

## THESE

Pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS  
UFR des sciences fondamentales et appliquées  
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP  
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac  
Secteur de recherche : Terre solide et enveloppes superficielles

Présentée par :  
**Anaïs Maillet**

### **Interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats à 10 ans de contact**

Directeur(s) de Thèse :  
Philippe Vieillard

Soutenue le 12 décembre 2012 devant le jury

#### Jury :

Président	<b>Abderrazak El Albani</b>	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Rapporteur	<b>Bertrand Fritz</b>	Directeur de recherche CNRS, Université de Strasbourg
Rapporteur	<b>Michel Schlegel</b>	Ingénieur de recherche, Commissariat à l'énergie atomique, Gif-sur-Yvette
Membre	<b>Anne Gaudin</b>	Maître de conférences, Université de Nantes
Membre	<b>François Foct</b>	Ingénieur de recherche, EDF, Moret-sur-Loing
Membre	<b>Laurent De Windt</b>	Maître de recherche, École des mines de Paris
Membre	<b>Alexandre Dauzères</b>	Ingénieur de recherche, Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire, Fontenay-aux-Roses

#### **Pour citer cette thèse :**

Anaïs Maillet. *Interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats à 10 ans de contact* [En ligne]. Thèse Terre solide et enveloppes superficielles . Poitiers : Université de Poitiers, 2012. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

# THESE

Pour l'obtention du Grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS  
(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)  
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Gay Lussac

Secteur de Recherche : « Terre solide et enveloppe superficielle »

Présentée par :

Anaïs MAILLET

\*\*\*\*\*

INTERACTIONS ARGILITE DE TOURNEMIRE / FER METAL EN CONTEXTE *IN SITU* :  
RESULTATS A 10 ANS DE CONTACT

\*\*\*\*\*

Directeur de Thèse : Philippe VIEILLARD

\*\*\*\*\*

Soutenue le 12 décembre 2012  
devant la Commission d'Examen

\*\*\*\*\*

## JURY

Abderrazzak EL ALBANI  
Bertrand FRITZ  
Michel SCHLEGEL  
François FOCT  
Laurent DE WINDT  
Philippe VIEILLARD  
Alexandre DAUZERES  
Anne GAUDIN

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur  
Co-encadrant  
Co-encadrante



## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse, financé par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) avec la contribution d'EDF, s'est déroulé en collaboration avec les universités de Poitiers (IC2MP anciennement Hydr'ASA), de Nantes (LPGN et IMN) et de Strasbourg (LHyGeS).

Dans un premier temps, je tiens à remercier Mme TINSEAU Elisabeth pour m'avoir fait confiance lors de la mise en place de cette thèse, M. VIEILLARD Philippe mon directeur de thèse, Mme GAUDIN Anne (LPGN/Nantes) et Mme DEVOL-BROWN Isabelle puis M. DAUZERES Alexandre (LETIS anciennement LR2S/IRSN) pour leur contribution à l'encadrement de ce travail. Merci pour votre confiance, votre soutien, votre disponibilité mais aussi avoir su me faire prendre un peu de distance pour mieux revenir au centre du problème.

J'exprime toute ma gratitude à M. EL ALBANI Abderrazzak (IC2MP/Université de Poitiers) pour avoir présidé mon jury de ma soutenance de thèse, à M. FRITZ Bertrand (LHyGeS/Université de Strasbourg) et M. SCHLEGEL Michel (LRSI/CEA Saclay) qui ont accepté de juger ce travail de thèse en tant que rapporteur, à M. DeWINDT Laurent (Ecole des Mines, Paris) et M. FOCT François (R&D Les Renardières/EDF) en leur qualité d'examineurs.

Je remercie particulièrement les personnes ayant apportées leur contribution à l'avancée de ce travail : M. BASSOT Sylvain, M. ALCADÉ Gilles (LAME/IRSN) et M. PAQUET Denis (Hydr'ASA) pour la préparation des échantillons expertisés dans ce travail ; M. FONTAINE Claude et Mme DAUGER Nathalie (Hydr'ASA) pour leur aide lors de la caractérisation des échantillons ; M. PETIT Pierre-Emmanuel (IMN/Nantes) pour son accueil et son aide lors des analyses DRX sous atmosphère inerte ; M. LEMENN Erwan (LPGN) pour son aide lors des analyses en spectroscopie Raman ; M. MAZURIER Arnaud (ERM/Poitiers) pour les caractérisations en microtomographie RX ; Mme SIITARI-KAUPPI Marja (Université d'Helsinki, Finlande) et M. SARDINI Paul (Hydr'ASA) pour l'imprégnation et la caractérisation des échantillons par autoradiographie.

J'exprime toute ma gratitude aux personnes que j'ai pu côtoyer au sein du laboratoire Hydr'ASA : Sabine, Bernadette, Patricia, Marie-France, Nathalie, Sophie, Dominique, Eric, Emmanuel, Claude, Dimitri, Paul, Laurent, Abder, Alain, Daniel, Gilles, Jacques ... mais aussi à l'IRSN au sein du LETIS : Flavien, Jean-Dominique, Sabine, Caroline, Christelle, Charles, Justo, Jean-Michel et Pierre ; au sein du LAME : Sylvain, Aurélie, Evelyne, Gilles, François et Olivier ; et au sein du BERIG : Claire Marie, Anne Marie, Lise, Aurélie, Laurent, Vincent, Charles, Stéphane et Morgan. Merci également à tous ceux que j'aurai malencontreusement oublié.

Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans vous autres, thésard, post-doc ou stagiaire qui ont croisé ma route. Tout d'abord Cécile, Elisa, Pauline, Freddy, Céline et Camille, fidèles collègues devenus amis mêmes si c'étaient dans différents espace-temps ! Merci à vous pour les conseils, le soutien, les rires (voire fou-rire) que nous avons pu partager ensemble ! Merci également à Sophie, Anne-Laure, Lauris, Idalina, Mickael, Thomas, Frantz, Fabien, Valentin, Benoît, David, ...



Vous devez penser que je vous oublie mais ce n'ai pas le cas, j'ai juste du mal à trouver les mots qui me permettront de vous remercier à votre juste valeur. Vous, mes amis présents et fidèles quelques soient les circonstances. Merci à Madeline : la 6<sup>ème</sup> est bien loin mais les années n'ont pas entaché notre amitié. Merci à Christian : mon binôme ! tu as su être présent quand les kilomètres me séparant d'Avignon devenaient trop importants. Merci également à Yann, Nicole, Teddy, Lucien, Vincent, Aurélie, Laetitia, Mickael, Kévin ... et à tous ceux que je n'aurai pas cité.

Enfin, pour vous sans qui je ne serais pas là, il n'y a pas de merci suffisant pour tout ce dont je voudrais vous remercier. Papa, Maman, Mamie Manou et Auriane je conclus donc ces remerciements par une déclaration simple et indélébile : JE VOUS AIME !

