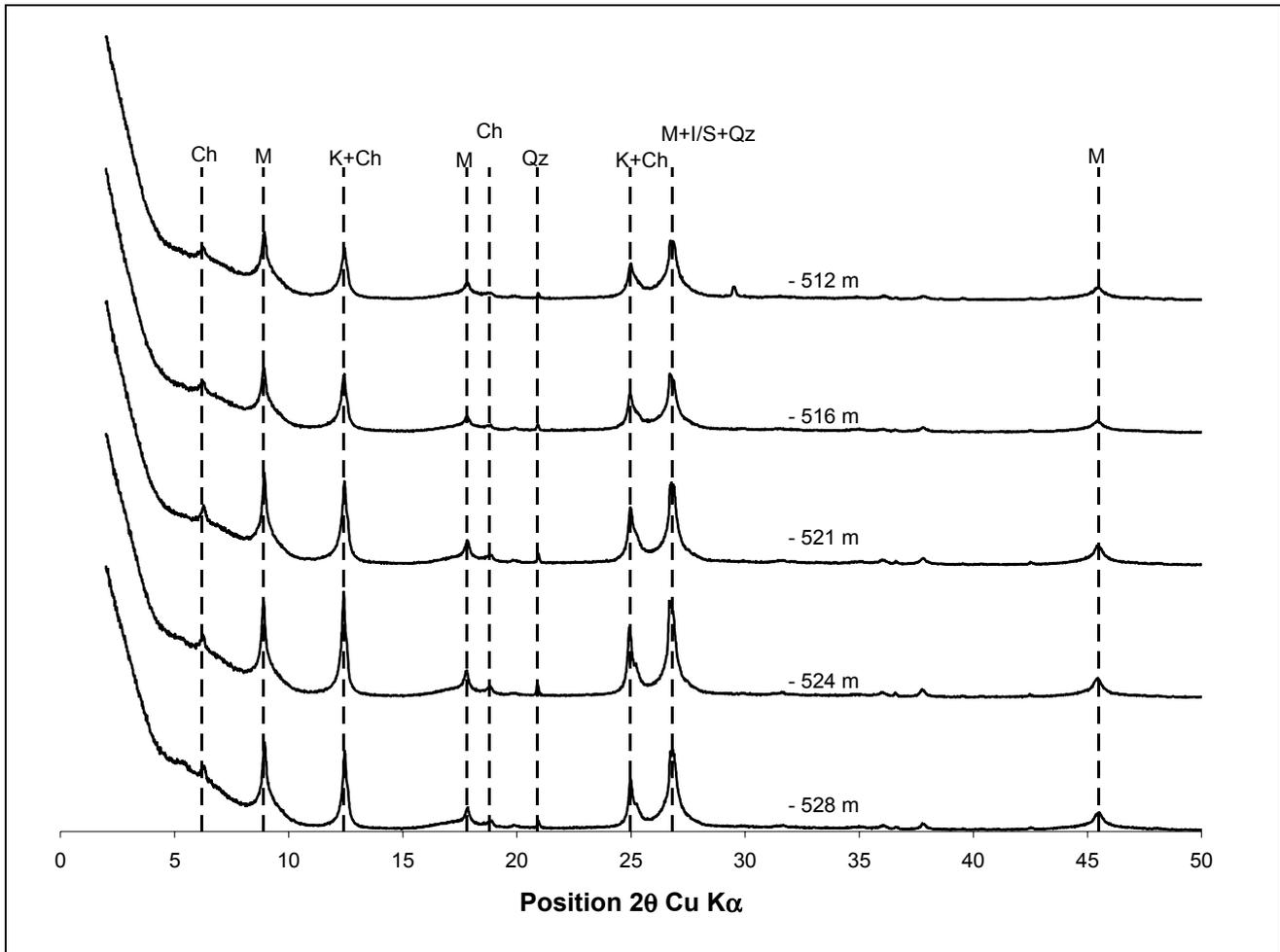


Figure 4.1 : Diffractogrammes expérimentaux de 29 échantillons provenant du forage EST 104 enregistrés sur la fraction $< 2 \mu\text{m}$ saturée Ca + EG. Ch, K, M, qz, Cal, D signifient respectivement chlorite, kaolinite, mica, quartz, calcite et dolomite.

4.1.2. Description minéralogique classique

L'évolution minéralogique observée dans le site de l'EST a été décrite comme une transition entre des minéraux argileux interstratifiés R0 (essentiellement smectitiques) et R1 (essentiellement illitiques). **En se basant sur la description usuelle les séries d'illitisation des smectites**, la transition minéralogique observée peut être décrite de la manière suivante (cf. Figure 4.2):

- 1) les minéraux se trouvant en haut sont des interstratifiés R0 smectitiques (échantillons 447, 482 et 489).
- 2) le pourcentage d'illite augmente au sein de l'interstratifié désordonné, ceci se traduisant par un accroissement progressif de l'intensité du "creux" se trouvant à gauche du pic à 17 Å. Les échantillons les moins smectitiques présentent seulement un épaulement à 17 Å (échantillons 492).
- 3) lorsque le pourcentage d'illite est suffisant ($> 50-60\%$), l'interstratifié devient ordonné (Bethke et Altaner, 1986), c'est le cas des échantillons les plus profonds

(échantillons 494 et 528). Un bombement large et peu marqué est alors observé pour les échantillons les plus illitiques.

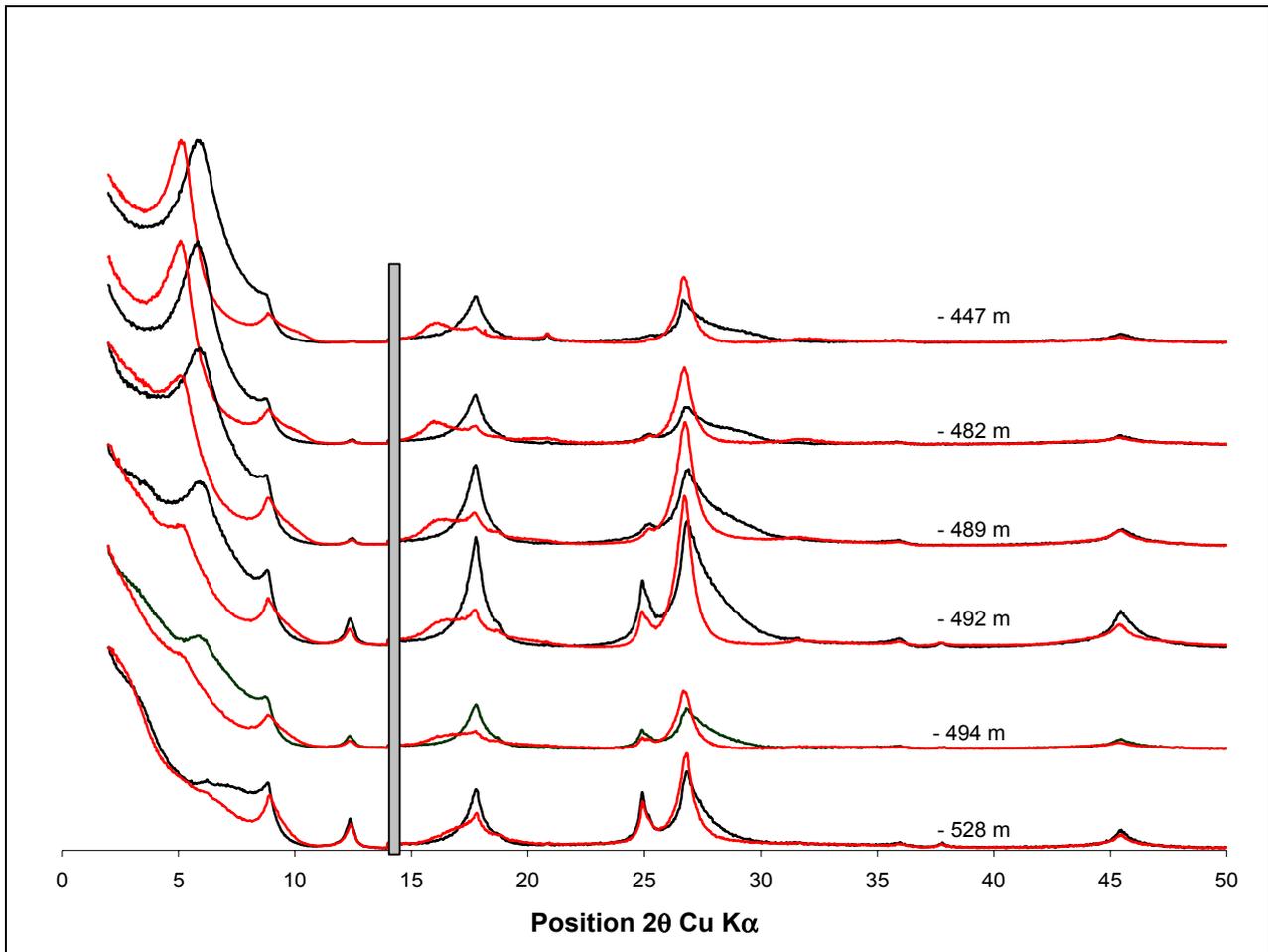


Figure 4.2 : Diffractogrammes enregistrés pour les échantillons du forage EST 104 sur la fraction $< 0.2 \mu\text{m}$ saturée Ca + AD (en noir) et Ca + EG (en rouge). La zone grisée indique que l'échelle est multipliée par trois pour la partie située coté grands angles.

La première étape de ce projet consiste à affiner cette description qualitative et donc à proposer un modèle cristallochimique pour les minéraux argileux présents dans les séries argileuses du Callovo-Oxfordien et en particulier à quantifier les modifications de ce modèle avec la profondeur. Une détermination précise de la structure de ces minéraux argileux est un préalable indispensable à la compréhension de cette transition, des mécanismes la régissant, ainsi qu'à la prédiction d'une éventuelle évolution ultérieure.

4.2. MODELES ENVISAGES POUR LA SERIE

La description classique qui consiste à utiliser des interstratifiés à 2 composants (I et S) avec des modes d'empilements R0 ou R1-MPDO a été la première envisagée sur la base des descriptions précédentes. Cependant, l'impossibilité d'obtenir un accord satisfaisant, notamment au niveau des rapports d'intensité et du profil, entre les diffractogrammes expérimentaux et ceux simulés en utilisant cette description classique, mais réductrice, nous a amené à introduire d'une part des interstratifiés comprenant plus de deux types de

feuillet, et d'autre part des probabilités de succession de feuillets distinctes des classiques "R0" et "R1"-MPDO. Enfin, il s'est parfois avéré nécessaire de mélanger plusieurs interstratifiés, en plus des phases kaolinite chlorite et illite, afin de décrire de manière satisfaisante la minéralogie de l'ensemble de la séquence. La phase illite a été décrite comme un interstratifié R = 0 contenant 95% de feuillets illitiques. Lors de notre investigation, six échantillons ont été étudiés.

4.2.1. Ségrégation

Il est possible de décrire l'échantillon 447 (haut du forage) comme un minéral interstratifié ségrégué, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 4.2.

Echantillon 447						
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	16.9		
Ca+Eg	W _I	0.55				7
	W _S	0.45		0.6		

Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	15	12.5	
Ca +AD	W _I	0.55				7
	W _S	0.25		0.45	0.15	
	W _V	0.2		0.18	0.42	

Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å				N (CSD)
			9.98	15	12.5	10	
Na + AD	W _I	0.55					7
	W _S	0.3		0.42	0.12	0.06	
	W _{V1}	0.1		0.24	0.3	0.06	
	W _{V2}	0.05		0.42	0.12	0.06	

Tableau 4.2 : Caractéristiques statistiques de l'interstratifié ségrégué décrivant l'échantillon 447

Le minéral est ségrégué car $P_{SS} > W_{SS}$ (cf. chapitre 2). Suivant le cation ou le solvant utilisé, le comportement des feuillets est modifié, rendant ainsi le nombre de feuillets expansibles utilisés différent (2, 3, ou 4 ici) suivant l'état considéré.

Cependant, la proportion de feuillets gonflants reste constante (45%) quelles que soient les conditions dans lesquelles le diffractogramme est enregistré. Ceci est d'ailleurs un critère essentiel de validité du modèle. Toutefois, cette conservation du même pourcentage d'expansible quelque soit l'état simulé n'est pas une condition nécessaire et suffisante à l'unicité du modèle dès lors que l'interstratification est différente de R = 0 ou R = 1 MPDO. Afin de s'assurer de la validité du modèle entre les différents états, les abondances des différentes paires de feuillets (cf. chapitre 2) ont été comparées. Cette hétérogénéité de comportement suivant l'état d'hydratation du feuillet n'est pas une

particularité de nos échantillons puisqu'elle a déjà été mise en évidence pour des smectites (Moore et Hower, 1986).

Les diffractogrammes expérimentaux et calculés sont représentés sur les Figures 4.3, 4.4

et 4.5. Dans la suite, le facteur $R_{factor} = \frac{\sum |Y_{\text{expérimental}} - Y_{\text{calculé}}|}{\sum Y_{\text{expérimental}}}$ qui permet de mesurer

la qualité mathématique de la simulation sera indiqué sur chaque figure. L'échelle sera aussi dilatée pour des angles supérieurs à 14° (2θ) pour mieux faire ressortir les éventuelles imperfections du modèle. Le diffractogramme expérimental sera représenté en noir, le calculé en rouge.

Ce modèle ségrégé a permis de décrire les échantillons 447, 482, 489 et 492. Avec la profondeur, le pourcentage d'illite augmente passant de 55% à 65% tandis que la composante smectitique est moins ségrégée avec la profondeur. Enfin, pour les échantillons plus profonds (inférieurs à - 492m), ce modèle n'a pu être appliqué. Pour l'état glycolé, les paramètres utilisés pour les échantillons 489 et 492 sont indiqués dans Tableau 4.3. Les simulations sont reportés sur les Figures 4.6 et 4.7.

Echantillon 489							
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å		N (CSD)		
			9.98	16.9			
Ca+Eg	W _I	0.6			8		
	W _S	0.4				0.5	
Echantillon 492							
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å		N (CSD)		
			9.98	17.1		12.9	
Ca +Eg	W _I	0.65			10		
	W _S	0.25				0.35	0.05
	W _V	0.1				0.3	0

Tableau 4.3 : Paramètres utilisés pour décrire les interstratifiés ségrégés dans le cas des échantillons 489 et 492.

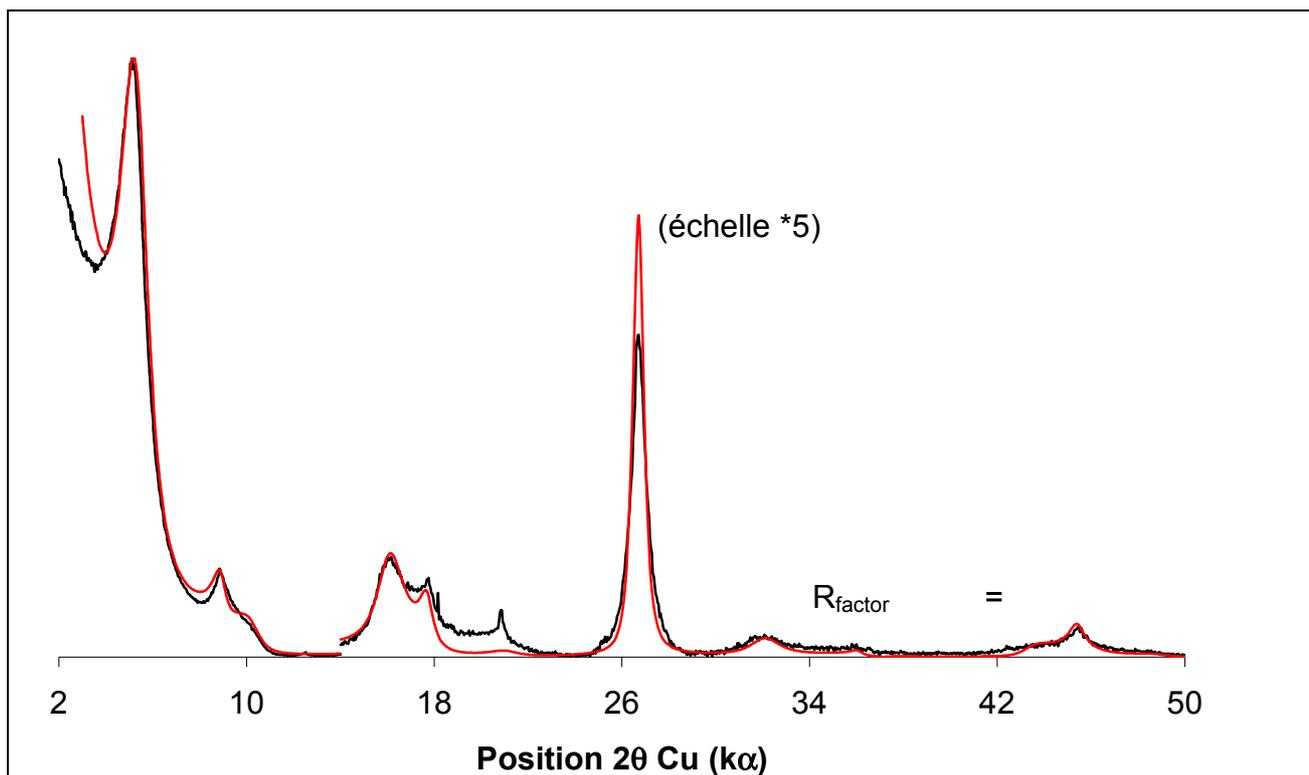


Figure 4.3 : Echantillon 447 saturé Ca+Eg (modèle ségrégué).

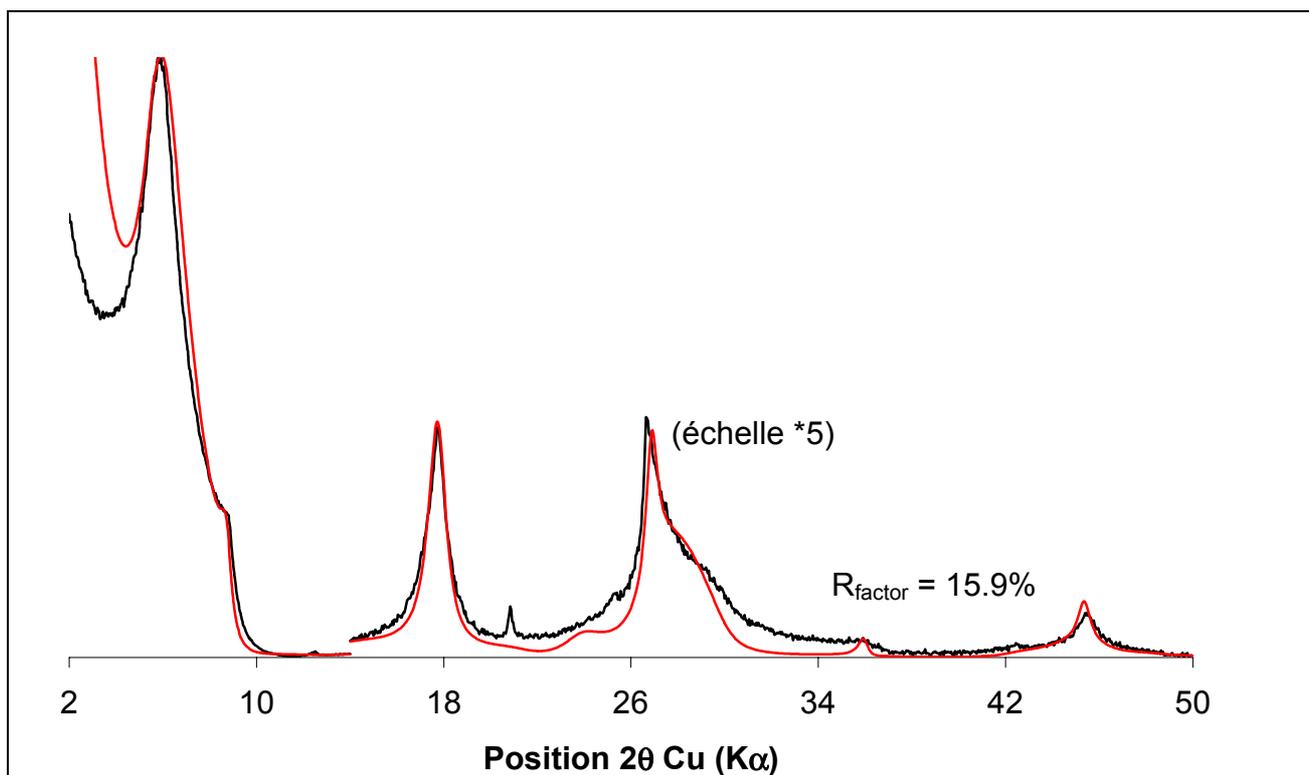


Figure 4.4 : Echantillon 447 saturé Ca+AD (modèle ségrégué).

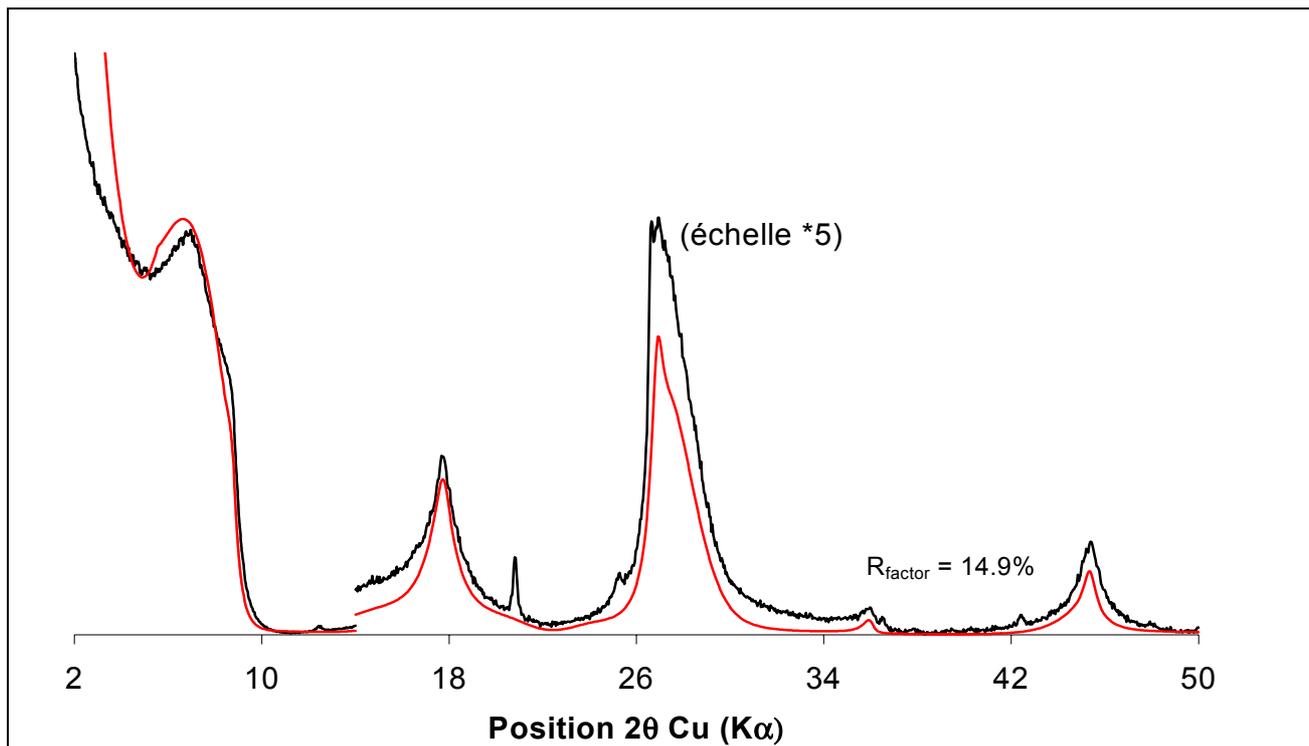


Figure 4.5 : Echantillon 447 saturé Na+AD (modèle ségrégré).

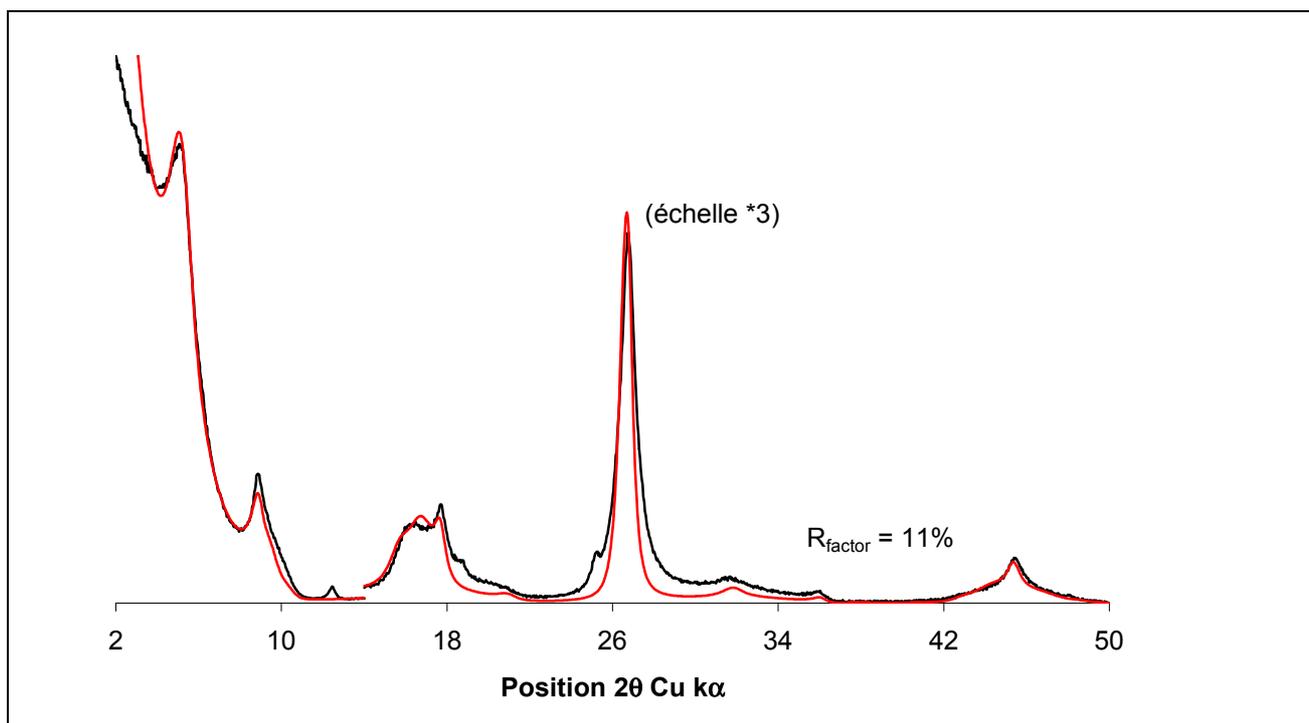


Figure 4.6 : Echantillon 489 saturé Ca+Eg (modèle ségrégré).

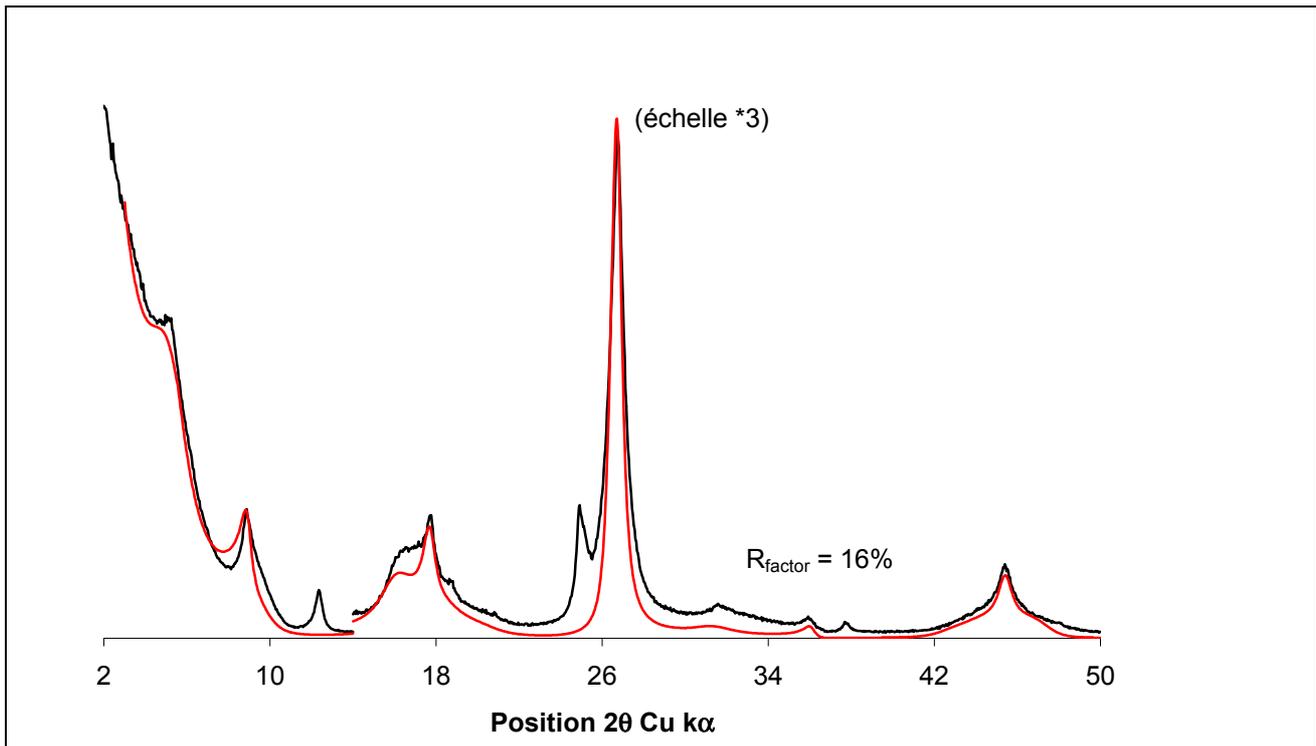


Figure 4.7 : Echantillon 492 saturé Ca+EG (modèle ségrégué). La kaolinite n'a pas été ajoutée.

4.2.2. Modèle polyphasique

4.2.2.1. Description

L'impossibilité d'appliquer le modèle précédent à l'ensemble de la série, ainsi que les valeurs relativement élevées du R_{factor} pour cette hypothèse, nous ont conduit à décrire cet interstratifié ségrégué comme un mélange d'une phase smectitique et d'un interstratifié désordonné R0.

Dans ce cas, pour les six échantillons sélectionnés, les minéraux argileux de la fraction < 0.2 μm sont composés de trois "phases" en plus de la kaolinite et de la chlorite:

- une phase III très fortement illitique (classiquement illite),
- une phase Sm **purement smectitique**,
- et une phase Rand qui est un interstratifié illite/expansible désordonné ($R = 0$).

Les paramètres essentiels permettant de décrire ces différentes phases sont donnés dans le Tableau 4.4, la répartition entre les trois différents types de feuillets (I/S/V) pour les différents états est reportée dans le Tableau 4.5. Ces trois phases sont représentées sur la Figure 4.8 pour l'échantillon 447.

	% de feuillets illitiques	% de feuillets expansibles	Mode d'interstratification	Taille des domaines cohérents
Phase Ill	95	5	Désordonné (R=0)	12
Phase Sm	0	100	Phase pure	3.5
Phase Rand	65	35	Désordonné (R=0)	12

Tableau 4.4 : Paramètres structuraux des phases présentes dans tous les échantillons.

Etats	Ca + EG			Ca + AD			Na + AD		
	I	S	V	I	S	V	I	S	V
447 d_{001} en Å	9.98	17	12.9	9.98	15	12.5	9.98	15.5	12.5
%	65	25	10	65	20	15	65	8	27
482 d_{001} en Å	9.98	17	12.9	9.98	15	12.5	9.98	15	12.5
%	65	25	10	65	20	15	65	5	30
489 d_{001} en Å	9.98	17	12.9	9.98	15	12.5	9.98	15.5	12.5
%	65	25	10	65	17.5	17.5	65	8	27
492 d_{001} en Å	9.98	17	12.9	9.98	15	12.5	9.98	15	12.5
%	65	25	10	65	20	15	65	8	27
494 d_{001} en Å	9.98	16.9	12.9	9.98	15.3	13	Non simulé		
%	65	25	10	65	20	15			
528 d_{001} en Å	9.98	16.86	13.2	9.98	15	12.5	9.98	15	12.5
%	70	25	5	70	15	15	70	5	25

Tableau 4.5 : Répartition entre les composantes illite, smectite et vermiculite suivant les différents états. Les probabilités de succession de feuillets ne sont pas indiquées, car comme $R = 0$ $P_{ij} = W_j$.

Le fait d'utiliser $R = 0$ ou $R = 1$ MPDO pour la phase Ill conduit au même résultat, le facteur essentiel dans la détermination des séquences d'empilement de cet interstratifié étant la prédominance des feuillets illite.

La taille des domaines cohérents qui représente le nombre de feuillets diffractant de manière cohérente n'est pas forcément un nombre entier car il représente la moyenne d'une distribution lognormale (Srodon et al., 2000).

4.2.2.2. Evolution avec la profondeur

L'accord entre le modèle proposé et les diffractogrammes expérimentaux est démontré sur les Figures 4.9, 4.10 et 4.11 pour l'échantillon 447, sur les Figures 4.12, 4.13 et 4.14 pour l'échantillon 492 et enfin sur les Figures 4.15, 4.16 et 4.17 pour l'échantillon 528.

4.2.2.2.1. Evolution quantitative des différentes phases

Les trois phases introduites sont représentées sur la Figure 4.8. Il apparaît clairement que le pic observé aux petits angles ($\sim 17 \text{ \AA}$ et 15 \AA pour les diffractogrammes enregistrés respectivement Ca + Eg et Ca + AD), pour les échantillons se trouvant en haut du forage (447, 482, 489, cf. Figure 4.2), est induit par la phase Sm car les phases Rand et Ill génèrent uniquement un bruit de fond dans cette région angulaire. Malgré cela, notez que le pourcentage relatif de Rand est le plus important (cf. Tableau 4.6, 65% pour Rand contre 20% pour Sm dans l'état glycolé et pour l'échantillon 447), ceci en raison d'un facteur de structure plus élevé dans le cas de Sm.

Si un raisonnement qualitatif est appliqué, le pic à 17 \AA (état EG) diminuant d'intensité avec la profondeur, il semblerait logique d'attribuer cette baisse à la décroissance relative de la phase smectitique Sm. Un examen des proportions respectives des différentes phases confirme bien ce phénomène (cf. Tableau 4.6). L'épaulement observé pour l'échantillon 492 après traitement à l'éthylène glycol est encore induit par cette phase Sm. Pour les échantillons plus profonds, l'abondance de cette phase devient très faible (échantillon 528 cf. Figure 4.2).

Si l'interstratifié R0 comportant 65% d'illite est bien la phase principale dans tous les échantillons, les pourcentages des trois principales phases (Rand, Sm, Ill), eux, ne concordent pas pour les différents états étudiés. A priori, les proportions obtenues pour les diffractogrammes enregistrés après la saturation à l'éthylène glycol semblent les plus proches de la réalité, car c'est pour ce traitement que le R_{factor} est le meilleur. Nous tenterons d'apporter plus d'éléments de réponse à la non reproductibilité des pourcentages entre différentes phases d'un état à l'autre dans le paragraphe 4.2.4.2.

4.2.2.2.2. Evolution structurale

A part pour l'échantillon 528, les trois phases Rand, Sm et Ill n'ont subi aucune modification structurale avec la profondeur. Le pourcentage de feuillets illitiques et expansibles, la valeur du Reichweit R et la taille des domaines cohérents restent inchangés pour chaque phase. La conservation de ces paramètres avec la profondeur justifie l'appellation de "phase" utilisée pour décrire les interstratifiés rencontrés.

Seules les proportions des différentes phases changent pour permettre de décrire la transition minéralogique observée.

Il faut également noter que, comme pour le modèle ségrégué, le comportement des feuillets expansibles varie d'un état à l'autre, c'est à dire que la répartition entre les feuillets S et V n'est pas toujours la même. Cependant, d'un échantillon à l'autre pour l'état EG, la répartition I/S/V est toujours la même (65/25/10). Pour l'état AD, si le cation utilisé est le Ca, les feuillets expansibles contiennent majoritairement deux couches d'eau dans leurs interfoliaires, si le cation est Na, ils possèdent principalement 1 couche d'eau.

Afin de reproduire les diffractogrammes expérimentaux de l'échantillon 528 de manière satisfaisante, quelques modifications ont dû être apportées aux caractéristiques cristallographiques des phases Sm et Rand pour cet échantillon.

L'interstratifié désordonné comporterait 70% d'illite contre 65% pour les autres échantillons.

La phase Sm, qui pour les échantillons disposés plus haut, était une smectite basse charge (c'est à dire $d_{001} = 16.7 \text{ \AA}$), deviendrait haute charge (vermiculite) car elle

comporterait 80% de feuillets gonflants à 12.9 Å et 20% gonflants à 16.9 Å (pour EG). Cependant, le pourcentage de cette phase étant faible (de l'ordre de 2% dans l'état glycolé), il est difficile de contraindre précisément les paramètres de cette phase et il faut donc prendre ce résultat avec précaution. Ainsi, il paraîtrait hâtif de conclure à une transformation de la smectite en vermiculite à la simple vue de ces données.

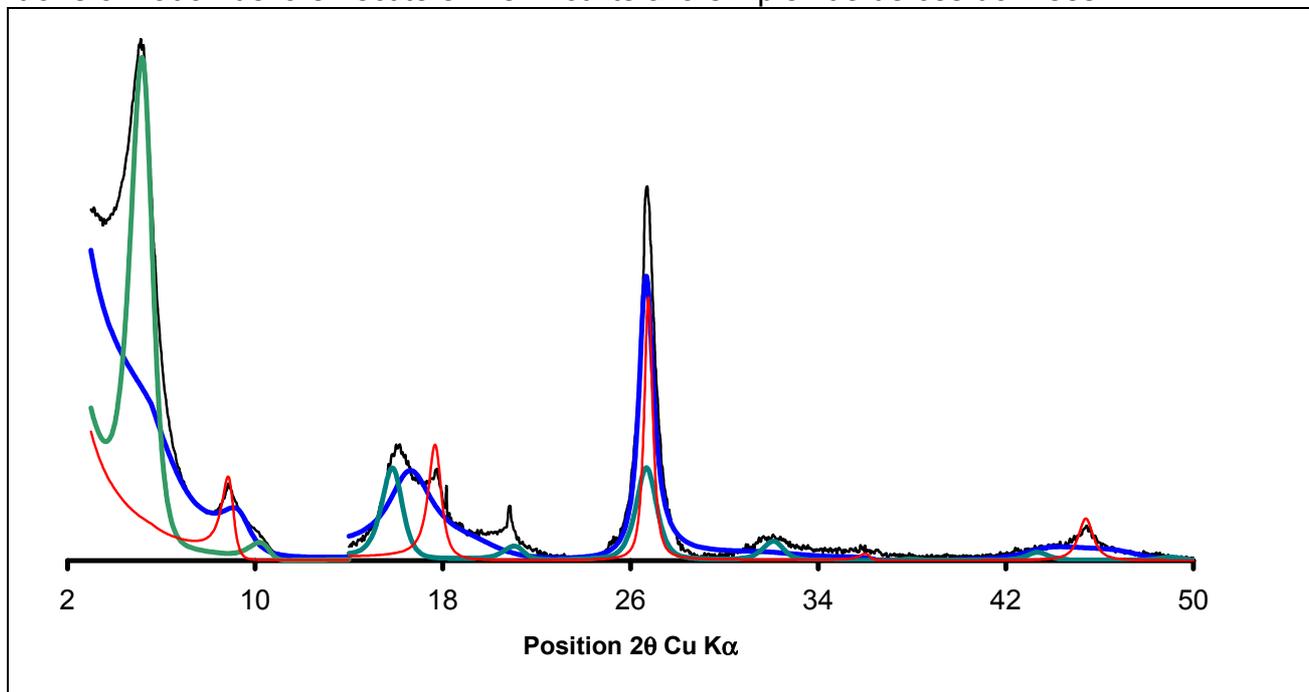


Figure 4.8 : Représentation des différentes phases dans l'état EG pour l'échantillon 447. En bleu, la phase Rand, en vert la phase Sm, en rouge, la phase Ill.

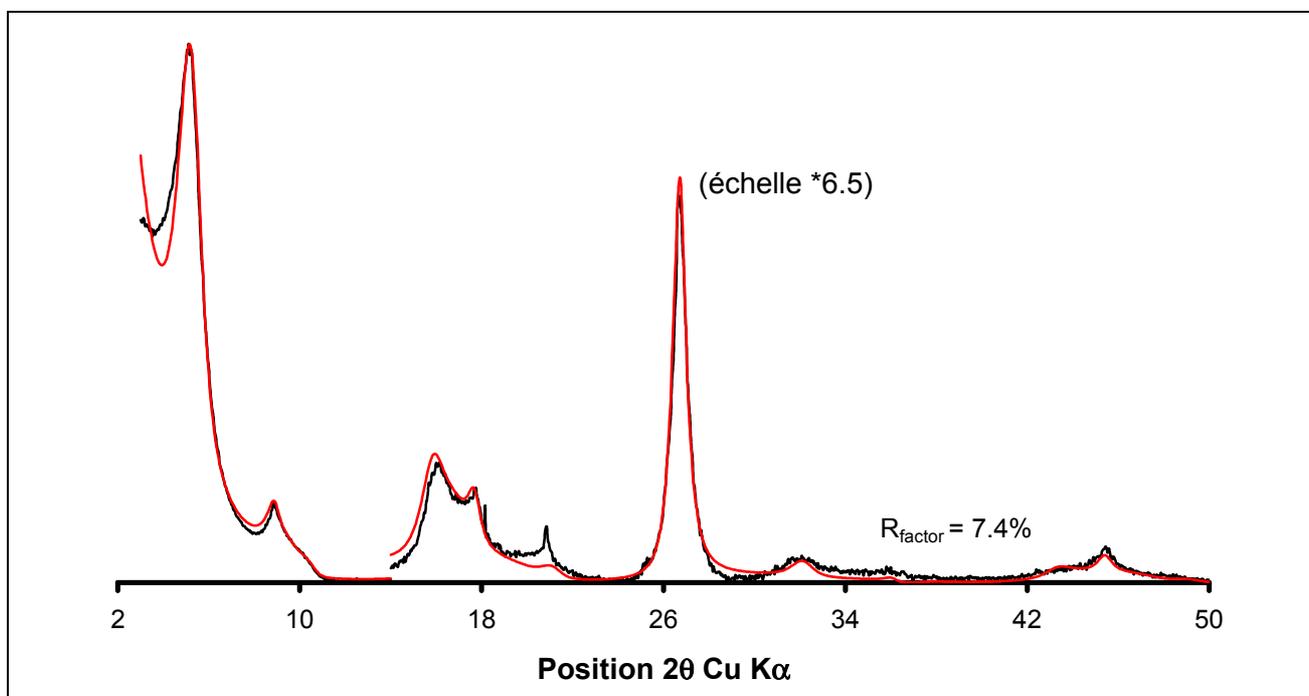


Figure 4.9 : Echantillon 447 saturé Ca+EG. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé.

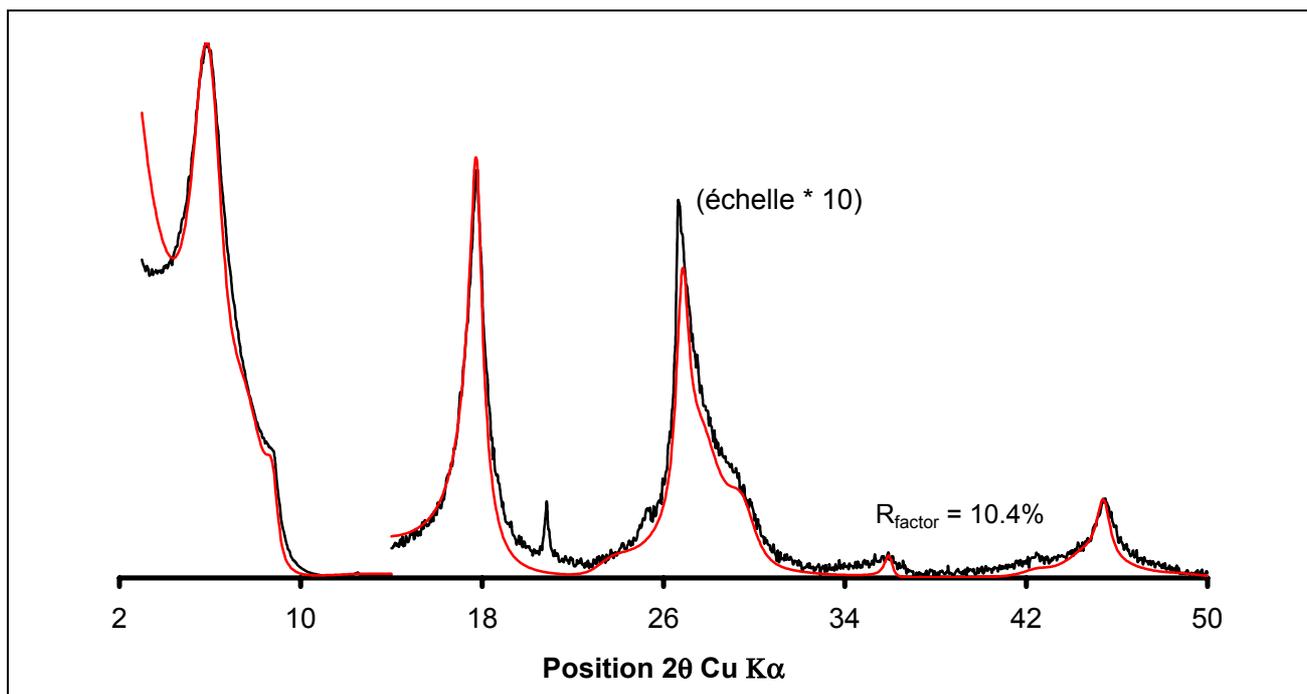


Figure 4.10 : Echantillon 447 saturé Ca+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé.

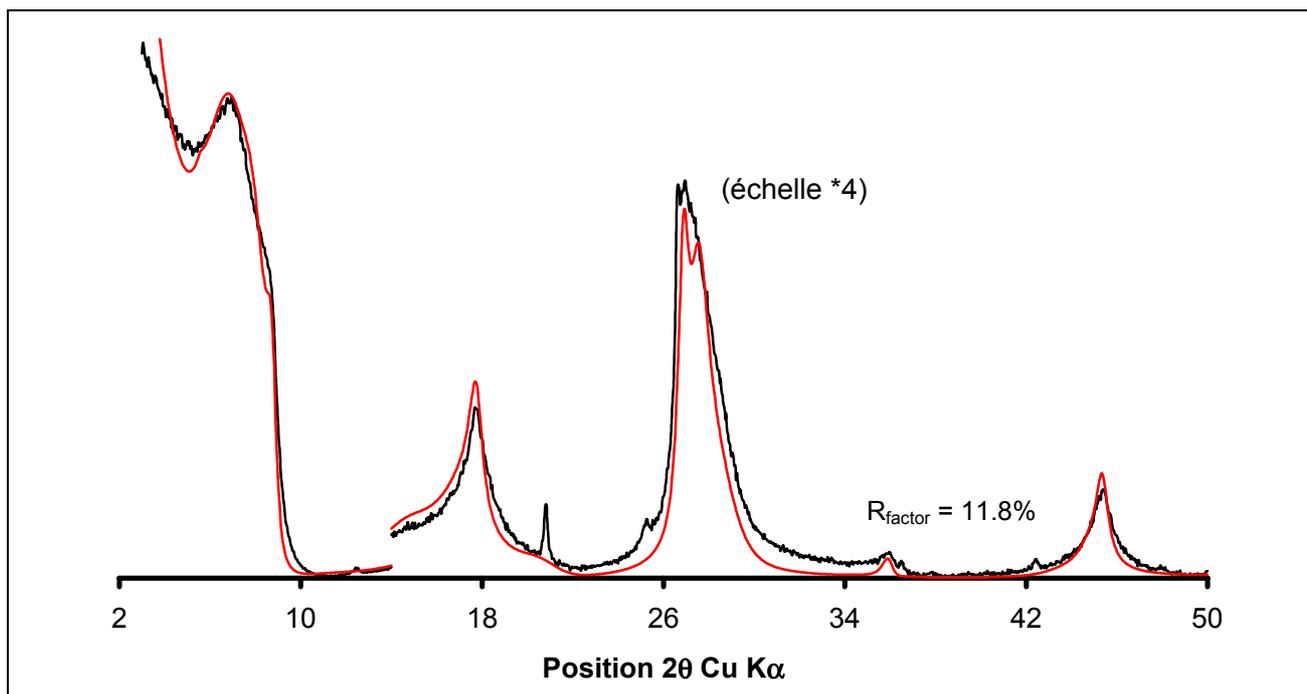


Figure 4.11 : Echantillon 447 saturé Na+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé.

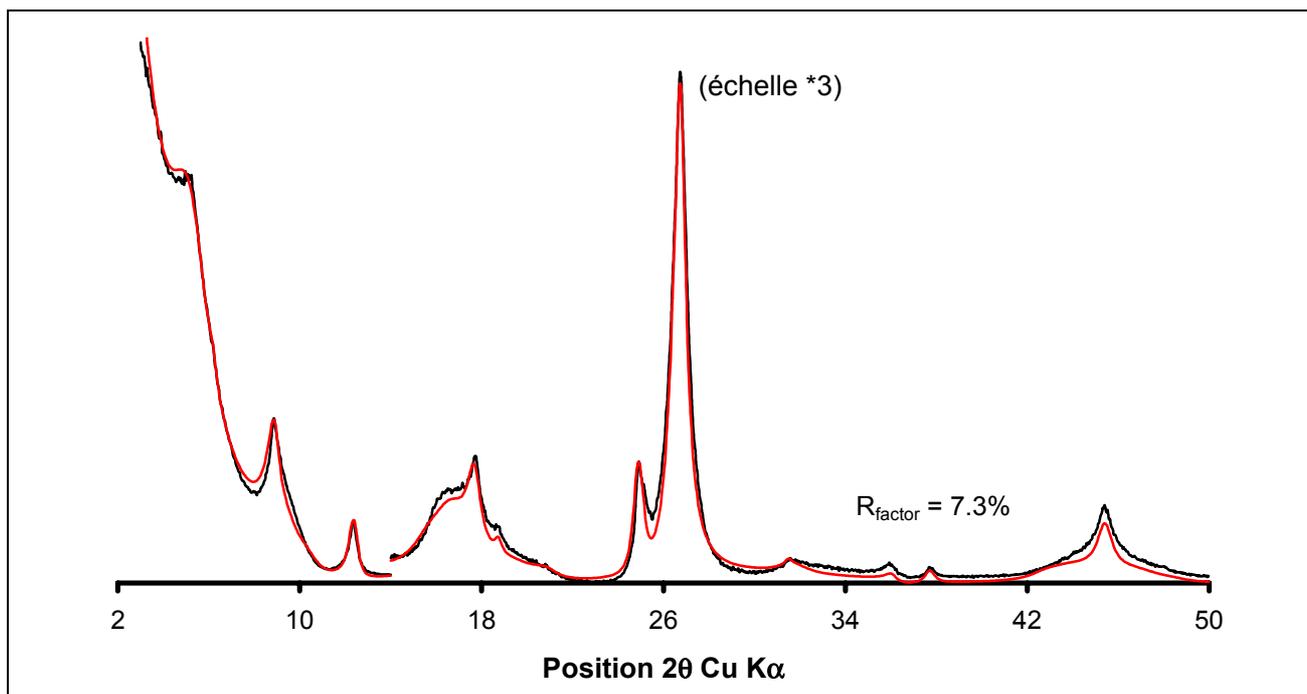


Figure 4.12 : Echantillon 492 saturé Ca+EG. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé.

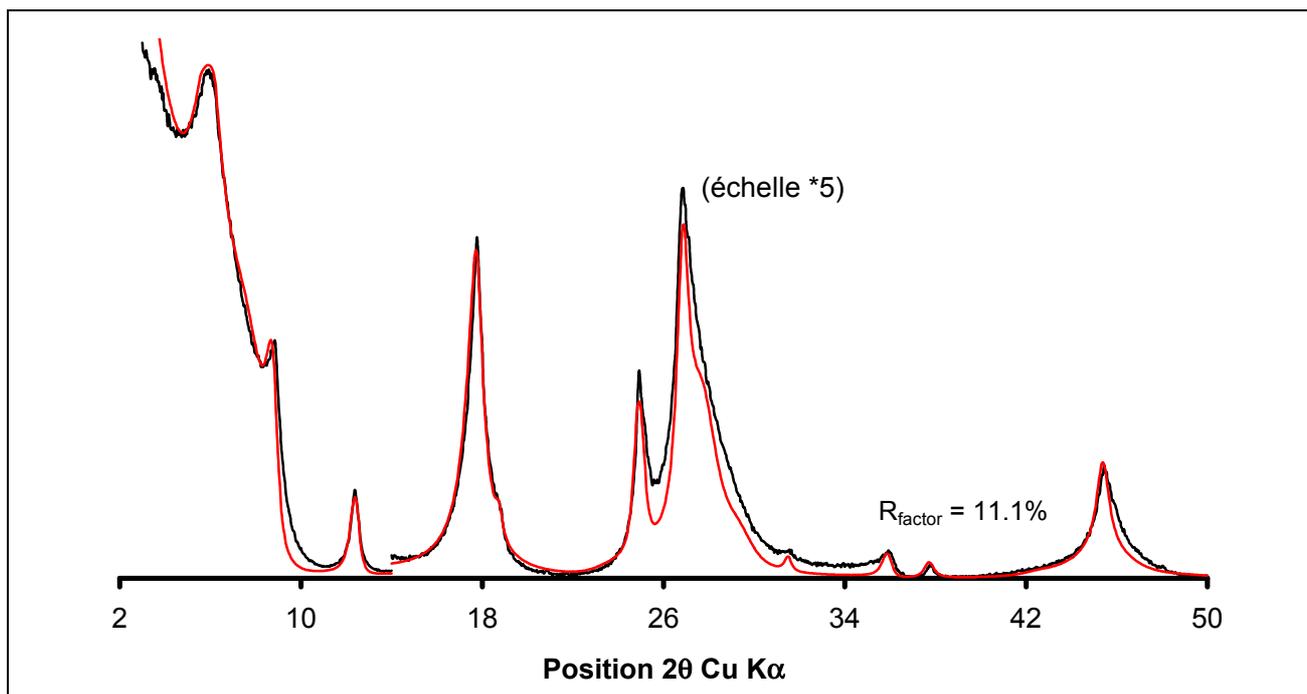


Figure 4.13 : Echantillon 492 saturé Ca+AD. En noir le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé.

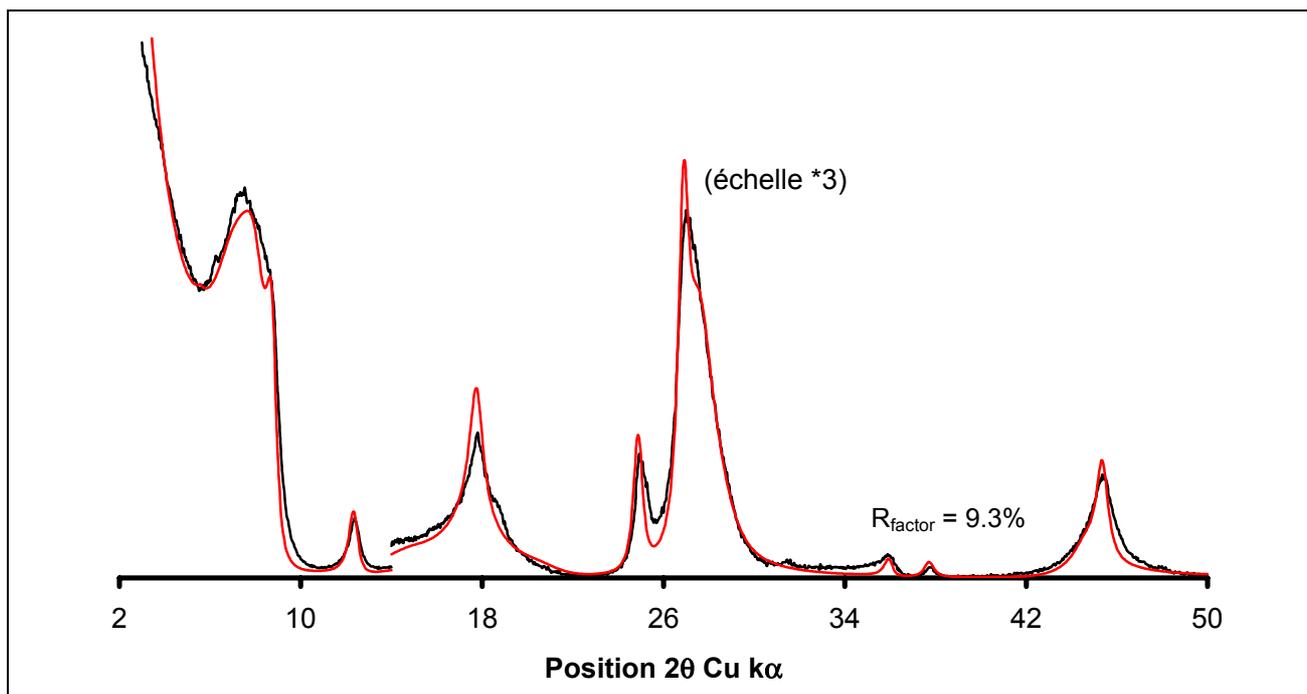


Figure 4.14 : Echantillon 492 saturé Na+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé.

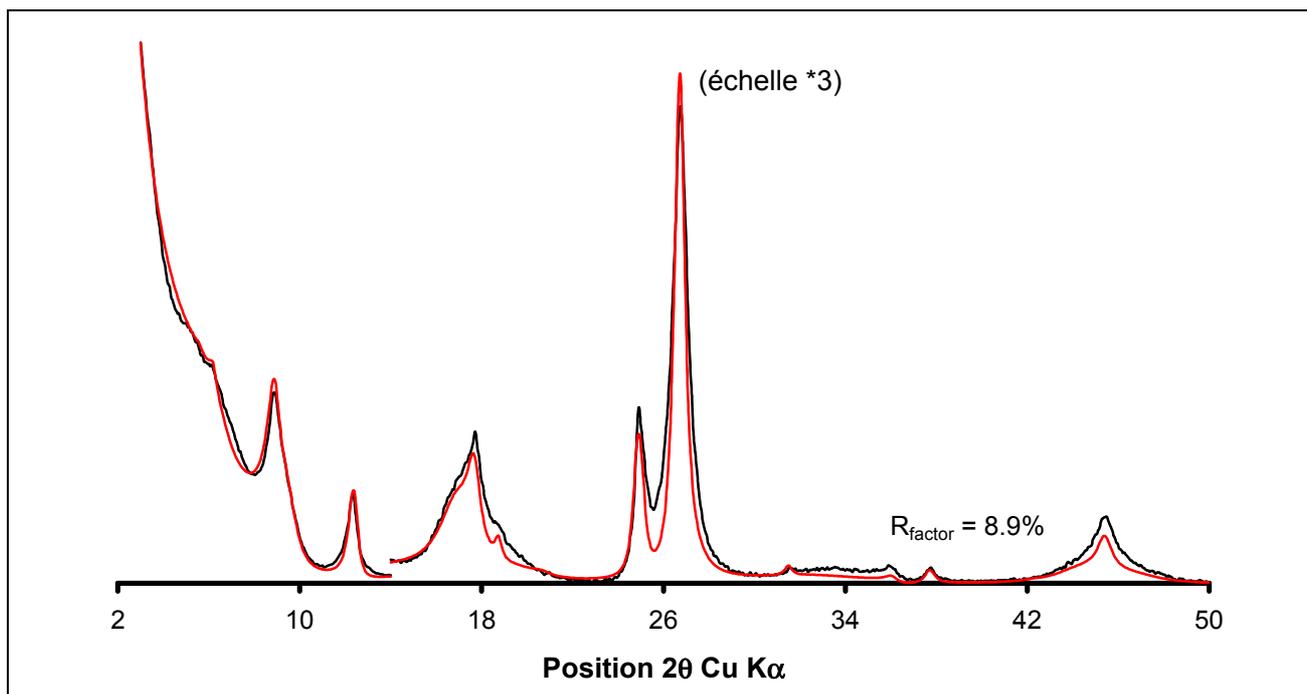


Figure 4.15 : Echantillon 528 saturé Ca+EG. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé.

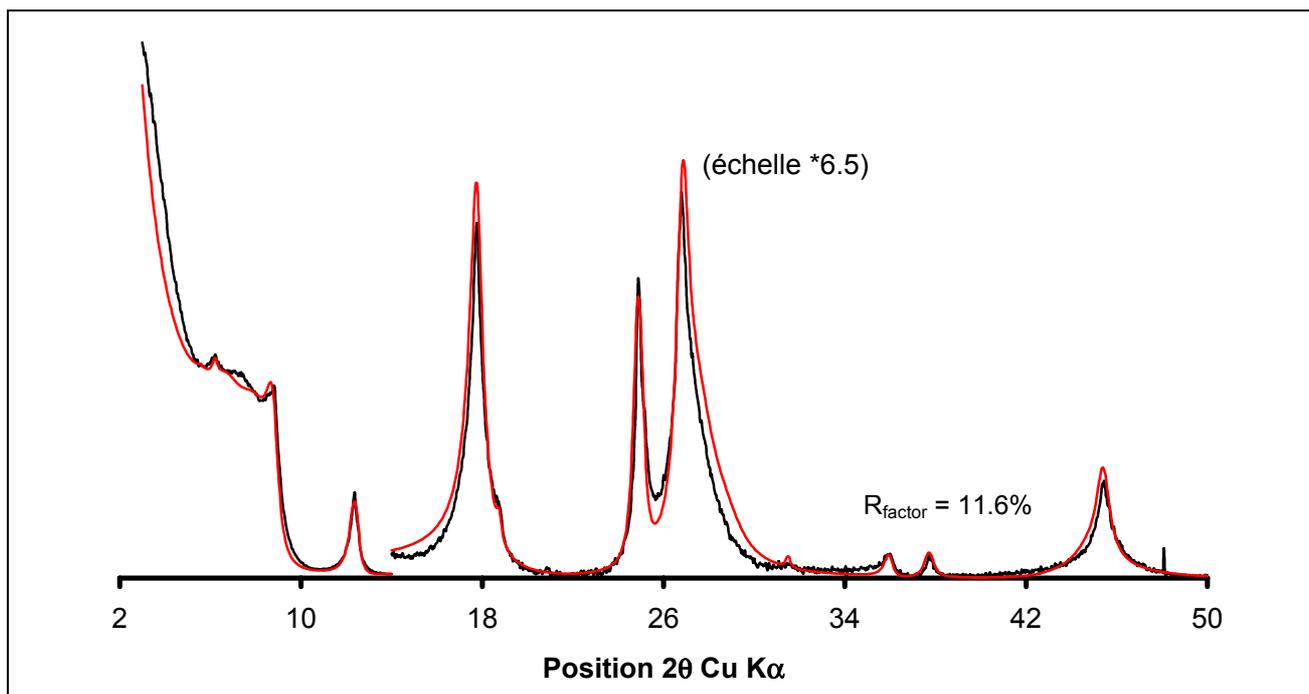


Figure 4.16 : Echantillon 528 saturé Ca+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé.

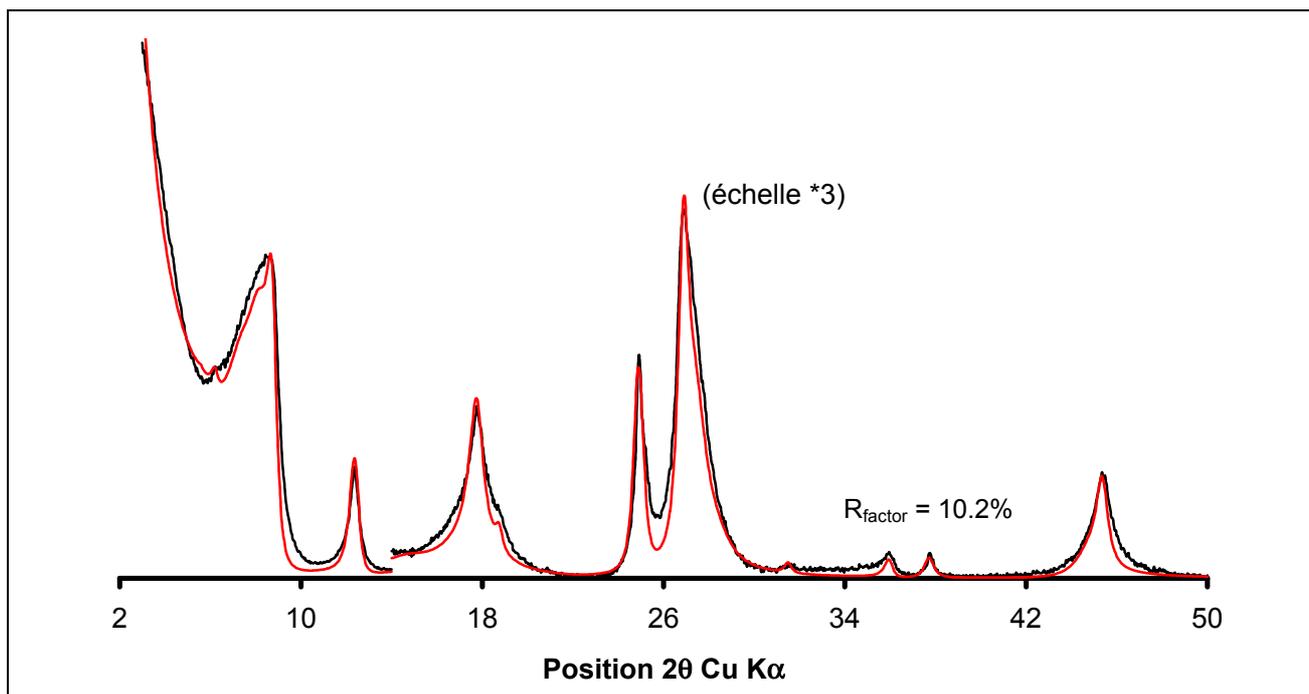


Figure 4.17 : Echantillon 528 saturé Na+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé.

	Ca+Eg					Ca + AD					Na + AD				
	Ran d	Sm	Ill	Kaol	Chl	Ran d	Sm	Ill	Kaol	Chl	Ran d	Sm	Ill	Kaol	Chl
447	65	20	15	0	0	55	15	30	0	0	52	19	29	0	0
482	62	20	17	0	1	50	20	28	0	2	43	25	30	0	2
489	66	13	20	0	1	61	13	24	0	2	52	12	34	0	2
492	63	8	22	5	2	50	6	35	8	1	47	8	39	5	1
494	74	2	19	4	1	55	8	28	7	2					
528	63	2	23	9	2	48	7	34	10	1	42	4	39	11	2

Tableau 4.6 : Proportions des différentes phases en fonction de la profondeur. Kaol et Chl signifient respectivement kaolinite et chlorite. Rand, Sm et Ill sont les phases décrites ci-dessus. Pour l'échantillon 494, l'état Na+AD n'a pas été simulé.

4.2.3. Choix du modèle

Aucun dispositif expérimental ne nous a permis de trancher entre les deux modèles envisagés :

- ⇒ modèle ségrégué ou
- ⇒ modèle polyphasique

Notre choix a été basé sur des arguments qualitatifs. Avec le modèle ségrégué, il est impossible de décrire l'ensemble de la série et, les simulations sont de moins bonne qualité (R_{factor} plus élevé), ce phénomène augmentant pour les échantillons plus profonds. Ceci nous a conduit à préférer le modèle polyphasique. Le chapitre 7 consacré à l'altération des minéraux argileux du site de l'EST avec un fluide alcalin confirme ce choix.

4.2.4. Pertinence du modèle

4.2.4.1. Sensibilité des paramètres

Comme un nombre important de paramètres sont à prendre en compte lors de la simulation, on peut s'interroger sur la pertinence de leur détermination. Ici, la difficulté est de rendre compte au lecteur du travail fourni pour la simulation. En effet, si le calcul de l'intensité diffractée se fait automatiquement, l'affinement des paramètres lui, s'effectue selon une procédure essai-erreur car actuellement aucune procédure de minimisation automatique n'a été développée.

Pour définir un interstratifié, la connaissance des paramètres suivants est fondamentale :

- Nombre de composants présents dans l'interstratifié
- Mode d'empilement des différents feuillets
- Nature de ces différents feuillets

Pour convaincre le lecteur de la sensibilité de nos calculs à ces paramètres, ceux déterminés lors des simulations ont été modifiés.

Ces calculs sont effectués pour l'échantillon 447. Par exemple, pour la phase Rand, les probabilités de succession de feuillets ont été modifiées, seulement deux composants au lieu de trois ont été utilisés, la distance d_{001} a été modifiée de 0.2 Å pour la composante smectitique, le pourcentage de potassium a été augmenté pour l'illite et enfin du fer a été

introduit dans les feuillets. La taille des domaines cohérents a été modifiée (5 contre 3.5) pour la phase smectitique Sm, la phase très fortement illitique Ill a été calculée sans introduire 5% de feuillets expansibles.

La comparaison est effectuée en deux étapes. Les modifications sont d'abord illustrées sur la phase modifiée, puis les changements induits sur la simulation sont décrits.

4.2.4.1.1. Modification du nombre de composants

Sur la Figure 4.18, la comparaison de deux calculs pour la phase Rand est proposée. A gauche, l'état Ca + EG, à droite, Ca + AD. En noir, le calcul retenu pour notre modèle. En rouge, le calcul a été effectué pour deux composants, en supprimant la vermiculite du modèle initial et en la remplaçant par de la smectite. En bleu, pour l'état naturel, c'est la smectite qui a été supprimée et remplacée par la vermiculite.

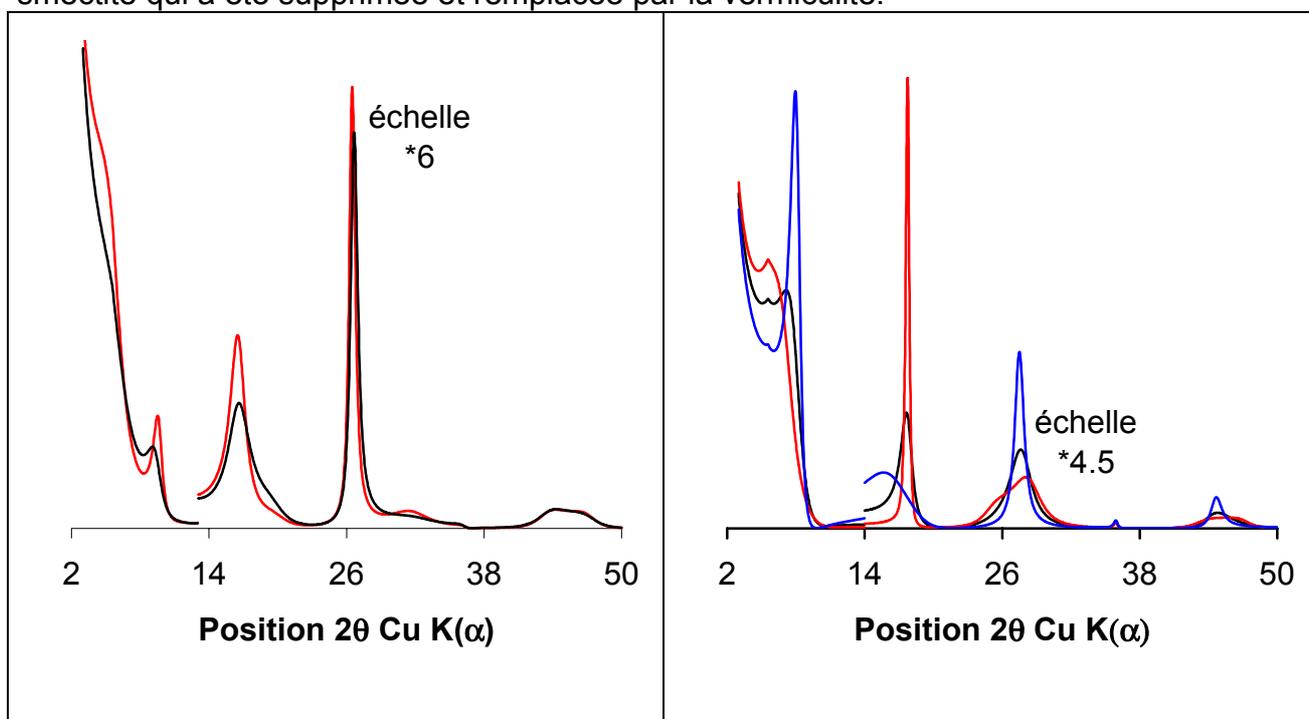


Figure 4.18 : Modification du nombre de composants (voir texte)

Les modifications effectuées entraînent une simulation de moins bonne qualité vers 9° , où un pic à droite de celui de l'illite apparaît et dans la région $18-22^\circ$ (2θ). L'intensité de la raie 003 (vers 26.5°) est également trop faible. R_{factor} augmente d'environ 2 points (cf. Figure 4.19).

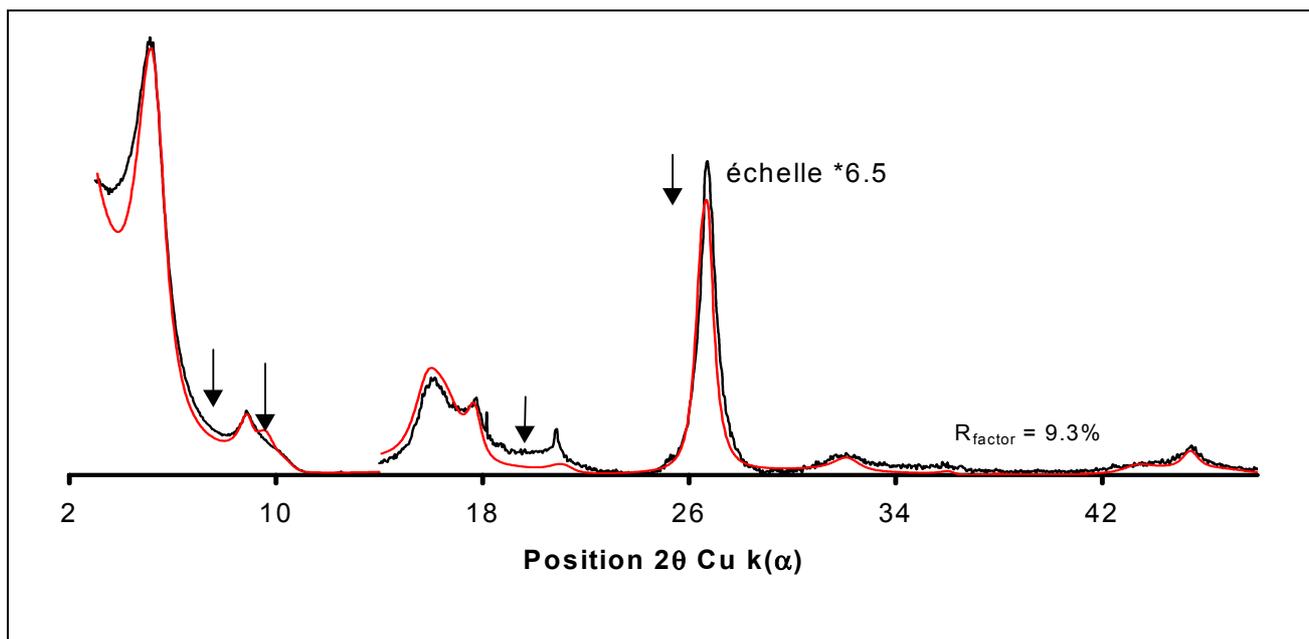


Figure 4.19 : Comparaison entre le diffractogramme expérimental (EG) en noir et le calculé en rouge. Le calcul de la phase Rand a été effectué pour deux composants en supprimant la vermiculite du modèle initial et en la remplaçant par de la smectite.

4.2.4.1.2. Modification des probabilités de succession de feuillets

La phase Rand est un interstratifié R = 0. Ici, les paramètres de succession de feuillets ont été modifiés de deux manières : en segrégeant la composante smectitique (Figure 4.20-A), ou en ajoutant de l'ordre dans la structure (Figure 4.20-B).

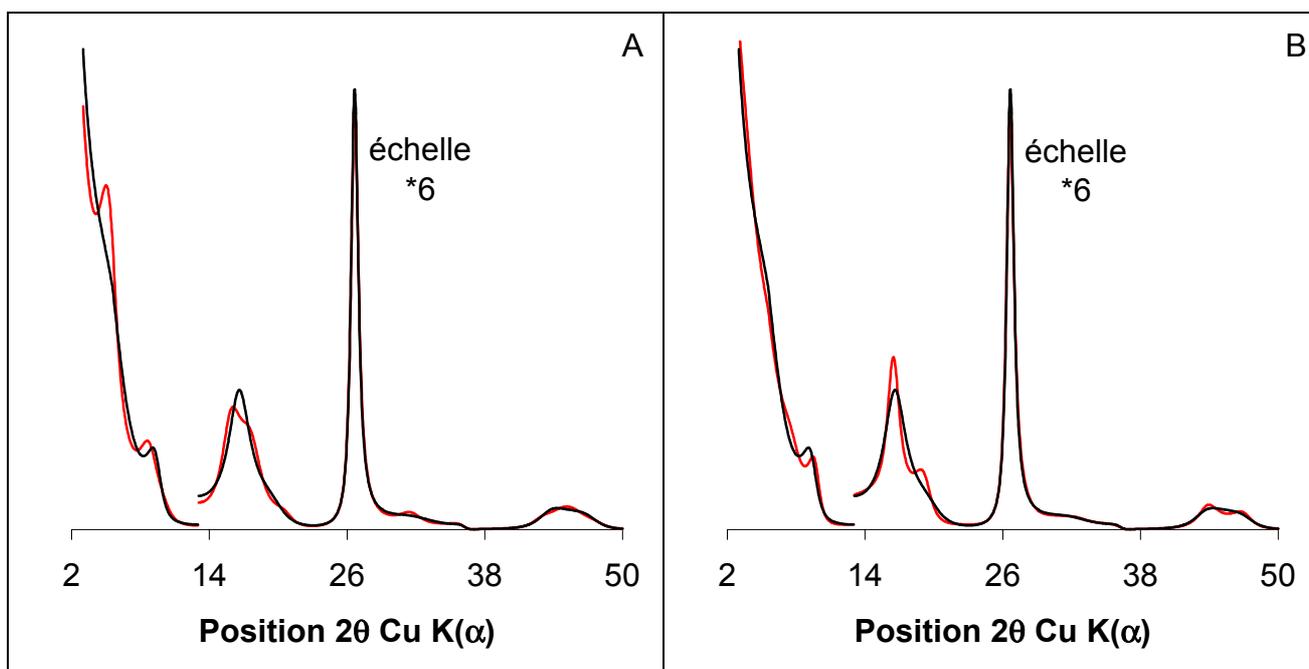


Figure 4.20 : Modification des paramètres de succession de feuillets initiaux de la phase Rand de manière à ségréger la composante smectitique (A) ou à ajouter de l'ordre dans la structure (B). En noir, le modèle retenu, en rouge, les nouveaux calculs.

Les modifications introduites sur la phase Rand génèrent des changements essentiellement autour du pic à 10 Å qui se déplace à gauche et qui, de plus, est moins bien défini (présence d'un plateau plutôt qu'un pic). Une augmentation sensible d'intensité pour le pic à 5.4 Å et une mauvaise définition de celui à 2 Å sont également observables. R_{factor} augmente d'environ un point.

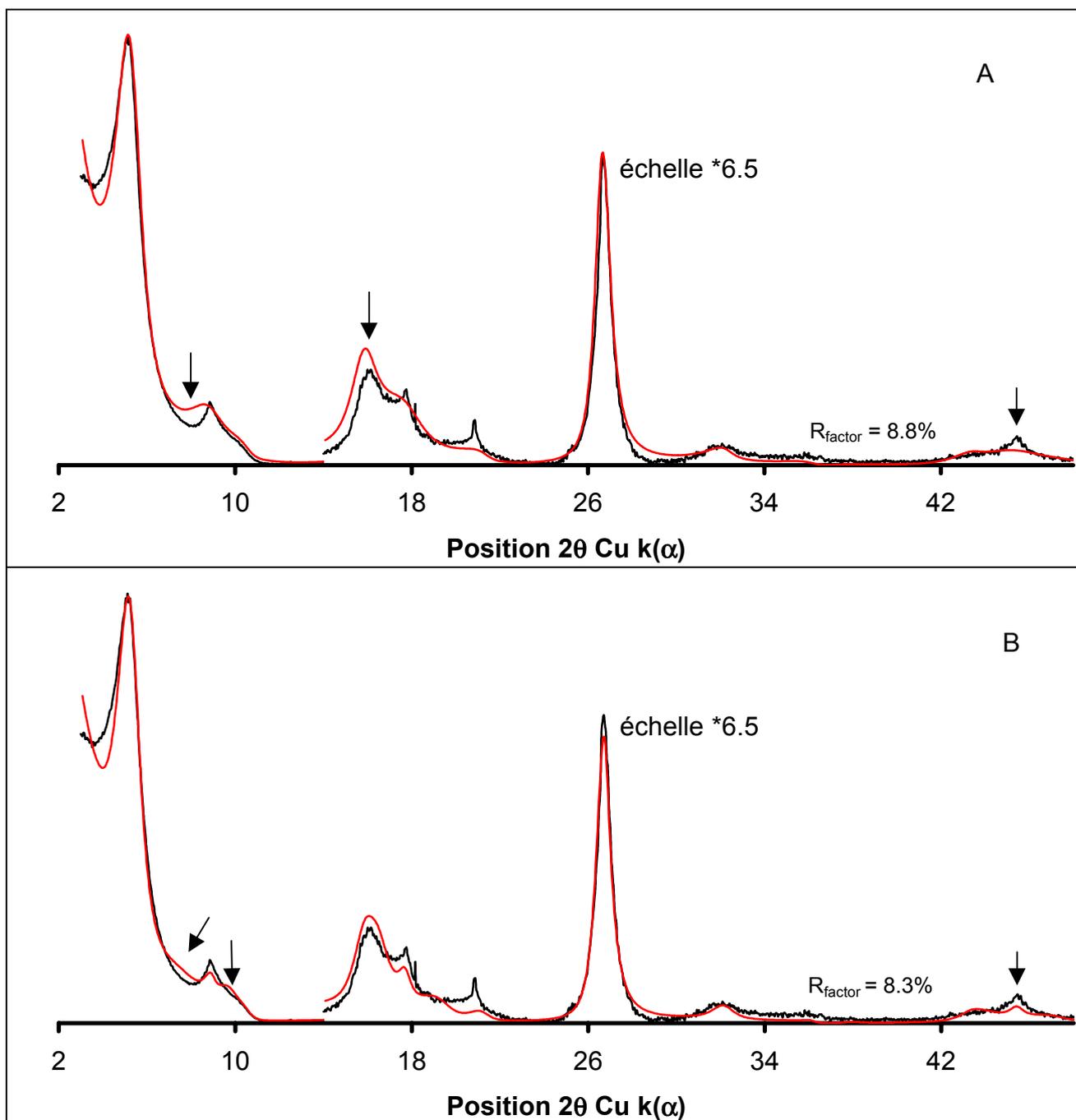


Figure 4.21 : Comparaison entre le diffractogramme expérimental (EG, échantillon 447) en noir et le calculé en rouge. Le calcul de la phase Rand a été effectué dans le domaine de la ségrégation (A) ou en introduisant de l'ordre dans la structure (B).

4.2.4.1.3. Modification de d_{001}

Sur la Figure 4.22, une comparaison de deux calculs pour la phase Rand (EG) est proposée. En noir, le calcul retenu pour notre modèle. En rouge, le calcul a été effectué en diminuant la distance basale de la smectite (16.8 Å au lieu de 17 Å), tandis que la distance basale de la vermiculite est inchangée.

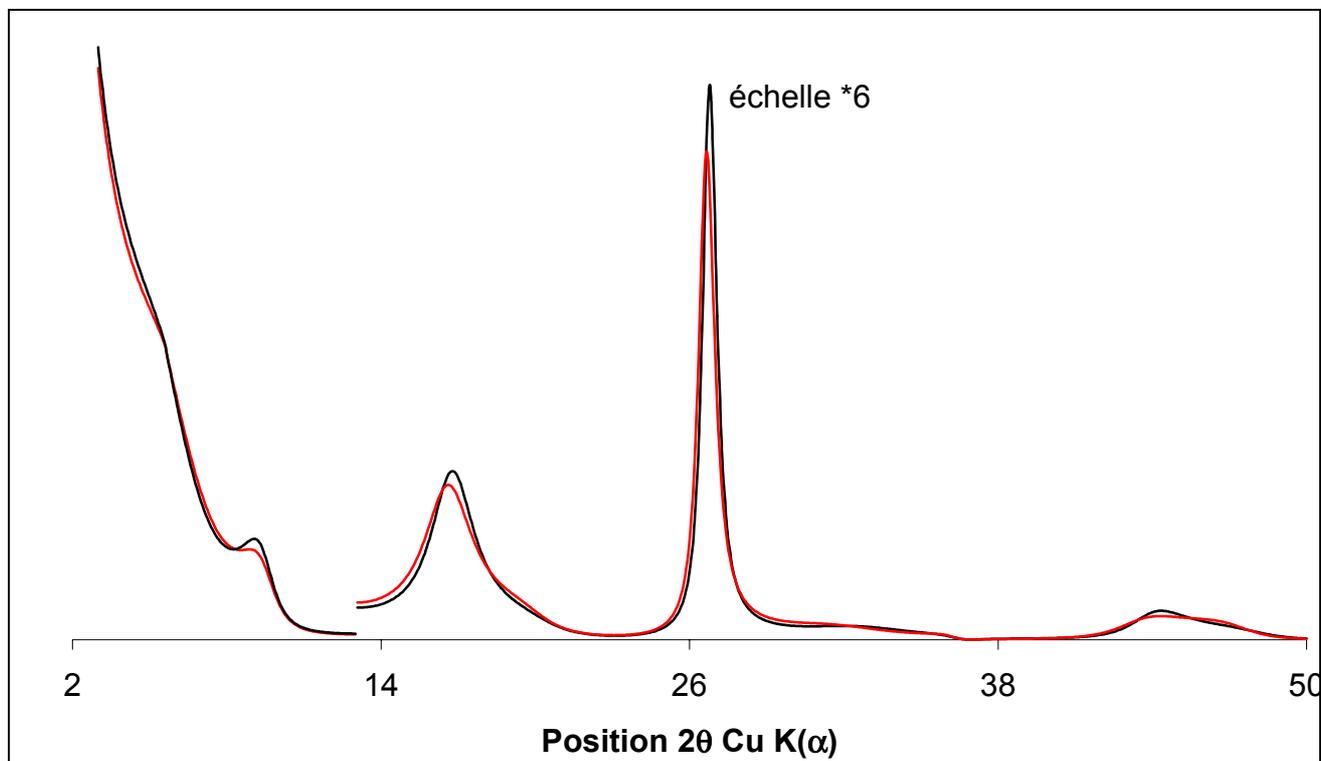


Figure 4.22 : Modification de d_{001} pour le feuillet smectitique. Pour le calcul représenté en noir $d_{001} = 17 \text{ \AA}$ alors que pour celui montré en rouge $d_{001} = 16.8 \text{ \AA}$.

Une nouvelle fois, la simulation est moins performante dans la région 9-10° (2θ). De plus, un léger décalage de la raie 003 vers 27° est observé. R_{factor} augmente d'environ 3 points (cf. Figure 4.23).

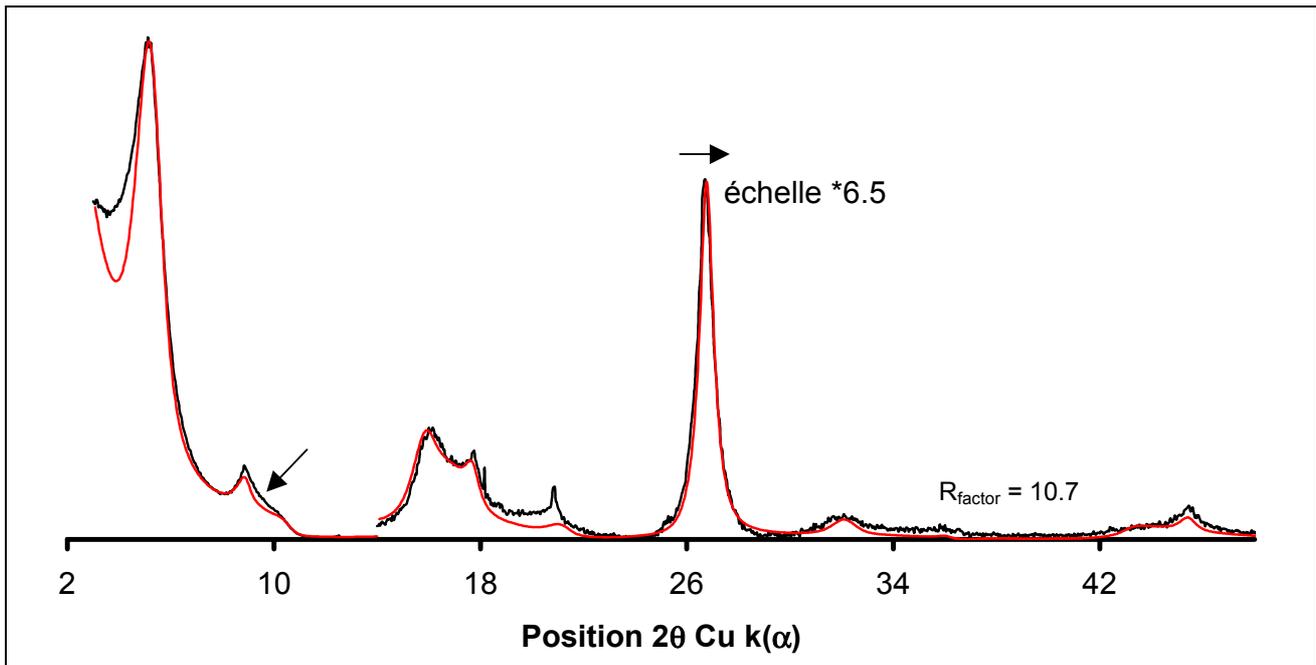


Figure 4.23 : Comparaison entre le diffractogramme expérimental (EG, échantillon 447) en noir et le calculé en rouge. Le calcul de la phase Rand a été effectué en diminuant la distance d_{001} de la smectite de 17 à 16.8 Å.

4.2.4.1.4. Modification chimique du feuillet

Comme les échantillons rencontrés ne sont pas homogènes, il n'est pas possible d'avoir la composition chimique de chaque phase. Pour nos calculs, $K = 1.5$ pour les feuillets illitiques et $Fe = 0$ pour tous les feuillets (par demi maille). Lorsque $K = 1.8$ (pour l'illite) et $Fe = 0.5$ (pour tous les feuillets), les simulations sont de moins bonne qualité. Afin d'illustrer une augmentation de la teneur en potassium, l'échantillon 528 a été choisi car pour l'échantillon 447 la composante smectitique importante masque l'effet de cette modification.

Sur la Figure 4.24, la comparaison de deux calculs pour la phase Rand est proposée : à gauche, l'échantillon 447, à droite, le 528. En noir, le calcul retenu pour notre modèle. En rouge, le calcul a été effectué en introduisant du fer pour l'échantillon 447 et du potassium pour l'échantillon 528.