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>1 CONTEXTE DE L'ETUDE .....</b>	<b>3</b>
1.1 CONCEPT DU STOCKAGE GEOLOGIQUE POUR LES DECHETS RADIOACTIFS .....	3
1.2 ORGANISATION DU STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND DES DECHETS HA .....	3
1.3 PROBLEMATIQUE FER METAL / ARGILITE DANS LE STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND .....	4
<b>2 CADRE ET OBJECTIFS DE LA THESE.....</b>	<b>5</b>
<b>3 PLAN DU MANUSCRIT .....</b>	<b>6</b>
<b>4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE DES INTERACTIONS ENTRE LE FER METAL ET LE MILIEU ARGILEUX.....</b>	<b>9</b>
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>2 LES MECANISMES DE CORROSION DU FER METAL EN CONDITIONS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE .....</b>	<b>11</b>
2.1 LA CORROSION DU FER METAL.....	11
2.1.1 Qu'est-ce que la corrosion ?.....	11
2.1.2 Les types de corrosion dans un stockage géologique profond .....	12
2.1.3 Les formes de corrosion dans un stockage géologique profond .....	15
2.2 LA THERMODYNAMIQUE DE CORROSION .....	16
<b>3 LES EXPERIMENTATIONS MENEES SUR LES INTERACTIONS FER METAL / MILIEU ARGILEUX .....</b>	<b>18</b>
3.1 LES ETUDES EN LABORATOIRE .....	18
3.1.1 Les réactions physico-chimiques.....	19
3.1.2 Les paramètres influents.....	21
3.2 LES ETUDES SUR ANALOGUES ARCHEOLOGIQUES ET NATURELS .....	27
3.3 LES ETUDES DE CORROSION DES MATERIAUX METALLIQUES .....	28
3.4 L'ETUDE <i>IN SITU</i> DES INTERACTIONS FER METAL / ARGILITE A TOURNEMIRE .....	30
3.4.1 L'étude de la corrosion du fer métal en condition in situ .....	31
3.4.2 L'étude in situ de l'évolution minéralogique de l'argilite au contact du fer métal .....	33
<b>4 LES APPROCHES NUMERIQUES EFFECTUEES SUR LES INTERACTIONS FER METAL / MILIEU ARGILEUX .....</b>	<b>35</b>
<b>5 CONCLUSION .....</b>	<b>39</b>
<b>6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>40</b>
<b>CHAPITRE 2 : DEMARCHES EXPERIMENTALES, ANALYTIQUES ET NUMERIQUES .....</b>	<b>43</b>
<b>1 LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL IN SITU .....</b>	<b>45</b>
1.1 PRESENTATION DU SITE DE TOURNEMIRE.....	45
1.2 LA DEMARCHE EXPERIMENTALE <i>IN SITU</i> .....	46
1.2.1 Mise en place de l'expérience .....	46
1.2.2 Caractéristiques des matériaux .....	48
1.2.3 Prélèvement, traitement et observation des échantillons .....	49

<b>2 LA DEMARCHE ANALYTIQUE.....</b>	<b>55</b>
2.1 LES ANALYSES CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES .....	55
2.1.1 D.R.X.....	55
2.1.2 ATD-ATG .....	55
2.1.3 MEB-EDS .....	56
2.1.4 Spectroscopie Raman .....	56
2.1.5 Capacité d'Echange Cationique (C.E.C.) .....	56
2.2 LES ANALYSES STRUCTURALES .....	57
2.2.1 Microtomographie RX basse résolution .....	57
2.2.2 Autoradiographie .....	57
2.2.3 MEB-imagerie en électrons secondaires .....	58
2.2.4 Imprégnation au kerdane .....	58
2.2.5 Pycnométrie hélium.....	59
2.2.6 B.E.T.....	59
<b>3 SIMULATIONS NUMERIQUES : THEORIE ET CONCEPT DES CODES DE CALCUL .....</b>	<b>60</b>
3.1 EVOLUTION MINERALOGIQUE : KINDIS(P) .....	60
3.1.1 Rappels de thermodynamique et cinétique.....	60
3.1.2 Description du code de calcul .....	63
3.2 EVOLUTION DU TRANSITOIRE OXYDANT : HYTEC.....	65
3.2.1 Rappels de notions de transport .....	65
3.2.2 Description du code de calcul .....	66
<b>4 SYNOPTIQUE DE L'ETUDE .....</b>	<b>67</b>
<b>5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>69</b>
<b>CHAPITRE 3 : COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE D'UN ACIER CARBONE AU CONTACT DE L'ARGILITE DE TOURNEMIRE.....</b>	<b>71</b>
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>73</b>
<b>2 L'EVOLUTION DU FER METAL DE L'ACIER CARBONE A L'ARGILITE .....</b>	<b>73</b>
2.1 LA DIFFUSION DE LA PERTURBATION DANS LE SYSTEME .....	74
2.1.1 La morphologie de propagation de la perturbation .....	74
2.1.2 La zonation de l'interface acier carbone/argilite de Tournemire .....	80
2.2 LA CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION .....	81
2.2.1 L'identification des produits de corrosion .....	81
2.2.2 La quantification des produits de corrosion .....	87
<b>3 L'EVOLUTION MINERALOGIQUE DE L'ARGILITE .....</b>	<b>89</b>
3.1 LES CARBONATES .....	90
3.1.1 La dissolution de la calcite .....	90
3.1.2 La quantification des carbonates (calcite) .....	92
3.2 LES SULFATES .....	94
3.2.1 L'évolution des pyrites .....	94
3.2.2 L'identification des sulfates de calcium .....	94
3.3 LES PHASES ARGILEUSES.....	97
<b>4 L'EVOLUTION STRUCTURALE DE L'ARGILITE .....</b>	<b>100</b>

4.1 LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.....	100
4.1.1 La surface spécifique .....	100
4.1.2 La masse volumique.....	101
4.2 LA POROSITE.....	102
4.2.1 La distribution porale .....	102
4.2.2 La répartition de la porosité à l'interface acier carbone/ argilite de Tournemire .....	102
4.2.3 La quantification de la porosité .....	104
<b>5 DISCUSSION.....</b>	<b>106</b>
<b>6 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>109</b>
<b>CHAPITRE 4 : SIMULATIONS NUMERIQUES (DU COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE) DES INTERACTIONS D'UN ACIER CARBONE AU CONTACT DE L'ARGILITE DE TOURNEMIRE .....</b>	<b>111</b>
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>113</b>
<b>2 SIMULATIONS THERMO-CINETIQUES AVEC LE CODE DE CALCUL KINDIS(P) .....</b>	<b>113</b>
2.1 PARAMETRES DE SIMULATION.....	113
2.1.1 Le massif de Tournemire.....	113
2.1.2 Les constantes thermodynamiques des minéraux réactants et produits .....	115
2.1.3 Les constantes cinétiques de dissolution des minéraux réactants.....	116
2.1.4 Les surfaces réactives des minéraux réactants .....	117
2.1.5 Les minéraux susceptibles d'être produits .....	117
2.2 LES EQUILIBRES INITIAUX DU SYSTEME .....	118
2.2.1 L'équilibre thermodynamique initial de l'argilite naturelle avec le fluide interstitiel dans le massif de Tournemire .....	118
2.2.2 L'équilibre thermodynamique de l'argilite naturelle avec le fluide interstitiel après apport d'oxygène par le forage du massif d'argilite de Tournemire .....	119
2.2.3 L'équilibre thermodynamique de l'argilite naturelle avec le fluide interstitiel après la mise en place de l'acier carbone dans le forage .....	119
2.3 SIMULATION DU SYSTEME APRES LA MISE EN PLACE DE L'ACIER CARBONE DANS LE FORAGE SUR 10 ANS.....	120
2.3.1 L'évolution du fluide interstitiel, du pH et du potentiel d'oxydoréduction Eh .....	120
2.3.2 L'évolution des minéraux réactants et produits .....	121
2.3.3 Le bilan de masse du système.....	123
2.3.4 L'évolution de l'oxygène .....	125
2.4 DISCUSSION .....	126
<b>3 SIMULATIONS DE L'EVOLUTION POSSIBLE DU TRANSITOIRE OXYDANT.....</b>	<b>127</b>
3.1 PARAMETRES DE SIMULATION.....	128
3.1.1 Evolution de l'oxygène sur la totalité du forage avec recharge possible en oxygène et sans les pastilles d'acier carbone .....	128
3.1.2 Evolution de l'oxygène sur le dernier metre du forage sans recharge possible en oxygène et sans les pastilles d'acier carbone.....	129
3.1.3 Evolution de l'oxygène sur le dernier metre du forage avec les pastilles d'acier carbone ...	129
3.2 RESULTATS DES SIMULATIONS .....	130

3.2.1 Evolution de l'oxygène sur la totalité du forage avec recharge possible en oxygène et sans les pastilles d'acier carbone .....	130
3.2.2 Evolution de l'oxygène sur le dernier metre du forage sans recharge possible en oxygène et sans les pastilles d'acier carbone.....	132
3.2.3 Evolution de l'oxygène sur le dernier metre du forage avec les pastilles d'acier carbone ...	133
3.3 DISCUSSION .....	135
<b>4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>136</b>
<b>CHAPITRE 5 : COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE D'UN ACIER INOXYDABLE AU CONTACT DE L'ARGILITE DE TOURNEMIRE.....</b>	<b>139</b>
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>141</b>
<b>2 L'EVOLUTION DU FER METAL DE L'ACIER INOXYDABLE A L'ARGILITE .....</b>	<b>141</b>
2.1 LA DIFFUSION DE LA PERTURBATION .....	141
2.2 LA CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION .....	143
<b>3 L'EVOLUTION MINERALOGIQUE DE L'ARGILITE .....</b>	<b>145</b>
3.1 LES CARBONATES .....	145
3.2 LA PYRITE .....	147
3.3 LES SULFATES DE CALCIUM.....	148
3.4 LES PHASES ARGILEUSES.....	149
<b>4 CONCLUSION .....</b>	<b>151</b>
<b>5 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>151</b>
<b>CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES.....</b>	<b>153</b>
<b>1 CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>155</b>
<b>2 PERSPECTIVES .....</b>	<b>157</b>
<b>3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>158</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>159</b>
<b>1 ANNEXE 1 : ANALYSES DE THERMOGRAVIMETRIE DES ECHANTILLONS DE L'INTERFACE CC3 DU FORAGE HORIZONTAL CR6 .....</b>	<b>161</b>
1.1 COURBES DTG DE 25 A 1000 °C .....	161
1.2 COURBES ATG DE 25 A 1000 °C .....	161
<b>RESUME / ABSTRACT .....</b>	<b>163</b>
<b>MOTS-CLES / KEY-WORDS .....</b>	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : synthèse des expériences en laboratoire menées sur des argiles pures et des bentonites .....	23
Tableau I-2 : synthèse des expériences en laboratoire menées sur des argilites de site .....	26
Tableau I-3 : synthèse des vitesses de corrosion moyennes en fonction du matériau et des conditions du milieu (d'après Andra, 2005c) .....	30
Tableau I-4 : synthèse des résultats de corrosion d'un acier carbone et de deux aciers inoxydables au contact de l'argilite de Tournemire en conditions in situ .....	31
Tableau I-5 : synthèse des résultats de l'évolution minéralogique de l'argilite de Tournemire au contact d'un acier carbone et de deux aciers inoxydables en conditions in situ .....	33
Tableau I-6 : synthèse des simulations numériques sur les interactions fer métal / argilite .....	38
Tableau II-1 : composition chimique des aciers A42, 309S et 316L (d'après Foct, 2006) .....	49
Tableau II-2 : paramètres d'acquisition des analyses de microtomographie RX .....	57
Tableau III-1 : teneurs en oxy-hydroxyde de fer FeOOH [mg/1g d'argilite] sur un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone à la « zone saine » .....	89
Tableau III-2 : teneurs en calcite [mg/1g d'argilite] sur un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone à la « zone saine » .....	94
Tableau III-3 : positions [ $\text{\AA}$ et $^{\circ}2\theta$ ], proportions [%] et largeurs à mi-hauteur (FWHM) [ $^{\circ}2\theta$ ] des phases minérales mises en évidence par les décompositions de la Figure III-31 .....	100
Tableau III-4 : valeurs de volume et masse volumique réels par pycnométrie hélium et volume et masse volumique apparents par imprégnation au kerdane .....	101
Tableau IV-1 : composition minéralogique de l'argilite naturelle du massif de Tournemire .....	114
Tableau IV-2 : composition chimique du fluide interstitiel du massif de Tournemire .....	115
Tableau IV-3 : données thermodynamiques (enthalpie libre, enthalpie, entropie et capacité calorifique) des minéraux argileux du massif de Tournemire .....	115
Tableau IV-4 : constantes de dissolution des minéraux du massif de Tournemire (de 0 à 300 °C) .....	116
Tableau IV-5 : constantes cinétiques intrinsèques de dissolution $k$ ( $\text{mol/m}^2/\text{an}$ ), exposants $n$ de $aH+n$ et limites des domaines de pH des minéraux réactants du massif de Tournemire .....	116
Tableau IV-6 : surfaces réactives des minéraux réactants .....	117
Tableau IV-10 : constantes de dissolution (de 0 à 300 °C) des minéraux produits lors des simulations numériques .....	118
Tableau IV-7 : produits ioniques d'activité $\log Q$ calculées par KINDIS(P), constantes d'équilibre $\log K$ issues de la base de données de KINDIS(P) et rapports $\log Q/K$ pour la solution de Tremosa (2010) en conditions naturelles du massif d'argilite de Tournemire .....	118
Tableau IV-8 : produits ioniques d'activité $\log Q$ calculées par KINDIS(P), constantes d'équilibre $\log K$ issues de la base de données de KINDIS(P) et rapports $\log Q/K$ pour la solution de Tremosa (2010) après le forage du massif d'argilite de Tournemire et la mise en contact avec l'atmosphère .....	119
Tableau IV-9 : produits ioniques d'activité $\log Q$ calculées par KINDIS(P), constantes d'équilibre $\log K$ issues de la base de données de KINDIS(P) et rapports $\log Q/K$ pour la solution de Tremosa (2010) après la mise en place des disques d'acier carbone dans le forage .....	119