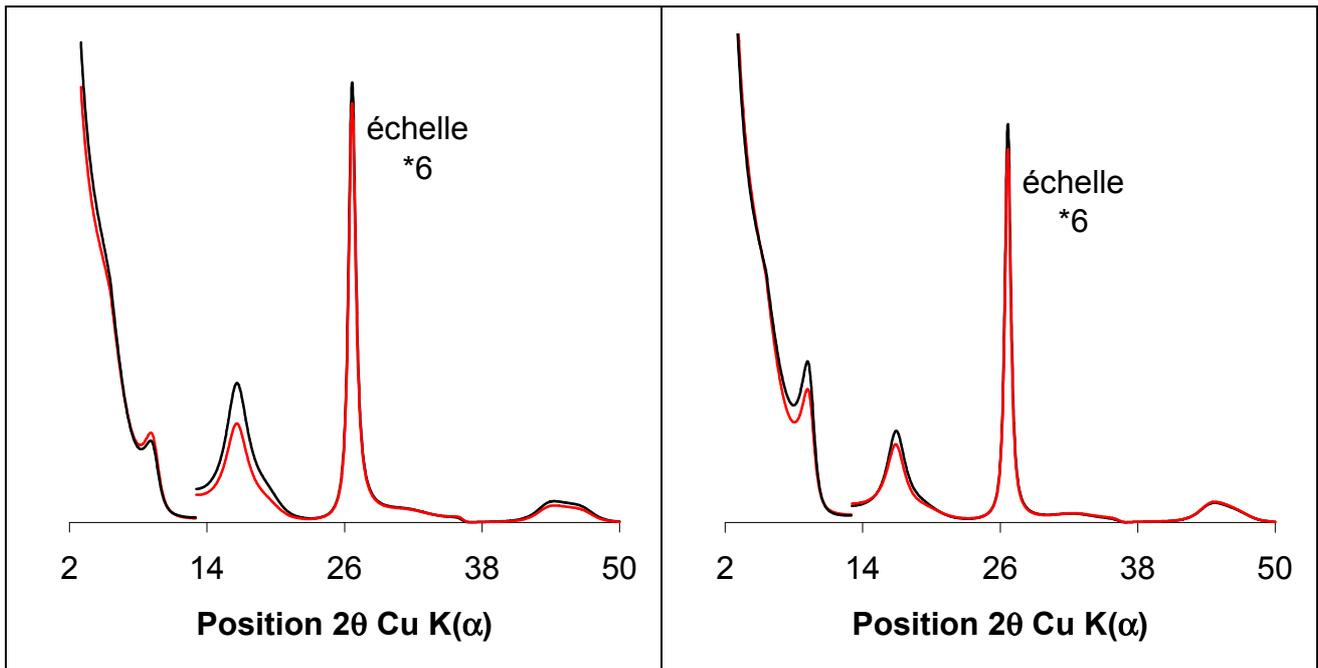


Figure 4.24 : Modification de la chimie du feuillet pour les échantillons 447 et 528 respectivement à gauche et à droite. En noir, le calcul retenu pour notre modèle. En rouge, le calcul a été effectué en introduisant du fer pour l'échantillon 447 et du potassium pour l'échantillon 528

Le fait d'introduire du Fe dans tous les feuillets modifie complètement les rapports d'intensité entre le pic à 10 Å et celui à 5 Å pour la phase Rand, rendant ensuite le fit moins bon car, pour compenser, l'apport de la phase illitique doit être diminué (cf. Figure 4.25). R_{factor} augmente d'environ deux points.

L'introduction de potassium dans les feuillets illite, quant à elle, rend le fit aux petits angles moins performant (région 8-10°) ainsi que pour la région 15-20° (cf. Figure 4.26). R_{factor} augmente de cinq points.

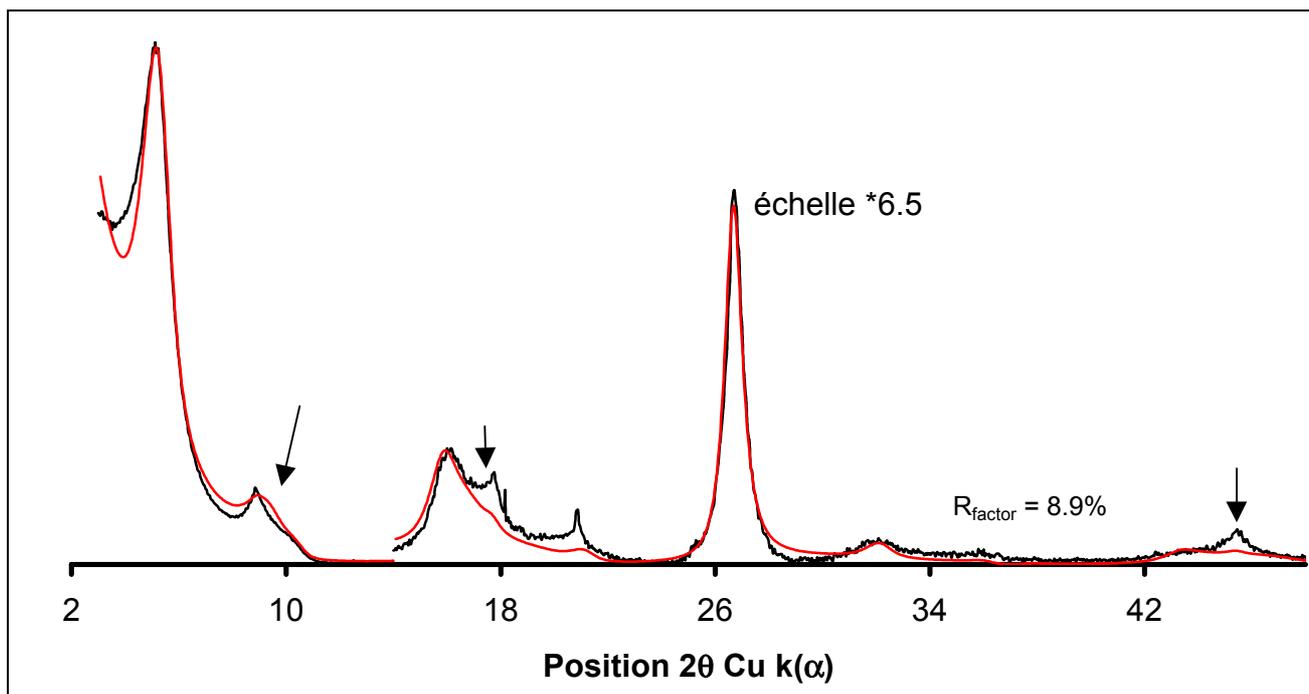


Figure 4.25 : Comparaison entre le diffractogramme expérimental (EG, échantillon 447) en noir et le calculé en rouge. Le calcul de la phase Rand a été effectué en introduisant du Fe dans tous les feuillets.

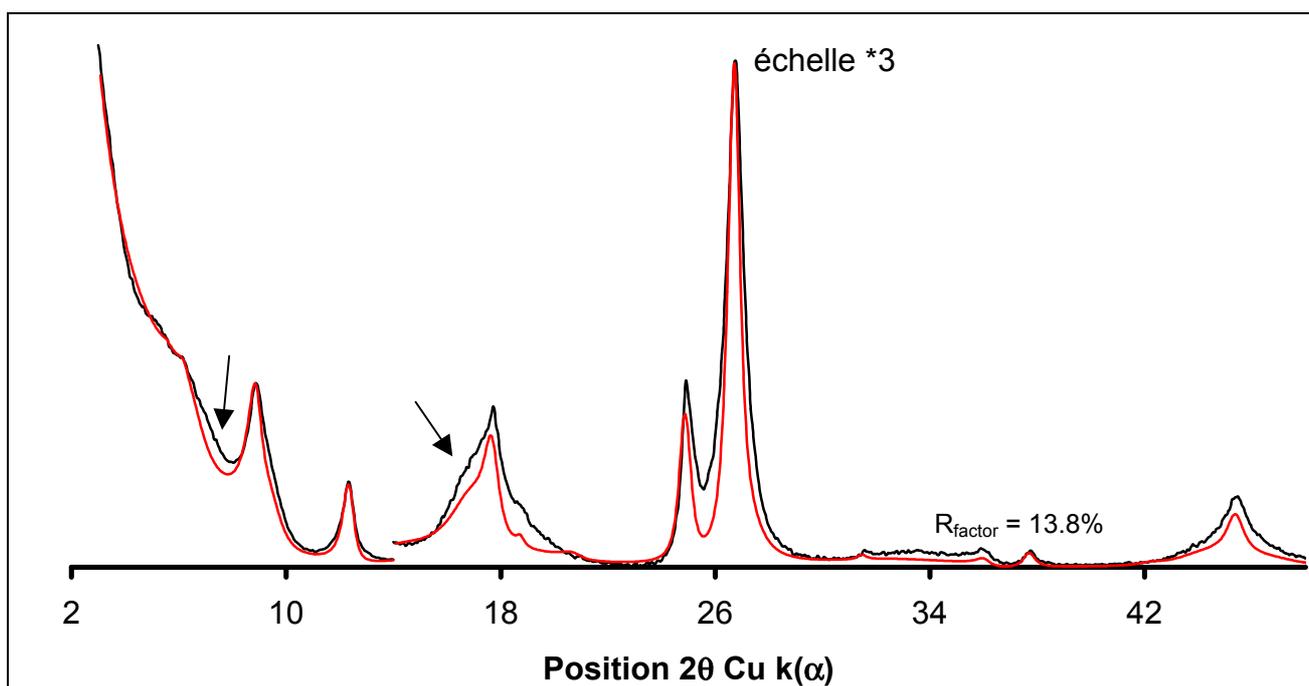


Figure 4.26 : Comparaison entre le diffractogramme expérimental (EG, échantillon 528) en noir et le calculé en rouge. Le calcul de la phase Rand a été effectué en introduisant plus de potassium dans les feuillets illite.

4.2.4.1.5. Modification de la taille des domaines cohérents

Sur la Figure 4.27, une comparaison de deux calculs pour la phase Sm (EG) est proposée. En noir, le calcul retenu pour notre modèle. En rouge, le calcul a été effectué en augmentant la taille des domaines cohérents de 3.5 à 5.

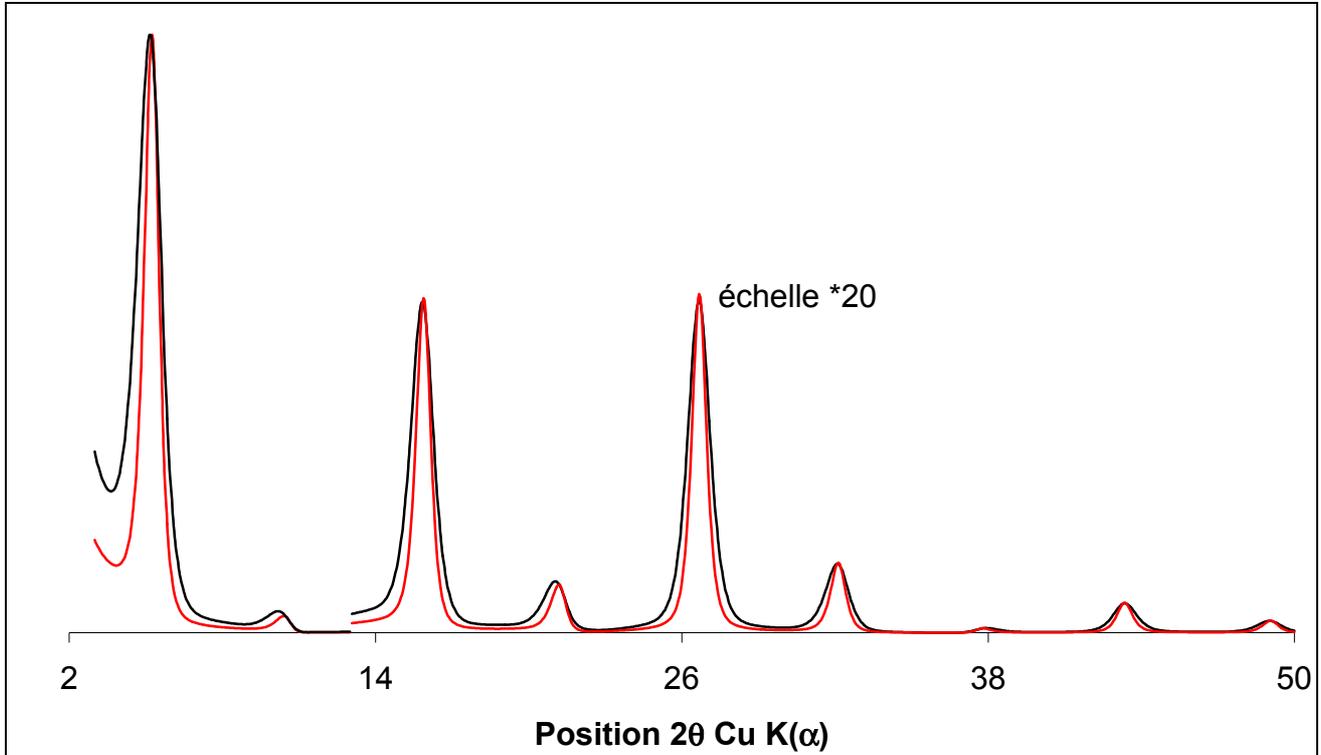


Figure 4.27 : Comparaison de différents calculs pour la phase Sm(EG). En noir, le calcul retenu pour notre modèle. En rouge, le calcul a été effectué en augmentant la taille des domaines cohérents de 3.5 à 5.

La simulation est de moins bonne qualité surtout dans la région des petits angles 2-10° (2θ), R_{factor} étant multiplié par 3 (cf. Figure 4.28).

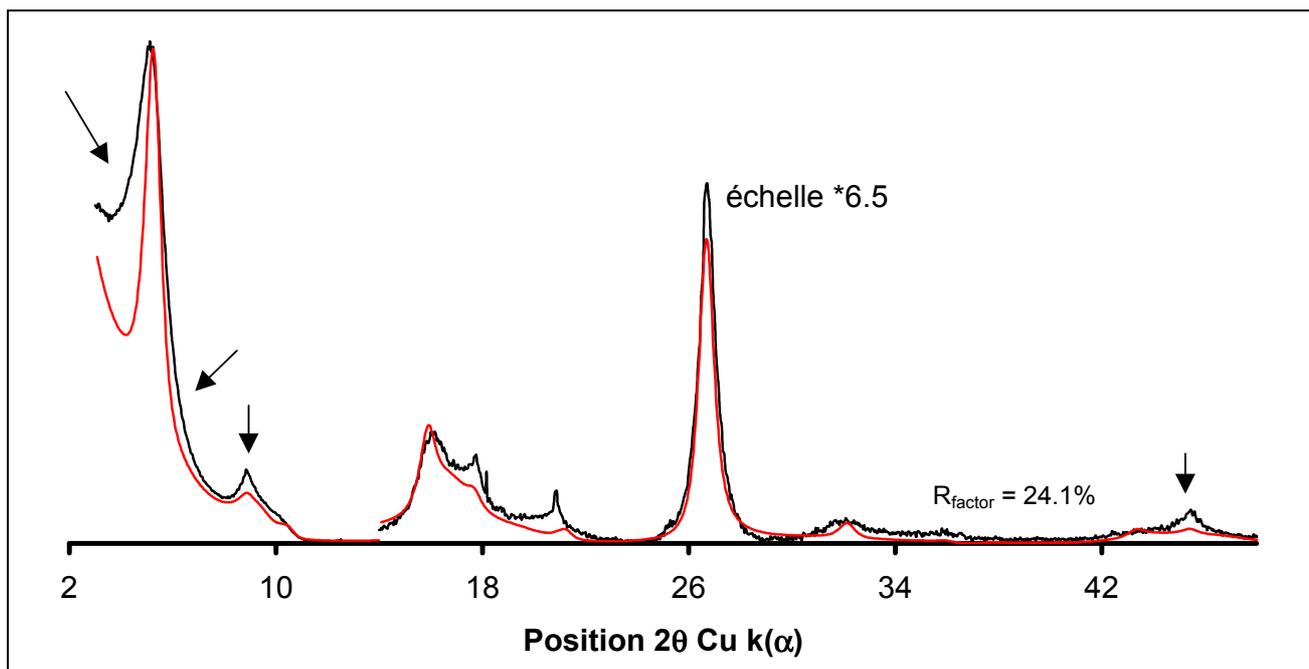


Figure 4.28 : Comparaison entre le diffractogramme expérimental (EG, échantillon 447) en noir et le calculé en rouge. Le calcul de la phase Sm a été effectué avec une valeur de $N=5$.

4.2.4.1.6. Modification du pourcentage d'expansible

Sur la Figure 4.29, la comparaison de deux calculs pour la phase III (EG) est proposée. En noir, le calcul retenu pour notre modèle. En rouge, le calcul a été effectué en remplaçant les 5% de feuillets expansibles par de l'illite.

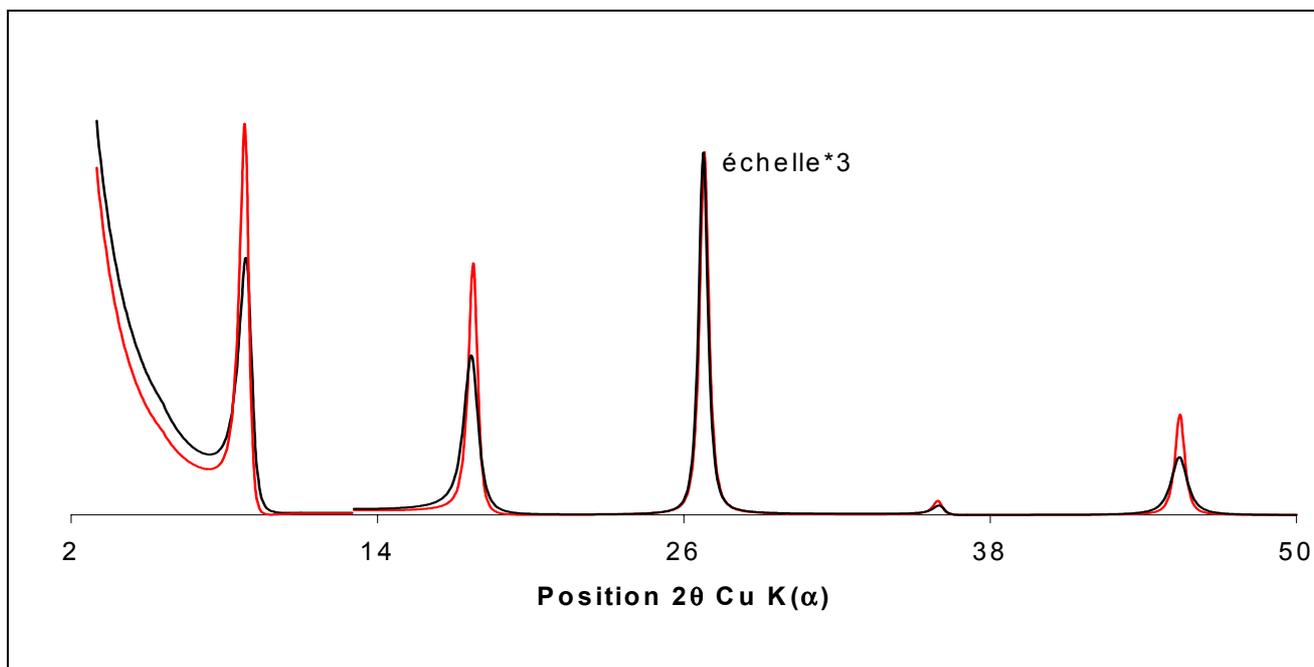


Figure 4.29 : Comparaison de différents calculs effectués pour la phase III. En noir, le calcul retenu pour notre modèle. En rouge, le calcul a été effectué en remplaçant les 5% de feuillets expansibles par de l'illite.

Ceci entraîne une perte d'intensité pour la raie 003. Le pic à 2 Å devient plus fin et celui à 10 Å légèrement déplacé sur la gauche. R_{factor} augmente d'environ 3 unités (cf. Figure 4.30).

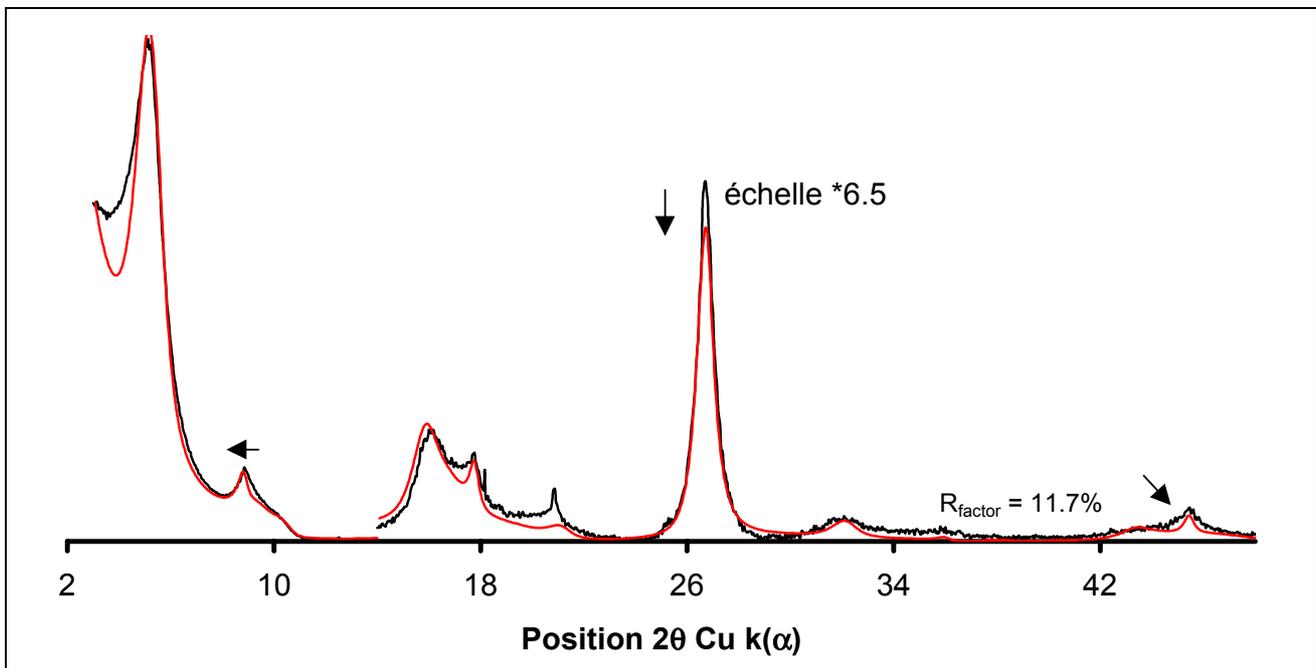


Figure 4.30 : Comparaison entre le diffractogramme expérimental (EG, échantillon 447) en noir et le calculé en rouge. Le calcul de la phase III a été effectué en retirant les 5% de feuillets gonflants.

4.2.4.2. Difficulté d'obtenir des résultats quantitatifs

Comme cela a été souligné dans le paragraphe 4.2.2, il est difficile de faire coïncider les pourcentages respectifs des différentes phases pour des traitements différents de l'échantillon. Malgré le soin apporté à définir de manière optimale les différents paramètres pour chacune des phases, il est certainement possible d'améliorer encore leur détermination. La première étape consisterait à considérer les proportions des différentes phases comme un paramètre dont il faut assurer la cohérence d'un état à l'autre. Dans le cas du bassin de Paris, la cohérence structurale a été assurée mais le pourcentage des différentes phases a été déterminé à posteriori.

D'autre part, une cause importante afin d'expliquer ces désaccords entre les différents pourcentages relatifs semble être liée à l'hétérogénéité de comportement des interfoliaires expansibles non saturés EG. En effet, lorsque les échantillons sont saturés EG, la phase Rand possède toujours la même répartition entre ces feuillets I, S et V (65 : 25 : 10), alors que dans l'état AD une variation faible de l'humidité relative est susceptible d'engendrer des modifications importantes (cf. figures 1.4 et 1.5 chapitre 3). En fait, seule la région entre 2 et 10° (2θ) est modifiée considérablement lorsque les conditions d'humidité varient. A l'heure actuelle, il nous a été impossible d'obtenir une simulation correcte pour des humidités relatives trop faibles (RH < 20%) ou trop élevées (RH > 40-50%). En effet, pour traduire le changement observé aux petits angles, les pourcentages des différents phases

expansibles doivent être modifiés suivant l'humidité; ainsi, si RH augmente le pourcentage de feuillets possédant une $d_{001} = 15 \text{ \AA}$ devrait croître également. Cependant, en effectuant cela, la partie du diffractogramme dans les grands angles se retrouve modifiée alors qu'expérimentalement ces changements sont mineurs. Cet état est donc difficile à appréhender, et à l'heure actuelle, il semblerait que notre perception de la réalité ne soit pas totalement représentative de celle de l'échantillon. Il est donc vraisemblable que l'introduction de deux états d'hydratation (1 ou 2 couches d'eau) ne soit pas suffisante à décrire cette hétérogénéité de comportement. L'introduction de feuillets comportant 0 ou 3 couches d'eau dans l'interfoliaire et /ou d'un nombre non entier de couches d'eau est certainement à envisager.

4.3. CE QU'IL FAUT RETENIR

Les minéraux argileux avaient été décrits comme une transition R0-R1 (Bouchet et al., 1997). Grâce à l'approche utilisée dans cette thèse, il semble que les minéraux argileux du site de l'EST soient plutôt un mélange de trois phases essentielles:

une phase III très fortement illitique (classiquement illite),
 une phase Sm **purement smectitique**,
 et une phase Rand qui est un interstratifié illite/expansible désordonné ($R = 0$).

Avec la profondeur, les paramètres structuraux de ces trois phases ne sont pas ou peu (échantillon 528) modifiés; par contre, les proportions relatives de ces différentes phases, elles, varient. Dans le Callovo-Oxfordien, un interstratifié R0 existe bien mais sa composition et son abondance sont fixes avec la profondeur. Le fait principal est la disparition de la smectite avec la profondeur. Quant aux interstratifiés R1 ils ne semblent pas exister dans nos échantillons. Ces résultats ne sont pas compatibles avec l'illitisation des interstratifiés qui se produirait lors d'une transition R0-R1.

Est-ce une particularité de cette formation? Ce résultat est en effet troublant en raison des nombreuses similitudes qui semblent exister entre les diffractogrammes expérimentaux enregistrés pour le forage EST 104 et pour une série diagénétique de référence décrite dans la littérature comme une transition R0-R1 (cf. Figure 4.31).

Nous nous sommes donc intéressés à décrire avec les mêmes outils un forage situé dans le Texas provenant d'une série diagénétique de référence. A l'issue de cette deuxième étude, nous discuterons les résultats obtenus pour le forage EST 104 et tenterons de déterminer l'origine de la transition minéralogique décrite.

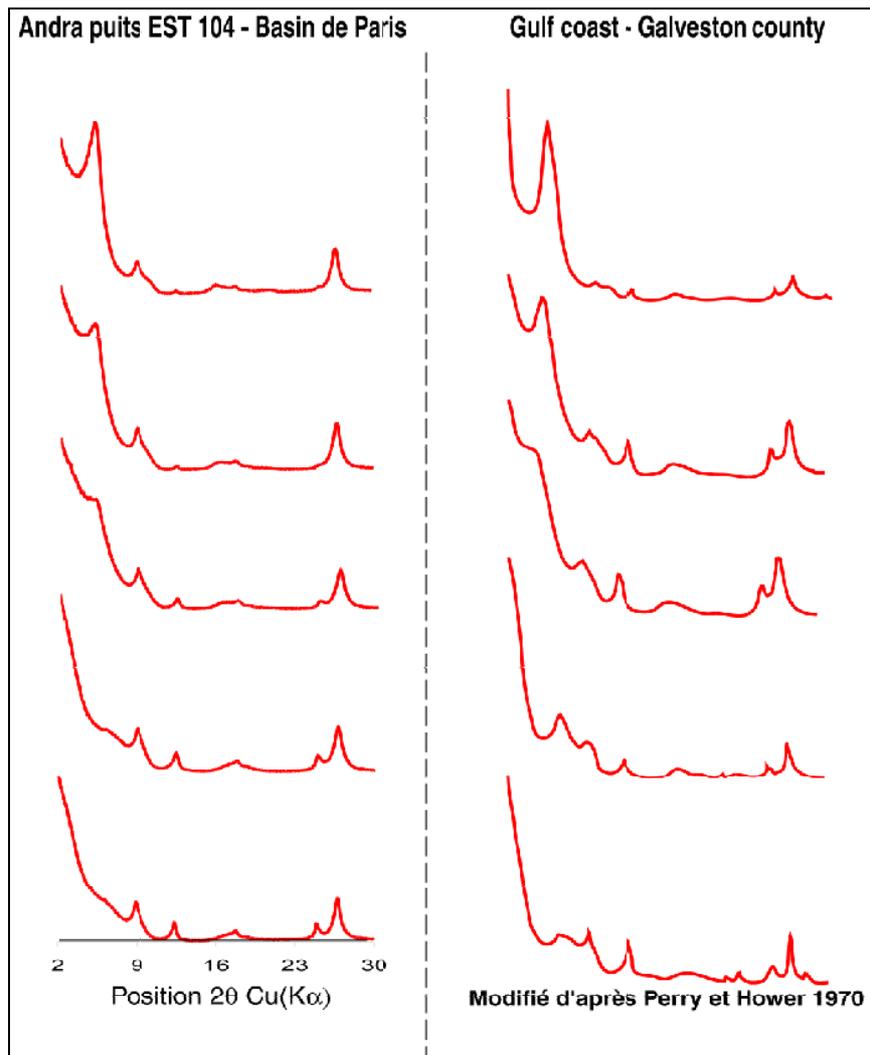


Figure 4.31 : Comparaison entre les diffractogrammes enregistrés pour le puits EST 104 et une série diagénétique de référence.

5. ETUDE MINERALOGIQUE DE LA FRACTION ARGILEUSE D'UNE SERIE DIAGENETIQUE

5.1 CHOIX ET LOCALISATION DE LA SERIE

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la ressemblance entre les diffractogrammes enregistrés sur la série du forage EST 104 et ceux dans la littérature décrits comme caractéristiques d'une transition R0 R1 est grande. Or, la description proposée pour le bassin de Paris (chapitre 4) ne rentre pas dans le cadre classiquement envisagé lors de la diagenèse, c'est à dire enrichissement de l'interstratifié en feuillets illitiques avec la profondeur et changement du paramètre d'ordre R de l'édifice interstratifié. Toutefois, la détermination structurale des minéraux s'effectuait à l'aide d'abaques où étaient prises en compte uniquement la position et parfois l'intensité des pics. Ainsi, peu d'études avec une caractérisation structurale précise comme cela a été proposé dans le cadre de la thèse sur quelques échantillons du forage EST 104 ont été entreprises sur ces diffractogrammes.

Ainsi, deux hypothèses non exclusives sont envisageables :

- 1) Soit la description classique provient d'un "biais" de la méthode d'identification
- 2) Soit la série du bassin de Paris a une évolution totalement différente de celle classiquement proposée pour décrire les séries diagénétiques malgré une forte ressemblance des diffractogrammes de rayons X.

Afin de valider une des deux hypothèses, cinq échantillons (cf. Tableau 5.1) du Gulf Coast issus du puits Carter dans le comté de Tyler au Texas ont été sélectionnés. Ces sédiments sont d'âge stratigraphique Eocène à Cretacé (Velde et Vasseur, 1992).

REFERENCE	PROFONDEUR en mètres
A	2150
B	3650
C	4000
D	4640
E	5000

Tableau 5.1 : Référence et profondeur des différents échantillons.

Les diffractogrammes expérimentaux sont reportés sur la Figure 5.1. Après une procédure d'enregistrement classique (pas de 0.04° , temps de comptage 6 s par pas), l'intensité diffractée par l'échantillon D était beaucoup faible que celle mesurée pour les autres quelle que soit la méthode de préparation utilisée. Afin d'améliorer la statistique de comptage, l'échantillon D a été enregistré en comptant 24 s par pas. Velde et Vasseur (1992) avaient déterminé le pourcentage de smectite présent dans les interstratifiés en fonction de la profondeur. Leurs données, représentées sur la Figure 5.2, montrent une très forte illitisation de la série avec la profondeur. Graphiquement cela se traduit tout d'abord par un accroissement de l'épaule à gauche du pic à 17 \AA indiquant une augmentation du % d'illite dans l'interstratifié R0, puis par l'apparition d'un pic aux alentours de 13 \AA suggérant l'apparition d'un interstratifié R1 plus riche en illite et enfin la présence d'un interstratifié R = 1 MPDO avec la présence d'une super réflexion vers 27 \AA .

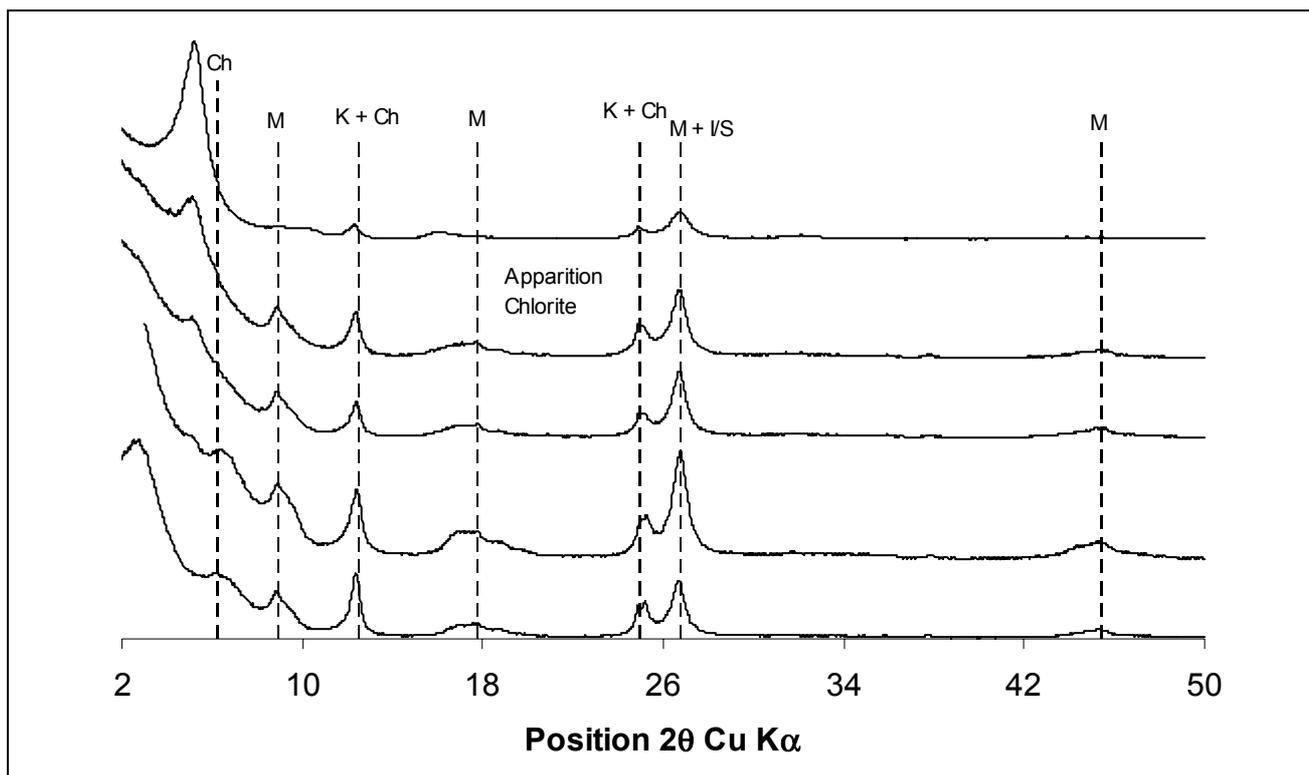


Figure 5.1 : Diffractogrammes expérimentaux enregistrés sur la fraction $< 0.2 \mu\text{m}$ saturée Ca+EG. De haut en bas, sont représentés respectivement les échantillons A, B, C, D, E, Ch, K et M signifiant respectivement chlorite, kaolinite et mica.

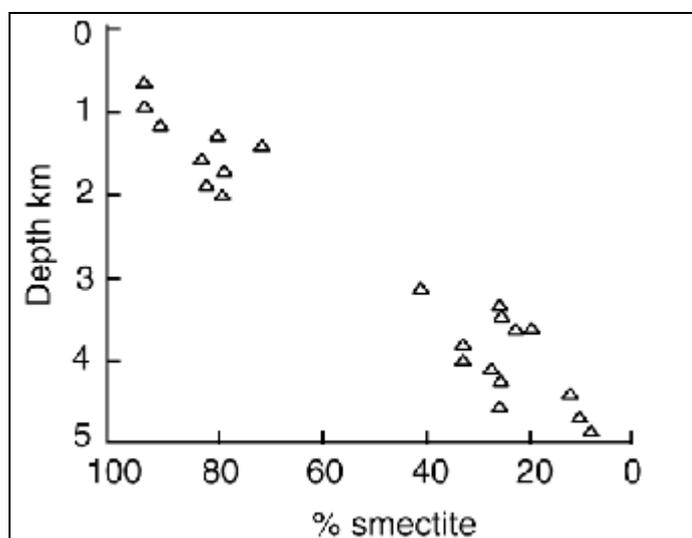


Figure 5.2 : Teneur en smectite dans les édifices interstratifiés I/S dans le puits de Carter (d'après Velde et Vasseur, 1992).

5.2 MODELES PROPOSES

Comme pour la série du forage EST 104, la description classique qui consiste à utiliser des interstratifiés à 2 composants (I et S), avec des modes d'empilement R0 ou R1-MPDO, a été envisagée. Cette description s'est également avérée inapplicable, nous conduisant à utiliser une description et des concepts très proches de ceux utilisés pour le bassin de Paris. Cette réinterprétation des données expérimentales nous a amené à séparer les échantillons en deux groupes. Le premier contient les échantillons A, B, C et peut être décrit en utilisant les deux modèles proposés pour le bassin de Paris, c'est à dire un interstratifié ségrégué qui s'illitise avec la profondeur ou la disparition d'une phase smectite avec l'enfouissement. Le deuxième est formé des échantillons D et E et requiert une description spécifique décrite dans la suite de ce chapitre.

Dans tous les échantillons, une phase très fortement illitique Ill_1 , qui est un interstratifié $R = 0$ contenant 95% d'illite, de la kaolinite et de la chlorite sont également présentes. Pour ces échantillons, nous avons limité nos investigations à deux états seulement (Ca + AD et Ca + EG). Par contre, nous avons essayé d'apporter un soin particulier à la concordance entre les pourcentages relatifs des différentes phases identifiées dans ces deux états.

5.2.1 Modèle ségrégué

5.2.1.1 Echantillon A

Il est possible de décrire l'échantillon A comme un interstratifié ségrégué dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 5.2.

Echantillon A						
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	16.72		
Ca+Eg	W _I	0.45				7
	W _S	0.55		0.67		

Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å				N (CSD)
			9.98	15	14	12.5	
Ca + AD	W _I	0.45					7
	W _S	0.25		0.5	0.18	0	
	W _{V1}	0.15		0.3	0.18	0.18	
	W _{V2}	0.15		0.3	0.18	0.18	

Tableau 5.2 : Caractéristiques statistiques de l'interstratifié A du Gulf Coast.

5.2.1.2 Echantillons B

L'échantillon B peut être aussi décrit comme un interstratifié ségrégé (cf. Tableau 5.3). Par rapport à l'échantillon A, cet interstratifié possède plus d'illite et sa taille de domaine cohérent est deux fois plus importante.

Echantillon B						
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	16.75	14	
Ca +EG	W _I	0.65				15
	W _S	0.27		0.45	0	
	W _V	0.08		0	0.45	

Echantillon B						
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	15	12.5	
Ca +AD	W _I	0.65				15
	W _S	0.21		0.352	0.1	
	W _V	0.14		0.15	0.3	

Tableau 5.3 : Caractéristiques statistiques de l'interstratifié B du Gulf Coast.

5.2.1.3 Echantillon C

L'échantillon C peut également être décrit comme un interstratifié ségrégé. Le pourcentage d'illite est le même que dans le cas de l'échantillon B. Les feuillets expansibles sont répartis de la même manière pour l'état EG mais avec une probabilité de succession de feuillets P_{SS} inférieure (0.4 contre 0.45), c'est à dire une ségrégation légèrement plus faible de la composante smectite.

Echantillon C						
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	16.75	14	
Ca +EG	W _I	0.65				15
	W _S	0.27		0.4	0	
	W _V	0.08		0	0.45	

Echantillon C						
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	15	12.5	
Ca +AD	W _I	0.65				15
	W _S	0.18		0.23	0.17	
	W _V	0.17		0.11	0.3	

Tableau 5.4 : Caractéristiques statistiques de l'interstratifié

Les simulations des échantillons A, B et C (Ca+EG et Ca+AD) sont représentées respectivement sur les Figures 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 et 5.8. S'ajoutent à l'interstratifié ségrégué, une phase très illitique (Ill_1), de la kaolinite et de la chlorite. Les proportions de chacune de ces phases sont données dans le Tableau 5.5 ci-dessous :

	Ca + EG				Ca + AD			
	Seg	% Ill_1	%Kaol	%Chl	Seg	% Ill_1	%Kaol	%Chl
A	82	5	13	0	78	9	13	0
B	75	11	13	1	68	18	12	2
C	66	19	14	1	59	28	8	5

Tableau 5.5 : Proportions des différentes phases en fonction de la profondeur. Seg, Ill_1 , Kaol et Chl signifient respectivement interstratifié ségrégué, illite, chlorite et kaolinite.