Tableau IV-11 : bilan de masse des minéraux réactants et produits (mol/kgH <sub>2</sub> O) à l'état initial, t=2 ans, t=6 ans et t=10 ans de simulation.....	125
Tableau V-1 : nombre de moles de carbonates présents dans les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties : rouge, mélange et grise) vers la « zone saine ».....	147
Tableau V-2 : positions [Å et °2θ], proportions [%] et largeurs à mi-hauteur (FWHM) [°2θ] des phases minérales mises en évidence par les décompositions de la Figure III-31 .....	150

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : alvéole de stockage de déchets de haute activité en exploitation (Andra, 2009b) .....	4
Figure 2 : alvéole de stockage de déchets de haute activité après fermeture (Andra, 2009b) .....	4
Figure 3 : zones d'interactions fer métal / argilite d'un alvéole de stockage de déchets HA représentatives des travaux de thèse (d'après Andra, 2009b) .....	5
Figure I-1 : corrosion gazeuse : schéma d'une réaction entre le métal et l'oxygène.....	12
Figure I-2 : corrosion aqueuse : schéma d'une réaction entre un métal et l'eau en milieu désaéré (d'après Landolt, 2003).....	13
Figure I-3 : corrosion atmosphérique : schéma d'une réaction entre un métal et l'atmosphère (d'après Landolt, 2003).....	14
Figure I-4 : corrosion atmosphérique : cycle phase d'humidification / phase de séchage .....	15
Figure I-5 : schéma des processus de corrosion localisée par piqûre (d'après Béranger, 2002) .....	16
Figure I-6 : diagramme potentiel-pH à 25 °C du système « fer-H <sub>2</sub> O-carbone » avec [Fe]=10 <sup>-5</sup> mol/L et [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]=10 <sup>-2</sup> mol/L (a) et du système « fer-H <sub>2</sub> O-soufre » avec [Fe]=10 <sup>-5</sup> mol/L et [S]=10 <sup>-2</sup> mol/L (b) (d'après Chivot, 2004) .....	17
Figure I-7 : diagramme potentiel-pH à 25 °C du système « fer-H <sub>2</sub> O » avec localisation des domaines de corrosion, passivation et immunité (d'après Chivot, 2004).....	18
Figure I-8 : déstabilisation des smectites dicotaédriques en contact avec du fer métal sous conditions pH neutre à basique (Lantenois et al., 2005).....	19
Figure I-9 : schéma des couches observées lors d'interactions fer métal/MX-80 (Martin et al., 2008).....	20
Figure I-10 : schéma des couches observées lors d'interactions fer métal/argilite du Callovo-Oxfordien (Martin et al., 2008 ; Schlegel et al., 2008) .....	21
Figure I-11 : schéma des niveaux observés sur les analogues archéologiques (Neff, 2003) .....	27
Figure I-12 : évolution en fonction du temps de la vitesse moyenne de corrosion généralisée d'un acier au carbone dans l'argile compactée, en conditions désaérées, à 80 °C (Taniguchi et al., 2004).....	28
Figure I-13 : représentation schématique de l'allure des cinétiques de corrosion en considérant ou non la formation d'une couche protectrice (Crusset, 1998) .....	29
Figure I-14 : évolution de la vitesse de corrosion de l'acier A37 dans la MX-80 compactée en fonction de l'humidité relative (HR) (Foct et Vigne, 2004a).....	29
Figure I-15 : variation dans le temps de la profondeur de la corrosion généralisée et de la corrosion localisée (Foct et Vigne, 2004b) .....	30
Figure I-16 : aspect d'un échantillon d'acier carbone après extraction avant nettoyage (a) et après nettoyage (b) (Foct, 2006).....	31
Figure I-17 : vitesses de corrosion moyennes en fonction du temps (a) et selon l'hypothèse d'une irrégularité du flux d'eau (b) (d'après Foct et al., 2004 et Foct, 2006).....	32
Figure I-18 : évolution de la profondeur des piqûres de corrosion en fonction du temps dans acier carbone (Foct, 2006).....	32
Figure I-19 : contact argilite de Tournemire / acier carbone - crevasse de corrosion dans le disque d'acier carbone et auréoles de perturbation ferrifère dans l'argilite (Gaudin et al., 2009) .....	33