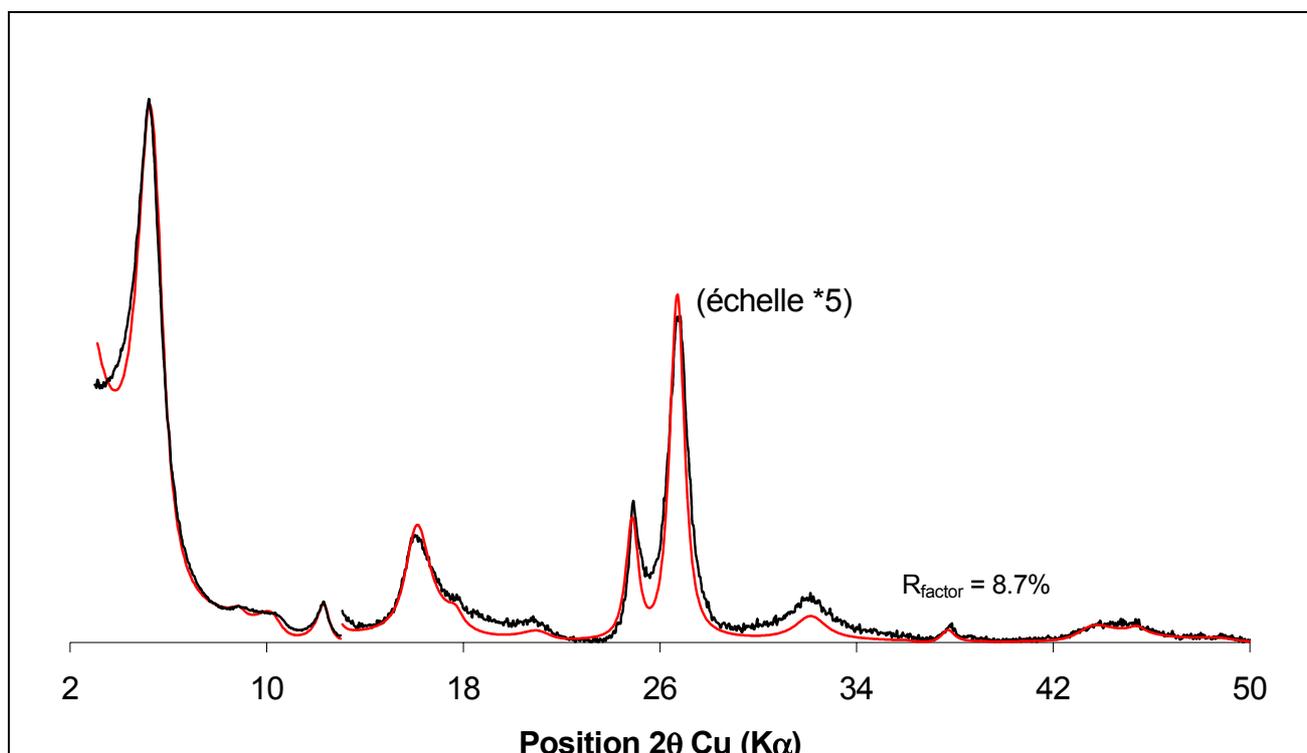


Figure 5.3 : Echantillon A saturé Ca+EG. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé

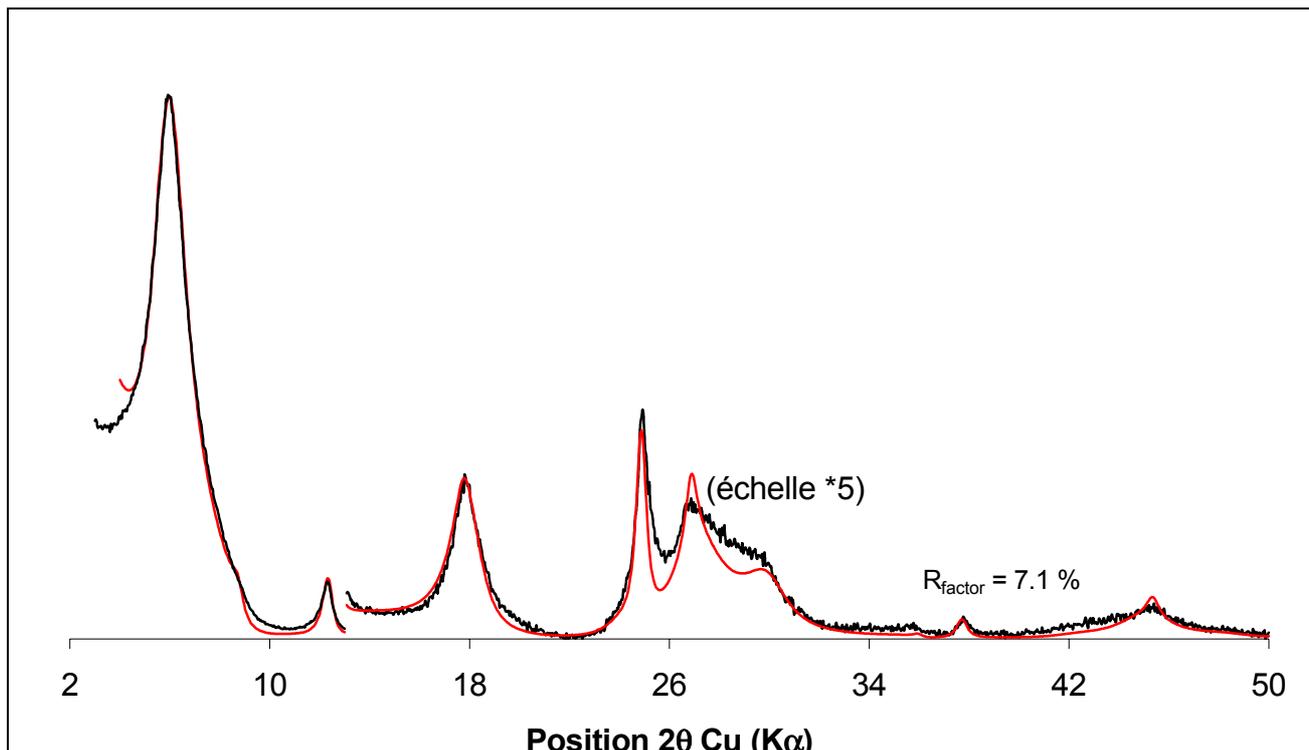


Figure 5.4 : Echantillon A saturé Ca+AD. En noir le diffractogramme expérimental, en rouge le simulé

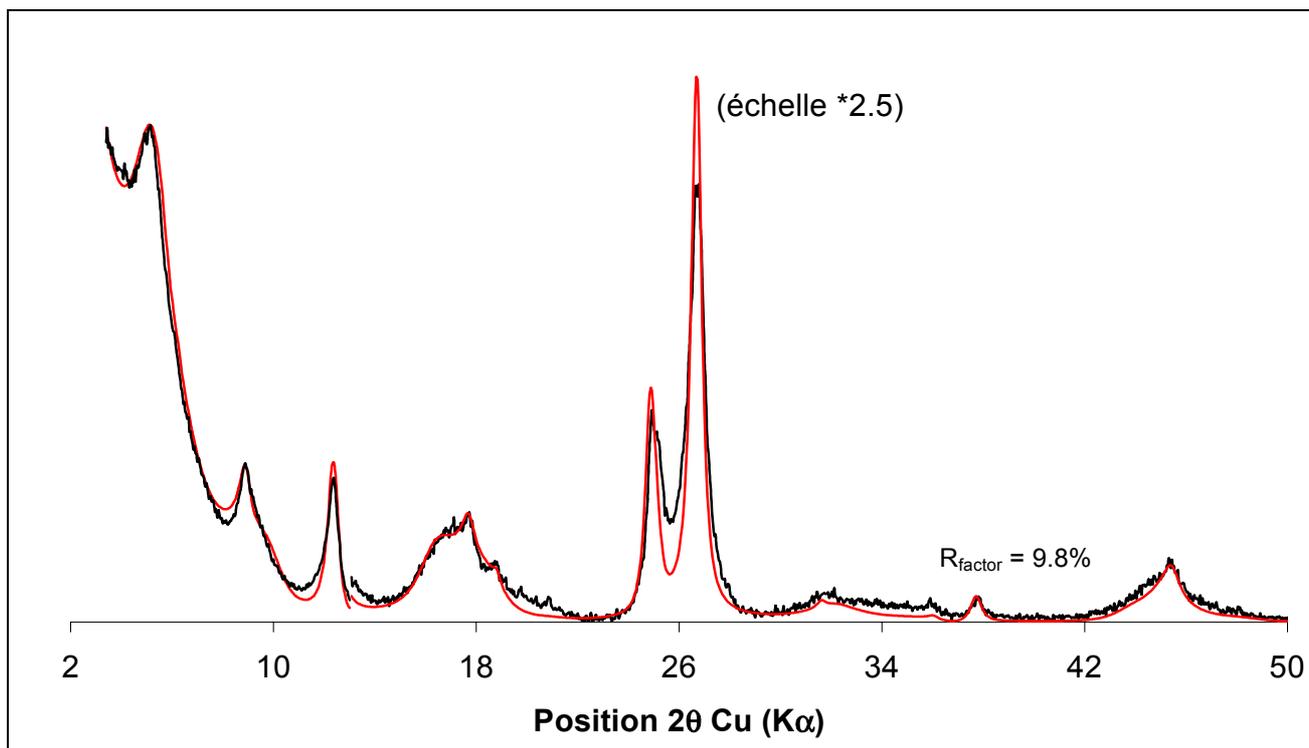


Figure 5.5 : Echantillon B saturé Ca+EG. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge le simulé

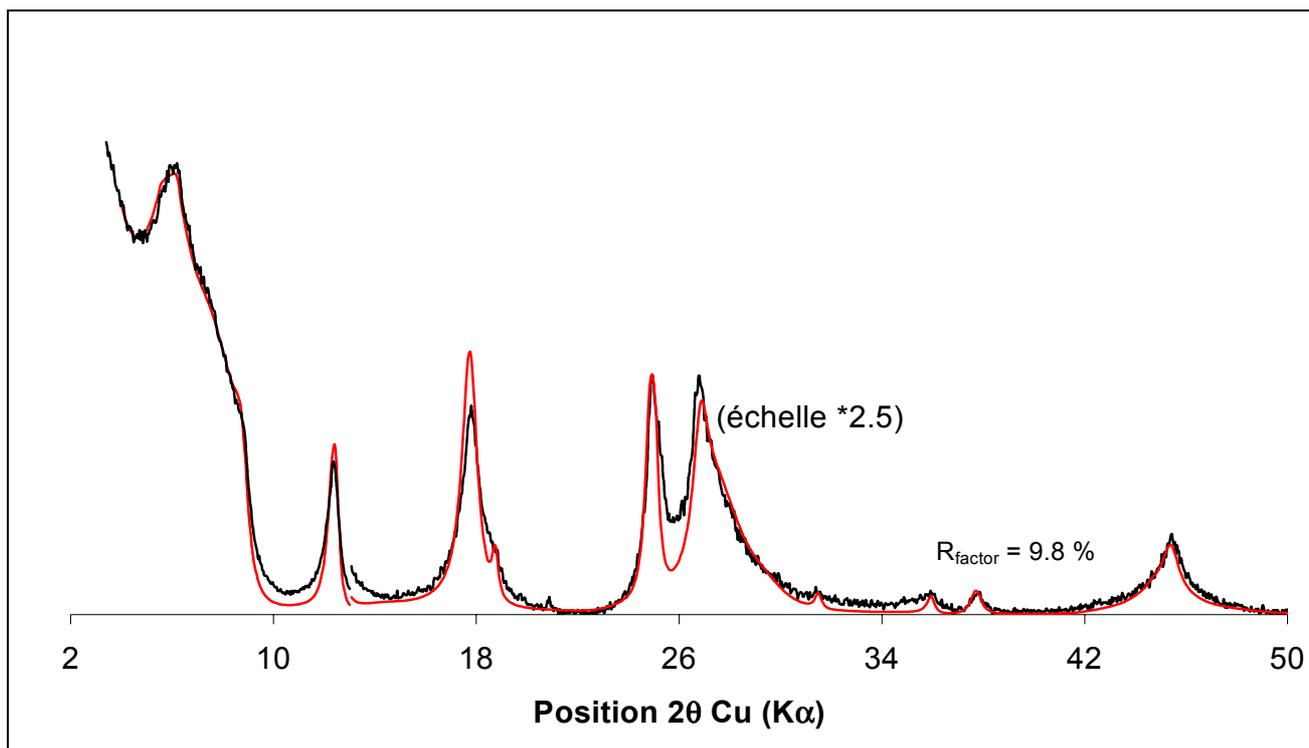


Figure 5.6 : Echantillon B saturé Ca+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge le simulé

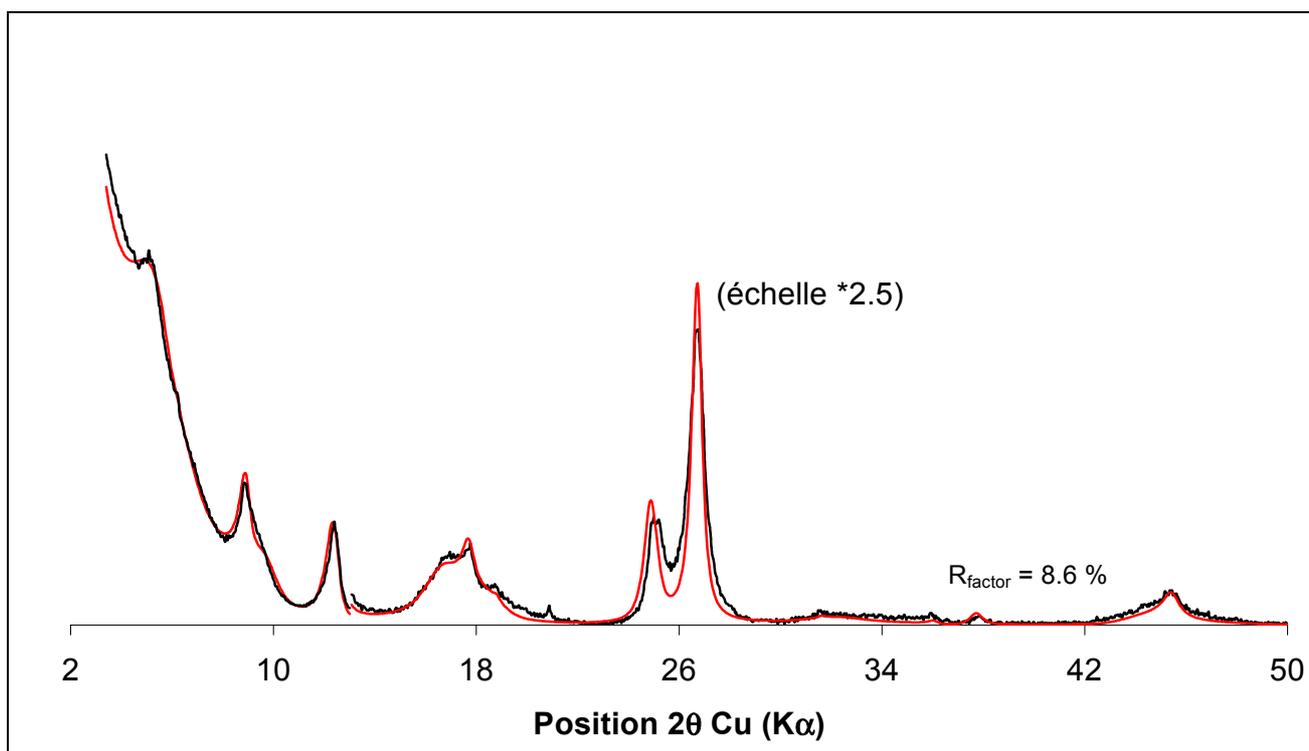


Figure 5.7 : Echantillon C saturé Ca+EG. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé

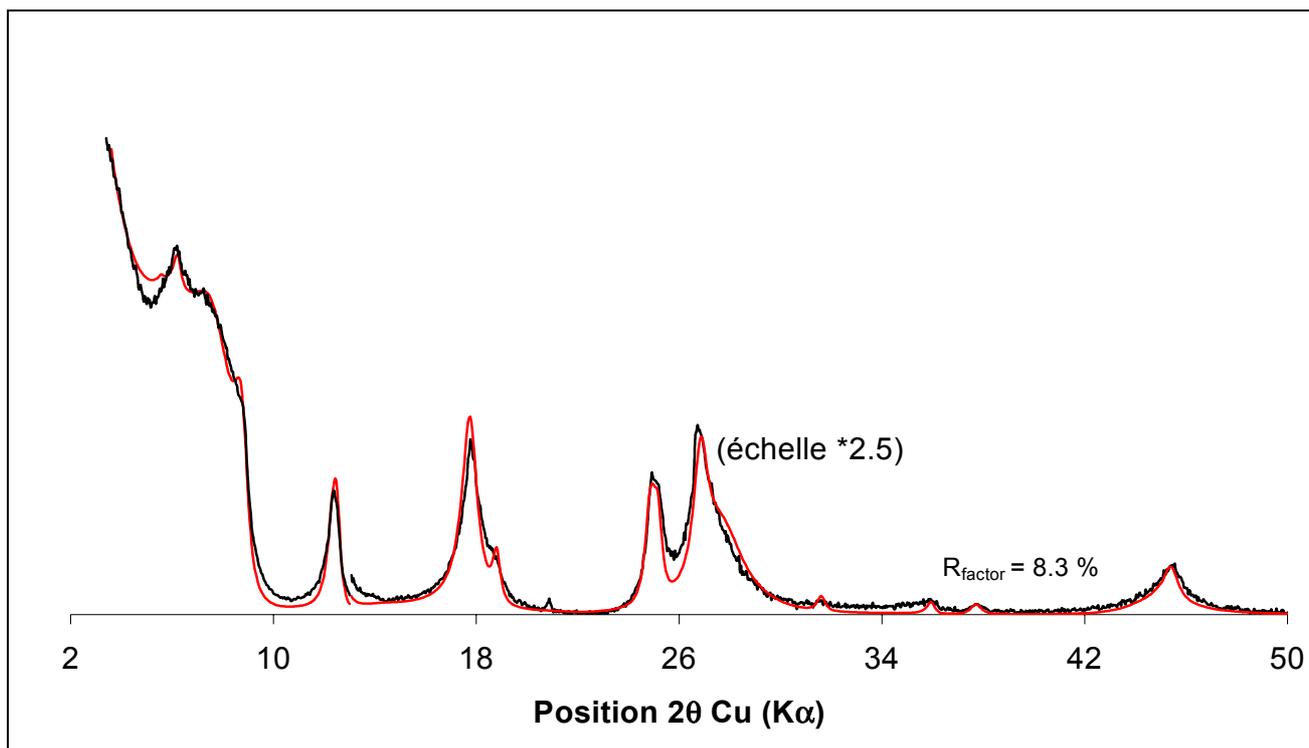


Figure 5.8 : Echantillon C saturé Ca+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé

5.2.2 Modèle polyphasique

Il est également possible de décrire les échantillons A, B et C en remplaçant, comme dans le cas de la série EST 104, la phase ségréguée par le mélange d'une phase smectitique Sm_1 ($N = 3.5$) et d'un interstratifié R_{gulf} ($N = 12$) qui n'est plus désordonné comme dans le cas du bassin de Paris, mais qui possède une légère tendance à la ségrégation de la composante vermiculite.

5.2.2.1 Echantillon A

La phase R_{gulf} a les caractéristiques suivantes pour l'échantillon A (Tableau 5.6) :

R _{gulf} échantillon A						
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	16.65	14	
Ca +EG	W _I	0.65				12
	W _S	0.27		0.27	0	
	W _V	0.08		0.27	0.4	

R _{gulf} échantillon A							
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)	
			9.98	15	13.8		12.5
Ca + AD	W _I	0.65				12	
	W _S	0.13 5		0.135	0.135		0
	W _{V1}	0.13 5		0.135	0.135		0
	W _{V2}	0.08		0.135	0.135		0.4

Tableau 5.6 : Caractéristiques statistiques pour la phase R_{gulf} dans le cas de l'échantillon A

5.2.2.2 Echantillons B et C

Pour les échantillons B et C, une légère différence est à noter pour cette phase R_{gulf} , avec une augmentation du % d'illite de 3% en comparaison à l'échantillon A. Cet accroissement sera discuté ultérieurement (cf. paragraphe 5.2.2.3). Les paramètres pour l'état glycolé sont donnés dans le tableau 5.7.

R _{gulf} échantillon B et C						
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	16.75	14	
Ca +EG	W _I	0.68				12
	W _S	0.24		0.24	0	
	W _V	0.08		0.24	0.45	

Tableau 5.7: Caractéristiques statistiques pour la phase R_{gulf} dans le cas des échantillons B et C

Sur les Figures 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 et 5.14 sont représentées les simulations obtenues pour les échantillons A, B et C pour les états Ca+EG et Ca+AD. Les proportions relatives des différentes phases sont données dans le Tableau 5.8.

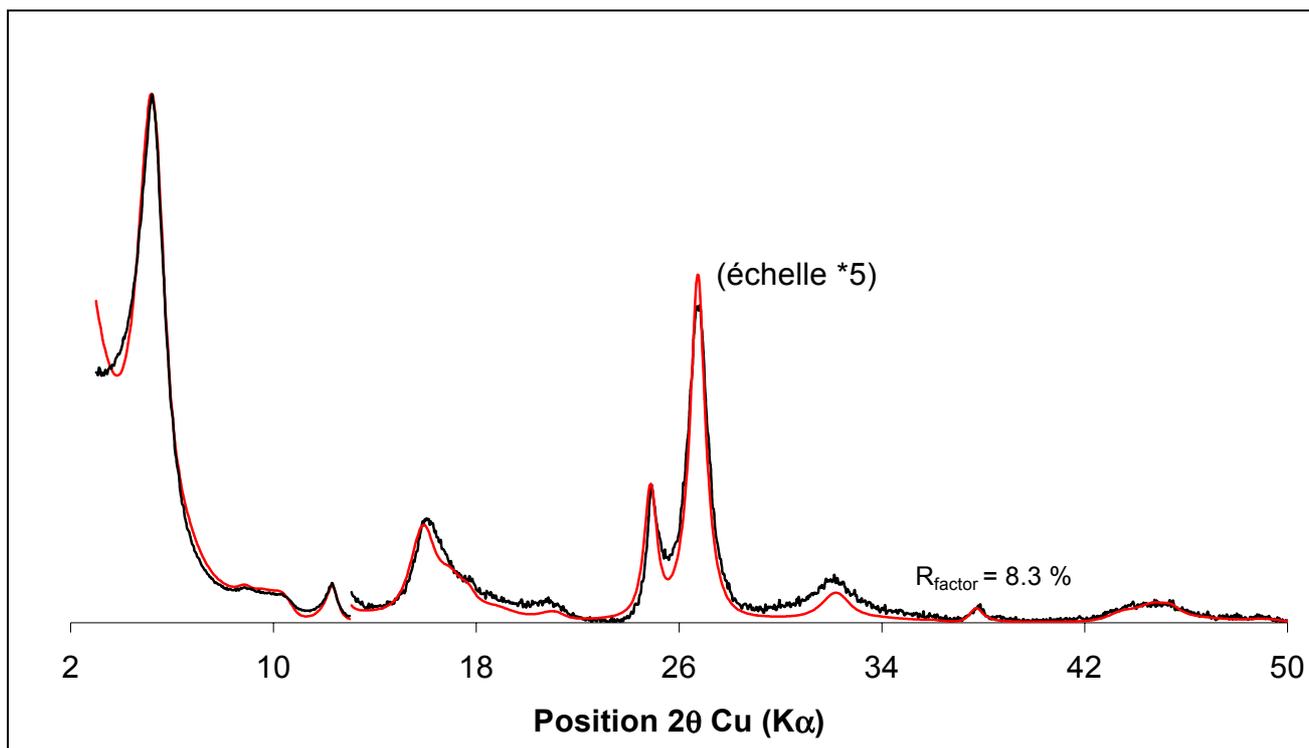


Figure 5.9 : Echantillon A saturé Ca+EG. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé

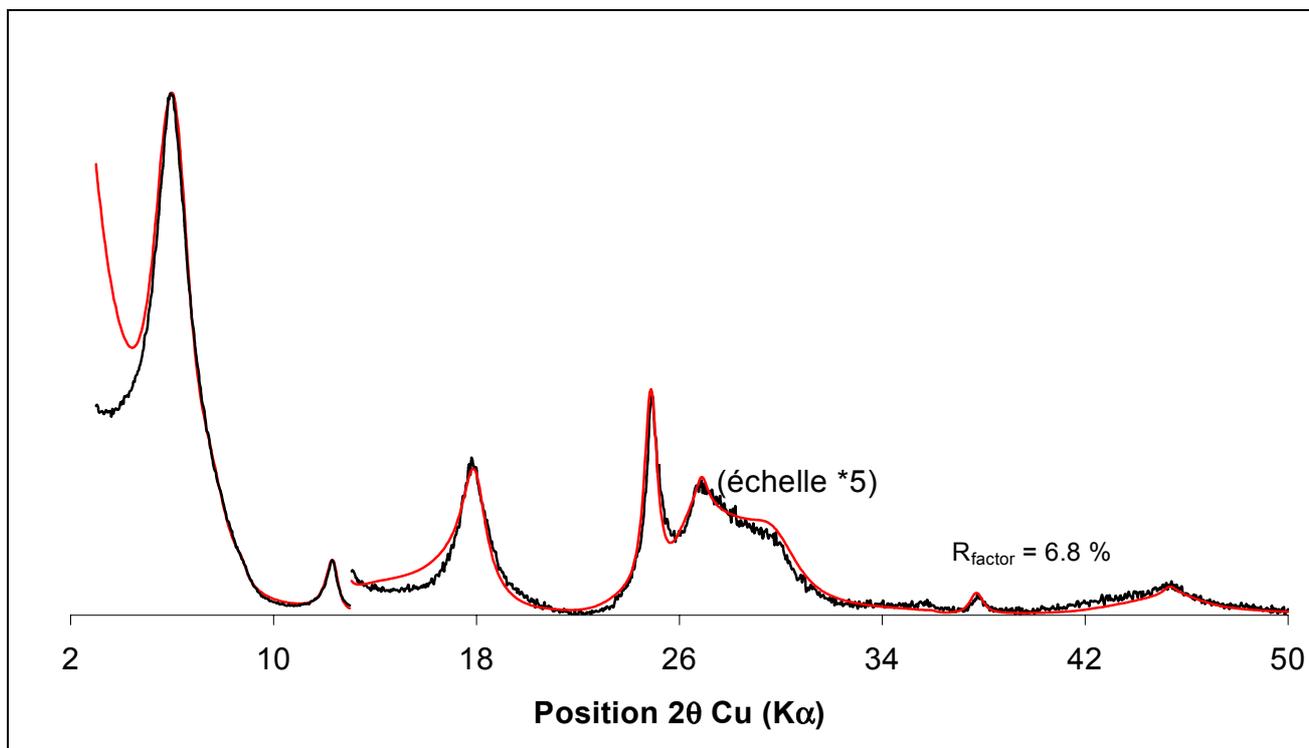


Figure 5.10 : Echantillon A saturé Ca+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé

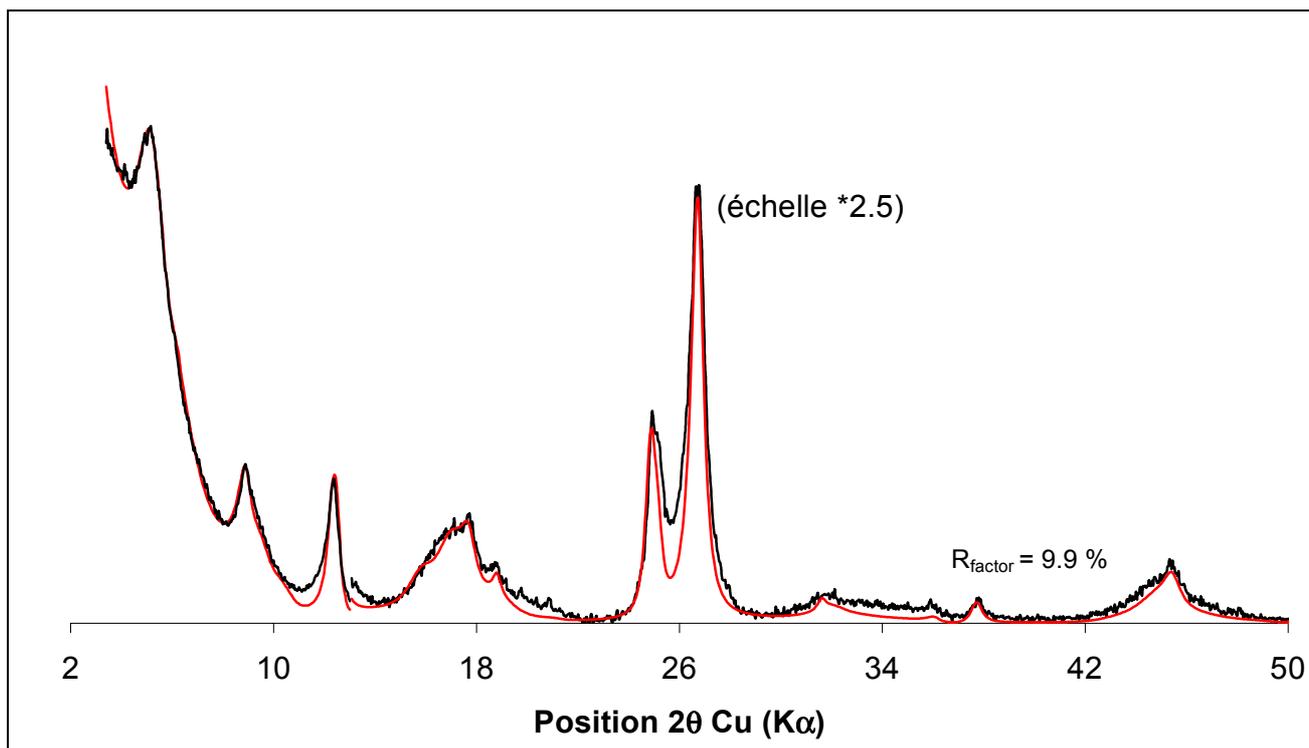


Figure 5.11 : Echantillon B saturé Ca+EG. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé

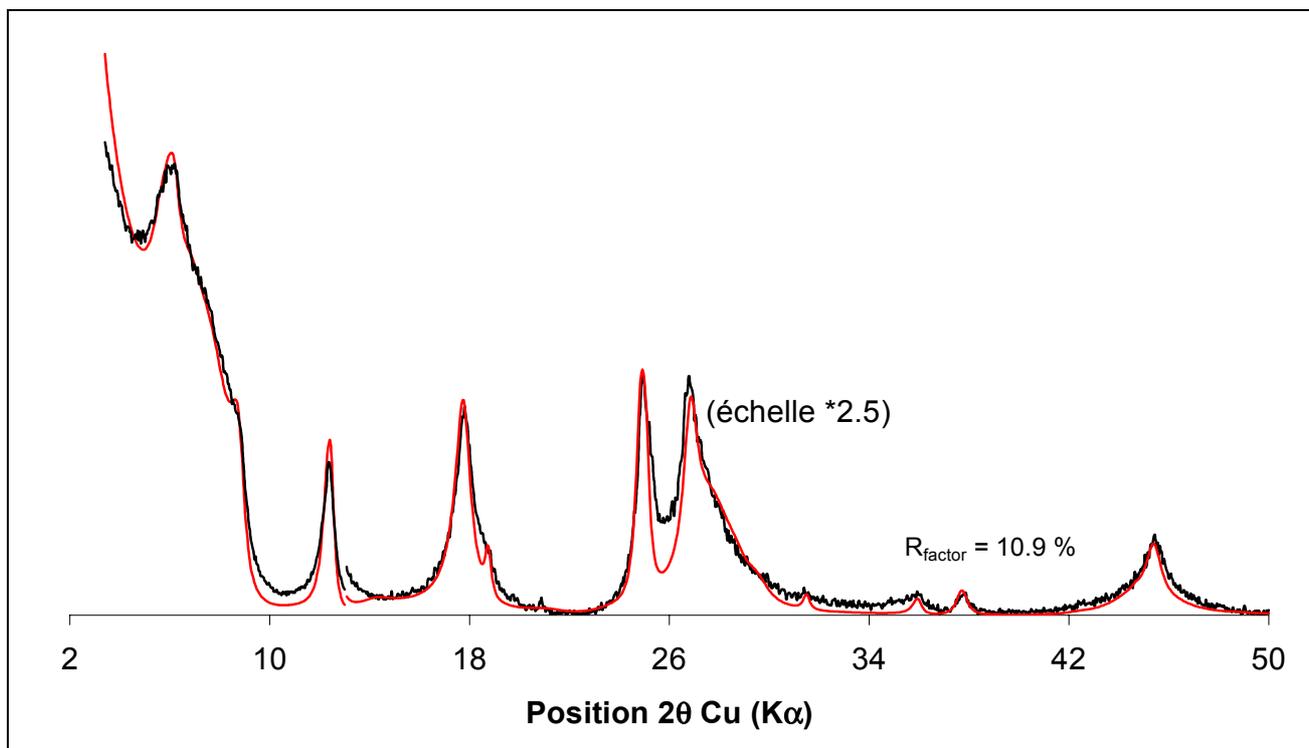


Figure 5.12 : Echantillon B saturé Ca+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé

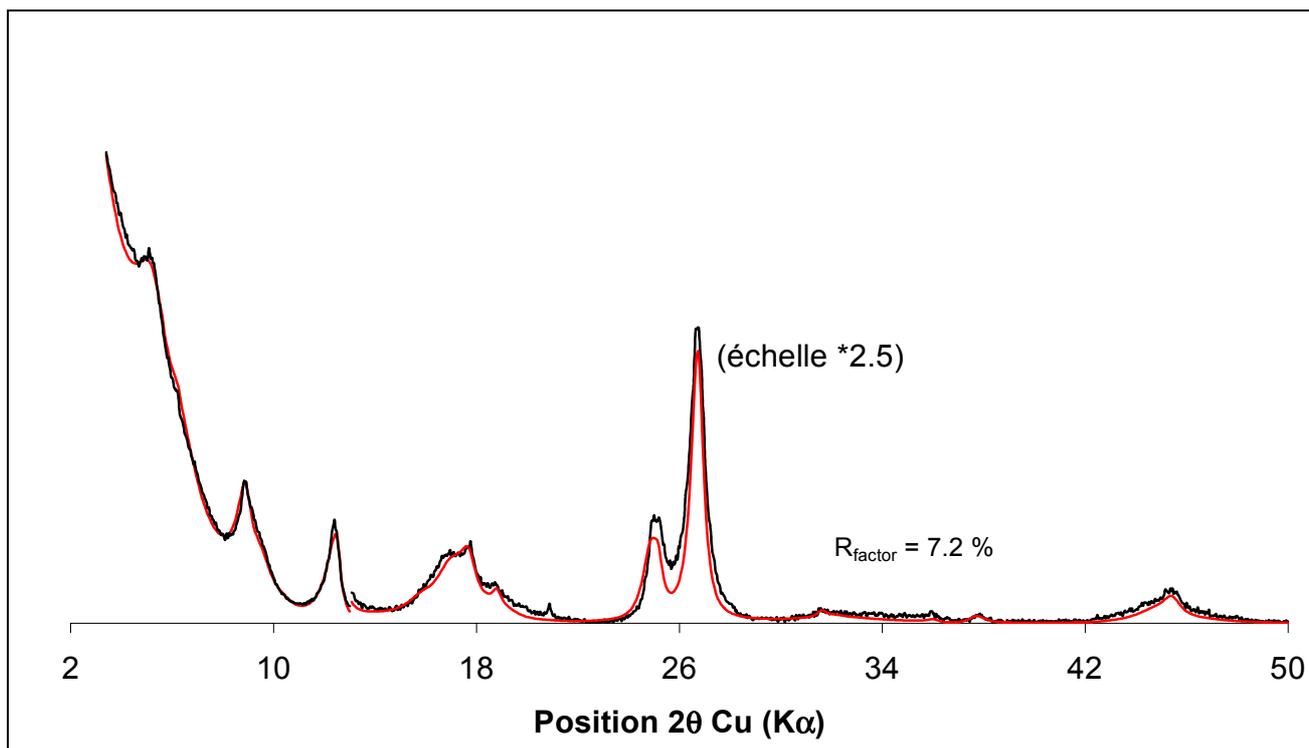


Figure 5.13 : Echantillon C saturé Ca+EG. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé

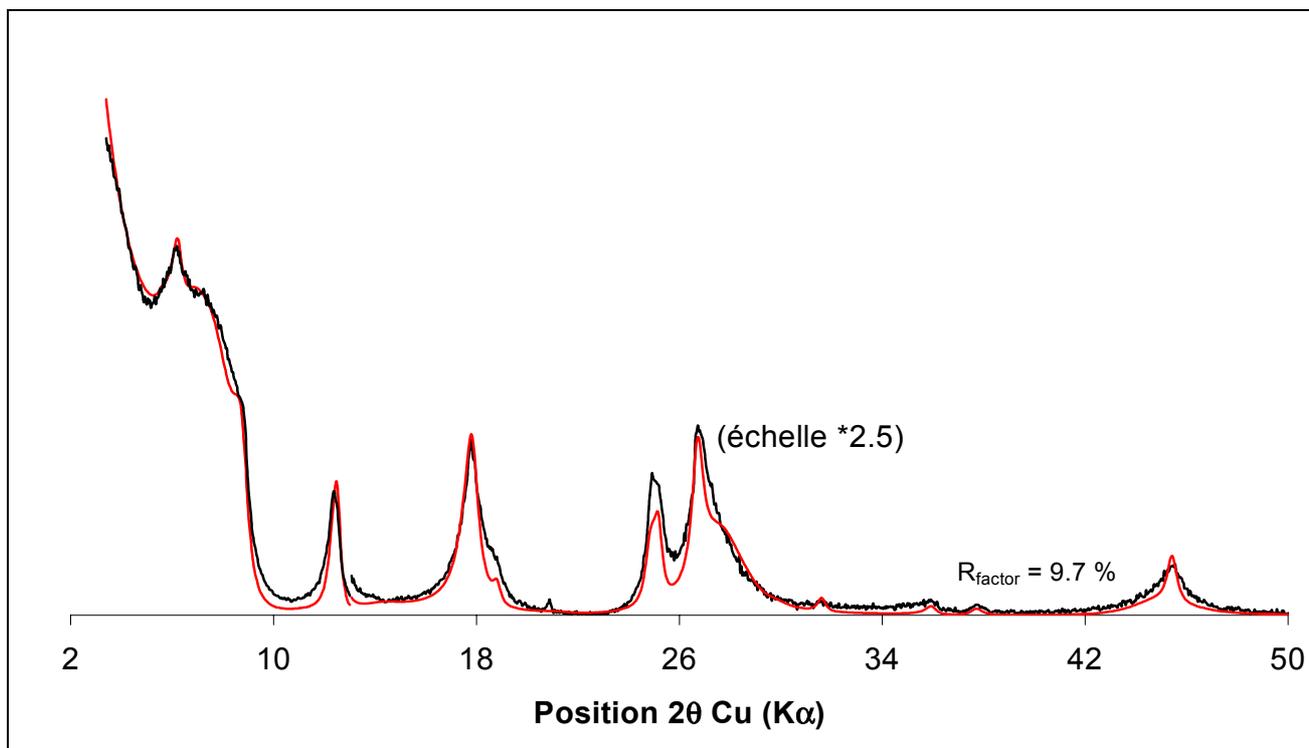


Figure 5.14 : Echantillon C saturé Ca+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé

	Ca + EG					Ca + AD				
	%R _{Gulf}	%Sm ₁	%Ill ₁	%Kaol	%Chl	%R _{Gulf}	%Sm ₁	%Ill ₁	%Kaol	%Chl
A	50	35	4	11	0	53	33	3	11	0
B	59	9	18	12	2	52	8	25	13	2
C	65	5	21	8	2	60	4	28	6	2

Tableau 5.8 : Proportions des différentes phases en fonction de la profondeur. Kaol et Chl signifient respectivement kaolinite et chlorite. R_{Gulf}, Sm₁ et Ill₁ sont les phases décrites ci-dessus.

5.2.2.3 Différence entre A et B

Comme indiqué précédemment, le pourcentage d'illite augmente de 3% pour la phase R_{Gulf} entre les échantillons A et B. Cet accroissement peut sembler faible mais, grâce à la méthode d'identification employée, il est visible et justifiable. En effet, une comparaison graphique entre la phase R_{Gulf} calculée respectivement avec les paramètres déterminés pour l'échantillon A et B est donnée sur la Figure 5.15. Très peu de différences sont à noter. Cependant, cette légère augmentation du % d'illite suffit à déplacer le pic du diffractogramme calculé (pic à 10 Å) par rapport à l'expérimental (cf. Figure 5.15). Ceci valide l'augmentation de 3% du pourcentage d'illite dans les échantillons B et C.

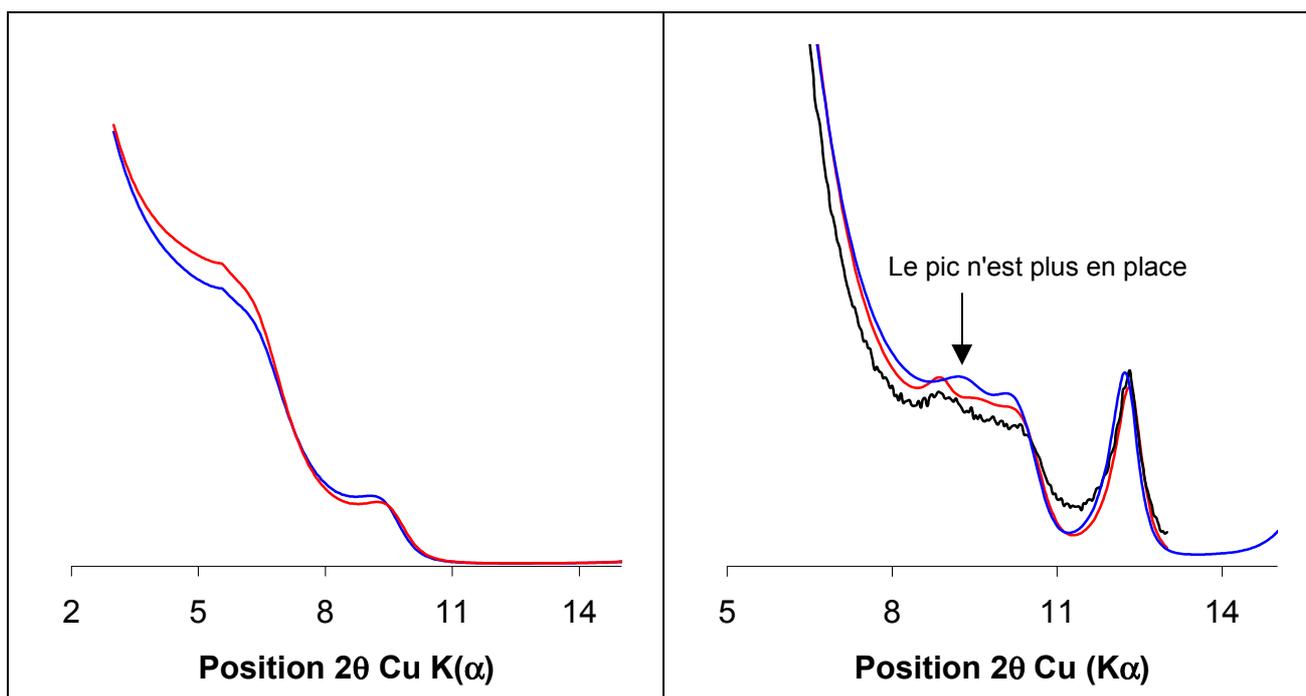


Figure 5.15 : Comparaison entre la phase R_{Gulf} calculée pour l'échantillon A et B (graphique de gauche). En rouge (en bleu respectivement), le calcul effectué avec les paramètres utilisés pour A (B respectivement). A droite, le spectre expérimental enregistré pour A (en noir) est comparé avec les simulations obtenues pour les différents jeux de paramètres (rouge pour A et bleu pour B).

5.2.3 Différence entre les deux modèles

Les deux modèles proposés (interstratifié ségrégué ou mélange d'un interstratifié et d'une smectite), ne sont guère différents. Pour s'en convaincre, les abondances des différentes paires de feuillets (II IS IV SI SS....) ont été comparées pour les deux hypothèses retenues (cf. Figure 5.16). La répartition de ces différentes paires de feuillets est, assez similaire d'un modèle à l'autre, malgré quelques différences mineures. Par contre, du point de vue de l'interprétation et de son implication dans la détermination du mécanisme de transformation, ces deux modèles sont radicalement différents. L'un implique l'illitisation d'un interstratifié, l'autre une réaction minérale entre deux phases dont les proportions respectives sont modifiées avec l'enfouissement.

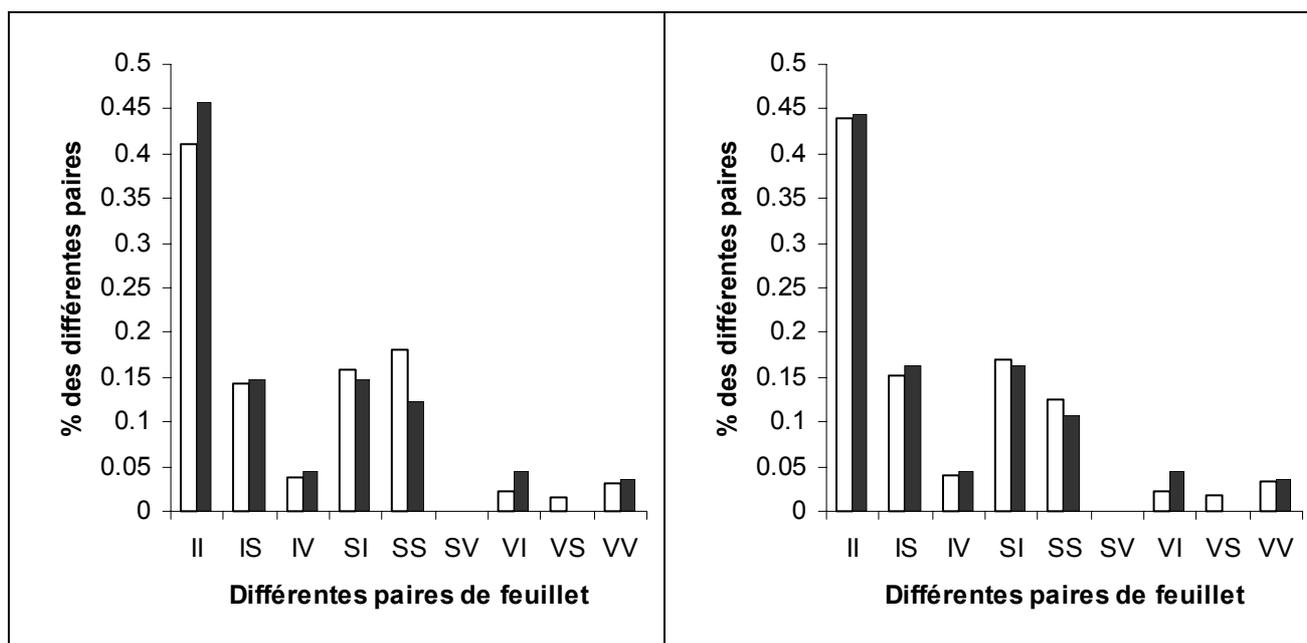


Figure 5.16 : Comparaison entre le pourcentage des différentes paires de feuillets constituant soit l'interstratifié ségrégué (partie noire) soit la 'somme' interstratifié R = 1 plus smectite (partie blanche). A gauche, l'échantillon B, à droite, l'échantillon C.

5.2.4 Echantillons plus profonds

5.2.4.1 Echantillon D

Cet échantillon est composé de deux interstratifiés (en plus de chlorite, kaolinite et illite bien entendu). Le premier, est un R1 MPDO contenant 70% d'illite, et le second lui, contient également 70% d'illite mais n'est pas totalement ordonné. Les caractéristiques de ces interstratifiés suivant l'état simulé sont données dans le Tableau 5.9.

Premier Interstratifié Int ₁ , échantillon D						
Etat Considéré	R = 1 MPDO		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	17	14	
Ca +EG	W _I	0.7				15
	W _S	0.22				
	W _V	0.08				

Etat Considéré	R = 1 MPDO		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	15	12.5	
Ca +AD	W _I	0.7				8
	W _S	0.2				
	W _V	0.1				

Second Interstratifié Int ₂ , échantillon D						
Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å			N (CSD)
			9.98	17	12.9	
Ca +EG	W _I	0.7				15
	W _S	0.1				
	W _V	0.2				

Etat Considéré	R = 1		d ₀₀₁ en Å				N (CSD)
			9.98	15	14	12.5	
Ca + AD	W _I	0.7					15
	W _S	0.1					
	W _{V1}	0.1					
	W _{V2}	0.1					

Tableau 5.9 : Paramètres statistiques des deux interstratifiés Int₁ et Int₂ de l'échantillon D du Gulf Coast.

Pour le deuxième interstratifié (Int₂), la composante vermiculite est ségréguée et représente la majorité de la composante expansible.

Les contributions respectives de ces deux interstratifiés à l'intensité diffractée sont représentées sur la Figure 5.17 pour l'état Ca + EG. On pourra remarquer que, sur les Figures 5.18 et 5.19, des problèmes d'intensité subsistent aux petits angles, surtout pour l'état glycolé. Un autre problème existe : pour l'état glycolé, la taille des domaines cohérents N est égale à 15 pour les deux interstratifiés, or, pour l'état naturel, cette valeur vaut 8 pour l'interstratifié MPDO (Int₁). Dans ce cas là, les proportions des différentes phases sont équivalentes pour les deux états (cf. Tableau 5.10). Lorsqu'on utilise N = 15, le fit est moins bon car le pic à 12 Å est déplacé sur la droite par rapport au diffractogramme expérimental (cf. Figure 5.20) et de plus les pourcentages ne correspondent plus entre les différents états. Toutes les tentatives pour réduire ces incohérences entre les différents états ont été infructueuses. Soit le problème est intrinsèque à l'échantillon qui réorganise ou améliore sa cohérence inter-feuillets après saturation EG, soit la description envisagée est imparfaite.