Figure I-20 : mécanismes réactifs au niveau d'un contact argilite de Tournemire / acier carbone après 6 ans (Gaudin et al., 2009) .....	34
Figure I-21 : évolution de la composition minéralogique dans la barrière ouvragée (EB) au contact de la barrière géologique (GB) et du conteneur (C) après 10000 ans (Montes et al., 2005c) .....	35
Figure I-22 : distribution des produits de corrosion avant l'obstruction de la porosité à l'interface conteneur/argilite (Bildstein et al., 2007) .....	36
Figure I-23 : évolution du pH à court terme (a-DeCombarieu et al., 2007).....	36
Figure I-24 : évolution de l'épaisseur de magnétite précipitée et de la profondeur de corrosion (Pena et al., 2008) .....	37
Figure II-1 : carte géologique simplifiée du secteur de Tournemire avec la localisation du tunnel et du site expérimental (document IRSN d'après modification de BRGM, 1984).....	45
Figure II-2 : coupe géologique de la Station Expérimentale de Tournemire (document IRSN) .....	46
Figure II-3 : répartition des huit forages CR dans la Station Expérimentale de Tournemire.....	47
Figure II-4 : disposition des disques d'acier dans les forages CR6 et CR8 .....	47
Figure II-5 : estimation semi-quantitative des proportions moyennes des minéraux des argilites du Toarcien et du Domérien du massif de Tournemire (Bensenouci, 2010) .....	48
Figure II-6 : argilite de Tournemire recompactée (a) et carotte d'argilite de Tournemire (b) en contact avec un acier carbone .....	49
Figure II-7 : localisation des échantillons argilite/acier dans le forage horizontal CR6 .....	50
Figure II-8 : localisation des échantillons argilite/acier dans le forage vertical CR8 .....	51
Figure II-9 : schéma du dispositif expérimental de découpe des échantillons du forage horizontal CR6 .....	52
Figure II-10 : schéma du dispositif expérimental d'échantillonnage du forage vertical CR8 .....	52
Figure II-11 : photographies des interfaces des échantillons argilite/acier carbone (a), argilite/acier réfractaire (b) et argilite/acier inoxydable (c) du forage horizontal CR6.....	54
Figure II-12 : photographies des échantillons argilite/acier carbone (a) et de son interface inférieure (b) et argilite/acier réfractaire (c) du forage vertical CR8 .....	54
Figure II-13 : protocole expérimental mis en œuvre lors de l'autoradiographie d'un échantillon (d'après Siitari-Kauppi et al, 2011) .....	58
Figure II-14 : valeur de la constante $k_{dm}$ du minéral m en fonction du pH de la solution aqueuse (d'après Madé et al, 1994).....	62
Figure II-15 : description des itérations effectuées par le code de calcul KINDIS(P) lors d'une procédure incrémentale de temps $\Delta t$ (d'après Madé et al, 1994) .....	64
Figure II-16 : schéma du principe de la modélisation chimie-transport avec l'outil HYTEC .....	66
Figure II-17 : schéma synoptique des travaux de recherche sur les interactions argilite/fer métal .....	68
Figure III-1 : image reconstruite d'une pastille d'acier carbone du forage horizontal CR6 à partir des analyses en microtomographie RX .....	74
Figure III-2 : interfaces argilite de Tournemire/acier carbone du forage horizontal CR6 (échantillons CC3, CC4 et CC5) et du forage vertical CR8 (échantillon ZC3) où les flèches rouges indiquent le sens vers lequel se situe le fond des forages.....	75
Figure III-3 : schéma de localisation (a) des images de microtomographie RX basse résolution de la diffusion de la perturbation du contact argilite/acier carbone (échantillon CC3 du forage horizontal CR6) (b-g) où sont indiqués les halos et filaments de perturbation et quelques irrégularités du disque d'acier .....	76

Figure III-4 : schéma de localisation (a) des images de microtomographie RX basse résolution de la diffusion de la perturbation du contact argilite/acier carbone (échantillon CC5 du forage horizontal CR6) (b-e) où sont indiqués les halos et filaments de perturbation et quelques irrégularités du disque d'acier .....	77
Figure III-5 : image microtomographie RX basse résolution de la diffusion de la perturbation en filaments dans l'argilite (échantillon CC3 - forage horizontal CR6) .....	77
Figure III-6 : schéma de localisation (a) des images de microtomographie RX basse résolution de la diffusion de la perturbation du contact argilite/acier carbone ZC3 (forage vertical CR8) (b-g) .....	78
Figure III-7 : segmentation de l'altération de l'argilite de Tournemire au contact de l'acier carbone sur les échantillons CC3, CC5 (forage horizontal CR6) et ZC3 (forage vertical CR8) .....	79
Figure III-8 : comparaison de la localisation des auréoles d'altération de l'argilite de Tournemire et des zones de corrosion localisée de l'acier carbone au contact .....	79
Figure III-9 : image MEB et succession de 6 zones d'un contact argilite/acier carbone (a) associée à une cartographie du fer (b), calcium (c), soufre (d), silicium (e) et oxygène (f) .....	80
Figure III-10 : tracé d'un profil sur une association des cartographies du fer, calcium, silicium et soufre (a) et répartition du fer (b), du calcium (c), du soufre (d), du silicium (e) et de l'oxygène (f) sur ce profil.....	81
Figure III-11 : photographie d'un contact argilite/acier carbone (a), image MEB d'une zone de ce contact (b) associée à une cartographie du fer (c), de l'oxygène (d) et du soufre (e) ainsi qu'à trois spectres MEB-EDS représentatifs des zones de formation des produits de corrosion (f, g, h).....	82
Figure III-13 : photographie d'une facette d'argilite en contact direct avec l'acier carbone (a), image MEB d'une zone de cette facette (b) associée à une cartographie du fer (c), de l'oxygène (d) et du soufre (e) ainsi qu'un spectre MEB-EDS représentatif de la zone (f).....	83
Figure III-14 : identification des produits de corrosion sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine » issus de l'échantillon CC3 du forage horizontal CR6 .....	84
Figure III-15 : localisation des prélèvements effectués sur l'échantillon ZC3 du forage vertical CR8 (a) et identification des pics des produits de corrosion sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'argilite perturbée au contact de l'acier carbone (b) .....	85
Figure III-16 : comparaison des spectres Raman de référence acquis pour la goethite, la magnétite et l'hématite .....	86
Figure III-17 : comparaison d'un spectre Raman acquis dans l'argilite perturbée et d'un spectre Raman de référence de goethite .....	86
Figure III-18 : comparaison d'un spectre Raman de référence de la magnétite et d'un échantillon d'argilite perturbée.....	87
Figure III-19 : comparaison d'un spectre Raman de référence de la magnétite et d'un échantillon d'acier corrodé.....	87
Figure III-20 : comparaison d'un spectre Raman de référence de l'hématite et d'un échantillon d'acier corrodé.....	87
Figure III-21 : comparaison des courbes DTG pour les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties : rouge, mélange et grise) vers la « zone saine » .....	88
Figure III-22 : comparaison des courbes ATG et du pourcentage d'oxydes de fer présents dans les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine » .....	88