	Ca + EG					Ca + AD				
	%Int ₁	%Int ₂	%Ill ₁	%Kaol	%Chl	%Int ₁	%Int ₂	%Ill ₁	%Kaol	%Chl
D	39	37	10	10	4	37	37	11	10	4
D	39	37	10	10	4	29	47	10	10	4

Tableau 5.10 : Proportions des différentes phases pour l'échantillon D. Kaol et Chl signifient respectivement kaolinite et chlorite. Int₁ et Int₂ sont les interstratifiés décrits ci-dessus. La première ligne indique les proportions obtenues avec N = 8 pour Int₁ et pour N = 15 Int₂ (Ca+AD). La dernière ligne indique les pourcentages obtenus si on utilise N = 15 pour les deux interstratifiés.

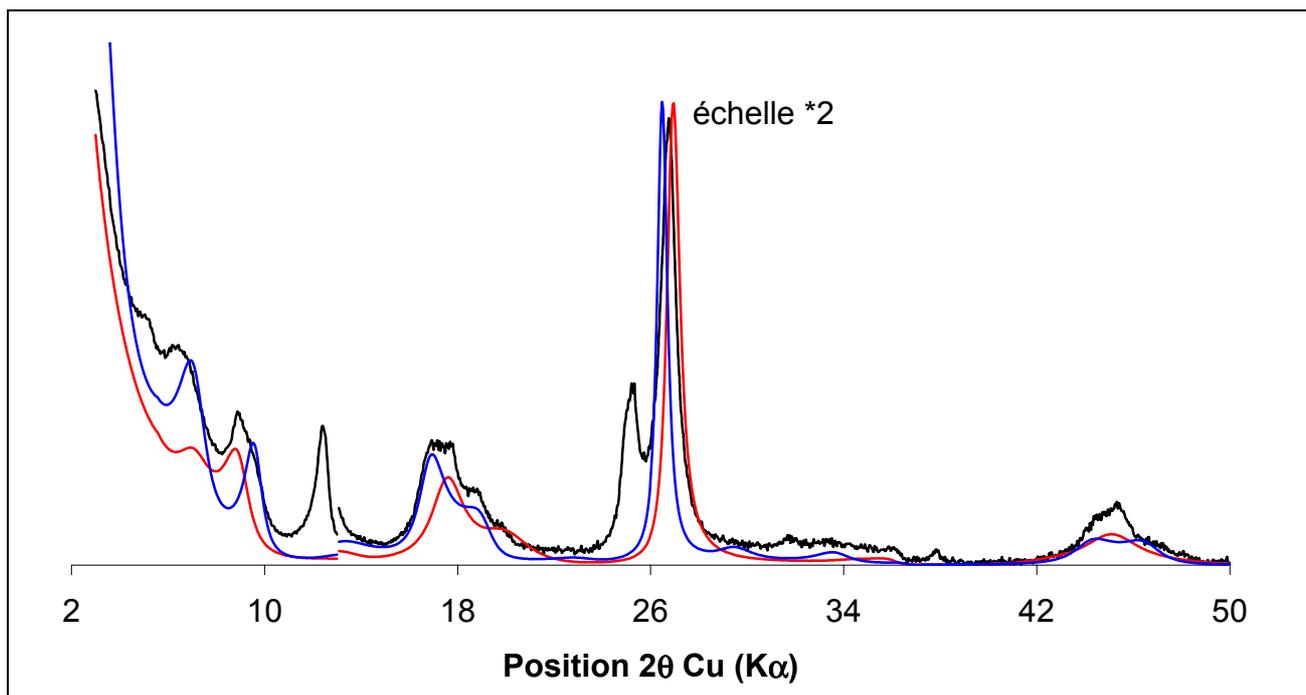


Figure 5.17 : Visualisation des deux phases interstratifiées pour l'état glycolé. En bleu, l'interstratifié MPDO, en rouge, le second.

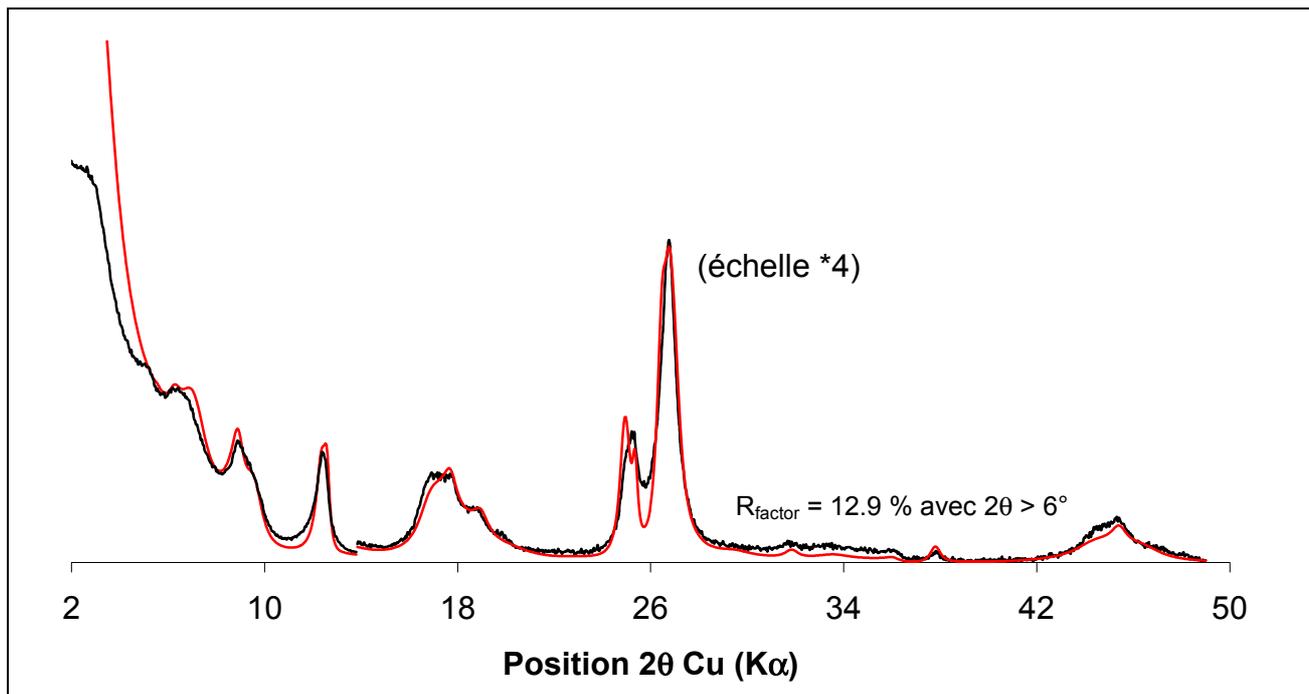


Figure 5.18 : Echantillon D saturé Ca+EG. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé.

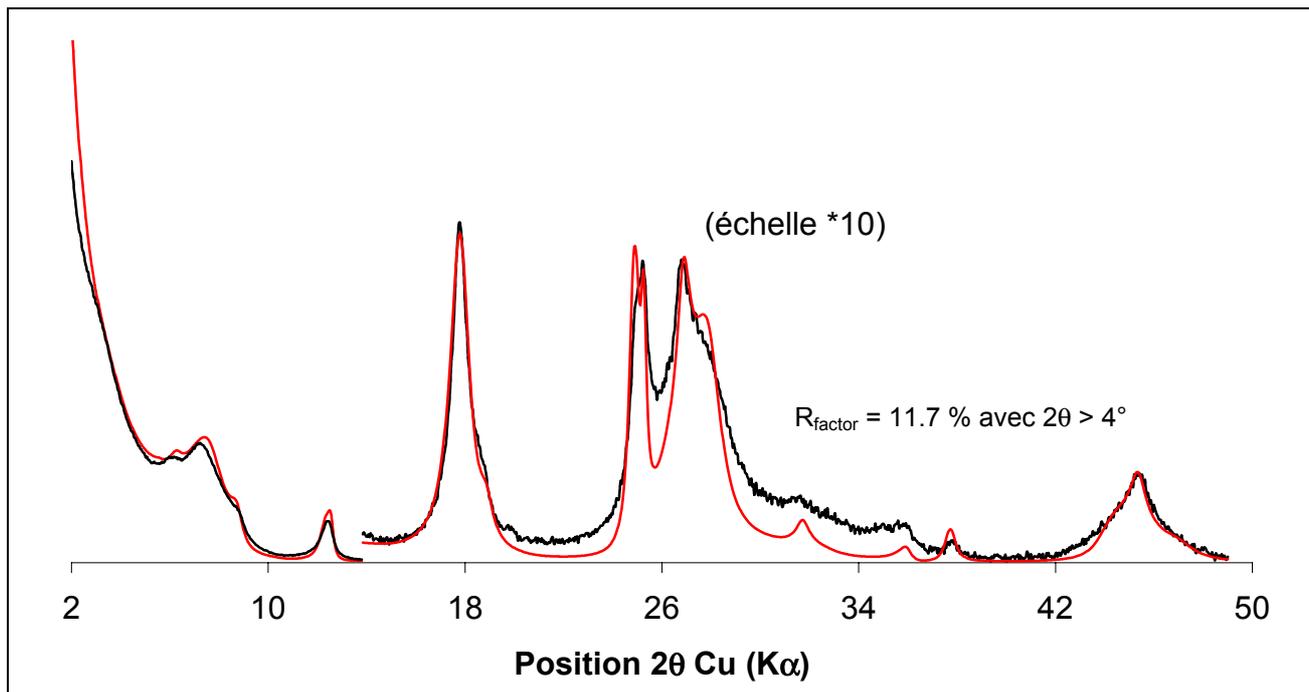


Figure 5.19 : Echantillon D saturé Ca+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, celui simulé en utilisant $N=8$ pour Int_2 (voir texte).

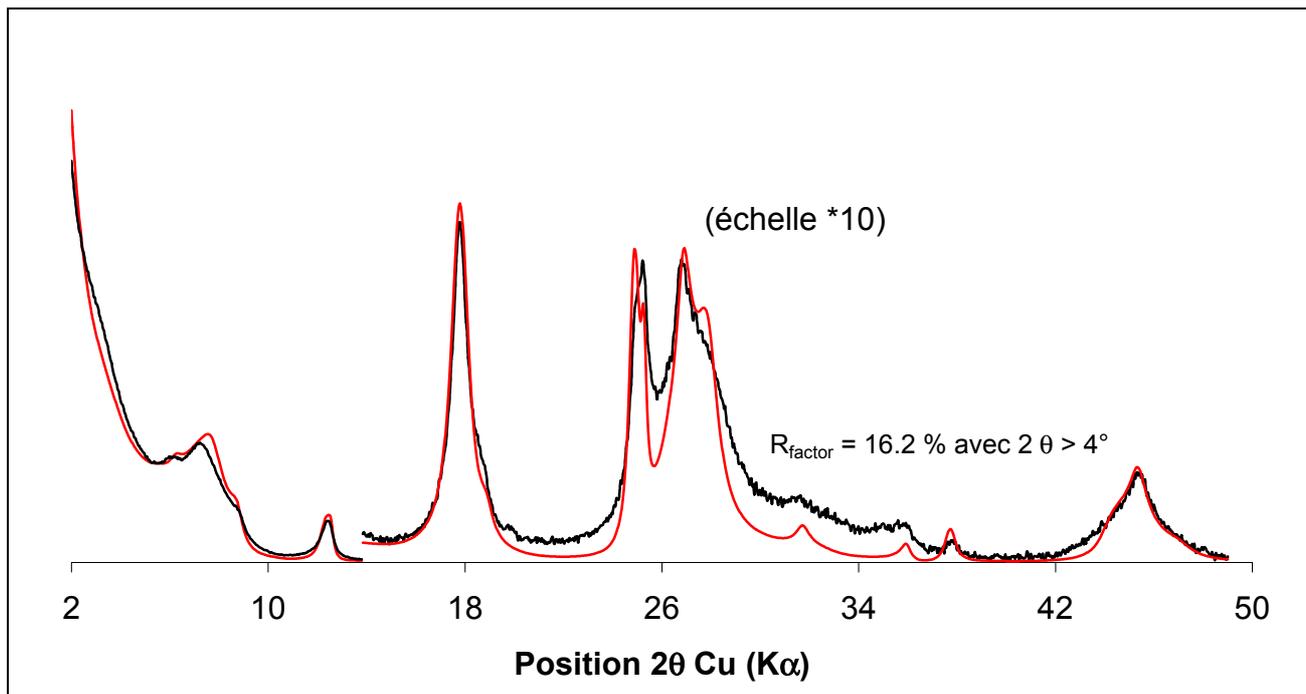


Figure 5.20 : Echantillon D saturé Ca+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, celui simulé en utilisant $N=15$ pour Int_2 (voir texte).

5.2.4.2 Echantillon E

Pour cet échantillon, nous avons pratiquement utilisé le même modèle. Le premier interstratifié est toujours R1 MPDO. Le deuxième possède la même matrice de probabilité (pour les probabilités indépendantes et nécessaires au calcul) mais une répartition différente entre feuillets smectitiques et vermiculitiques. Ainsi pour l'état glycolé, les paramètres de probabilités sont les suivants :

Second Interstratifié Int_2 , échantillon E								
Etat Considéré	R = 1 MPDO		d_{001} en Å			N (CSD)		
			9.98	17	12.9			
Ca +EG	W_I	0.7				15		
	W_S	0.15					0	0.4
	W_V	0.15					0	0.4

Les simulations sont représentées sur les Figures 5.21 et 5.22 et les pourcentages des différentes phases sont donnés dans le Tableau 5.11. Comme pour l'échantillon D précédent, la simulation aux tous petits angles ($2 < 2\theta < 3$) est mauvaise. En particulier, il est impossible de reproduire la super réflexion observée. Certes, à la place de cette super réflexion, un faible épaulement est visible sur notre diffractogramme simulé (éthylène glycol), mais cela reste éloigné de la réalité. Ce problème est discuté en détail dans le chapitre 6.

	Ca + EG					Ca + AD				
	%Int _f	%Int ₂	%Ill ₁	%Kaol	%Chl	%Int _f	%Int ₂	%Ill ₁	%Kaol	%Chl
E	33	23	23	15	6	33	25	18	17	7

Tableau 5.11 : Proportions des différentes phases pour l'échantillon E. Kaol et Chl signifient respectivement kaolinite et chlorite. Int₁ et Int₂ sont les interstratifiés décrit ci-dessus.

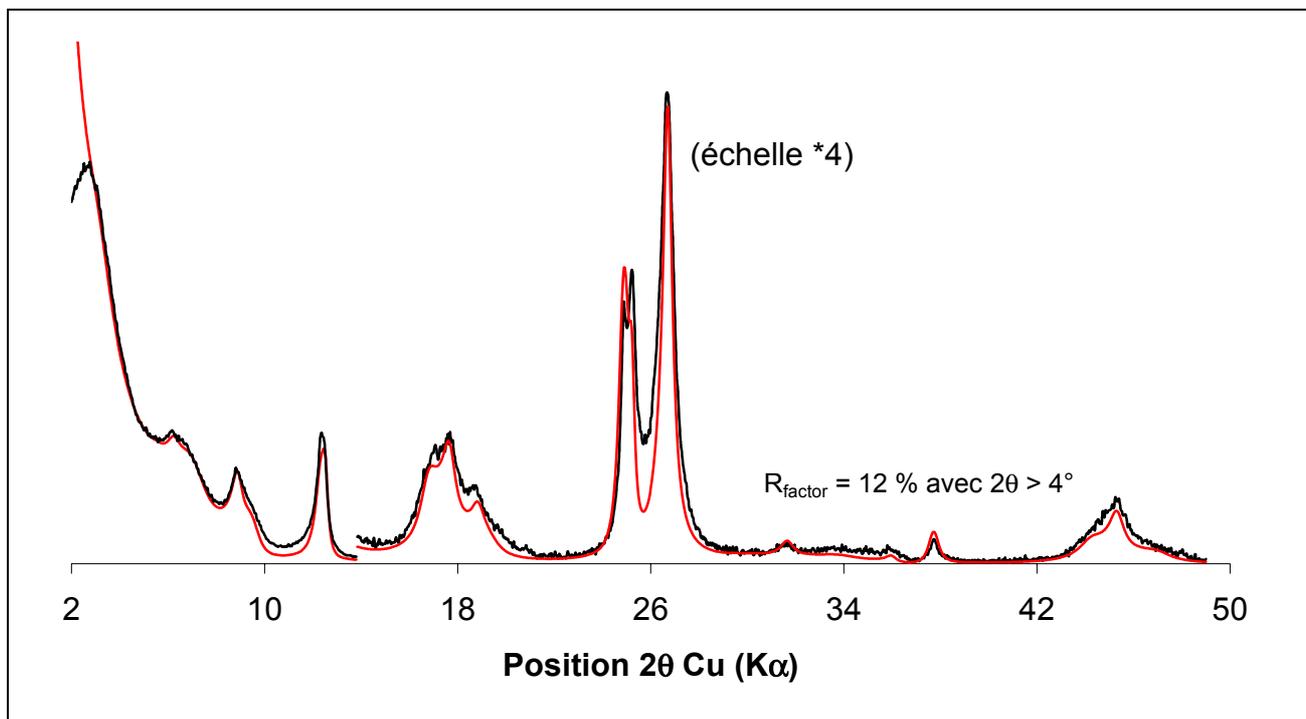


Figure 5.21 : Echantillon E saturé Ca+EG. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé

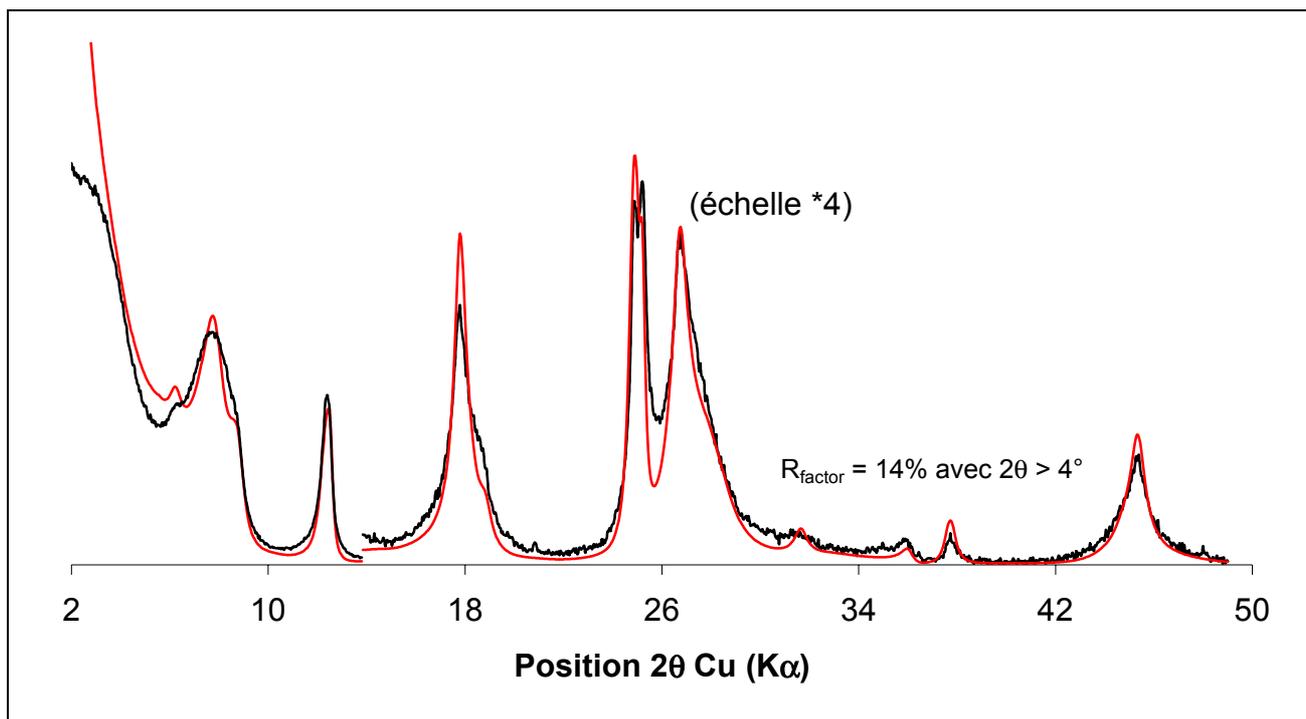


Figure 5.22 : Echantillon E saturé Ca+AD. En noir, le diffractogramme expérimental, en rouge, le simulé

5.2.4.3 Un ou deux interstratifiés?

L'échantillon E a été décrit à l'aide de deux interstratifiés l'un R1 MPDO (Int₁) l'autre R1 (Int₂). Dans la réalité, ces deux phases existent-elles réellement? Il est possible de regrouper ces phases en une seule : le pourcentage d'illite et la taille des domaines cohérents étant identique dans les deux entités. Pour ce, il suffit de considérer respectivement les deux matrices d'abondances donnant le pourcentage des paires de feuillets et de leur appliquer le ratio calculé pour réaliser la meilleure simulation. D'un point de vue mathématique cela se traduit par les équations suivantes (ici nous considérons l'état EG) :

Pour l'interstratifié R1MPDO, Int₁, $W = \begin{bmatrix} 0.4 & 0.25 & 0.05 \\ 0.25 & 0 & 0 \\ 0.05 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ avec $W_I = 0.7$ $W_S = 0.25$ et

$W_V = 0.05$.

Pour l'interstratifié R1, Int₂, $W = \begin{bmatrix} 0.52 & 0.15 & 0.03 \\ 0.09 & 0 & 0.06 \\ 0.09 & 0 & 0.06 \end{bmatrix}$ avec $W_I = 0.7$ $W_S = 0.15$ et $W_V = 0.15$.

Nous avons déterminé que ces deux phases étaient dans le rapport 59% et 41%.

La matrice d'abondance résultante est donc la suivante : $W = \begin{bmatrix} 0.4492 & 0.209 & 0.0418 \\ 0.1844 & 0 & 0.0246 \\ 0.0664 & 0 & 0.0246 \end{bmatrix}$

ce qui conduit donc à $W_I = 0.7$ $W_S = 0.209$ et $W_V = 0.091$ et $P = \begin{bmatrix} 0 & 0.117 \\ 0 & 0.27 \end{bmatrix}$ (probabilités nécessaires au calcul).

En restant simple et cohérent, le nouvel interstratifié a les paramètres suivants :

$W_I = 0.7$ $W_S = 0.21$ et $W_V = 0.09$ et $P = \begin{bmatrix} 0 & 0.12 \\ 0 & 0.27 \end{bmatrix}$.

Sur la Figure 5.23, est représentée la simulation obtenue avec cette nouvelle phase. Par rapport à la simulation présentée et retenue précédemment, aucune différence sensible n'est à remarquer. Il est aisé de réaliser la même opération pour l'état AD. Cependant, il est impossible de pratiquer la même chose pour l'échantillon D car nous avons mis en évidence des différences, soit de taille de domaines cohérents soit de proportions pour les diverses phases entre les deux états. Ainsi, afin de garder une cohérence entre ces deux échantillons D et E, nous avons choisi de retenir un modèle à deux phases. De plus, l'interstratifié R1 MPDO (Int₁) est légèrement différent pour D et E.

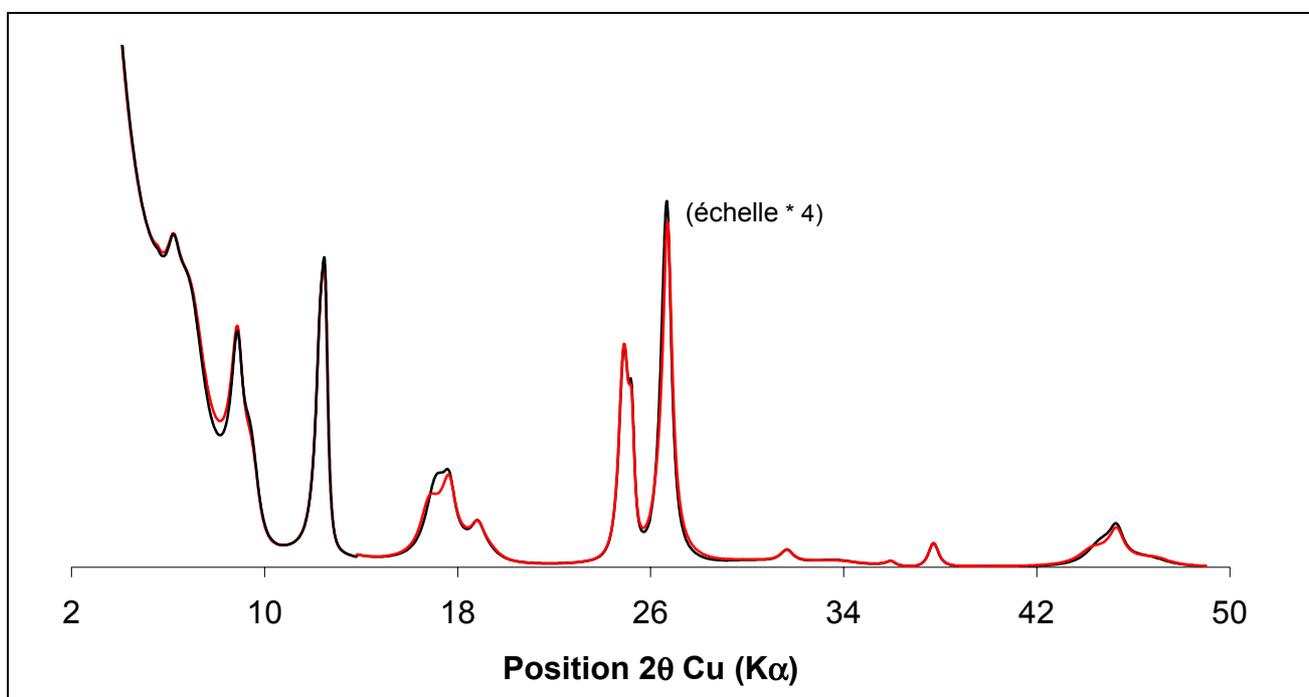


Figure 5.23 : Comparaison entre la simulation obtenue pour l'échantillon E, avec le modèle à une phase en noir (voir texte), et le modèle à deux phases en rouge.

5.3 CE QU'IL FAUT RETENIR

Les minéraux argileux du puits Carter, hormis la kaolinite, la chlorite et l'interstratifié très illitique peuvent être décrits comme suit :

Pour les échantillons supérieurs (A, B, C entre 2150 et 400m) deux modèles sont proposés :

Modèle 1 : "mélange de phase"

Une smectite et un interstratifié avec 68% d'illite $R = 1$ (R_{gulf}) proche du $R = 0$ mais avec une ségrégation du 3^e composant (vermiculite) coexistent. L'évolution structurale des différentes phases est très limitée avec la profondeur, les changements observés dans les diffractogrammes de rayons X étant liés à la disparition de la smectite (35 à 5 % relatif), tandis que l'abondance des phases R_{gulf} et Illite augmentent d'environ 15% (50 à 65 et 4 à 21 respectivement) alors que le pourcentage total des phases kaolinite et chlorite reste pratiquement constant autour de 10%.

Modèle 2 : ségrégation

Un interstratifié ségrégué s'illitise tout d'abord (passage de A à B) puis à % d'illite constant ségrége légèrement moins sa composante smectite ($B \equiv C$). Avec l'enfouissement l'abondance de cette phase diminue tandis que celui de la phase très illitique augmente.

Pour les échantillons inférieurs (D et E), le premier (D) présente une intensité diffractée plus faible, néanmoins leur description est très proche et indique un changement radical de minéralogie en comparaison avec le haut de la série puisque sont présents:

- un interstratifié $R = 1$ MPDO contenant 70% d'illite (Int_1),
- et un interstratifié (Int_2) contenant 70% d'illite avec $R = 1$ proche de l'ordre maximum mais avec une ségrégation de sa composante vermiculite.

Si l'on considère les différentes hypothèses, les résultats mettant en évidence la disparition d'une phase, en l'occurrence la smectite, ne sont pas en accord avec ce qui est classiquement décrit dans la littérature à savoir une transition entre des interstratifiés désordonnés vers des interstratifiés ordonnés $R = 1$ MPDO. La description faisant appel à des interstratifiés ségrégués est plus proche de la description classique puisqu'une illitisation est observée avec l'enfouissement.

6. DISCUSSION

6.1. RAPPEL

Au cours de ce travail, la minéralogie de la fraction argileuse ($< 0.2 \mu\text{m}$) de deux séries sédimentaires a été caractérisée par diffraction des rayons X. La première de ces séries provient de l'Est du bassin parisien et a été retenue pour accueillir un laboratoire de recherche souterrain dans l'optique d'étudier la faisabilité du stockage de déchets nucléaires en couches géologiques profondes. L'autre série, provenant du Texas, a été échantillonnée lors d'un forage pétrolier et a été retenue pour les similitudes observées sur les diffractogrammes expérimentaux avec la série EST 104 et, d'autre part, car elle est caractéristique d'une série diagénétique. Au cours de cette étude, l'approche multi-specimen développée par Sakharov et al. (1999) a été utilisée pour déterminer le plus précisément possible la minéralogie de ces séries.

Les minéraux argileux du puits EST 104, hormis la kaolinite et/ou la chlorite et un interstratifié très illitique peuvent être décrits de deux manières différentes:

a) un mélange de deux phases :

une smectite

un interstratifié désordonné $R = 0$ avec 65% d'illite

dont les caractéristiques structurales (% d'illite, N, mode d'empilement) n'évoluent pas ou peu avec la profondeur. Aucune transformation de minéraux argileux ne semble se produire. En revanche, avec l'enfouissement, la smectite disparaît progressivement, tandis que la phase très illitique s'enrichit.

b) un interstratifié ségrégué, qui lui évolue avec la profondeur puisque le pourcentage d'illite augmente et que la ségrégation diminue. Ce modèle n'est applicable que pour les échantillons supérieurs à $- 492$ m. Ensuite, pour les échantillons plus profonds, c'est la description précédente qui s'applique. Les échantillons les plus profonds étant formés essentiellement du $R = 0$, la smectite existant à l'état de trace.

Les minéraux argileux du puits Carter, hormis la kaolinite, la chlorite et l'interstratifié très illitique, comprennent une ou deux phases pour les échantillons du haut de la couche suivant le modèle utilisé et de deux phases pour les échantillons les plus profonds :

Echantillons supérieurs (A, B, C entre $- 2150$ et $- 4000$ m) :

a) Mélange d'une smectite et d'un interstratifié avec 68% d'illite $R = 1$ (R_{gulf}) proche du $R = 0$ mais présentant une légère ségrégation du composant vermiculite. L'évolution structurale des différentes phases est très limitée avec la profondeur, les changements observés dans les diffractogrammes de rayons X étant liés à la disparition progressive de la smectite (% relatif), tandis que la phase très illitique et R_{gulf} augmentent leurs pourcentages respectifs.

b) Un interstratifié ségrégué qui s'illitise tout d'abord (passage de A à B) puis dont la ségrégation de la composante smectite ($B \equiv C$) diminue.

Echantillons inférieurs :

un interstratifié R = 1 MPDO contenant 70% d'illite (Int₁) et un interstratifié R = 1 contenant 70% d'illite (Int₂) proche de l'ordre maximum mais présentant une ségrégation de sa composante vermiculite.

6.2. SERIE DU FORAGE EST 104

6.2.1. Etat des lieux sur l'origine de la transition

Afin d'explicitier la transition minéralogique des minéraux argileux du site de l'EST, deux hypothèses ont été proposées. La première consiste à expliquer cette transition en s'appuyant sur une hypothèse sédimentaire qui traduirait un changement dans l'apport de matériel détritique. La seconde explication est basée sur une hypothèse diagénétique avec l'illitisation des interstratifiés I/S. Les différents arguments qui semblent conforter l'hypothèse d'une origine sédimentaire sont les suivants :

- Les inclusions fluides (Cathelineau et al., 1997), les gradients géothermiques estimés (27 à 33°C) et la maturation de la matière organique (Elie et Landais, 1999) indiquent des températures qui n'ont pas dépassé 40-50°C. Ces températures semblent trop faibles pour induire la réaction diagénétique envisagée. Cependant Velde et Espitalié (1989) ont montré que pour des sédiments dont l'âge est supérieur à 140 Ma, l'évolution de la matière organique type III (origine continentale) est nulle, lorsque la teneur en illite estimée classiquement est voisine de 60% (cf. Figure 6.1). Cette situation correspond aux minéraux argileux du site de l'EST.

- Le passage des interstratifiés de type R0 aux interstratifiés de type R1 et la disparition de la kaolinite s'effectuent brutalement sur quelques mètres (Pellenard, 1998). On s'attendrait plutôt à une transition très progressive dans le cas d'une hypothèse diagénétique. Il faut cependant noter que c'est au moment de cette transition que la réaction semble la plus rapide (cf. Figure 1.3 - Srodon et Eberl, 1984).

- Le changement minéralogique observé correspond à une surface d'inondation maximale. Cette correspondance s'observe également dans deux autres forages (EST 103 et MSE 101) distants de plusieurs kilomètres à des profondeurs différentes (Pellenard, 1998).

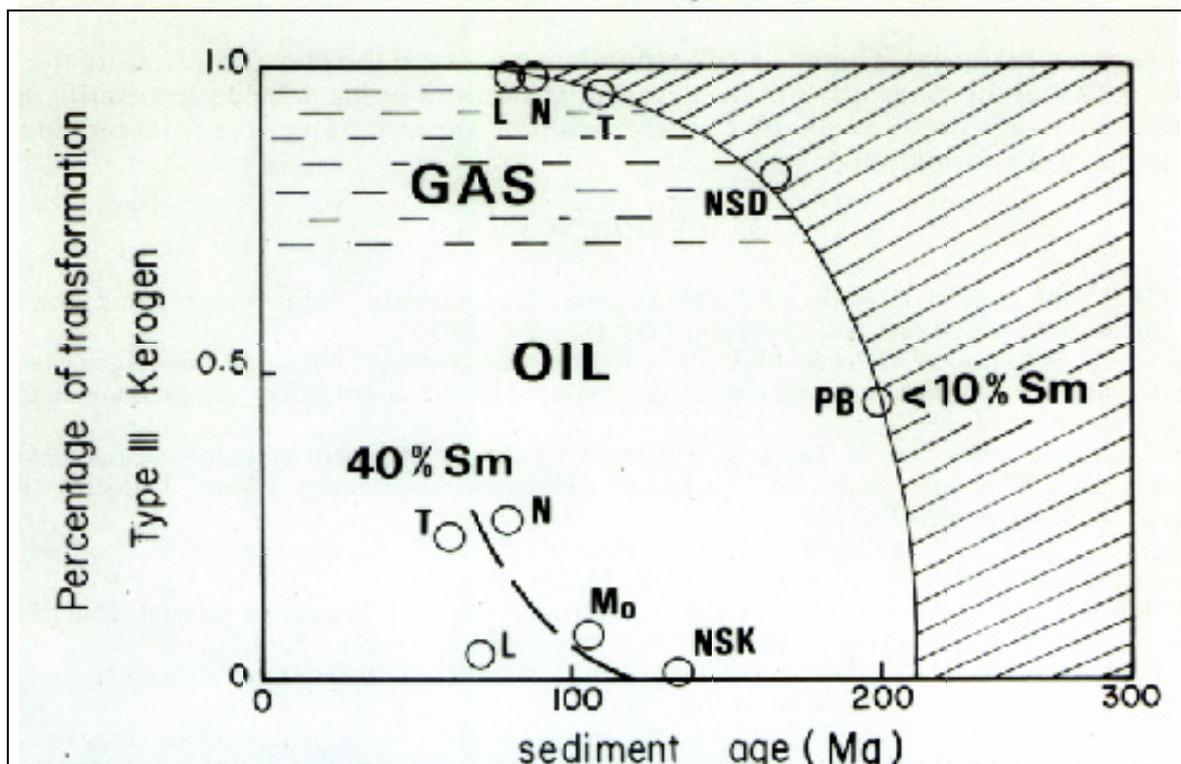


Figure 6.1 : Pourcentage de transformation du kérogène de type III en fonction de l'âge pour des compositions iso-smectite de 10 et 40% de smectite dans l'interstratifié I/S. LA = série du bassin de Los Angeles, T = série du Texas, N = série du delta du Niger, L = série de Logbaba-Cameroun, PB = série du bassin de Paris (Eocène-Lias), NSD = Série de la mer du Nord (Dogger), NSK = série de la mer du Nord (Kimmeridgian), MO = série du shale de Mowry (Crétacé). La partie hachurée représente la zone où les argiles ne peuvent pas être utilisées pour indiquer l'histoire thermique de la matière organique.

6.2.2. Apport de la minéralogie

Les deux modèles proposés (ségrégation ou mélange de phases) ont des implications différentes sur l'une ou l'autre des hypothèses décrites ci-dessus.

Dans le cas d'une origine sédimentaire de la transition :

La description faisant appel au mélange de phases implique 3 sources différentes. Une première source liée à un haut niveau marin qui apporterait la smectite. La seconde source apporterait la kaolinite pour les échantillons sous le niveau - 492 m puis se tarirait. Enfin une **source 'constante'** serait nécessaire pour l'apport du minéral interstratifié R0, de l'illite et de la chlorite.

Si le modèle ségrégué est retenu, cela pose le problème de la transformation post-déposition de ces minéraux puisque ce modèle implique une illitisation de l'interstratifié ségrégué. De plus, l'étude morphologique menée par (Roussel, 2001) au TEM met en évidence des assemblages typiquement néoformés de lattes automorphes orientées à 120°, indiquant, eux aussi, la transformation de ces minéraux, et qu'il semble bien difficile d'associer à un héritage sédimentaire. Les clichés TEM réalisés par A. Meunier au

laboratoire Hydrasa de Poitiers sur la fraction argileuse $< 0.05 \mu\text{m}$ de quatre échantillons du forage EST 104 confirment le caractère authigène des particules. Il est peu semblable que ces structures fragiles en lattes aient été déplacées sur plusieurs kilomètres.

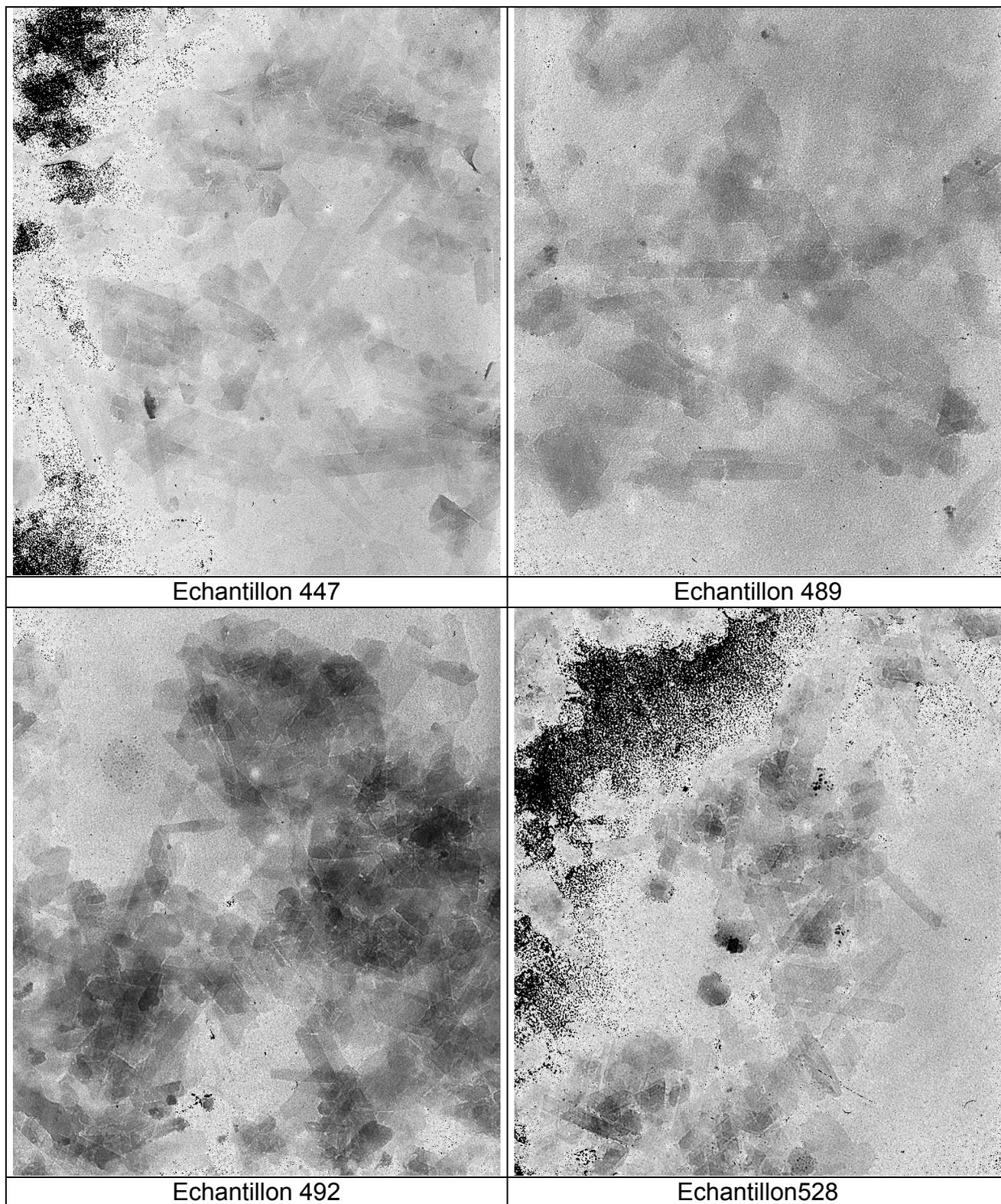


Figure 6.2 : Clichés TEM montrant la morphologie des particules argileuses (fraction $< 0.05 \mu\text{m}$) observées dans le forage EST 104.

Dans le cas d'une hypothèse diagénétique :

La description en terme de mélange est novatrice pour deux raisons. La diminution d'intensité du pic à 17 Å (EG) n'est plus associée à l'illitisation d'un interstratifié R0 mais est corrélée à la disparition d'une smectite avec la profondeur. Il s'agirait en fait d'une réaction minérale avec une phase qui se dissout (smectite) et une qui cristallise (phase illitique) et non pas d'une phase qui se transforme. Enfin, l'interstratifié R0 décrit contient un pourcentage d'illite > 50%. Or, il est plutôt admis que pour de telles teneurs, l'interstratifié est plutôt R1 MPDO (Moore et Reynolds, 1989) même s'il est vrai que Bethke et Altaner (1986) situent la limite aux alentours de 60% pour les shales. En fait, la 'validation' de notre résultat provient très certainement de l'étude de Perry et Hower (1970). Ces derniers décrivent, pour leur échantillon présentant uniquement un épaulement à 17 Å, typiquement notre échantillon 492, un interstratifié R = 0 avec 70% d'illite. Or, précisément, dans notre modèle pour cet échantillon, la smectite est pratiquement inexistante. Nous semblons donc décrire le même objet, de la même manière.

Dans le cas du modèle ségrégué, la continuité de la réaction se pose car il est impossible de décrire l'ensemble de la série avec ce modèle. Il est aussi amusant de constater dans ce cas que la transition observée est R1 RO et non pas R0 R1.

Concernant le choix du modèle à utiliser pour décrire cette série, nous privilégierons le modèle associant la smectite à l'interstratifié pour les trois raisons suivantes :

- Les simulations sont de meilleure qualité
- Il est possible de décrire l'ensemble de la série avec un modèle unique
- L'argument le plus fort provient sans doute de l'étude menée sur l'échantillon 490 du site de l'EST en contact avec un fluide alcalin puisque dans ce cas l'épaulement lié à la phase smectitique disparaît avec le temps de réaction alors que l'interstratifié R = 0 subsiste (cf. chapitre 7).

Maintenant, concernant l'origine de la transition, il manque un argument fort pour conclure de manière non équivoque en faveur de la diagenèse ou de la sédimentologie. Cependant, les clichés TEM semblent indiquer que dans tous les cas, une partie au moins de ces minéraux est néoformée.

6.3. GULF COAST

6.3.1. Description classique et mécanismes envisagés

Depuis les études "classiques" (Burst, 1969; Perry et Hower, 1970; Hower et al., 1976; Boles et Francks, 1979; Srodon et Eberl, 1984; Velde et al., 1986).... il est admis qu'avec la profondeur, les smectites se transforment en illite (cette réaction est appelée illitisation) suivant la séquence suivante :

Smectite \Rightarrow interstratifiés illite/smectite désordonnés (I/S R0) \Rightarrow I/S ordonnés (R1 MPDO)
 \Rightarrow illite.

A température constante, le pourcentage d'illite dans les interstratifiés augmente avec le temps (Velde et Vasseur, 1992). D'autre part, la vitesse d'illitisation croît lorsque la concentration en potassium croît (Huang, 1993) ou lors d'une augmentation du rapport eau/roche (Whitney, 1990).

De nombreux auteurs ont tenté de proposer un modèle pour cette réaction d'illitisation. Une revue exhaustive de ces modèles a récemment été proposée par Altaner et Ylagan (1997). Parmi les modèles proposés, deux semblent plausibles :

le mécanisme de "dissolution cristallisation" (DC)
et le mécanisme "solid state transformation" (SST).

Le mûrissement d'Ostwald n'est pas considéré ici car les conditions nécessaires à son déroulement sont plus restrictives que celles trouvées dans les systèmes naturels (Baronnet, 1991; Varajao et Meunier, 1995). En particulier, ce mécanisme est applicable uniquement à des systèmes monominéraux et ne peut donc pas s'appliquer pour la transition smectite-illite.

Meunier et al. (2000) proposent un modèle associant ces deux mécanismes DC et SST. Malgré tout, la controverse reste très forte entre les différents auteurs pour le choix du mécanisme. Une partie de l'explication se trouve certainement dans le postulat de départ. En effet, comme nous le développerons par la suite il est fréquemment admis, sans argument fort à notre avis, que les interstratifiés présents sont R0 ou R1 MPDO. Ainsi, il est couramment admis que lorsqu'un diffractogramme enregistré à l'éthylène glycol présente un pic à 17 Å, c'est un interstratifié R0, lorsqu'il présente un pic dans la région 16.67-10.16 Å, c'est un R1.