Figure III-23 : diffractogrammes totaux de l'argilite de Tournemire recompactée et naturelle non perturbées .....	89
Figure III-24 : comparaison des pics de la calcite sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine » .....	90
Figure III-25 : localisation des prélèvements effectués sur l'échantillon ZC3 du forage vertical CR8 (a) et comparaison des pics de calcite sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'argilite perturbée au contact de l'acier carbone (b).....	91
Figure III-26 : photographie d'un contact argilite/acier carbone (a), image MEB d'une zone de ce contact (b) associée à une cartographie du fer (c), du calcium (d) et du silicium (e) ainsi qu'à trois profils chimiques MEB-EDS représentatifs des zones d'absence et de concentration de calcite (f, g et h) .....	92
Figure III-27 : comparaison des courbes DTG pour les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine » .....	93
Figure III-28 : comparaison des courbes ATG et du pourcentage de carbonates présents dans les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine » .....	93
Figure III-29 : image MEB de pyrites à la surface d'une facette d'argilite en contact avec l'acier carbone (a), image MEB de pyrites sur une section polie dans l'argilite proche du contact avec l'acier (b) .....	94
Figure III-30 : photographie d'un contact argilite/acier carbone (a), image MEB d'une zone de ce contact (b) associée à une cartographie du calcium (c) et du soufre (d) ainsi qu'à deux profils chimiques MEB-EDS représentatifs des zones de précipitation de sulfates de calcium (e et f) .....	95
Figure III-31 : comparaison des pics des sulfates de calcium sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine » .....	96
Figure III-32 : localisation des prélèvements effectués sur l'échantillon ZC3 du forage vertical CR8 (a) et comparaison des pics de calcite sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'argilite perturbée au contact de l'acier carbone (b).....	97
Figure III-33 : diffractogrammes de fraction <2 µm sur lame orientée naturelle des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (2 parties) vers la « zone saine » : évolution des pics des interstratifiés I/S et de l'illite.....	98
Figure III-34 : décompositions des diffractogrammes de fraction <2 µm sur lame orientée naturelle des échantillons d'argilite recompactée (a), entre 2 et 3 cm du contact (b), entre 0,5 et 1 cm du contact (c), de contact moins perturbé (d) et de contact perturbé (e).....	99
Figure III-35 : comparaison de la surface spécifique d'échantillons d'un profil d'argilite en contact avec l'acier par rapport à la surface spécifique de référence pour l'argilite de Tournemire .....	101
Figure III-36 : répartition des diamètres de pores dans l'argilite perturbée et l'argilite moins perturbée issu de l'échantillon CC5 du forage horizontal CR6 .....	102
Figure III-37 : images d'autoradiographie du contact argilite/acier carbone (échantillon CC5 du forage horizontal CR6) (a-d) .....	103
Figure III-38 : images d'autoradiographie du contact argilite/acier carbone (échantillon ZC3 du forage vertical CR8) (a-c) .....	103
Figure III-39 : corrélation d'une image d'autoradiographie (a) et d'une image de microtomographie RX (b) du contact argilite/acier carbone (échantillon CC5 du forage horizontal CR6).....	104
Figure III-40 : interprétation d'un profil de porosité de l'échantillon ZC3-2 (forage vertical CR8) à partir d'un travail d'analyse d'images sur les autoradiographies .....	105

Figure III-41 : interprétation d'un profil de porosité de l'échantillon CC5-2 (forage horizontal CR6) à partir d'un travail d'analyse d'images sur les autoradiographies .....	106
Figure III-42 : photographies d'un contact acier carbone / argilite.....	106
Figure III-43 : schéma des voies de transformations des oxy-hydroxydes de fer .....	107
Figure III-44 : vitesse de corrosion par perte de masse après 2 ans, 6 ans et 10 ans de contact de disques d'acier carbone avec l'argilite de Tournemire .....	108
Figure IV-1 : composition minéralogique du massif de Tournemire à 518 m (cote GNF de la Station Expérimentale de Tournemire) (Bensenouci, 2010).....	114
Figure IV-2 : évolution des concentrations en mol/kgH <sub>2</sub> O des éléments chimiques constitutifs du fluide interstitiel au cours du temps .....	120
Figure IV-3 : évolution des concentrations en mol/kgH <sub>2</sub> O des éléments chimiques constitutifs du fluide interstitiel au cours du temps .....	121
Figure IV-2 : évolution des indices de saturation (log Q/K) des minéraux réactants au cours du temps (a -> c) de plus en plus centré sur log Q/K = 0 .....	122
Figure IV-3 : évolution des indices de saturation (log Q/K) des minéraux produits au cours du temps.....	123
Figure IV-6 : proportions détruites de minéraux réactants (a) et proportions précipitées de minéraux produits (b) cumulées au cours du temps .....	124
Figure IV-7 : évolution de la concentration en oxygène au cours du temps .....	125
Figure IV-8 : séquence minéralogique des minéraux réactants et produits du système.....	126
Figure IV-9 : vitesses de corrosion mesurées sur les aciers carbone en fonction des temps de contact dans les forages CR .....	127
Figure IV-7 : géométrie et maillage choisis pour la simulation numérique de la diffusion de l'oxygène dans le forage et grossissements de la géométrie de la tête de forage en contact avec la paroi et du fond de forage	128
Figure IV-8 : géométrie et maillage choisis pour la simulation numérique de la diffusion de l'oxygène dans le dernier mètre du forage .....	129
Figure IV-9 : géométrie et maillage choisis pour la simulation numérique de l'évolution de la concentration en oxygène dans le dernier mètre du forage en fonction de la diffusion de l'élément vers l'encaissant et de la corrosion des disques d'acier .....	130
Figure IV-10 : évolution de la concentration en oxygène dans le forage entre 0 et 10 ans : visualisation des évolutions en tête et en fond de forage .....	131
Figure IV-11 : évolution de la concentration en oxygène à 20 cm du fond du forage avec possibilité de recharge en oxygène en fonction du temps.....	131
Figure IV-12 : évolution de la concentration en oxygène dans le dernier mètre du forage entre 0 et 10 ans : sans recharge en tête de forage.....	132
Figure IV-13 : évolution de la concentration en oxygène à 20 cm du fond du forage sans possibilité de recharge en oxygène, en fonction du temps.....	133
Figure IV-14 : évolution de la concentration en oxygène dans le dernier mètre du forage entre 0 et 10 ans : sous l'effet corrélé de la corrosion des pastilles d'acier .....	134
Figure IV-15 : évolution de la concentration en oxygène à 20 cm du fond du forage sous l'influence de la corrosion des disques d'acier carbone sans possibilité de recharge en oxygène et en fonction du temps ....	134
Figure IV-16 : comparaison pour les trois systèmes des courbes simulées de l'évolution de la concentration en oxygène à 20 cm du fond du forage en fonction du temps.....	135