Seule l'étude récente de Drits et al., (1997a) propose une étude détaillée des minéraux argileux rencontrés et par conséquent, un mécanisme cohérent (SST dans ce cas) pour l'illitisation des I/S en mer du Nord.

6.3.2. Implications d'une description minéralogique détaillée

Si l'on considère les deux différents modèles proposés pour les échantillons du haut du forage, les résultats mettant en évidence la disparition de la smectite ne sont pas en accord avec ce qui est classiquement décrit dans la littérature, à savoir, une évolution des interstratifiés désordonnés vers des interstratifiés ordonnés R = 1 MPDO. La description faisant appel à des interstratifiés ségrégués est plus proche de cette description classique puisqu'une illitisation est alors observée avec l'enfouissement. De tels interstratifiés ont, par ailleurs, déjà été décrits pour des échantillons de mer du Nord (Drits et al., 1997a; Sakharov et al., 1999).

La description en termes de mélange de phases est aussi rencontrée dans la littérature. En effet, dans une étude menée sur différents types d'échantillons (bentonite de Hongrie, shales du Japon, Gulf Coast), Dong et al. (1997) ont démontré, en utilisant la microscopie électronique en transmission, que tous leurs échantillons étaient composés de trois phases : une smectite qui ne contient pas de feuillets collapsés à 10 Å, un R1 illite-smectite contenant 50% d'illite, et un interstratifié très illitique comportant quelques pour cents de feuillets gonflants.

Selon ces auteurs, la transition minérale smectite illite peut être caractérisée par cinq niveaux où les trois phases sont combinées de manières différentes :

- (1) Smectite pure
- (2) Smectite avec une faible proportion de R1 et d'illite
- (3) R1 avec une faible proportion de smectite et d'illite

- (4) Illite avec une faible proportion de smectite et de R1
- (5) Illite

Toutefois, à notre avis le MET n'est pas l'outil le mieux adapté pour caractériser la structure des minéraux argileux car, dans notre cas, il est impossible de distinguer le modèle ségrégué du modèle polyphasique en microscopie. En effet, l'interstratifié ségrégué contient des cristaux de compositions différentes (cf. paragraphe 2.2.2.3) parmi lesquels, on trouvera, entre d'autres beaucoup plus abondants des cristaux avec des séquences S S S S S..., I I I I I..., ou encore I S I S I... et qui peuvent être identifiés en microscopie comme une smectite, une illite et un R1 MPDO, ce qui est erroné.

Ainsi, le choix du modèle à utiliser est délicat, voire impossible, dans l'état actuel des choses. Nous retiendrons ici, que du point de vue de la diffraction, ces modèles sont très proches car nous avons démontré que le pourcentage des différentes paires de feuillets était voisin dans les deux modèles (cf. paragraphe 5.2.3).

Par contre, les minéraux présents au fond du forage, eux, sont très différents. Comment s'effectue cette transition? Concernant le passage de l'interstratifié R_{gulf} associé à la smectite (échantillon du haut) soit à Int_1 , soit à Int_2 , soit à la structure moyennant les deux, nous avons tenté d'utiliser un mécanisme SST en nous basant sur le travail de Drits et al. (1997a). La technique consiste à adopter un mode de transformation pour les paires de feuillets en préférant si possible la transformation $S \equiv V \equiv I$, c'est à dire une vermiculitisation de la smectite et une illitisation de la vermiculite, la transformation directe du feuillet smectite en illite n'étant pas interdite. Ainsi, IS se transformera en IS, et/ou IV, et/ou II. Ensuite, cette transformation appliquée au niveau des paires est réintroduite au niveau des triplets. Par exemple, si le triplet IIS est considéré II et ne pouvant pas évoluer, il deviendra IIS, et/ou IIV, et/ou III. Ces nouvelles valeurs calculées sont comparées à celles obtenues par la simulation. Si une bonne concordance est trouvée, cela valide le mécanisme SST. Le problème dans notre cas est le suivant :

Quel que soit l'interstratifié considéré comme élément d'arrivée (Int_1 , Int_2 ou la valeur moyenne) la probabilité d'occurrence du triplet SSI est nulle car $W_{SSI} = W_{SS} \cdot P_{SI} = 0$, puisque dans le modèle retenu $P_{SS} = 0$ et donc $W_{SS} = 0$. Lorsque nous écrivons $W_{SSI} = W_{SS} \cdot P_{SI}$, implicitement nous faisons l'hypothèse d'empilements régis par un paramètre d'ordre $R = 1$ car dans le cas général $W_{SSI} = W_{SS} \cdot P_{SSI}$.

Arithmétiquement il est impossible d'avoir $W_{SI}^{\text{transformé}} = 0$ dans la transformation SI donne II, SI ou VI car

$$W_{SI}^{\text{initial}} = 0.197 \text{ et que}$$

$$W_{VI}^{\text{final}} - W_{VI}^{\text{initial}} = 0.042 \text{ et}$$

$$W_{II}^{\text{final}} - W_{II}^{\text{initial}} = 0.022 \text{ (toutes les valeurs sont données en considérant l'interstratifié moyen' décrit dans le paragraphe 5.2.4.3).}$$

Ainsi, même si nous supposons, que toutes les paires VI et II nouvellement produites proviennent uniquement de SI, il reste forcément $0.197 - (0.042 + 0.022)$ paires SI non transformées (cf. Figure 6.3). Or, lorsque nous transformons le triplet SSI, il devient SSI (SI donne SI), SII (SI donne II), et SVI (SI donne VI), en ne tenant compte que de la transformation de la paire SI. Bien entendu, SS se transforme mais ce n'est pas important pour la démonstration. Comme nous venons de démontrer qu'une partie de SI se transforme nécessairement en SI, ceci implique que W_{SSI}^{final} ne peut pas être nulle, ce qui

est en contradiction avec le modèle cristalochimique proposé pour les interstratifiés finaux.

En appliquant le même type de raisonnement, nous pourrions montrer qu'il n'est pas possible de passer de l'interstratifié ségrégué utilisé pour décrire l'échantillon C aux interstratifiés $R = 1$ se situant plus profondément dans les puits.

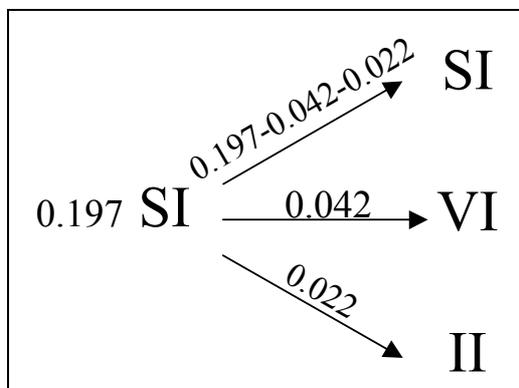


Figure 6.3 : Transformation de la paire SI en émettant l'hypothèse que toutes les paires VI et II nouvellement formées proviennent des paires SI initiales.

Ainsi, du point de vue de la DRX, le mécanisme n'est probablement pas SST (solide state transformation) et l'intensité diffractée par l'échantillon D étant très faible ceci pourrait éventuellement plaider pour un mécanisme de dissolution recristallisation. Toutefois, restons prudents. En effet, nous jugeons la qualité des simulations pour les échantillons D et E médiocre et nous allons montrer dans la suite que les statistiques utilisées sont peut-être inadéquates.

En fait, à l'heure actuelle, beaucoup de questions restent posées. L'utilisation de la seule diffraction X ne permet pas de conclure sans équivoque. Nous avons tenté d'examiner la morphologie de nos échantillons au TEM afin de déceler un éventuel changement ou d'observer des particules amorphes notamment pour l'échantillon D qui présentait en DRX un diffractogramme très peu intense. Ceci a été sans succès.

6.3.3. Confrontation de notre approche

La description classique (transition R_0 R_1 MPDO) de l'illitisation des smectites repose pour une bonne part sur le travail de Perry et Hower (1970) rendu possible par le programme Mod qui est ensuite devenu Newmod (Reynolds, 1967, 1985). La base de ce travail repose sur le calcul d'interstratifiés à deux composants I/S ou, apparemment, seules les hypothèses $R = 0$ et $R = 1$ MPDO ont été utilisées. Le but n'est pas ici de remettre en cause le travail extrêmement novateur réalisé par ces auteurs mais d'en relever certaines imperfections par rapport aux standards scientifiques actuels pour tenter d'améliorer l'approche. En effet, lorsque les diffractogrammes calculés et expérimentaux de cette étude sont comparés (cf. Figure 6.4) des différences non négligeables subsistent.

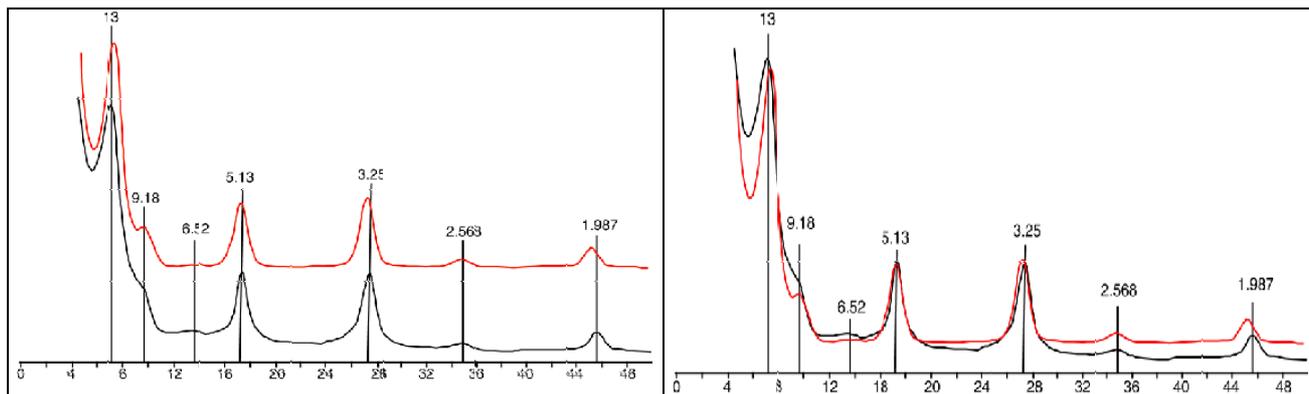


Figure 6.4 : Diffractogrammes issus de l'étude de Reynolds et Hower (1970). En rouge, le diffractogramme calculé, en noir, l'expérimental. A gauche, la figure telle qu'elle est présentée par les auteurs dans leurs publications. La distance des pics est donnée en Å. Des décalages existent entre la simulation et l'expérience principalement pour les raies à 13, 3.25 et 1.987 Å. A droite, la superposition des deux courbes a été réalisée par nos soins. Outre les décalages en position, les profils sont également différents.

Ces imperfections ont ensuite bien souvent été omises pour développer des méthodes d'identification simplifiées ne mettant pas en jeu la comparaison directe expérience-calcul, ne permettant donc pas de savoir quelles étaient les différences entre le modèle et la réalité structurale de l'échantillon. L'utilisation intensive de ces méthodes, qui ne recouvraient que les cas simples décrits par Perry et Hower (1970) ont permis d'asseoir la vision qui est maintenant classique

Smectite \rightarrow R0 \rightarrow R1 MPDO (\rightarrow R > 1) \rightarrow Illite

sans pour autant améliorer la coïncidence entre diffractogrammes calculés et expérimentaux.

Pourtant, l'existence d'un composant expansible présentant des propriétés d'hydratation et d'expansibilité intermédiaires a été évoquée très tôt, soit parce que l'accord aux petits angles entre diffractogrammes calculés et expérimentaux était médiocre (Reynolds et Hower, 1970), soit à partir d'analyse de Fourier sur des diffractogrammes expérimentaux (Shutov et al., 1969; Foscolos et Kodama, 1974).

Ainsi, il est nécessaire de rendre compte de l'hétérogénéité de comportement des interfoliaires. Prenons deux cas concrets de notre étude.

Pour le premier interstratifié (Int₂ échantillon D), dans l'état EG, $W_I = 0.7$, $W_S = 0.1$, $W_V = 0.2$ et dans l'état AD $W_I = 0.7$, $W_S = 0.1$, $W_{V1} = 0.1$ et $W_{V2} = 0.1$. Ici, la composante smectitique est la même dans les deux états et les composantes vermiculites de l'état AD gonflent de façon homogène dans l'état EG pour ne former qu'une composante.

Dans le deuxième interstratifié (R_{gulf} échantillon A), dans l'état EG, $W_I = 0.65$, $W_S = 0.27$, $W_V = 0.08$ et dans l'état AD $W_I = 0.65$, $W_S = 0.135$, $W_{V1} = 0.135$ et $W_{V2} = 0.08$. Ici, la composante smectitique n'est plus la même pour les deux états, c'est la composante vermiculitique qui est conservée. Ceci contredit, en accord avec l'étude de Perry et Hower, l'hypothèse initiale de Burst (1969) selon laquelle une smectite possédant 1 couche d'eau (appelée vermiculite dans notre étude) correspond à une smectite possédant 1 couche EG après solvatisation.

Pour améliorer la correspondance entre les diffractogrammes calculés et simulés, il est également nécessaire de prendre en compte l'ensemble du domaine de probabilité, comme cela a été montré par Drits et al. (1997a) ainsi que notre étude. Ceci implique de

s'affranchir de la vision classique de ces séries sédimentaires. Le but n'est pas ici de raffiner un ou deux détails des modèles déjà proposés mais d'utiliser un nouvel outil pour décrire, éventuellement d'une manière différente, mais surtout plus exacte la réalité diffractométrique des échantillons composant ces séries.

La prise en compte de tous ces éléments explique à, notre avis, la différence entre les modèles cristallochimiques que nous proposons et ceux rencontrés dans la littérature. Pour autant, nos simulations ne sont pas parfaites. Quelles informations résident encore dans ces imperfections?

6.4. PROBLEMES NON RESOLUS

Comme imperfection, nous retiendrons en particulier, la médiocrité de nos simulations aux petits angles ($2 < 2\theta < 4^\circ$) et spécifiquement la non-reproduction de la super-réflexion présente sur le diffractogramme des échantillons profonds du Gulf Coast.

Cette super-réflexion existe bien pour l'interstratifié R1-MPDO (Int_1) mais les contributions des autres phases tendent à la masquer lors de la sommation (cf. Figure 6.5). On remarquera aussi que pour l'interstratifié MPDO, cette réflexion n'est pas assez large et qu'elle mériterait d'être déplacée vers les grands angles. Un tel déplacement est possible en utilisant un interstratifié $R = 2$ avec deux composants pour lequel $W_1 = 0.65$, $P_{SS} = 0$, $P_{SSS} = 0$ et $P_{SIS} = 0.4$ (cf. Figure 6.6), mais les problèmes de largeur et d'intensité du pic insuffisantes pour la super-réflexion subsistent toujours. De plus, dans ce cas, la réflexion 003 devient trop intense. Il est possible de pallier ce problème en introduisant une composante vermiculite supplémentaire mais immédiatement, la super réflexion est déplacée vers les petits angles et son intensité décroît (cf. Figure 6.6). D'autres tentatives avec des paramètres d'ordre plus élevés $R \geq 2$ ont été effectuées sans que cela apporte de solution à notre problème.

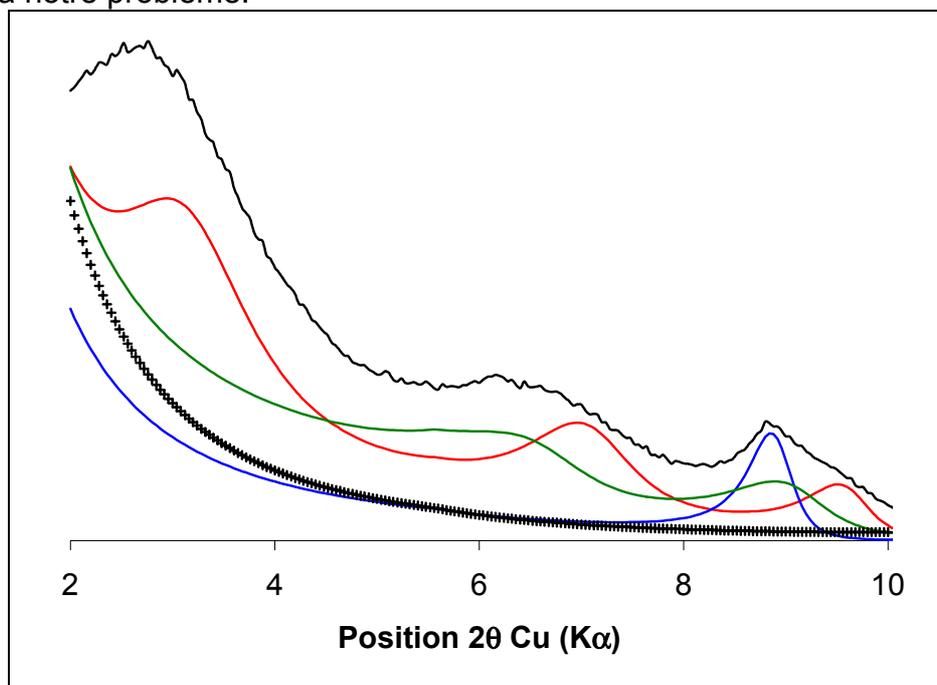


Figure 6.5 : Représentation des différentes contributions aux petits angles. En noir, le spectre expérimental, en rouge, l'interstratifié MPDO, en vert, le second interstratifié, en

bleu, la phase très illitique et en noir, avec des croix, la kaolinite. Les proportions utilisées pour la simulation sont respectées sur le graphique.

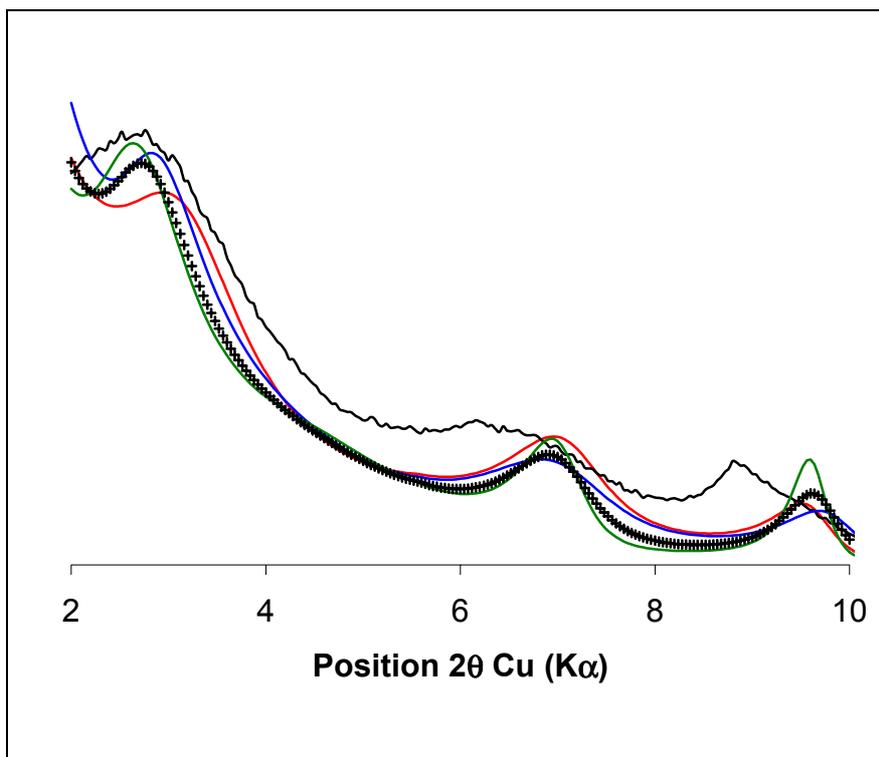


Figure 6.6 : En noir, la courbe expérimentale. En rouge, l'interstratifié R1-MPDO décrit dans le texte. En vert, noir avec des croix et bleu, l'interstratifié R = 2 avec respectivement deux composants (35% smectite), trois composants (30% smectite et 5% vermiculite) et trois composants (25% smectite et 10% vermiculite).

Ainsi, devant l'impossibilité de reproduire cette super réflexion en utilisant divers calculs qui, tous, reposaient sur l'utilisation de probabilités markoviennes, nous nous sommes interrogés sur la validité de ces statistiques. Considérons le cas d'un interstratifié comportant deux composants illite et smectite. Si $N = 2$, quatre cristaux différents peuvent exister : II, IS, SI et SS. Pour $N = 3$, huit cristaux différents existent : III, IIS, ISI, ISS, SII, SIS, SSI et SSS. Pour $N = n$, il y a ainsi 2^n cristaux différents. Ici, nous avons calculé, individuellement, l'intensité diffractée par tous les cristaux jusqu'à $N = 7$ en retirant ceux où la succession SS est présente afin d'être dans le cas R = 1 MPDO. Notons ici, que la valeur 7 n'est pas un choix délibéré, mais par exemple, si cette valeur était de 10, il faudrait calculer 2047 cristaux. Ces calculs n'étant pas automatiques, la tâche devient rapidement extrêmement pénible et longue.

Une fois tous ces calculs effectués, nous avons choisi visuellement (facteur subjectif, nous l'accordons) les cristaux qui nous semblaient les meilleurs, c'est à dire, ceux qui possédaient un pic intense aux petits angles dont la position concordait avec celle de la super réflexion. Ce choix étant effectué, l'intensité diffractée par toutes ces entités a été additionnée en utilisant une distribution uniforme. Le résultat est reporté sur la Figure 6.7. Sur cette dernière est aussi représenté le diffractogramme calculé pour R = 1 MPDO avec l'utilisation des statistiques markoviennes et une distribution uniforme ($N_{\max} = 7$). Nous constatons qu'avec cette nouvelle distribution, la super réflexion est beaucoup plus marquée, alors que le reste du diffractogramme est pratiquement inchangé. Plançon et al. (1983) ont eux aussi observé des modifications d'intensité en utilisant une statistique

appelée ICC (Identical content crystals model) où le rapport entre le nombre de feuillets I et S est égal à W_I/W_S pour chaque cristal individuel.

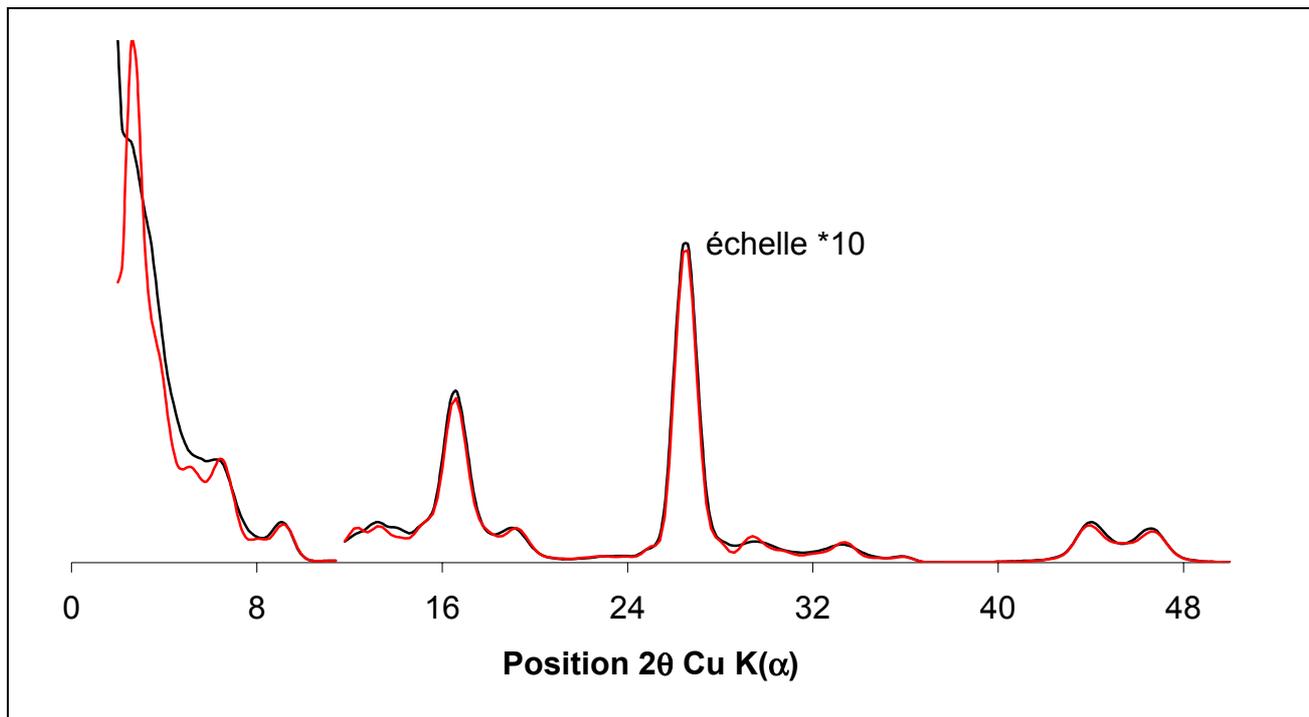


Figure 6.7 : En noir, le calcul effectué en utilisant les probabilités markoviennes. En rouge, le calcul est effectué en utilisant une statistique issue de critères visuels (voir texte).

Qu'en conclure? L'utilisation de statistiques autres que markoviennes est sans doute à explorer. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas eu la possibilité de pousser plus en avant ces investigations. La statistique que nous avons utilisée n'est pas définie. Notre critère visuel doit très certainement être remplacé par des critères physiques rigoureux. Cependant, des indications très intéressantes pourraient être tirées d'un tel développement. En effet, peut-être, qu'en adoptant un autre modèle de statistique, le paramètre important ne serait plus la valeur moyenne du nombre de cristaux comportant n feuillets mais l'arrangement des feuillets à l'intérieur de ces n feuillets. Par exemple, pour 3 feuillets, les combinaisons III, IIS, ISI, ISS, SII, SIS, SSI et SSS sont présentes. Avec une autre statistique, il serait possible d'envisager que seuls III SIS et IIS existent. Voilà peut-être une clé pour déterminer la structure de ces interstratifiés.

7. MODIFICATIONS STRUCTURALES DES MINERAUX ARGILEUX EN MILIEU ALCALIN

7.1. CONTEXTE

La faisabilité de stockage de déchets nucléaires en couches géologiques profondes est à l'étude dans différents pays. La France dans le cadre de la loi du 31 décembre 1991, conduit ses recherches sur la formation du Callovo-Oxfordien riche en minéraux argileux. Le premier laboratoire souterrain dans de telles formations sera bientôt opérationnel permettant ainsi l'investigation des propriétés de confinement de la roche hôte. Toutefois, le stockage profond dans de tels environnements impose des solutions techniques pour assurer la protection de l'homme et de son environnement contre les rayonnements et la dispersion de matières radioactives. Le béton est l'un des composants envisagé pour construire les galeries de stockage ou pour confiner certains déchets, principalement ceux de type B suivant la classification française (moyenne activité à vie longue). Au contact de l'eau le béton peut générer des solutions à haut pH qui sont généralement riches en éléments alcalins. Les fluides issus de l'altération de ces bétons ont des pH compris entre 12.5 et 13.5, des forces ioniques élevées avec des concentrations en sodium de l'ordre de 300 à 4200 ppm et en potassium de 200 à 7500 ppm (Anderson et al., 1989; Lunden et Andersson, 1989). Les concentrations en calcium sont beaucoup plus faibles et sont de l'ordre de 20 à 130 ppm. L'évolution de ces fluides avec le temps a été modélisée (Haworth et al., 1989; Reardon, 1990; Jeffries et al., 1988; Vieillard et al., 1992), et montre d'abord une libération de KOH et NaOH (pH > 13) suivie d'une évolution de la composition de la solution contrôlée par la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et finalement une solution dont la composition est contrôlée par des gels de calcium-silicate-hydratés (CSH) à pH 9-10 (cf. Figure 7.1).

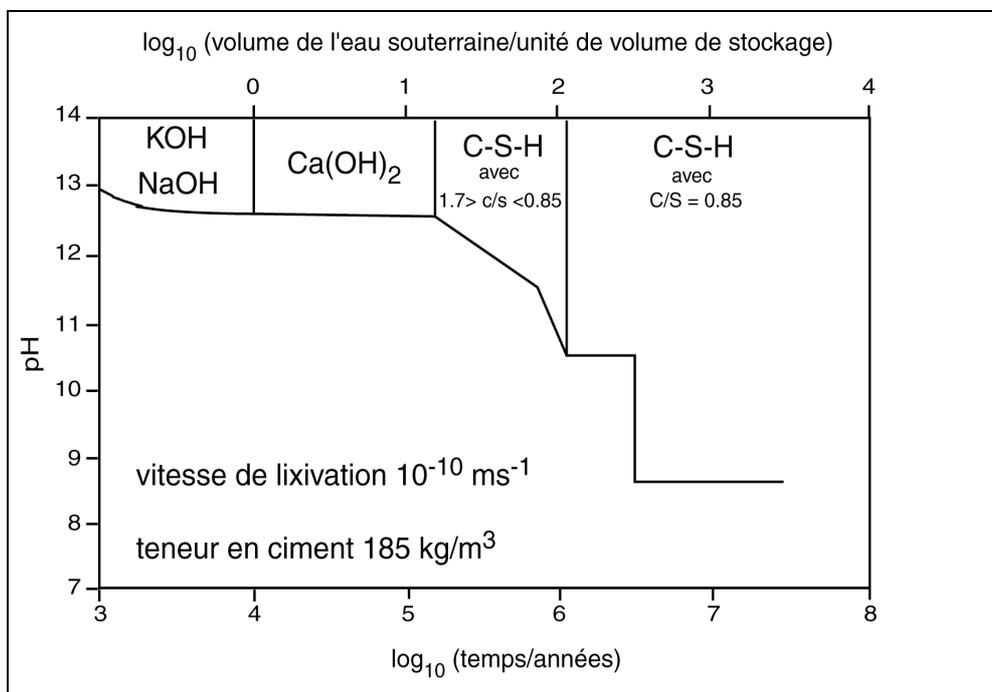


Figure 7.1: Estimation du temps de décomposition du ciment Portland en fonction du pH de l'eau contenue dans ses pores. Modèle sphérique de stockage de 20 m de rayon contenant 185 kg/m^3 de ciment Portland situé dans un environnement à faible flux souterrain (d'après Atkinson, 1985). Jusqu'à 10^4 ans, la chimie du système est contrôlée par les hydroxydes de sodium et de potassium du ciment, jusqu'à 10^5 ans elle l'est par

l'hydroxyde de calcium, puis par des silicates de calcium hydratés jusqu'à ce que les pores du système soient définitivement colmatés. Le pH élevé persiste pendant $\sim 10^5$ ans.

Des minéraux argileux comme ceux rencontrés dans le site de l'EST (smectite, illite, et interstratifié I/S) peuvent réagir au contact de solutions à haut pH et riches en alcalins. De nombreuses investigations ont été menées sur la stabilité des argiles dans ce type d'environnement (Velde, 1965; Eberl et Hower, 1977; Mohnot et al., 1987; Carroll-Webb et Walther, 1988; Carroll et Walther, 1990; Chermak, 1992; Chermak, 1993; Eberl et al., 1993; Huang, 1993; Bauer et Berger, 1998; Bauer et Velde, 1999; Taubald et al., 2000; Cama et al., 2000; Huertas et al., 2001). De récentes expérimentations effectuées sur des smectites montrent la transformation rapide de la montmorillonite en beidellite (Rassineux et al., 2001). D'après toutes ces études, les minéraux argileux du Callovo-Oxfordien, devraient probablement réagir au contact de ces solutions à haut pH riches en alcalins même si la minéralogie de la formation offre une bonne capacité de tampon, grâce à des silicates comme le quartz qui représente environ 20% en poids des minéraux présents. Des études menées sur des analogues naturels comme le site de Maqarin en Jordanie montrent une zone d'altération restreinte à quelques mm le long des fractures. L'étude a été menée dans le cadre général de l'ANDRA pour déterminer le pouvoir tampon du Callovo-Oxfordien. L'objectif de cette thèse est d'évaluer les changements minéralogiques des argiles qui pourraient se produire au contact d'une solution alcaline.

7.2. EXPERIMENTATION

Les expérimentations ont été menées dans un laboratoire d'INE à Karlsruhe en collaboration avec Andréas Bauer qui a déjà mené des études sur les processus d'altération des minéraux argileux dans des solutions basiques (Bauer et Berger, 1998; Bauer et Velde, 1999).

Le fluide choisi pour altérer les minéraux argileux est le Solid Young Fluid (SYF) défini par la (Nagra, 1998) et dont la composition est la suivante :

NaOH = 2.606g/l

KOH = 9.033g/l

Ca(OH)₂ = 0.166g/l

Ce fluide est typique des solutions résultant de l'altération initiale des bétons. Sa composition diffère de celle du fluide utilisé par Decarreau (1999). Pour cette dernière étude des solutions à pH 12.6 (Ca(OH)₂) ou pH 13.5 (KOH) avaient été mises en œuvre avec un rapport eau/roche de 3/1 comme cela avait été fait dans le projet Européen Ecoclay (Huertas et al., 2000).

Dans notre cas, deux rapports solution/solide ont été utilisés : l'un de 20/1 (0.5 g de matière dans 10ml de solution), l'autre de 80/1 (0.5 g de matière dans 40ml) pour éviter le tampon trop rapide du pH par la paragenèse minérale et donc l'arrêt prématuré de l'altération.

La fraction inférieure à 2 μm de quatre échantillons (- 447 m, - 490 m, - 494 m et - 516m) a été utilisée pour ces expériences. Pour cela, une quantité importante de fraction inférieure à 2 μm (environ 10 g par échantillon) a été extraite après élimination de la seule calcite par un tampon acétate. Ces échantillons ont été choisis comme étant représentatifs de la transition minéralogique observée dans le site de l'EST. Ils contiennent tous un interstratifié

I/S contenant 65% d'illite, une smectite et de l'illite. En pourcentage relatif l'interstratifié représente approximativement 65% de tous les échantillons, la smectite représente 20% pour l'échantillon 447 et quelques pourcents pour l'échantillon 516. Kaolinite et chlorite sont aussi présents, ainsi qu'une quantité relativement importante de quartz micro cristallin pour l'échantillon 447. Le Tableau 7.1 indique le pourcentage de tous ces minéraux pour les différents échantillons. Les valeurs ne sont qu'indicatives car rappelons ici que nous avons caractérisé précédemment la fraction $< 0.2 \mu\text{m}$.

Profondeur	I/S	Smectite	Illite	Kaolinite + Chlorite	Minéraux annexes
447	65	20	10	0	Quartz
490	65	10	15	10	
494	65	5	20	10	
516	65	2	23	10	

Tableau 7.1 : Pourcentage relatif des différentes phases présentes dans nos échantillons

Les échantillons sont ensuite maintenus en contact avec la solution pendant 1, 3, 6, 9, 15, 30, 74, 180 et 360 jours dans une étuve à 60°C.

7.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

7.3.1.1. Evolution du pH

L'évolution du pH est donnée dans le tableau. Aucune évolution significative n'est à signaler pour les échantillons 490, 494 et 516. Pour l'échantillon 447, une décroissance d'une unité de pH est observée pour le rapport L/S = 20 (cf. Figure 7.2). Cette chute est moins marquée pour le rapport liquide / solide supérieur.

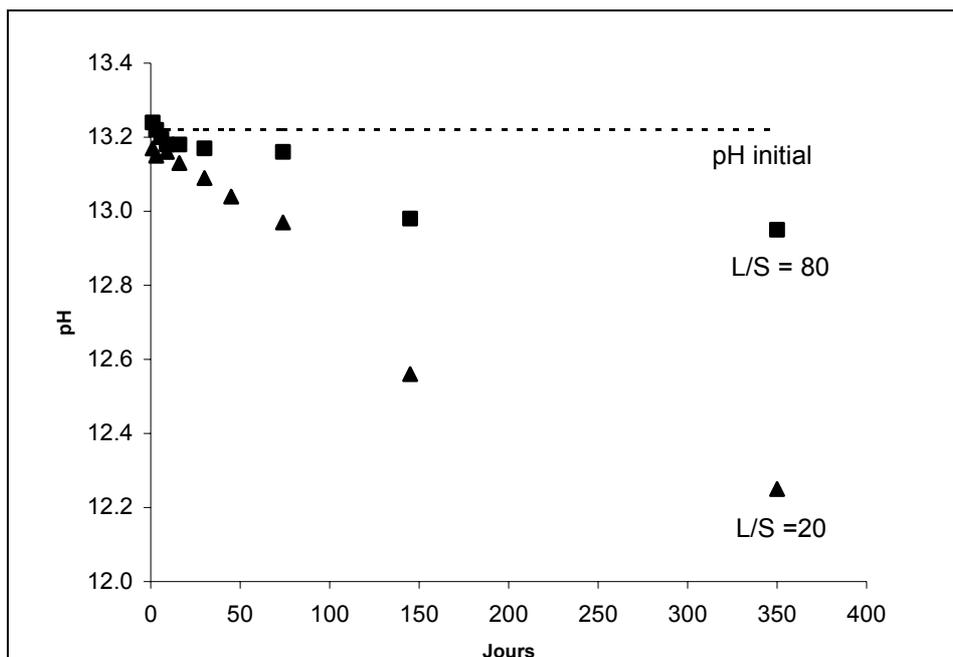


Figure 7.2 : Représentation de l'évolution du pH en fonction du temps pour l'échantillon 447. Une décroissance d'environ une unité pH est observée pour le rapport liquide / solide 20 (triangles). Pour L/S = 80, cette décroissance est beaucoup plus faible (carrés).

7.3.1.2. Evolution des diverses concentrations

Toutes les solutions recueillies après réaction présentent un changement de couleur variable en fonction des échantillons, mais qui est plus marqué pour le 447. Cet échantillon, après 74 jours, présente une couleur marron foncée et après 1 an, il est opaque (L/S = 20). La filtration de ces différentes solutions à travers un filtre de 0.45 μm ne modifie pas ces colorations. Même après ultra-filtration sur des filtres de 1000 Dalton (soit environ 1nm), les solutions présentent encore une couleur rouge-brun induite par la présence de colloïdes identifiés grâce aux analyses comme matière organique colloïdale . La taille moyenne de ces colloïdes est de 14nm, sa détermination ayant été effectuée avec le LIBD (Laser-Induced Breakdown Detection).

Les évolutions en fonction du temps des diverses concentrations en solution sont données dans le Tableau 7.2.

Temps de réaction en jours	pH	Si	Al	Na	Ca	K	DOC	Sulfate
Sample 447 L/S 20								
1	13.17	53.7	14.4	1433.6	1.00	4632.0	30.3	29.5
3	13.15	193.6	12.5	1452.7	0.00	4416.0	46.9	52.8
6	13.21	348.5	9.4	1402.0	0.80	4113.0	67.2	79.2
9	13.16	500.0	7.6	1426.7	0.00	4186.0	80.3	92.0
16	13.13	1101.0	5.8	1411.0	0	4138.0	101.9	92.4
30	13.09	1512.6	5.7	1408.4	0	4148.0	132.8	100.3
74	12.97	2139.0	5.4	1498.0	0	4489.0	170.1	132.0
145	12.56	2720.8	5.3	1466.6	3.6	4645.8	229.1	145.5
350	12.25	4134.5	6.2	1472.0	3.8	4427.0	269.5	181.4
Sample 490 L/S 20								
2	13.21	53.0	14.8	1452.7	0.50	4289.0	27.3	27.3
4	13.21	79.7	24.6	1405.1	0.00	3995.0	36.6	36.8
9	13.18	99.2	32.9	1448.0	0.00	4226.0	76.8	59.4
16	13.17	139.4	41.1	1436.2	0	4190.0	110.5	80.4
30	13.13	158.1	46.2	1451.0	0	4148.0	131.8	120.4
74	13.1	215.0	54.8	1499.5	0	4289.0	139.6	145.0
145	13.06	334.2	48.4	1498.0	3.1	4268.4	147.8	192.0
350	13.04	269.5	49.4	1492.4	2.8	4057.6	150.9	195.1
Sample 494 L/S 20								
1	13.19	33.2	11.6	1494.5	1.10	4603.0	15.3	13.9
3	13.2	62.0	23.2	1422.3	0.00	4450.0	20.0	18.4
6	13.21	86.3	33.5	1422.0	0.00	4330.0	34.0	23.4
9	13.2	100.2	42.7	1428.8	0.00	4254.0	42.8	28.2
16	13.19	136.9	48.2	1422.6	0	4267.0	73.6	36.6
30	13.19	142.3	57.7	1439.6	0	4326.0	92.1	54.7
74	13.18	144.2	73.1	1484.1	6.1	4356.0	110.4	78.0
145	13.08	195.7	73.8	1457.6	4.1	4425.8	134.2	79.4
350	13.04	223.7	76.2	1418.0	1.9	4286.2	180.1	81.7
Sample 516 L/S 20								
1	13.22	31.2	21.0	1417.8	2.50	4913.0	21.1	22.6
3	13.19	46.6	29.6	1435.7	0.00	5156.0	23.1	41.3
6	13.22	70.4	50.2	1462.1	0.00	4157.0	60.9	68.0
9	13.25	82.2	65.7	1469.3	0.00	4378.0	48.0	99.1
16	13.22	93.4	92.5	1447.3	0	4404.0	76.2	118.2
30	13.22	118.6	114.1	1481.0	0	4480.0	99.1	149.9
74	13.2	159.4	148.8	1497.0	5.3	4789.0	101.0	201.0
150	13.09	176.9	162.0	1498.0	3.80	4662.0	113.4	219.9
350	13.05	141.4	191.8	1491.6	2.7	5083.8	119.5	239.9

Temps de réaction en jour	pH	Si	Al	Na	Ca	K	DOC	Sulfate
Sample 447 L/S 80								
1	13.24	7.7	7.1	1507.1	16.60	5301.0	17.2	10.0
3	13.22	50.5	10.2	1482.7	1.00	5079.0	20.8	21.3
6	13.2	142.9	11.3	1504.9	0.00	5059.0	28.6	25.8
9	13.18	227.6	11.1	1492.7	0.00	4890.0	32.8	28.2
16	13.18	385.3	10.5	1504.6	0	4721.0	37.2	33.9
30	13.17	826.9	11.6	1509.2	0	4978.0	45.5	36.9
74	13.16	997.0	15.4	1467.6	3.4	4813.0	67.4	44.0
145	12.98	1225.4	7.6	1503.0	1	4950.6	77.9	51.6
350	12.95	1835.0	6.5	1506.4	0.9	5165.4	81.8	55.9
Sample 490 L/S 80								
1	13.21	11.4	7.3	1434.4	9.00	5243.0	10.3	7.5
3	13.21	21.0	11.4	1483.1	1.90	5048.0	10.5	11.9
6	13.18	34.4	16.3	1495.7	0.90	5496.0	10.4	13.3
9	13.21	47.4	23.7	1479.2	0.77	4861.0	12.9	18.5
16	13.19	71.9	29.0	1512.7	0	4766.0	26.9	21.3
30	13.17	80.9	33.7	1514.9	0	4849.0	34.9	24.6
74	13.16	128.3	55.2	1451.5	0	4859.0	47.8	34.0
145	13.17	180.4	54.1	1453.8	1.3	5342.4	57.8	44.5
350	13.14	233.1	79.2	1472.6	1.2	5058.0	66.6	47.3
Sample 494 L/S 80								
1	13.23	7.2	6.3	1463.1	14.50	5000.0	6.9	3.5
3	13.21	19.1	12.5	1466.6	3.20	4945.0	7.7	5.1
6	13.23	32.0	18.3	1420.7	1.10	4978.0	11.3	8.7
9	13.22	46.1	25.1	1509.1	0.00	4918.0	14.7	11.2
16	13.21	53.8	29.0	1492.3	0	4771.0	20.5	13.3
30	13.23	59.7	35.2	1511.8	0	4906.0	24.5	14.8
74	13.24	90.8	60.9	1495.0	4.1	4886.0	28.4	18.0
145	13.16	124.0	55.8	1457.2	0.7	5042.4	37.3	17.3
350	13.15	131.4	76.4	1443.4	1	5424.8	48.8	20.8
Sample 516 L/S 80								
1	13.21	9.5	12.5	1482.7	13.70	5206.0	5.3	11.6
3	13.22	12.7	14.1	1468.0	5.70	5156.0	8.3	13.8
6	13.21	26.6	22.7	1444.0	2.20	5009.0	14.6	18.5
9	13.23	33.1	29.9	1519.6	1.54	5139.0	20.4	20.9
16	13.2	52.9	42.8	1506.9	0	4935.0	25.7	24.0
30	13.24	62.4	66.4	1514.7	0	4956.0	32.0	33.5
74	13.22	100.1	116.5	1411.3	3.6	4933.0	36.1	46.0
145	13.16	160.6	135.4	1461.0	1	5248.8	46.4	50.7
350	13.16	141.1	164.8	1477.0	1.1	5257.2	47.9	55.9

Tableau 7.2 : Concentrations des différentes espèces en solutions en mg/l.

7.3.2. Evolution DOC et Sulphate

Une évolution similaire est observée pour les concentrations en DOC (Dissolved Organic Carbon) et Sulfate (cf. Tableau 7.2). Lorsque le temps de réaction augmente, la pente positive de la droite représentant la concentration en fonction du temps décroît. La concentration maximale en DOC (270 mg/L) a été obtenue pour l'échantillon 447 (L/S = 20) à la fin des expérimentations soit 350 jours. DOC est l'espèce prédominante en solution pour les deux rapports L/S excepté pour l'échantillon 516 pour lequel le sulfate est majoritaire pour les deux rapports L/S. La concentration maximale en sulfate (240 mg/L) a été mesurée pour l'échantillon 516 (L/S = 20) après 350 jours.

Afin de déterminer la distribution de taille des colloïdes organiques en fonction du temps de réaction, les solutions sont filtrées à travers des membranes en polyethersulfone et la DOC mesurée dans le filtrat est comparée à la DOC initiale. L'évolution de cette distribution de taille est la même pour les quatre échantillons, et la taille moyenne de la matière organique décroît avec le temps de réaction indépendamment du rapport L/S (cf. Figure 7.3). Par exemple, pour l'échantillon 516 (L/S = 80) environ 50% et 80% de la DOC initiale sont présents dans le filtrat recueilli avec le filtre de 1000 Dalton après respectivement 74 et 350 jours de réaction.

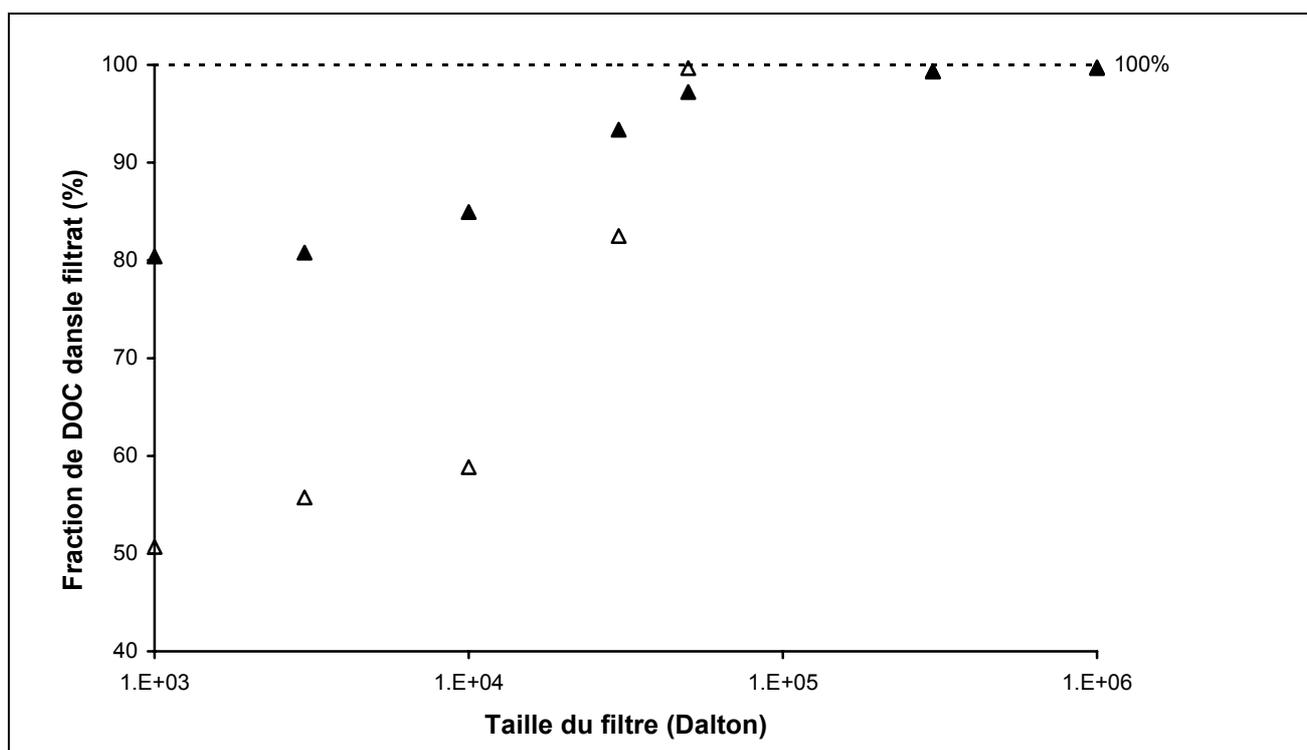


Figure 7.3 : Evolution de la distribution de taille de la matière organique dissoute (DOC) en fonction du temps pour l'échantillon 516 (L/S = 80). Les triangles vides et pleins indiquent respectivement la distribution de taille pour 74 jours et 1 an.

7.3.2.1. Evolution Si, Al

Pour l'échantillon 447, les teneurs en silicium mesurées en solution sont environ d'un ordre de grandeur supérieures à celles observées pour les trois autres échantillons. Pour l'échantillon 447, dans les deux rapports eau / roche, l'augmentation de la teneur en Si est

rapide pour les premières échéances, ensuite une décroissance dans la pente de la courbe $[Si] = f(t)$ est observée. L'état stationnaire n'est pas atteint.

Toujours pour cet échantillon, que cela soit après une croissance puis décroissance ($L/S = 80$) ou une décroissance continue ($L/S = 20$), la concentration en Al atteinte après 350 jours est de 6 mg/l.

Pour les trois autres échantillons, la tendance observée est la même. Les pentes des courbes $[Si] = f(t)$ ou $[Al] = f(t)$ décroissent avec le temps sans que soit pour autant atteint un état stationnaire. Les valeurs des concentrations en $[Si]$ et $[Al]$ sont respectivement de l'ordre de 150-300 mg/l et 50-200 mg/l. Une légère baisse de la concentration en $[Si]$ est à noter pour l'échantillon 490 ($L/S = 20$).

Notons ici qu'aucune corrélation entre les teneurs en Si et Al et la concentration en matière organique n'a pu être mise en évidence (cf. Figure 7.4). Sur ce graphique, vous pourrez noter que pour cet échantillon (516 et $L/S = 80$) les concentrations en Al et Si sont constantes quelle que soit la taille du filtre utilisé, alors qu'au contraire la concentration en DOC augmente avec ce paramètre. Ceci indiquerait que Al et Si sont présentes comme des espèces aqueuses, et non pas adsorbées sur les colloïdes organiques.

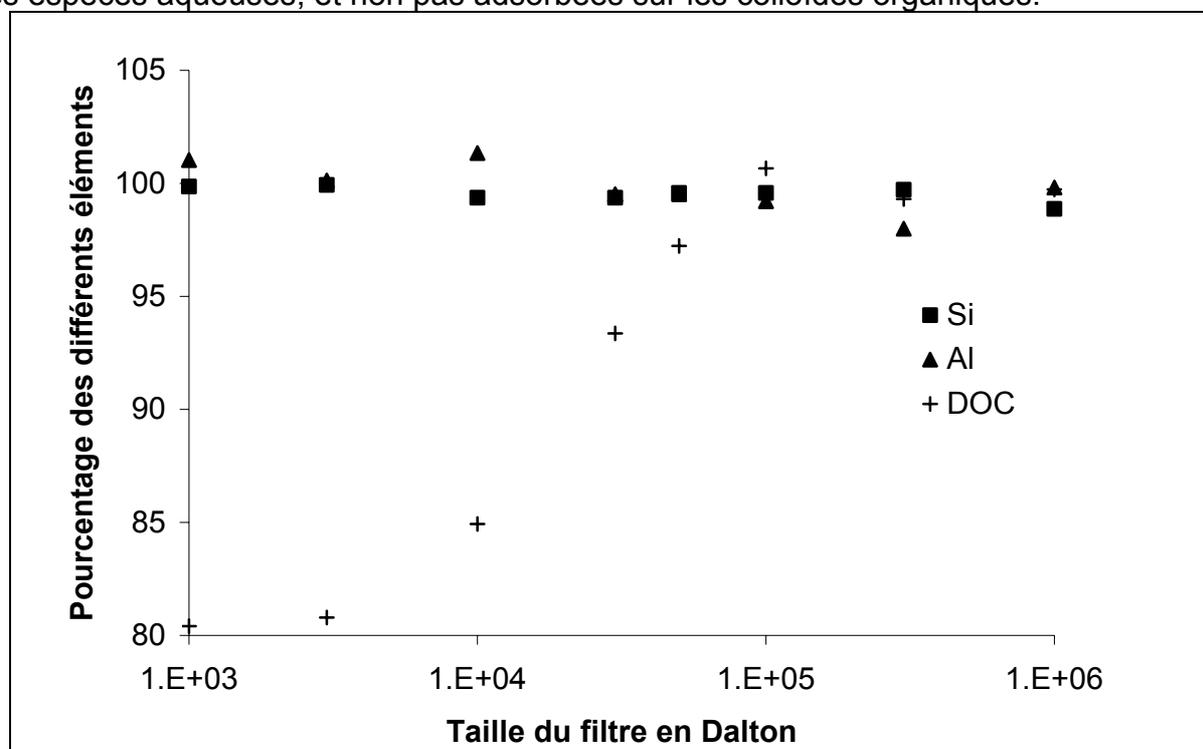


Figure 7.4 : Analyse du filtrat pour différentes tailles de particules. Il n'y a pas de corrélation entre les pourcentages de matière organique et Si et Al. Echantillon 516 $L/S=80$.

7.3.2.2. Evolution K, Na, Ca

Dès le premier jour, environ un tiers du potassium initialement disponible en solution a été mobilisé, la concentration en potassium restant ensuite stable autour de 5000 mg/L.

La concentration en Na ne diffère pratiquement pas de la concentration initiale dans le SYF et reste constante autour de 1400 mg/L.

Le calcium disponible au départ est mobilisé très rapidement (1 jour), les valeurs mesurées ensuite étant voisines de zéro.

7.3.3. MEB

Les analyses menées en microscopie à balayage montrent pour l'échantillon le plus riche en quartz, le 447, une forte dissolution de ce minéral (cf. Figure 7.5).

Dans tous les échantillons, quelques fins cristaux composés d'hydroxydes de calcium et magnésium sont distribués de manière aléatoire. La précipitation de phases CASH (Hydroxyde de CaAlSi) avec une texture fibreuse ou alvéolaire est également observée (cf. Figure 7.6).

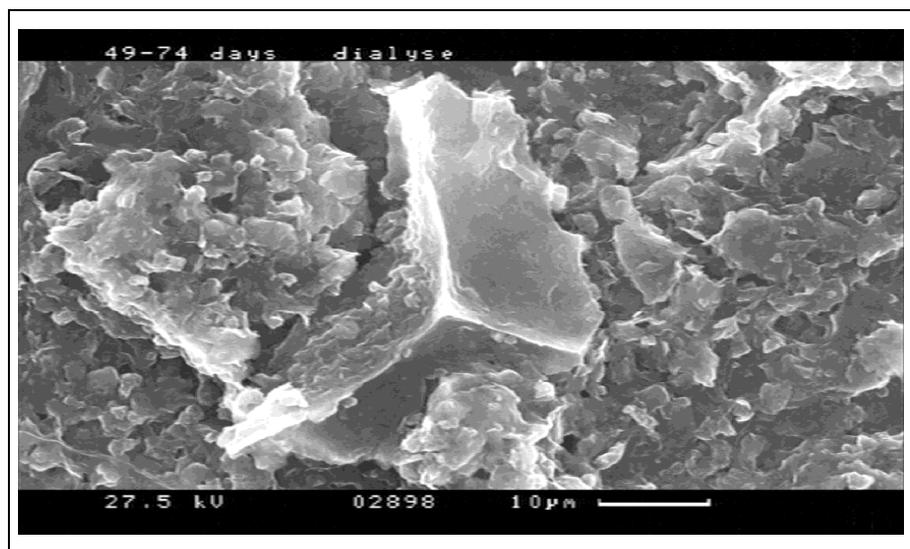


Figure 7.5 : Dissolution du quartz pour l'échantillon 447 après 74 jours en contact avec le SYF.

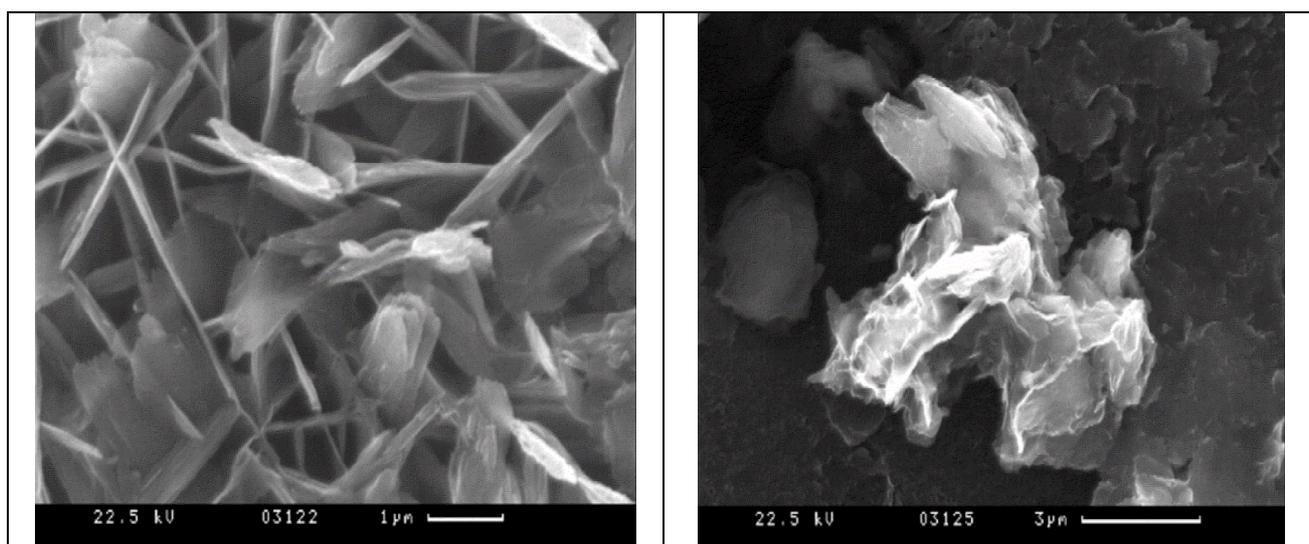


Figure 7.6 : Observation de phases CSH pour les échantillons 447 (à gauche) et 494 (à droite) après un an de réaction avec le SYF (L/S = 20).

7.3.4. Diffraction des rayons X

Du point de vue de la DRX, peu d'évolutions notables sont à signaler pour nos échantillons dans les deux rapports liquide/solide.

7.3.4.1. Echantillon 447

Pour l'échantillon 447 dans les deux rapports solution/solide, aucune modification notable n'est observable sur les diffractogrammes, la minéralogie des argiles semblant peu affectée par le contact avec des solutions basiques (cf. Figure 7.7). Mise à part la disparition d'une partie du quartz, la minéralogie de l'échantillon semble peu affectée dans les deux rapports liquide/solide.

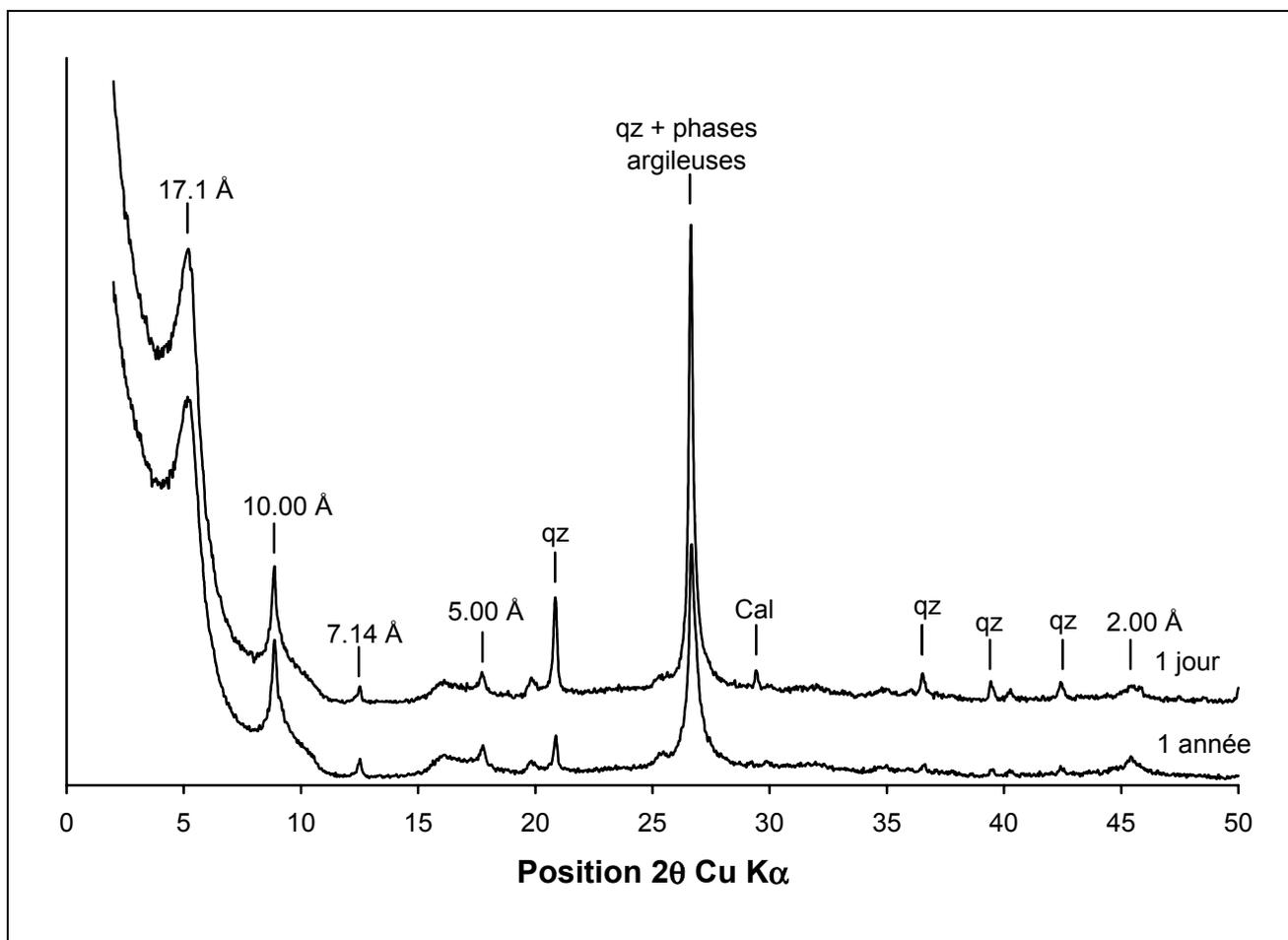


Figure 7.7 : Evolution de l'échantillon 447 (L/S = 20) avec le temps au contact du SYF. qz et Cal signifient respectivement quartz et calcite.

7.3.4.2. Echantillon 490

Pour cet échantillon, l'épaulement (visible après saturation à l'éthylène glycol) lié à la phase smectite dans notre modèle structural (cf. chapitre 4) semble disparaître avec le temps (cf. Figure 7.8), ce qui indique une possible dissolution de cette phase. Un rapport

solution / solide plus élevé semble accentuer ce phénomène. Toujours pour un rapport solution / solide élevé, après un an, un pic semble apparaître vers 12 Å (valeur indiquée pour l'état EG, cf. Figure 7.9). L'application de la méthode multi-specimen indique qu'après 1 an le produit de la réaction est composé de cinq phases différentes. En plus de l'illite, de la chlorite et de la kaolinite initialement présents, deux interstratifiés désordonnés sont également présents. Avec 70% d'illite, la composition du premier est très voisine de l'interstratifié désordonné présent dans l'échantillon de départ. En simulant les diffractogrammes enregistrés après saturation au strontium dans l'état AD et EG, le pourcentage d'illite pour le deuxième interstratifié a été estimé à 50% (cf. Figures 7.8, 7.9, 7.10 et 7.11). Cette simulation confirme la disparition de la phase smectitique présente initialement.

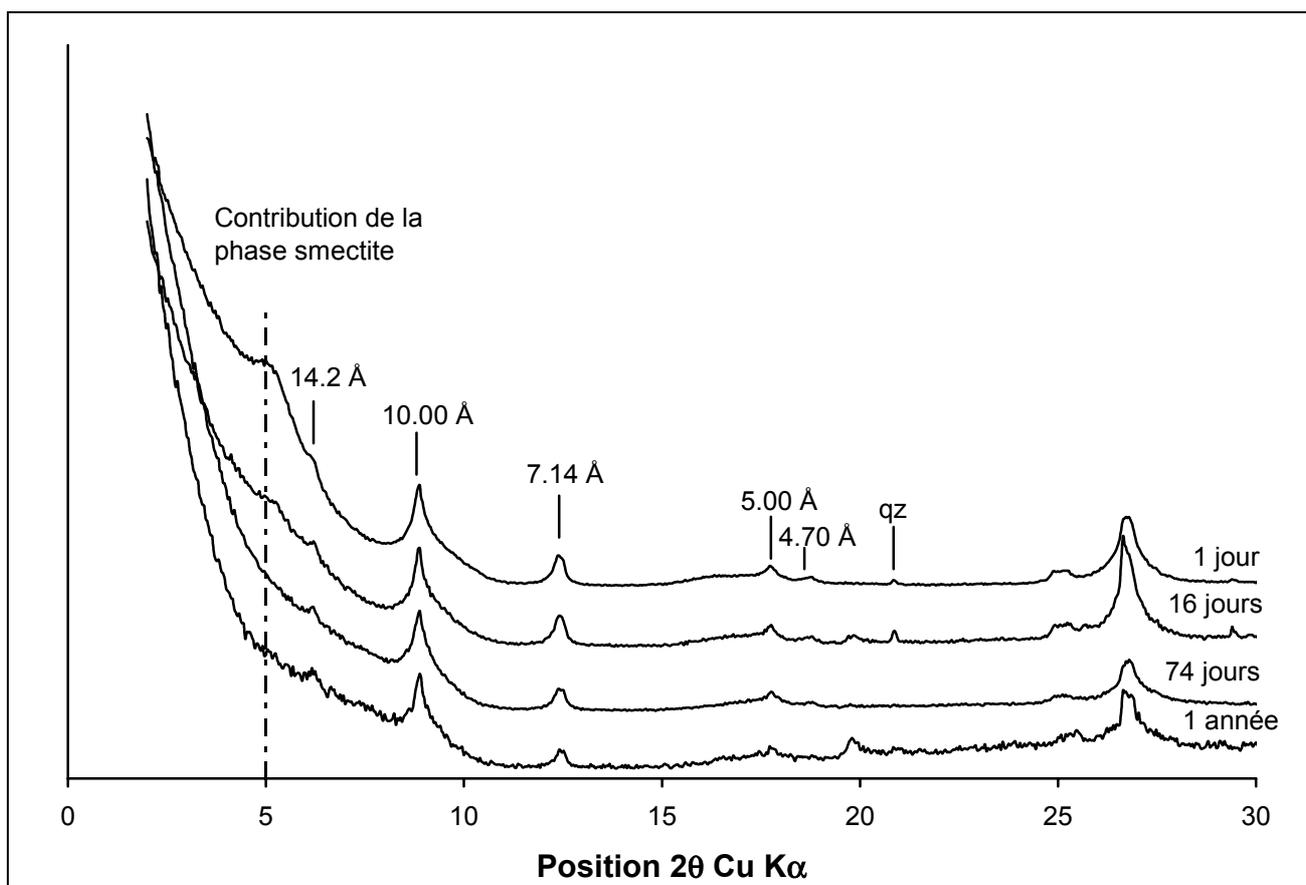


Figure 7.8 : Comparaison des diffractogrammes enregistrés pour l'échantillon 490 après saturation Sr + EG pour différentes échéances. L'épaule à 17 Å, lié à la phase smectitique, disparaît avec le temps.

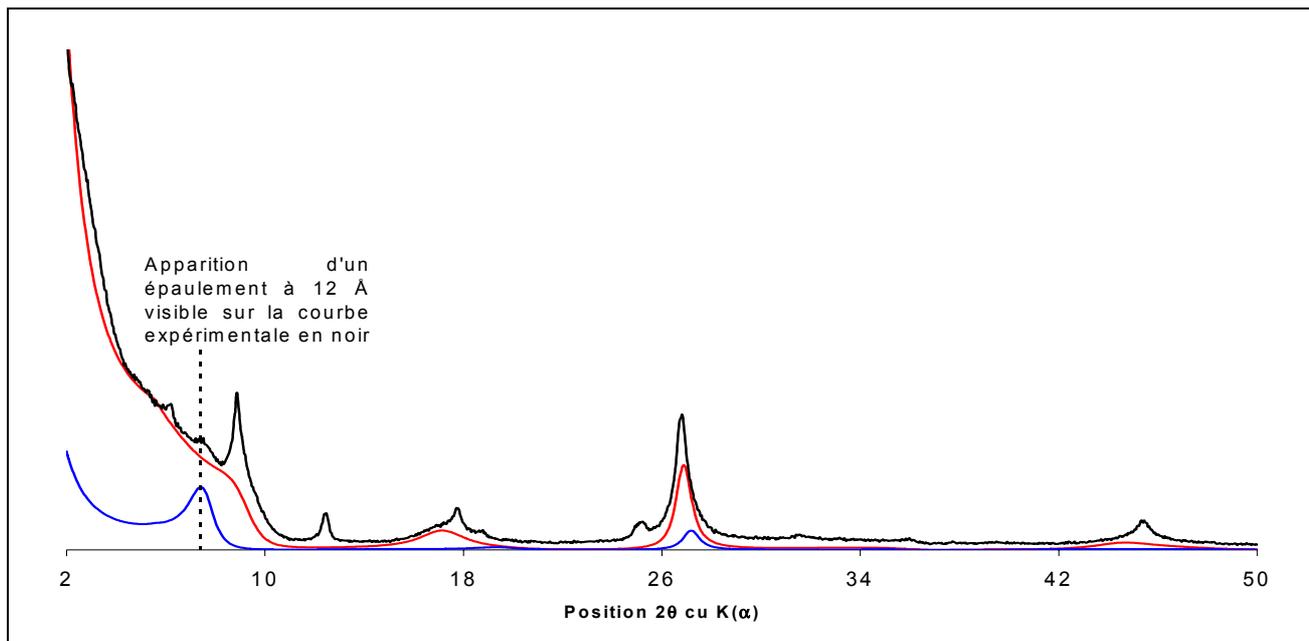


Figure 7.9 : Echantillon 490 Sr + EG après 1 an de réaction avec le SFY pour le rapport L/S=80. Un épaulement à 12 Å est visible. En rouge et bleu sont représentés respectivement les deux interstratifiés désordonnés avec 70% et 50% d'illite.

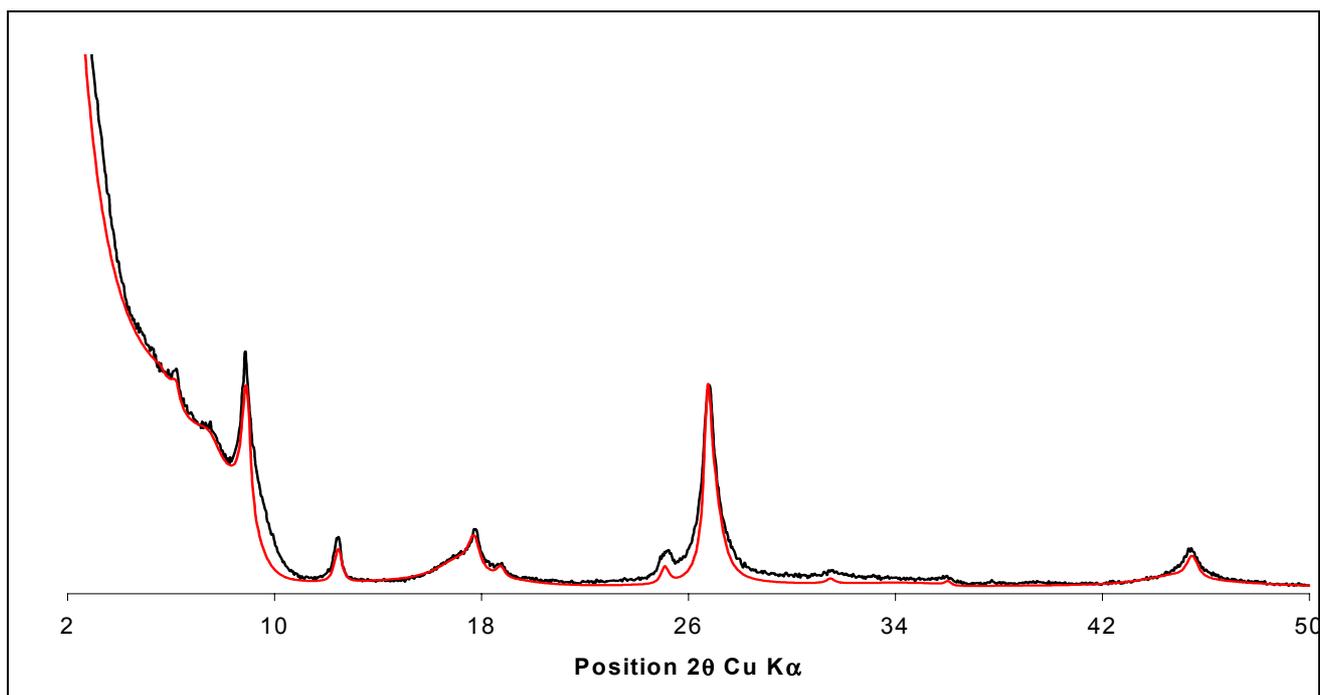


Figure 7.10 : Comparaison du diffractogramme expérimental en noir de l'échantillon 490 Sr +EG après 1 an de réaction dans le SYF avec celui calculé en rouge.

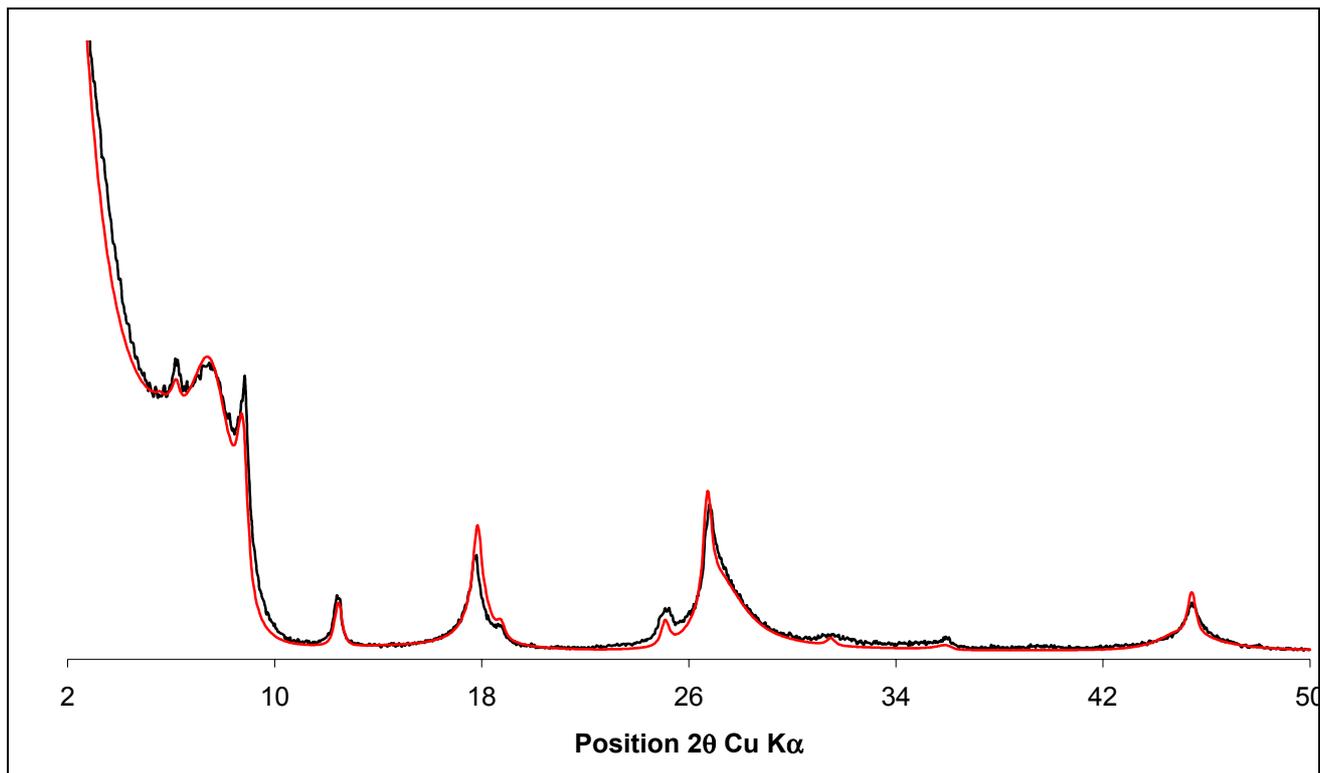


Figure 7.11 : Comparaison du diffractogramme expérimental en noir de l'échantillon 490 Sr + AD après 1 an de réaction dans le SYF avec celui calculé en rouge.

7.3.4.3. Echantillon 494

Pour l'échantillon 494 avec $L/S = 80$, une phase néoformée caractérisée par une série de réflexions $00l$ rationnelles avec $d_{001} = 11.45 \text{ \AA}$ apparaît (cf. Figure 7.12). La présence de ce pic n'est pratiquement pas détectable pour le rapport $L/S = 20$. La position de ce pic reste inchangée malgré les différents traitements utilisés tels que la modification du cation interfoliaire et la solvatation à l'éthylène glycol ou l'utilisation d'un vide poussé (10^{-5} Torr) (cf. Figure 7.13). Il est possible de reproduire la position des pics induite par cette phase néoformée en utilisant un feuillet de type TOT avec $d_{001} = 11.45 \text{ \AA}$, cependant, quelle que soit l'occupation de l'interfoliaire il est impossible de reproduire les rapports d'intensité. Il paraît plus réaliste d'associer cette phase à une phase type tobermorite (Variété à 11 \AA).

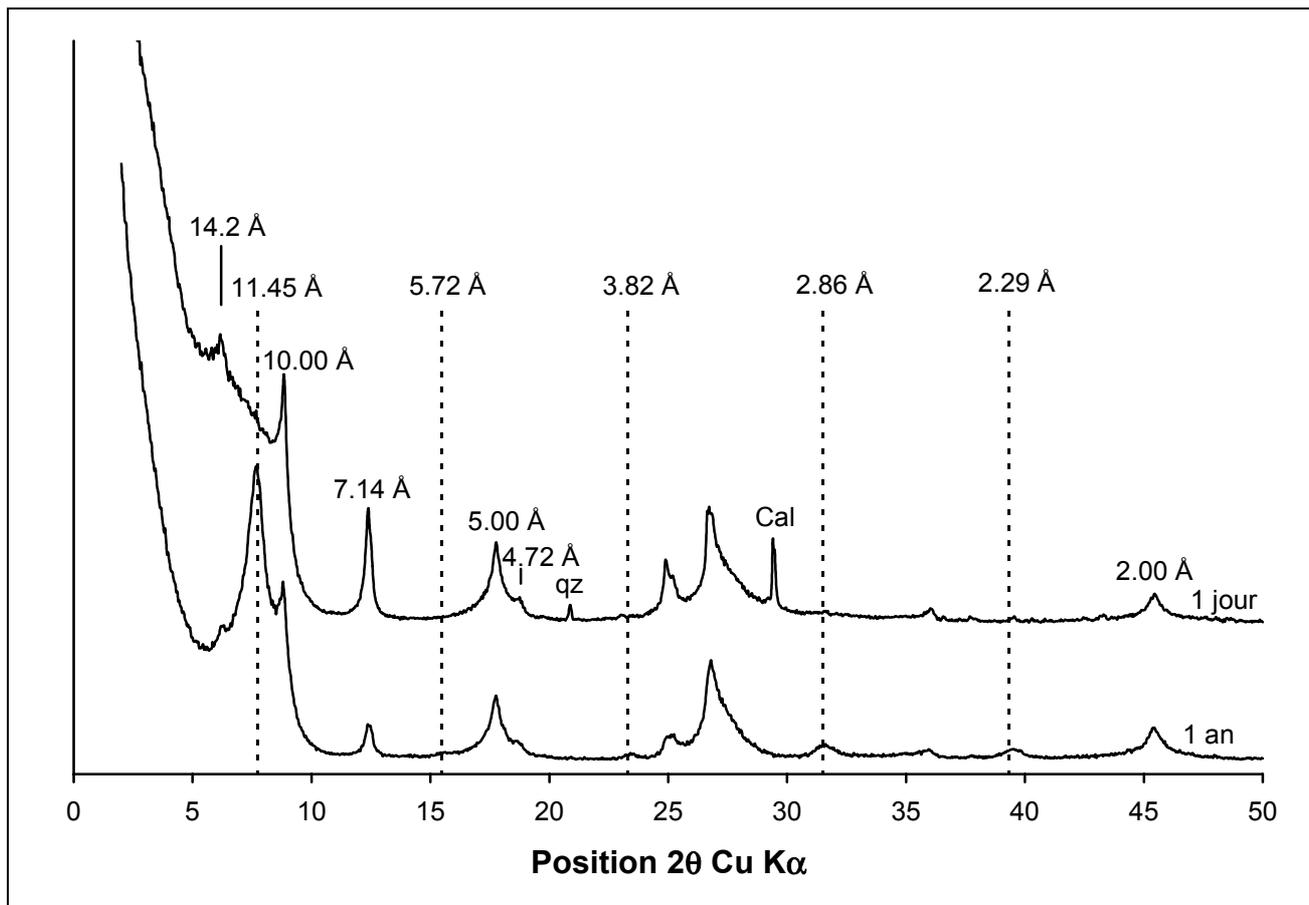


Figure 7.12 : Apparition d'une phase néoformée (tobermorite) pour l'échantillon 494 après 1 an de réaction avec le SYF. Les diffractogrammes représentés ont été enregistrés après saturation à l'éthylène glycol. qz et Cal signifient respectivement quartz et calcite.

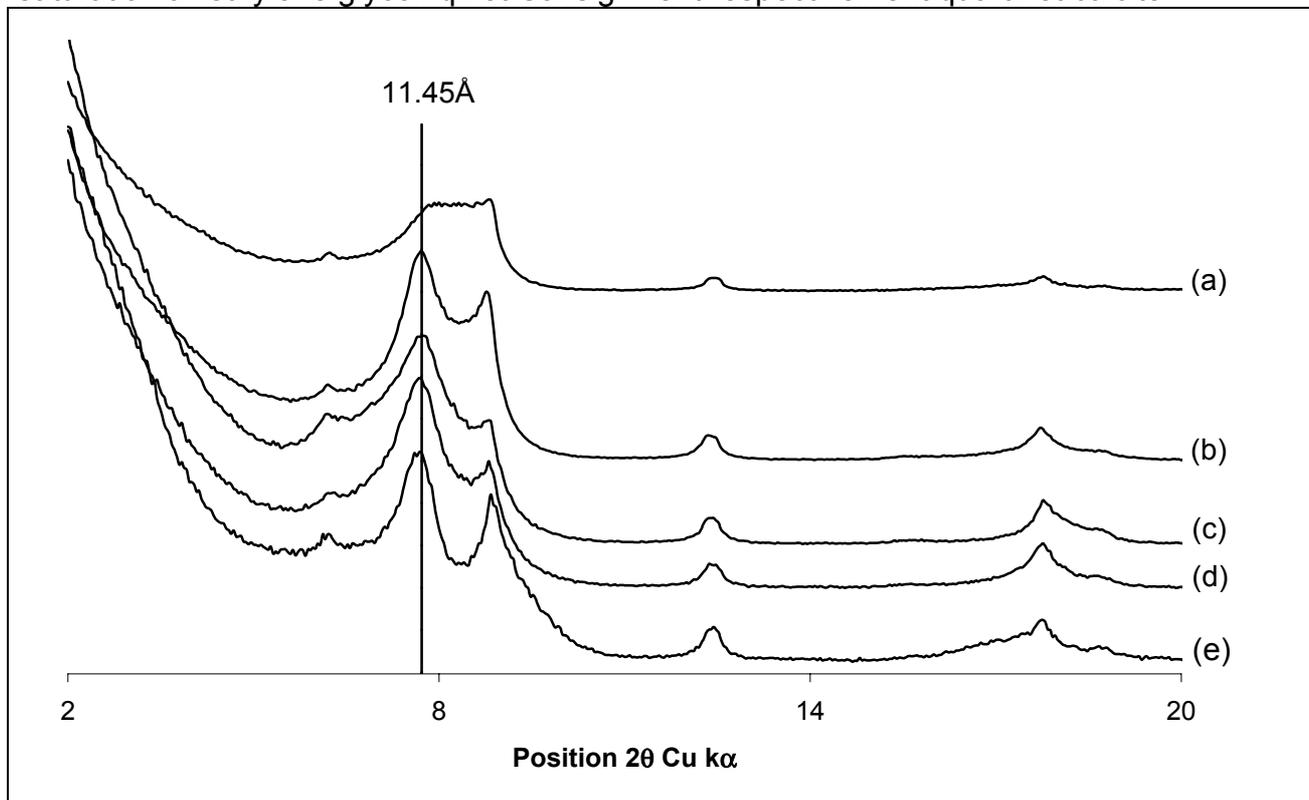


Figure 7.13 : La réflexion 001 de cette phase néoformée (tobermorite) ne change pas de position quel que soit le traitement subi par l'échantillon (a) vide poussé 10^{-5} Torr, (b) Na + AD, (c) Mg + AD, (d) Sr + AD, (e) Sr + EG.

7.3.4.4. Echantillon 516

Aucune évolution notable n'est observable en diffraction des rayons X, même pour les échéances les plus longues et le rapport solution/solide de 80. Néanmoins la kaolinite semble plus réactive que la chlorite.

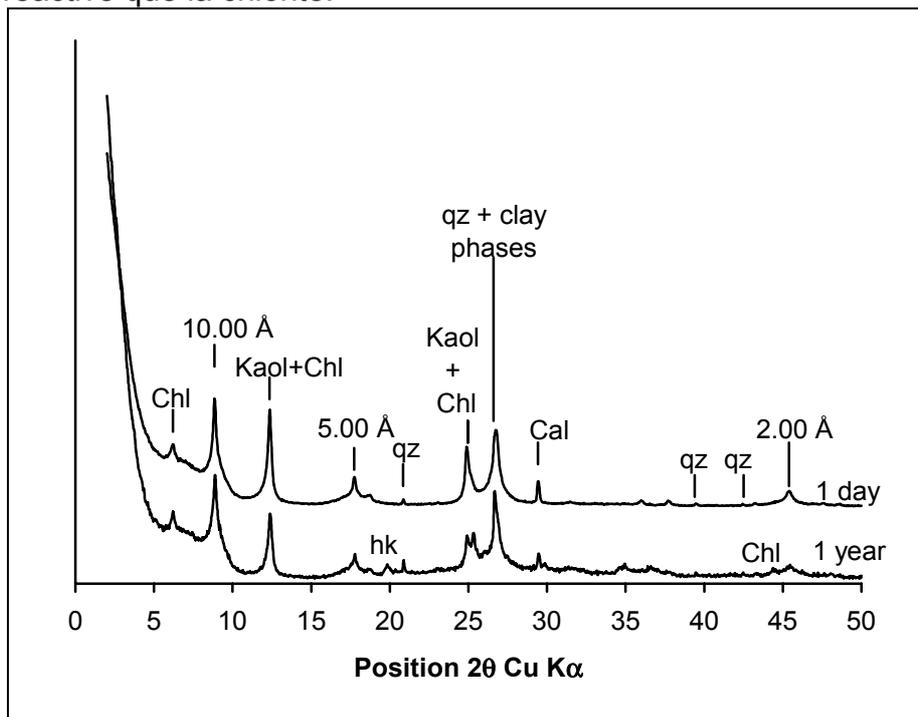


Figure 7.14 : Evolution de l'échantillon 516 (L/S = 20) avec le temps au contact du SYF. Qz, Cal, kaol et chl signifient respectivement quartz, calcite, kaolinite et chlorite.

7.3.5. STXM

Les investigations spectroscopiques menées sur la suspension argileuse avant réaction ont permis de mettre en évidence la coexistence systématique du potassium et du carbone (cf. Figure 7.15). Afin d'imager cette association ubiquiste entre le potassium provenant des minéraux argileux et le carbone appartenant à la matière organique, l'absorption de l'échantillon 447 (état initial) a été mesurée au seuil L_3 du potassium (297.3 eV), au dessus du seuil du carbone (cf. Figure 7.16_a). Les zones les plus sombres indiquent une forte absorption liée à l'association potassium et carbone. La comparaison entre les images ratio montrant les distributions de K (cf. Figure 7.16_b) et de C (cf. Figure 7.16_c) fournit une information qualitative sur l'abondance relative de ces deux éléments, les zones les plus claires indiquant une forte concentration de ces deux éléments. Ces images confirment l'association entre les particules argileuses et la matière organique, cette dernière recouvrant la surface basale et les bordures des particules argileuses ainsi

que les contacts inter particules. De plus, les particules argileuses sont souvent connectées par leurs bordures par l'intermédiaire de liens organiques formant ainsi des agrégats.

Après 1 an de réaction ($L/S = 20$), les images ratio (cf. Figure 7.16_e et f) indiquent que la décroissance de la teneur en carbone visible sur la Figure 7.15 provient pour l'essentiel de la disparition du recouvrement des surfaces basales des argiles alors que les bords des particules, eux, restent recouverts (zones les plus claires). Certains noteront, que pour cet échantillon (cf. Figure 7.16_e), le contraste de l'image ratio enregistrée pour le potassium est moins prononcé que celui obtenu pour l'échantillon avant réaction (cf. Figure 7.16_b). Ceci est probablement dû à une concentration plus forte de la suspension et donc à plus forte absorption des particules observées.