Figure IV-17 : vitesses de corrosion mesurées sur les aciers carbone en fonction des temps de contact dans les forages CR .....	136
Figure V-1 : disques d'acier inoxydable CI4 (forage horizontal CR6) et ZR2 (forage vertical CR8) .....	141
Figure V-2 : photographie d'un contact acier inoxydable / argilite .....	142
Figure V-3 : image MEB d'un contact argilite/acier inoxydable associée à une cartographie du fer, du calcium, du silicium, de l'oxygène et du soufre .....	142
Figure V-4 : identification des produits de corrosion sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier inoxydable vers la « zone saine » de l'échantillon CI4 du forage horizontal CR6 .....	143
Figure V-5 : comparaison des courbes DTG pour les trois parties (rouge, mélange et grise) constituant l'argilite perturbée au contact avec l'acier.....	144
Figure V-6 : comparaison des courbes ATG et du pourcentage d'oxydes de fer présents dans les trois parties (rouge, mélange et grise) constituant l'argilite perturbée au contact avec l'acier .....	144
Figure V-7 : comparaison des pics de la calcite sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier inoxydable vers la « zone saine » .....	145
Figure V-8 : comparaison des courbes DTG d'un profil d'argilite du contact avec l'acier inoxydable vers la « zone saine » .....	146
Figure V-9 : comparaison des courbes ATG et du pourcentage de carbonates présents dans les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier inoxydable vers la « zone saine » .....	146
Figure V-10 : image MEB d'un contact argilite/acier inoxydable associée à une cartographie du calcium ....	147
Figure V-11 : image MEB d'un contact argilite/acier inoxydable associée à une cartographie du fer et du soufre représentant les cristaux de pyrite de l'argilite de Tournemire .....	148
Figure V-12 : comparaison des pics des sulfates de calcium sur les diffractogrammes de poudre non orientée .....	148
Figure V-13 : diffractogrammes de fraction <2 µm sur lame orientée naturelle des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier inoxydable vers la « zone saine » : évolution des pics des interstratifiés I/S et de l'illite .....	149
Figure V-14 : décompositions des diffractogrammes de fraction <2 µm sur lame orientée naturelle des échantillons d'argilite recompactée (a), entre 1 et 2 cm du contact (b), de contact (c).....	150

# Introduction générale



# **1 CONTEXTE DE L'ETUDE**

## **1.1 CONCEPT DU STOCKAGE GEOLOGIQUE POUR LES DECHETS RADIOACTIFS**

La loi du 30 décembre 1991 représente le point de départ des travaux de recherche sur la gestion à long terme des déchets radioactifs de moyenne activité et à vie longue (MAVL), de haute activité (HA) et des combustibles usés (CU). Elle impose que le confinement des radionucléides pouvant être relâchés vers la biosphère soit assuré à long terme par le milieu géologique choisi mais aussi par l'architecture des zones de stockage afin de protéger l'homme et l'environnement. La loi du 28 juin 2006 prévoit que le projet soit soumis au Parlement en 2015 et, sous réserve de son acceptation, l'ouverture du centre de stockage ait lieu en 2025. L'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) est chargée de la conception et de la démonstration de la faisabilité de ce stockage sous le contrôle de l'Agence de Sûreté Nucléaire (ASN) et avec l'appui technique de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN). Différentes formations rocheuses sont étudiées pour servir d'encaissant, telles que le granite (Suède et Finlande), les dômes de sel (Allemagne) et les roches argileuses (Suisse, Belgique et France).

Le milieu argileux, après comparaison avec le granite (Andra, 2005a), présente des caractéristiques favorables pour la faisabilité du stockage face aux contraintes imposées. D'après Andra (2009a), les conditions de sûreté appliquées au stockage pendant son exploitation seront comparables à celles d'une autre installation nucléaire. Cependant, lors de la fermeture du stockage, des conditions passives devront se mettre en place afin d'assurer les fonctions de sûreté selon les deux points suivants :

- l'isolation des déchets vis-à-vis des phénomènes de surface et anthropiques,
- l'opposition à une circulation de l'eau afin de limiter le relâchement des radionucléides dans l'environnement et ainsi retarder leur migration.

L'argilite du Callovo-Oxfordien du site Meuse / Haute Marne de l'Andra présente les propriétés nécessaires à ces fonctions de sûreté de par sa faible perméabilité, sa capacité de rétention, ses propriétés géochimiques et son environnement hydrogéologique.

## **1.2 ORGANISATION DU STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND DES DECHETS HA**

L'architecture du stockage géologique profond présente plusieurs zones spécifiques à chaque catégorie de déchets. Chacune de ces zones regroupe des alvéoles et sont basées sur un concept « multi-barrières ». En ce qui concerne les déchets de haute activité, l'organisation de l'alvéole est prévue de la manière suivante (Figure 1) :

- le surconteneur en acier non allié contenant le colis primaire (conteneur de stockage étanche à l'eau en acier inoxydable et déchets radioactifs de haute activité vitrifiés). Il est conçu pour interdire l'arrivée d'eau jusqu'aux déchets pendant la période thermique (environ 1000 ans),
- le chemisage en acier non allié qui recouvre l'alvéole de stockage et dont le fond est fermé par une plaque d'étanchéité. L'argilite est ainsi soutenue et le surconteneur protégé de la corrosion et des déformations mécaniques,
- le milieu géologique argileux sert de barrière naturelle au relâchement des radionucléides dans la biosphère.



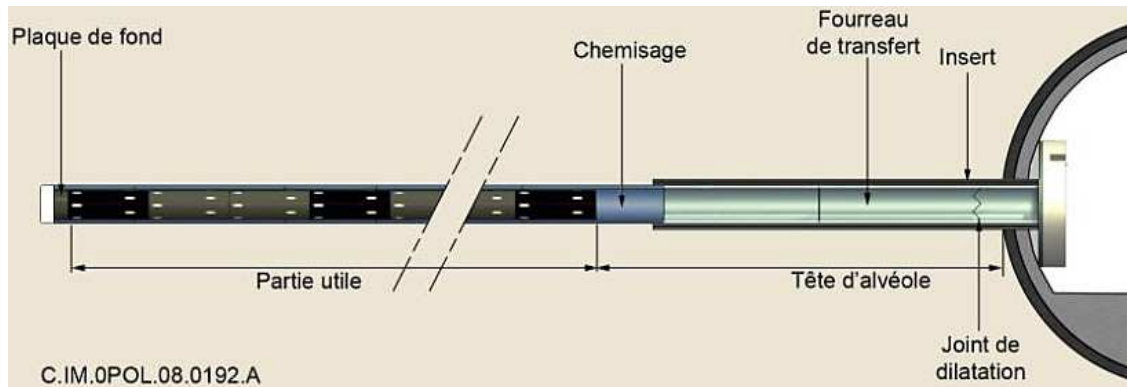


Figure 1 : alvéole de stockage de déchets de haute activité en exploitation (Andra, 2009b)

A la fermeture de l'alvéole, plusieurs bouchons (Figure 2) sont mis en place afin d'assurer le confinement des déchets radioactifs :

- un bouchon métallique sert de protection biologique au cours de l'exploitation et reste en place à la fermeture de l'alvéole,
- un bouchon d'argile de type bentonite sert au confinement des radionucléides au niveau de l'alvéole,
- un bouchon en béton maintient mécaniquement le bouchon d'argile.