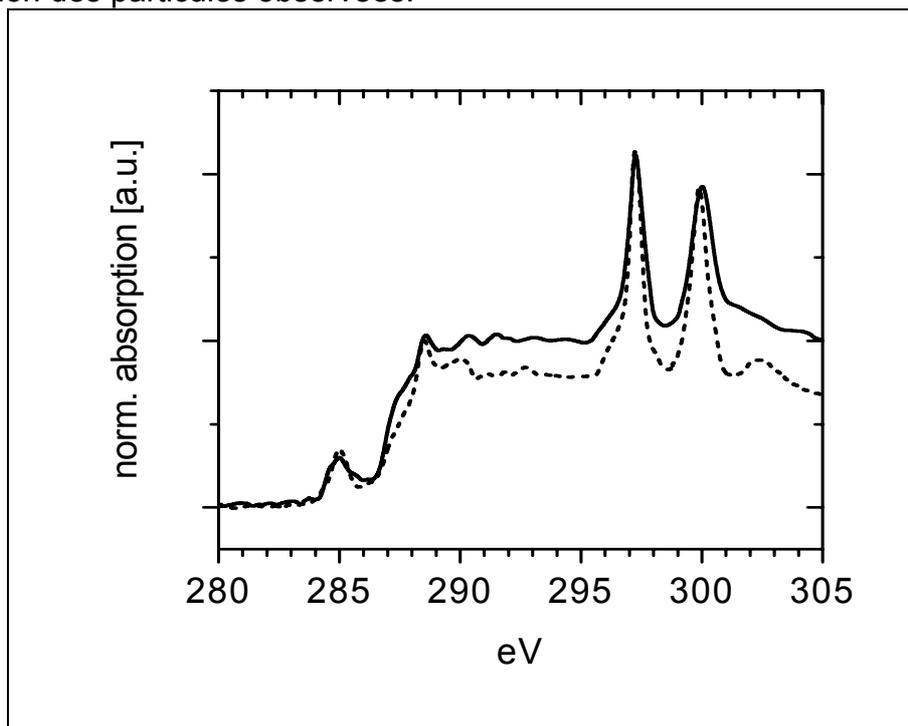


Figure 7.15 : Spectre d'absorption enregistré pour l'échantillon 447 avant réaction (ligne pleine) et après 1 an de réaction (pointillés) après normalisation sur le seuil d'absorption du potassium.

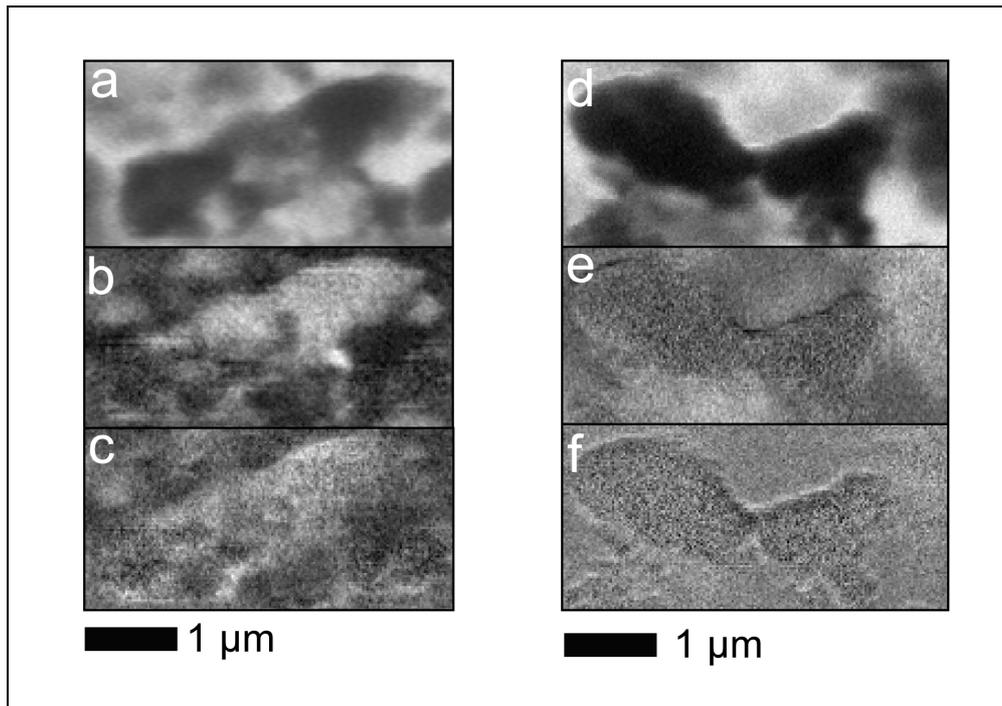


Figure 7.16 : Images obtenues pour l'échantillon 447 avant réaction (a, b, c) et après un an au contact du SYF (d, e, f). Les images a et d ont été enregistrées au seuil d'absorption du potassium à 297.3 eV. Les zones les plus sombres indiquent l'adsorption la plus élevée. Les images b et e sont des images "ratio" qui permettent de visualiser les zones riches en potassium alors que les images c et f permettent de visualiser les zones riches en carbone. Les zones les plus claires indiquent les concentrations les plus élevées.

7.4. DISCUSSION

7.4.1. Evolution minéralogique

Le but principal de ces expérimentations était de déterminer l'effet d'une solution basique résultant de l'altération de béton sur la structure cristallographique des minéraux argileux du site de l'EST. De telles altérations à haut pH et à températures basses et modérées ont été décrites par Eberl et al. (1993), Bauer et Berger (1998), Bauer et Velde (1999). En accord avec Eberl et al. (1993), Bauer et Velde (1999) ont observé dans leurs expériences de dissolution des smectites que la taille initiale des domaines cohérents diminuait avec le temps et qu'ensuite une baisse d'expansibilité s'opérait via des interstratifiés I/S.

Dans notre étude, l'utilisation de la modélisation indique qu'une partie de la smectite s'est très vraisemblablement transformée en un interstratifié désordonné ($R = 0$) contenant environ 50% d'illite après 1 an de réaction ($L/S = 80$). En effet, la diffraction X montre que pour l'échantillon 490 la proportion de smectite décroît avec le temps de réaction, avec la précipitation simultanée de ce nouvel interstratifié. Cependant, la précipitation de cette nouvelle phase n'est pas observée pour les échantillons 447 et 494 bien qu'initialement eux aussi contiennent de la smectite. La néoformation de cette phase, si elle existe, pour les échantillons 447 et 494 est très certainement masquée par des phases possédant un pouvoir de diffusion plus élevé. Dans le cas de l'échantillon 447, l'intensité diffractée par la

smectite aux petits angles étant très importante, la détection de cette phase est pratiquement impossible. Pour l'échantillon 494, c'est la présence de tobermorite qui masque probablement la contribution de ce nouvel interstratifié.

Les conditions de pH très élevées dans nos expérimentations sont compatibles avec la néoformation de phases comme la tobermorite qui a été observée dans le cas de l'échantillon 494 (L/S = 80 74 jours à 1 an). Ces phases sont en effet formées habituellement dans des conditions similaires durant le processus de durcissement du ciment Portland (Taylor, 1992). Les analyses MEB indiquent que cette phase est présente à l'état de trace dans tous les échantillons altérés bien que la DRX ne détecte sa présence que dans l'échantillon 494.

En conclusion, à part la précipitation de tobermorite, l'évolution minéralogique observée pour les minéraux argileux, et plus précisément pour la phase smectitique et sa transformation en un interstratifié désordonné est compatible avec les expérimentations antérieures (Eberl et al., 1993; Bauer et Velde, 1999). Toutefois, cette évolution est très limitée et n'affecte que quelques pourcents de la phase smectitique, laissant intacts les autres minéraux argileux. Par contre, dans la littérature, l'altération subie par la smectite est décrite comme étant massive. L'origine de cette réactivité modérée des minéraux argileux du site de l'EST en contact avec une solution alcaline sera discutée ultérieurement.

7.4.2. Evolution de la chimie de la solution

Mis à part le cas de l'échantillon 447, le pH ne change pas de manière significative au cours de nos expérimentations. Cette stabilité du pH indique qu'aucune réaction significative entre le fluide et le solide n'a eu lieu, confirmant ainsi le changement très limité de la minéralogie des argiles décrit ci-dessus. Chermak (1992) avait mesuré une chute de pH de 11.88 à 6.68 dans ses expérimentations en batch menées sur l'Opalinus Shale. Cependant, même si le rapport liquide/solide de 50 est similaire au notre, dans son cas les conditions de températures utilisées sont très différentes (200°C contre 60°C). Decarreau (1999) avait lui aussi observé une chute rapide du pH lors de la mise en contact de solutions alcalines et de roches argileuses broyées du site de l'EST. En une semaine, suivant la solution alcaline du départ, les pH chutent de 12.6 à 7 et de 13.5 à 10. Dans ce cas, le rapport liquide/solide étant de 3, il semble que ces chutes de pH puissent être interprétées comme la consommation de la quasi-totalité de la réserve en $(OH)^-$ du milieu pour dissoudre la fraction argileuse.

La réactivité limitée des minéraux argileux est confirmée aussi par les faibles concentrations de Si mesurées en solution. La valeur la plus élevée (4134 mg/l) et la baisse du pH, mesurées pour l'échantillon 447, sont très certainement liées à une dissolution du quartz. Toutes les autres valeurs sont inférieures à celles mesurées par Bauer et Berger (1998) après 50 jours de réaction dans KOH 0.1M (pH initial en solution 11.47 à 80°C).

La forte décroissance initiale de la concentration en K (1/3 du K n'est plus présent en solution après 1 jour) correspond très probablement à son incorporation dans les minéraux argileux en remplacement du Ca^{2+} qui était le cation interfoliaire initial. Ce calcium libéré

ainsi que celui disponible dans le SYF, a probablement précipité pour former les phases CASH observées au MEB. Cette hypothèse est cohérente avec la présence systématique de traces de calcite dissoute pour l'échantillon 494 pour lequel la tobermorite a été observée.

7.4.3. Influence de la matière organique

La matière organique paraît plus réactive que les minéraux argileux comme semble le prouver l'augmentation de la concentration en DOC avec le temps. D'ailleurs cette réactivité de la matière organique en milieu alcalin est largement utilisée expérimentalement pour supprimer la matière organique dans un échantillon argileux (Moore et Reynolds, 1989). Avec le temps, la matière organique se décompose comme l'indique l'évolution granulométrique des colloïdes organiques en fonction du temps.

Les investigations menées en STXM indiquent qu'au bout d'un an, la matière organique, alors qu'elle ne recouvre plus la surface basale des particules argileuses, est toujours présente sur les bords de ces dernières. Il est vraisemblable que la réactivité spécifique de ces bordures recouvertes de matière organique soit responsable de l'altération limitée des minéraux argileux dans les expérimentations menées. Cette hypothèse est supportée par des figures de dissolutions importantes observées avec le MEB sur des minéraux non recouverts initialement par la matière organique comme le quartz.

A cause de la désorption préférentielle de la matière organique des surfaces basales, une proportion importante de la surface des particules argileuses est accessible à la solution alcaline après plusieurs mois. Cependant, en dépit de cette surface de contact solution particule argileuse accrue, l'évolution de ces minéraux reste très limitée. Bauer et Berger (1998) expliquent la différence de réactivité entre la kaolinite et la smectite dans des solutions avec des concentrations en KOH fortes ($> 0.1M$) à 35 et 80°C par des considérations structurales et mettent en avant le rôle important joué par les bordures des particules. Le rôle essentiel joué par ces bordures dans les processus d'altération des minéraux argileux explique sans doute la réactivité limitée de ces derniers lors de nos expérimentations, car comme les investigations STXM l'ont montré, l'accès à ces faces latérales est bloqué par la matière organique.

L'influence des sites de bordure sur le taux de dissolution des biotites a été démontré par Turpault et Trotignon (1994) en se basant sur des expérimentations macroscopiques à bas pH. Bosbach et al. (2000), ont également observé que la dissolution de l'hectorite en solution acide avait lieu préférentiellement sur les bordures des cristaux, les surfaces basales demeurant intactes à l'échelle temporelle de l'expérimentation. Les sites de bordure peuvent réellement être rendus inaccessibles par la présence de matière organique comme l'ont démontré Chin et Mills (1991). Ces auteurs ont en effet montré clairement que la présence en solution d'acide humique provenant de sols (50 mg/l) inhibe la dissolution de la kaolinite. Ils font alors l'hypothèse que de larges molécules d'acide humique s'agrègent aux sites de surfaces contenant du Al, empêchant ainsi l'absorption des ions H^+ et des ligands organiques de faible taille. Une telle passivation des bordures réactives des argiles par la matière organique a aussi été décrite par Taubald et al. (2000) qui montrent que la chlorite, qui est normalement instable en conditions oxydantes, ne réagit pas durant leur expérimentation.

7.5. CE QU'IL FAUT RETENIR

La réactivité des minéraux argileux du site de l'Est de France en réponse à une perturbation alcaline a été étudiée. La fraction argileuse (inférieure à 2 μm) de quatre échantillons représentatifs de la série a été mise au contact du SYF (Solid Young Fluid, $\text{pH} = 13.22$) dans deux rapports liquide/solide de 20 et 80 avec des échéances couvrant la gamme de 1 jour à 1 année. De tous les minéraux argileux initialement présents dans ces échantillons, à savoir la smectite, l'illite, un interstratifié désordonné avec 65% d'illite, la kaolinite et la chlorite, seule la smectite subit une évolution notable. La transformation de la smectite en un interstratifié illite smectite avec 50% d'illite est cohérente avec les expérimentations comparables menées par (Eberl et al., 1993; Bauer et Velde, 1999). La néoformation d'une tobermorite (variété 11 Å) est la seule autre évolution minéralogique significative. La minéralogie des argiles est peu affectée, sans doute parce que la matière organique présente dans les échantillons initiaux joue le rôle "d'une couche de passivation" sur les particules argileuses. Dans un premier temps, cette couche recouvre la surface basale et les bordures des particules, puis avec l'augmentation du temps de réaction, seuls les bordures demeurent recouverts. Cependant, ces dernières représentant la partie réactive des particules argileuses, celles-ci demeurent encore bien protégées. La concentration en DOC, élevée en solution et liée à la disparition de la matière organique des surfaces des particules, n'active cependant pas la dissolution des argiles puisqu'aucune complexation entre Si ou Al et la matière organique n'est observée. La taille moyenne des colloïdes organiques décroît avec une augmentation du temps de réaction.

Ce travail est soumis pour publication dans *Clays and Clays Minerals*.

8. CONCLUSION

Les études menées dans le cadre du dépôt de DAIE en 1996 ont montré que la série argileuse du Callovo-Oxfordien, homogène macroscopiquement, recouvre une transition minéralogique exprimée par la présence de deux interstratifiés illite/smectite, l'un désordonné, qualifié de R0 et localisé dans la partie supérieure, l'autre ordonné, qualifié de R1 et présent dans la partie inférieure du Callovo-Oxfordien. Compte-tenu de l'importance de la minéralogie de ces argiles pour leurs propriétés de rétention ou pour leur réactivité en réponse à une perturbation physique ou chimique induite par le stockage, une détermination précise de leur structure et de leur réactivité suite à un changement d'environnement chimique s'imposait.

Cette thèse a donc eu pour objectif de préciser la nature de cette transition, à la fois par la définition d'un modèle structural précis et les implications géochimiques qui en découlent, par exemple le cas d'une perturbation chimique de type « alcaline ».

8.1. Minéralogie du forage EST 104

L'étude a été menée sur une série d'échantillons carottés prélevés sur toute la hauteur du Callovo-Oxfordien. Afin de déterminer la minéralogie des minéraux argileux rencontrés dans cette série, le Callovo-Oxfordien, les méthodes conventionnelles et simplificatrices d'identification comme l'utilisation d'abaques issus de la littérature ont été testées et invalidées par la comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux et ceux calculés pour les espèces ainsi identifiées. La méthode retenue a consisté à effectuer une comparaison directe entre un ensemble de diffractogrammes de rayons X calculés et ceux enregistrés après différents traitements sur un même échantillon, et à reproduire toutes les caractéristiques (position des pics, rapports d'intensité, profil) des diffractogrammes expérimentaux avec un modèle structural cohérent unique.

Cette méthode a montré que les minéraux argileux du forage EST 104 peuvent être décrits comme un mélange de trois phases principales:

- une phase Ill très fortement illitique (classiquement illite),
- une phase Sm **purement smectitique**,
- et une phase Rand qui est un interstratifié illite/expansible désordonné (R=0) de composition fixe (65% d'illite),

auxquels s'ajoutent la chlorite ou la kaolinite.

Ce modèle permet donc d'identifier une phase smectitique pure, ce qui n'avait pas été décrit jusqu'à présent. Avec la profondeur, les paramètres structuraux de ces trois phases ne sont pas ou peu modifiés mais, les proportions relatives de ces différentes phases, varient pour expliquer les modifications des diffractogrammes. Un interstratifié R0 existe bien mais sa composition, inhabituelle (% Illite > 50%), est fixe avec la profondeur. En réalité, le modèle issu de cette nouvelle approche montre que la transition minéralogique initialement décrite correspond à la disparition de la smectite avec la profondeur. Les interstratifiés initialement décrits comme R1, ne semblent pas exister dans nos échantillons. Les résultats indiqueraient donc que la transition R0-R1 n'est pas associée à une illitisation R0 vers R1 comme cela est décrit par ailleurs dans les formations diagénétiques, même s'il existe une diminution de la proportion de feuillets smectite avec la profondeur induite par la disparition de la phase smectitique.

Ces résultats étaient extrêmement inattendus car la ressemblance entre les diffractogrammes enregistrés pour la série du EST 104 et ceux décrits dans la littérature comme caractéristiques de l'illitisation diagénétique des smectites par l'intermédiaire d'édifices des interstratifiés (R0 et R1) est grande. Une série diagénétique provenant du Gulf Coast a donc été étudiée avec les mêmes outils pour déterminer si la description en terme de "R0-R1" provenait d'un biais des méthodes d'identification utilisées précédemment, ou si, simplement, la série du forage EST 104 présentait une évolution totalement différente de celle classiquement utilisée pour décrire les séries diagénétiques malgré les fortes similitudes entre les diffractogrammes de rayons X.

8.2. MINERALOGIE DU GULF COAST

Pour les échantillons du haut du puits deux modèles sont proposés :

Modèle 1 : "mélange de phase"

Une illite, une smectite et un interstratifié avec environ 65% d'illite proche du $R = 0$ mais avec une ségrégation du composant vermiculite coexistent. Comme dans le cas précédent, l'évolution structurale de ces minéraux avec la profondeur est très limitée. Les changements observés dans les diffractogrammes de rayons X sont, en effet, liés à la disparition de la smectite, et à l'augmentation simultanée de l'abondance des phases R_{gulf} et Illite.

Modèle 2 : ségrégation

Un interstratifié ségrégé s'illitise tout d'abord, puis à % d'illite constant ségrége légèrement moins sa composante smectite. Avec l'enfouissement, l'abondance de cette phase ségrégée diminue tandis que celle de la phase très illitique augmente.

Pour les échantillons les plus profonds, un changement radical de minéralogie s'opère par rapport à ceux du haut de la série puisque sont présents :

- un interstratifié $R=1$ MPDO contenant 70% d'illite
- et un interstratifié contenant 70% d'illite avec $R=1$ proche de l'ordre maximum mais avec une ségrégation de sa composante vermiculite.

8.3. COMPARAISON DES MODELES

Un modèle ségrégé avait également été envisagé dans le cas du bassin de Paris mais ce dernier avait été rejeté pour deux raisons essentielles :

1. L'impossibilité de décrire l'ensemble de la série avec ce modèle alors que le modèle faisant appel au mélange d'une smectite et d'un interstratifié $R = 0$ le permet.
2. L'autre argument provient de l'étude expérimentale menée sur les minéraux argileux du site du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne pour simuler une perturbation alcaline résultant de l'altération des bétons envisagés comme matériaux de barrières ouvragées ou de soutènements d'ouvrages. Il n'est possible en effet d'expliquer l'évolution des minéraux argileux au contact d'une solution à pH très élevé (13.22) qu'avec le modèle du "mélange de phases", nos observations étant cohérentes avec la

préservation de la phase $R = 0$ et la transformation de la phase smectite en un interstratifié $R = 0$.

Dans le cas de la série du Gulf Coast aucun élément ne nous permet de trancher à l'heure actuelle entre les deux modèles.

8.4. IMPLICATION SUR LES PROCESSUS D'ILLITISATION

Pour la série du bassin de Paris, les deux hypothèses envisagées au départ pour expliquer la transition minéralogique, à savoir la sédimentologie ou la diagenèse n'ont pu être discriminées. Dans le cas de la première hypothèse, notre description permet de raffiner le modèle à deux sources proposé par (Pellenard, 1998). En effet, la description faisant appel au mélange de phases implique 3 sources différentes. Une première source liée à un haut niveau marin qui apporterait la smectite. La seconde source apporterait la kaolinite pour les échantillons sous le niveau – 492 m puis se tarirait. Enfin une **source 'constante'** serait nécessaire pour l'apport du minéral interstratifié R_0 , de l'illite et de la chlorite.

Dans le cas d'une hypothèse diagénétique, la description implique une conception complètement nouvelle pour cette transition.

Si l'on considère les différentes hypothèses, les résultats mettant en évidence la disparition d'une phase, en l'occurrence la smectite, ne sont pas en accord avec ce qui est classiquement décrit dans la littérature, à savoir une illitisation progressive d'édifices interstratifiés d'abord désordonnés puis ordonnés ($R=1$ MPDO). La description faisant appel à des interstratifiés ségrévés est plus proche de ce qui est décrit classiquement puisqu'une illitisation s'observe avec l'enfouissement.

Actuellement, tous les modèles de cinétique ou les mécanismes de transformations proposés ont été établis en faisant l'hypothèse d'une augmentation progressive du pourcentage d'illite dans un interstratifié. Dans notre description, ces interstratifiés sont des "phases" de composition fixe et la réaction proposée est une réaction minéralogique qui pourrait être régie par les lois de la thermodynamique.

Néanmoins, quel que soit le modèle retenu il ne semble pas possible de décrire la transition minéralogique observée entre les échantillons du haut et ceux du bas par un mécanisme de transformation à l'état solide.

8.5. REACTIVITE DES MINERAUX ARGILEUX DU FORAGE EST 104 EN MILIEU ALCALIN

La réactivité des minéraux argileux du laboratoire souterrain Meuse - Haute Marne, France, en réponse à une perturbation alcaline nous a permis de discriminer entre les deux modèles envisagés pour la description de ces minéraux. Les autres résultats obtenus sont décrits ci-dessous :

De tous les minéraux argileux présents dans ces échantillons initialement, à savoir la smectite, l'illite, un interstratifié désordonné avec 65% d'illite, la kaolinite et la chlorite, seule la smectite a subi une évolution. La transformation de la smectite en un interstratifié illite smectite avec 50% d'illite est cohérent avec les expérimentations comparables menées par Eberl et al. (1993) et Bauer et Velde (1999). La néoformation d'une tobermorite (variété 11 Å) est la seule autre évolution minéralogique significative. Si la minéralogie des argiles semble peu affectée, ceci est sans doute lié en grande partie à la présence de matière organique présente dans les échantillons initiaux et qui joue le rôle "d'une couche de passivation" sur les particules argileuses. Dans un premier temps, cette couche recouvre la surface basale et les bordures des particules, puis avec l'augmentation du temps de réaction, seules les bordures demeurent recouvertes. Cependant, ces dernières comprennent les sites les plus réactifs des particules argileuses, qui demeurent donc protégées. La concentration en DOC élevée en solution, qui est liée à la disparition de la matière organique de la surface des particules n'active pas leur dissolution puisqu'aucune complexation entre Si, ou Al, et la matière organique n'est observée.

8.6. PERSPECTIVES

La méthode d'investigation utilisée dans ce travail est extrêmement performante mais possède un inconvénient majeur : le TEMPS! Ainsi, au cours de cette thèse seule la structure cristallographique de 11 échantillons (6 échantillons EST 104 et 5 Gulf Coast) a pu être déterminée.

Cette méthode d'investigation pourrait (et devrait) être améliorée en développant un outil utilisant le formalisme existant mais qui permettrait, à partir d'un modèle initial cohérent, l'affinement automatique des paramètres structuraux. Dans l'attente d'un tel programme nous voudrions insister sur un point. Quelles que soient les méthodes utilisées pour fournir un modèle structural, il est impératif de comparer ce modèle à la réalité diffractométrique de l'échantillon afin que le lecteur ait une meilleure appréciation du crédit qu'il peut apporter à ce modèle structural.

Une réflexion pourrait également être engagée concernant les statistiques utilisées pour ces calculs, car comme nous l'avons souligné, de nouveaux concepts statistiques pourraient éventuellement permettre d'améliorer la coïncidence des diffractogrammes expérimentaux et calculés en particulier dans le cas où des super-réflexions sont visibles aux petits angles. Cette description plus réaliste pourrait à son tour apporter de nouvelles clés pour comprendre les mécanismes de transformation de ces espèces.

D'autre part, afin de trancher entre un modèle plutôt "classique" d'illitisation des smectites par l'intermédiaire d'édifices interstratifiés et un modèle dans lequel les interstratifiés sont des phases dont les stabilités relatives gouvernent l'évolution diagénétique habituellement observée, il pourrait être envisagé de faire déstabiliser préférentiellement l'une de ces phases. Une possibilité serait, par exemple, de faire réagir les échantillons du Gulf Coast en milieu basique et en l'absence de potassium (par exemple dans NaOH, 01M). Dans ce cas, si le modèle de mélange de phases est valide, la smectite devrait être dissoute préférentiellement.

L'importance de la matière organique sur la faible réactivité des minéraux argileux a été démontrée à pH élevé. Ainsi, il serait sans doute intéressant et important d'étendre la gamme de pH pour mieux comprendre le rôle potentiel de la matière organique. En effet, des pH plus bas (de l'ordre de 7 ou 8) peuvent être obtenus si les carbonates tamponnent

le milieu. La libération de substances humiques pourrait modifier les propriétés d'adsorption des argiles, mais cela reste à confirmer.

BIBLIOGRAPHIE

- Altaner, S. P. and R. F. Ylagan (1997). "Comparison of structural models of mixed -layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization." *Clays and Clays Minerals* 45: 517-533.
- Anderson, K., B. Allard, M. Bengtsson and B. Magnusson (1989). "Chemical composition of cement pore waters." *Cement concrete Res* 19: 327-332.
- Atkinson, A. (1985). "The time dependence of the pH within a repository for radioactive waste disposal." AERE R11 777, HMSO, London.
- Bailey, S. W. (1980). "Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee." *Clay and Clays Minerals* 28: 73-78.
- Baronnet, A. (1991). "Mûrissement d'Oswald des minéraux: Rappel des conditions limitantes." *Bull. Liais. Soc. Franç. Mineral. Cristallogr.* 2: 27-28.
- Bauer, A. and G. Berger (1998). "Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35°C and 80°C." *Applied Geochemistry* 13: 905-916.
- Bauer, A. and B. Velde (1999). "Smectite transformation in high molar KOH solutions." *Clay Minerals* 34: 259-273.
- Bethke, C. G. and S. P. Altaner (1986). "Layer-by-layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law." *Clays and Clay Minerals* 34: 136-145.
- Bethke, C. G., N. Vergo and S. P. Altaner (1986). "Pathways of smectite illitization." *Clays and Clay Minerals* 34: 125-135.
- Bettis, J. R. (1992). "Correlation among the Laser-Induced Breakdown thresholds in Solids, Liquids and Gases." *Appl. Opt* 46: 1382.
- Boles, J. R. and G. S. Francks (1979). "Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation." *Journal of Sedimentary Petrology* 49: 55-70.
- Bosbach, D., L. Charlet, B. Bickmore and M. F. Hochella (2000). "The dissolution of hectorite: In-situ, real-time observations using atomic force microscopy." *American Mineralogist* 85: 1209-1216.
- Bouchet, A. and F. Rassineux (1997). "Echantillons d'argiles du forage EST 104 : Etude minéralogique approfondie." Andra DRP0ERM98007A.
- Bradley, W. F., R. E. Grim and G. F. Clark (1937). "A study of the behaviour of montmorillonite on wetting." *Z. Kristallogr. Kristallgeom* 97: 260-270.
- Bundschuh, T., R. Knopp and J. I. Kim (1999). "Laser-Induced Breakdown Detection (LIBD) of aquatic colloids with different laser systems." *Colloids and Surfaces*.

- Burst, J. F. (1969). "Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration." *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 53: 73-93.
- Cama, J., J. Ganor, C. Ayora and C. A. Lasaga (2000). "Smectite dissolution kinetics at 80 degrees C and pH 8.8." *Geochemica and Cosmochimica* 64: 2701-2717.
- Carroll, S. A. and J. A. Walther (1990). "Kaolinite dissolution at 25°, 60° and 80°C." *American Journal of Science* 290: 797-810.
- Carroll-Webb, S. A. and J. V. Walther (1988). "A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution." *Geochimica and Cosmochimica Acta*(52): 2609-2623.
- Cathelineau, M., M. Ayt Ougougdal, M. Elie and R. Ruck (1997). "Mise en evidence d'une diagenèse de basse température dans les series mésozoïques du site Est : une étude des inclusions fluides des argiles et de la matière organique." *Journées scientifiques, Bar-le-Duc, ANDRA, CNRS*: 28.
- Chermak, J. A. (1992). "Low temperature experimental investigation of the effect of high pH NaOH solutions on the opalinus shale, switzerland." *Clays and clays Minerals* 40(6): 650-658.
- Chermak, J. A. (1993). "Low temperature experimental investigation of the effect of high pH KOH solutions on the Opalinus shale, Switzerland." *Clays and Clay Minerals* 41: 365-372.
- Chin, P.-F. and G. L. Mills (1991). "Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution : effect of organic ligands." *Chemical Geology* 90: 307-317.
- De la Calle, C. and H. Suquet (1988). *Vermiculites*. S.W Bailey. Washington, D.C, Mineralogical Society of america 19: p 445-496.
- Decarreau, A. (1999). "Etude expérimentale des réactions entre argiles de sites de stockage français et eaux cimentaires." *Rapport Andra D RP 1UPT 99-001*.
- Dong, H., D. Peacor and R. L. Freed (1997). "Phase relations among smectite, R1 illite-smectite, and illite." *American Mineralogist* 82: 379-391.
- Drits, V. A. and C. Tchoubar (1990). *X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and applications to microdivided silicates and carbons*. Springer-Verlag, Berlin pp371..
- Drits, V. A., T. V. Varaxina, B. A. Sakharov and A. Plançon (1994). "A simple technique for identification of one-dimensional powder X-ray diffraction patterns for mixed-layer illite-smectites and other interstratified minerals." *Clays and Clay Minerals* 42: 382-390.
- Drits, V. A., H. Lindgreen, B. A. Sakharov and A. S. Salyn (1997a). "Sequence structure transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales, North Sea." *Clay Minerals* 33.

- Eberl, D. D. and J. Hower (1977). "The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay." *Clays and Clay Minerals* 25: 215-227.
- Eberl, D. D., B. Velde and T. Mc Cormick (1993). "Synthesis of illite-smectite from smectite at Earth surface temperatures and high pH." *Clay Minerals* 28: 49-60.
- Elie, M. and P. Landais (1999a). "Cinétique de transformation des biomarqueurs pour la détermination d'un paléoenfouissement maximum du Callovo-Oxfordien." *Journées scientifiques, Bar-le-Duc, ANDRA, CNRS*: 76-77.
- Elie, M. and P. Landais (1999b). "Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnement et de la paléothermicité dans le Callovo-Oxfordien du site de l'Est de la France. Etude du bassin Parisien." *Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA, Bar-le-Duc, 20 et 21 Octobre 1997*: 35-61.
- Espitalié, J., F. Marquis, L. Sage and I. Barsony (1987). "Géochimie organique du Bassin de Paris." *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 42: 271-302.
- Foscolos, A. E. and H. Kodama (1974). "Diagenesis of clay minerals from lower Cretaceous shales of North Eastern British Columbia." *Clays and Clay Minerals* 22: 319-335.
- Greene-Kelly, R. (1953). "The identification of montmorillonoids in clays." *J. Soil Sci*: 233-237.
- Grim, R. E., R. H. Bray and W. F. Bradley (1937). "The mica in argillaceous sediments." *American Mineralogist* 22: 813-829.
- Haworth, A., S. M. Sharland and C. J. Tweed (1989). "Modelling of the degradation of cement in a nuclear waste repository." *Material Research Society Symposium Proceedings* 127: 447-454.
- Henke, B. L., E. M. Gullikson and J. C. Davis (1993). "X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50-30,000$ eV, $Z=1-92$." *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 54: 181-342.
- Hoffman, J. and J. Hower (1979). Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: Application to the thrust faulted disturbed belt of Montana, U.S.A. *Aspects of Diagenesis*. P. A. Scholle and R. P. Schluger. Tulsa, Oklahoma. 26: 55-79.
- Hoffmann, V. U. and R. Klemen (1950). "Verlust der austauschfähigkeit von lithiumionen an bentonit durch erhitzung." *Z. Anorg. Chem.* 262: 95-99.
- Horton, D. G. (1985). "Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system, Creede district, Colorado, USA." *Contributions to Mineralogy and Petrology* 91: 171-179.
- Hower, J. and T. C. Mowatt (1966). "The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites." *American Mineralogist* 51: 825-854.

- Hower, J., E. V. Eslinger, M. E. Hower and E. A. Perry (1976). "Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence." *Geological Society of America Bulletin* 87: 725-737.
- Huang, W. L. (1993). "The formation of illitic clays from kaolinite in KOH solution from 225°C to 350°C." *Clays and Clay Minerals* 41: 645-654.
- Huertas, F., J. Farias, L. Griffault, S. Leguey, J. Cuevas, S. Ramirez, R. Vigil de la Villa, J. Cobena, C. Andrade, M. C. Alonso, A. Hidalgo, J. C. Parneix, F. Rassineux, A. Bouchet, A. Meunier, A. Decarreau, S. Petit and P. Viellard (2000). Effects of cement on clay barrier performance. Ecoclay project. Luxembourg, Office for official publications of the european communities: 140.
- Huertas, F. J., E. Caballero, C. J. de Cisneros, F. Huertas and J. Linares (2001). "Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions." *Applied Geochemistry* 16: 397-407.
- Inoue, A. and M. Utada (1983). "Further investigations of a conversion series of dioctahedral mica/smectites in the Shinzan hydrothermal alteration area, northeast Japan." *Clays and Clay Minerals* 31: 401-412.
- Inoue, A., A. Bouchet, B. Velde and A. Meunier (1989). "Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals." *Clays and Clay Minerals* 37: 227-234.
- Jackson (1956). *Soil chemical analysis - Advanced course:2nd Ed.*, Published by the author, Madison, Wis, 895pp.
- Jacobsen, C., S. Williams, E. Anderson, M. T. Browne, C. J. Buckley, D. Kern, J. Kirz, M. Rivers and X. Zhang (1991). "Diffraction-limited imaging in a scanning transmission x-ray microscope." *Optics Communications* 86: 351--364.
- Jacobsen, C. J., C. Zimba, G. Flynn and S. Wirick (2000). "Soft x-ray microscopy from sub-100nm regions." *Journal of Microscopy* 197: 173-184.
- Jagodzinski, H. (1949). "Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen: I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus der Röntgenintensitäten." *Acta Crystallographica* 2: 201-207.
- Jeffries, N. L., C. J. Tweed and S. J. Wisbey (1988). "The effects of changes in pH in a clay surrounding a cementitious repository." *Material Research Society Symposium Proceedings* 112: 43-52.
- Kakinoki, J. and Y. Komura (1952). "Intensity of X-ray diffraction by one dimensionally disordered crystal: I. General derivation in cases of the "Reichweit" $S=0$ and 1." *Journal of the Physical Society of Japan* 7: 30-35.

- Kitamori, T., K. Yokose, M. Sakagami and T. Sawada (1989). "Detection and counting of Ultrafine Particles in Ultrapure Water using Laser Breakdown Acoustic Method." *Jpn. Appl. Phys* 28: 1195.
- Lagaly, G., M. Fernandez Gonzalez and A. Weiss (1976). "Problems in layer-charge determination of montmorillonites." *Clays Minerals* 11: 173-187.
- Lanson, B. and D. Champion (1991). "The I/S-to-illite reaction in the late stage diagenesis." *American Journal of Science* 291: 473-506.
- Lunden, I. and K. Andersson (1989). "Modelling the mixing of cement pore water and groundwater using the PHREEQE code. Material. Research. Society. Symposium. Proceedings." (127): 949-956.
- MacEwan, D. M. C. and M. J. Wilson (1980). Interlayer and intercalation complexes of clays minerals. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. G. W. Brindley and G. Brown. London, The Mineralogical Society: 197-248.
- Malla, P. B. and L. A. Douglas (1987). "Problems in identification of montmorillonite and beidellite." *Clays and Clay Minerals* 35: 232-236.
- Marques, F. M. (2001). "Influence des paramètres expérimentaux sur les diffractogrammes X. Application aux minéraux argileux." Rapport de Maîtrise, Université Joseph Fourier.
- Méring, J. (1949). "L'interférence des rayons-X dans les systèmes à stratification désordonnée." *Acta Crystallographica* 2: 371-377.
- Meunier, A. and B. Velde (1989). "Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite." *American Mineralogist* 74: 1106-1112.
- Meunier, A., B. Lanson and D. Beaufort (2000). "Vermiculization of smectite interfaces and illite layer growth as a possible dual model for I-S illitization in diagenetic environments : a synthesis." *Clays Minerals* 35: 573-586
- Mohnot, S. M., J. H. Bae and W. L. Foley (1987). "A study of alkali/mineral reactions." *SPE Reservoir Engineering* Nov. 1987: 653-663.
- Moore, D.M. and Hower (1986). "Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite." *Clays and Clay Minerals* 34: 379-384
- Moore, D. M. and R. C. Reynolds, Jr (1989). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, 332pp.
- Nadeau, P. H. and R. C. Reynolds, Jr (1981). "Burial and contact metamorphism in the Mancos Shale." *Clays and Clay Minerals* 29: 249-259.
- Nagra (1998). "Column experiments : Results of experiments and Modeling." Nagra Interner Report: 70-95.

- Neuhäusler, U., S. Abend, C. Jacobsen and G. Lagaly (1999). "Soft X-Ray spectromicroscopy on solid-stabilized emulsions." *Colloid Polym. Sci.* 277: 719-726.
- Pellenard, P. E. (1998). "Biostratigraphie, sédimentologie et minéralogie à haute résolution des dépôts du Callovo-Oxfordien à l'Est du bassin de Paris." *Memoire de DEA, Univ. Lille*, 52p.
- Perry, E. A., Jr and J. Hower (1970). "Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments." *Clays and Clay Minerals* 18: 165-177.
- Plançon, A. and C. Tchoubar (1977). "Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction - I. Principle of calculation of the diffraction phenomenon." *Clays and Clay Minerals* 25: 430-435.
- Plançon, A., V. A. Drits, B. A. Sakharov, Z. I. Gilan and J. Ben Brahim (1983). "Powder diffraction by layered minerals containing different layers and/or stacking defects. Comparison between Markovian and non-Markovian models." *Journal of Applied Crystallography* 16: 62-69.
- Radziemski, L. J. and D. A. Cremers (1989). "Laser-Induced Plasmas and Applications." Marcel Dekker Inc. , N.Y.
- Rassineux, F., L. Griffault, A. Meunier, G. Berger, S. Petit, P. Viellard, R. Zellagui and M. Munoz (2001). "Expandability-layer stacking relationship during experimental alteration of a Wyoming bentonite in pH 13.5 solutions at 35 and 60°C." *Clay Minerals* 36: 197-210.
- Reardon, E. J. (1990). "An ion interaction model for the determination of chemical equilibrium in cement /water systems." *Cement and Concrete Research* 20: 175-192.
- Reynolds, R. C., Jr (1967). "Interstratified clay systems: Calculation of the total one-dimensional diffraction function." *American Mineralogist* 52: 661-672.
- Reynolds, R. C., Jr and J. Hower (1970). "The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites." *Clays and Clay Minerals* 18: 25-36.
- Reynolds, R. C., Jr (1985). *NEWMOD: A computer program for the calculation of one-dimensional patterns of mixed-layered clays.* Hanover, NH, Reynolds, R.C., Jr.
- Reynolds, R. C., Jr (1986). "The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates." *Clays and Clay Minerals* 34: 359-367.
- Reynolds, R. C., Jr (1989). *Diffraction by small and disordered crystals. Modern Powder Diffraction.* D. L. Bish and J. E. Post. Washington D.C., Mineralogical Society of America. *Reviews in Mineralogy*: 145-181.
- Ross, G. J. and H. Kodama (1984). *Problems in differentiating soil vermiculites and soil smectites.* Agron. Abst., Annual Meeting of ASA, CSSA, SSSA, Las Vegas Nevada.
- Roussel, T. (2001). "Thèse de l'université de Nancy."

- Sakharov, B. A. and V. A. Drits (1973). "Mixed-layer kaolinite-montmorillonite: A comparison of observed and calculated diffraction patterns." *Clays and Clay Minerals* 21: 15-17.
- Sakharov, B. A., H. Lindgreen, A. Salyn and V. Drits (1999). "Determination of illite-smectite structures using multispecimen XRD profile fitting." *Clays and Clays Minerals* 47: 555-566.
- Sato, T., T. Watanabe and R. Otsuka (1992). "Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites." *Clays and Clay Minerals* 40: 103-113.
- Scherbaum, F. J., R. Knopp and Kim (1996). "Counting of particles in aqueous solutions by laser induced breakdown photoacoustic detection J.-I." *Applied Physics B* 63: 299.
- Shutov, V. D., V. A. Drits and B. A. Sakharov (1969). On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica. International Clay Conference, Tokyo, Japan, Israel University Press, Jerusalem.
- Srodon, J. (1980). "Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction." *Clays and Clay Minerals* 28: 401-411.
- Srodon, J. (1981). "X-Ray identification of randomly interstratified illite-smectite in mixtures with discrete illite." *Clay Minerals* 16: 297-304.
- Srodon, J. and D. D. Eberl (1984). Illite. Micas. S. W. Bailey. Washington DC, Mineralogical Society of America. 13: 495-544.
- Srodon, J., F. Elsass, W. J. McHardy and D. J. Morgan (1992). "Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles." *Clay Minerals* 27: 137-158.
- Steiner, A. (1968). "Clays minerals in hydrothermally altered rocks at Wairakei, New Zealand." *Clays and Clay Minerals* 16: 193-213.
- Taubald, H., A. Bauer, T. Schafer, H. Geckeis, M. Satir and J. I. Kim (2000). "Experimental investigation of the effect of high-pH solutions on the Opalinus Shale and the Hammerschmiede Smectite." *Clay Minerals* 35: 515-524.
- Taylor, H. F. W. (1992). "Tobermorite, jennite, and cement gel." *Zeitschrift für Kristallographie* 202: 41-50.
- Turpault, M. P. and L. Trotignon (1994). "The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO₃ at 24°C : Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions." *Geochimica and Cosmochimica Acta* 58: 2671-2775.
- Varajao, A. and A. Meunier (1995). "Particle morphological evolution during the conversion of I/S to illite in lower cretaceous shales from Sergipe-Alagoas basin, Brazil." *Clays and Clay Minerals* 43: 14-28.

- Velde, B. (1965). "Experimental determination of muscovite polymorph stabilities." *American Mineralogist* 50: 436-449.
- Velde, B. and A. M. Brusewitz (1982). "Metasomatic and non-metasomatic low grade metamorphism of Ordovician meta-bentonites in Sweden." *Geochimica and Cosmochimica Acta* 46: 447-452.
- Velde, B., T. Suzuki and E. Nicot (1986). "Pressure-Temperature-Composition of illite/smectite mixed-layer minerals: Niger delta mudstones and other examples." *Clays and Clay Minerals* 34: 435-441.
- Velde, B. and J. Espitalié (1989). "Comparison of kerogen maturation and illite/smectite composition in diagenesis." *Journal of Petroleum Geology* 12: 103-110.
- Velde, B. and G. Vasseur (1992). "Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space." *American Mineralogist* 77: 967-976.
- Vieillard, P. and R. F. (1992). "Thermodynamic and geochemical modelling of the alteration of two cement matrices." *Applied Geochemistry*: 125-136.
- Walker, G. F. (1958). "Reactions of expanding-lattice clay minerals with glycerol and ethylene glycol." *Clay mineral bulletin* 3: 302-313.
- Watanabe, T. (1981). "Identification of illite/montmorillonite interstratification by X-ray powder diffraction." *Journal of the Mineralogical Society of Japan Spec. Issue* 15: 32-41.
- Watanabe, T. (1988). "The structural model of illite/smectite interstratified mineral and the diagram for their identification." *Clay Science* 7: 97-114.
- Whitney, G. (1990). "Role of water in the smectite-to-illite reaction." *Clays and Clay Minerals* 38: 343-350.
- Zhang, X., H. Ade, C. Jacobsen, J. Kirz, S. Lindaas, S. Williams and S. Wirick (1994). "Micro-XANES: chemical contrast in the scanning transmission x-ray microscope." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 347: 431--435.

RESUME

La série argileuse du Callovo-Oxfordien recouvre une transition minéralogique entre un interstratifié illite/smectite désordonné (R0 - partie supérieure) et un autre ordonné (R1 - partie inférieure). Or, la minéralogie de ces argiles conditionne les propriétés de rétention de la formation ainsi que leur réactivité en réponse à une perturbation physico-chimique potentiellement induite par le stockage.

Dans une optique de caractérisation fine des minéraux argileux du Callovo-Oxfordien, les méthodes conventionnelles et simplificatrices d'identification comme l'utilisation d'abaques issus de la littérature ont été invalidées. La méthode retenue consiste à comparer directement des diffractogrammes de rayons X calculés avec ceux enregistrés sur un même échantillon après différents traitements et à en reproduire toutes les caractéristiques (positions des pics, rapports d'intensité, profils) à l'aide d'un modèle structural unique.

Les minéraux argileux du forage EST104 peuvent ainsi être décrits comme un mélange de trois phases principales : une illite, une smectite et un interstratifié illite/expansible désordonné (R0) de composition fixe (35% exp.). Avec la profondeur les caractéristiques structurales de ces phases sont constantes. La transition minéralogique précédemment décrite traduit la modification des proportions relatives des différentes phases.

Cette description diffère de celle classiquement proposée pour l'illitisation diagénétique des séries sédimentaires. Cependant, l'utilisation des mêmes outils sur une série diagénétique de référence conduit à une description similaire. Ces résultats novateurs impliquent de reconsidérer les mécanismes réactionnels proposés pour ces minéraux ainsi que leur modélisation cinétique.

Enfin, la réactivité des minéraux argileux du Callovo-Oxfordien en réponse à une perturbation alcaline est très limitée par la présence de matière organique qui recouvre les particules argileuses et protège ainsi les sites réactifs des minéraux argileux.