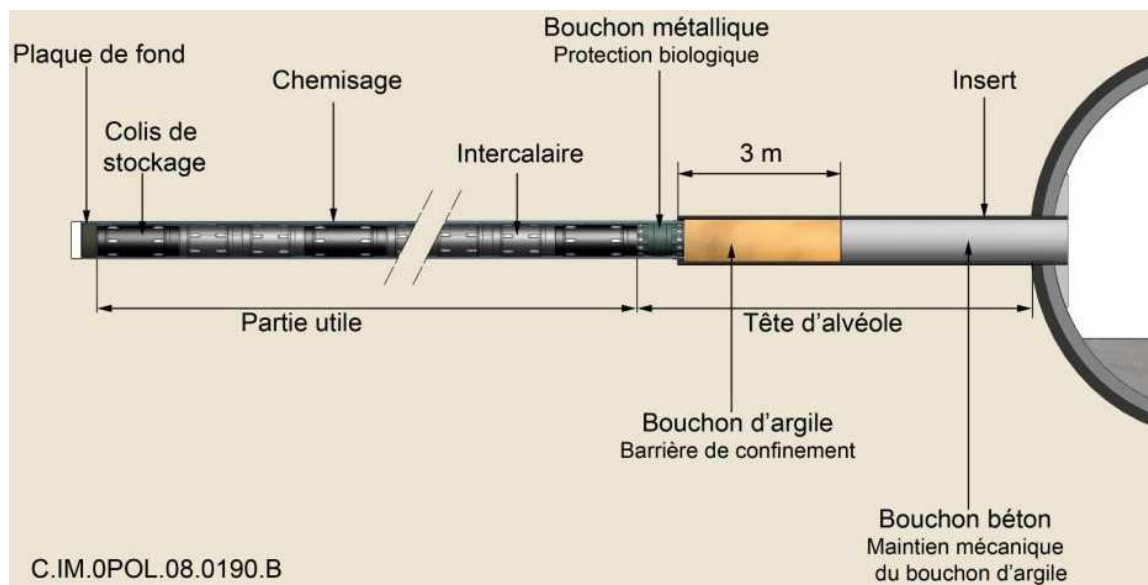


Figure 2 : alvéole de stockage de déchets de haute activité après fermeture (Andra, 2009b)

### 1.3 PROBLEMATIQUE FER METAL / ARGILITE DANS LE STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND

Dans ce concept de stockage géologique profond des déchets radioactifs de haute activité, les principaux composants sont métalliques (conteneurs et surconteneurs, chemisage de l'alvéole et bouchon en tête d'alvéole). Pour ces composants, le principal processus de dégradation est la corrosion. Elle est spécifique à la composition du métal, à ses caractéristiques et à son environnement. Ce phénomène va entraîner la libération d'une importante quantité d'ions du fer dans le système. Ces ions pourront réagir avec les minéraux argileux en contact et modifier durablement les propriétés physico-chimiques de la roche hôte. Une altération progressive des composants du stockage pourrait remettre en cause les fonctions de sûreté du concept concernant le relâchement et la migration des

radionucléides. Ces transformations pouvant être subies par l'argilite soulèvent plusieurs questions : les propriétés de gonflement et de rétention de l'argilite sont-elles altérées ? Quelles sont les conséquences sur les performances de confinement de la formation géologique hôte ? Et sur quelle distance ?

## 2 CADRE ET OBJECTIFS DE LA THESE

Cette thèse s'inscrit dans la suite des travaux sur le comportement physico-chimique de l'argilite de Tournemire afin d'évaluer sa durabilité en conditions de stockage ainsi que l'évolution de ses performances de confinement au cours du temps. Pour cela, ce travail s'appuie sur l'expérience menée in situ à Tournemire par l'IRSN, en collaboration avec EDF R&D, sur les interactions fer métal / argilite de différents types d'acier dans un contexte argileux naturel. Dans cette optique « l'étude physico-chimique des transformations subies par l'argilite de Tournemire en 10 ans de contact avec du fer métal » a été lancée en partenariat avec l'Université de Poitiers (IC2MP, anciennement Hydr'ASA) et l'Université de Nantes (Capacités).

Cette thèse se base sur la mise en contact de fer métal avec l'argilite en contexte naturel in situ et sans gradient de température dans la station expérimentale de Tournemire. Elle est représentative des interactions pouvant se produire à l'interface chemisage d'un alvéole / argilite de la formation géologique (Figure 3).

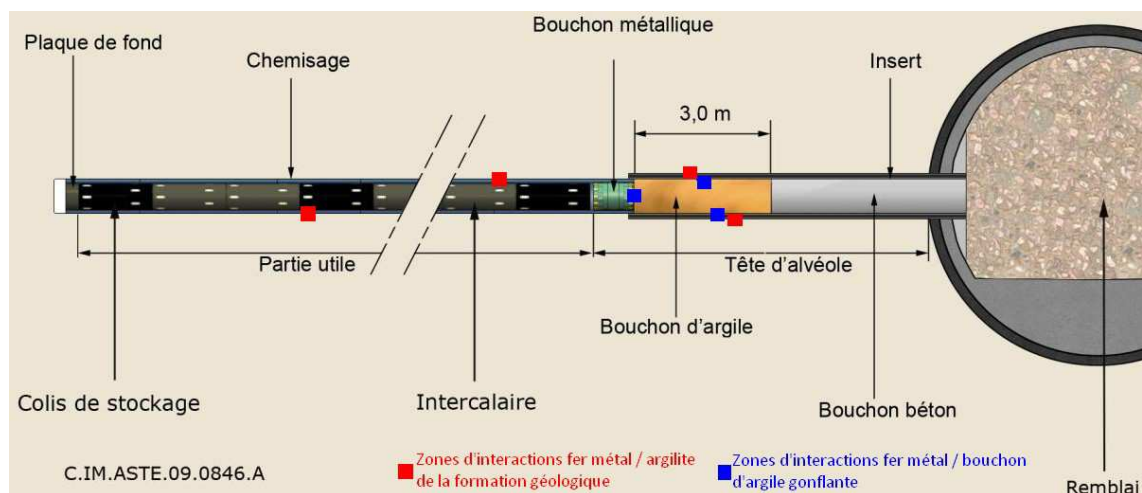


Figure 3 : zones d'interactions fer métal / argilite d'un alvéole de stockage de déchets HA représentatives des travaux de thèse (d'après Andra, 2009b)

Les travaux sont alors menés selon deux axes principaux détaillés comme ceci. Le premier axe correspond au volet analytique de la thèse qui s'appuie sur l'étude de la composition initiale et du profil minéralogique de l'argilite. Il a pour but de déterminer l'arrangement physique et la paragenèse des phases néoformées par différentes techniques de caractérisation :

- minéralogique par DRX, MEB-EDX, spectroscopie RAMAN, CEC et ATD/ATG,
- structurale par imagerie MEB, microtomographie RX à basse résolution, autoradiographie, mesures BET, imprégnation au kerdane et pycnométrie hélium.

Ces différentes techniques permettent d'apporter des éléments de réponse concernant les mécanismes réactifs dans l'argilite depuis l'interface avec l'acier jusqu'à la zone saine, l'influence du temps sur les transformations minéralogiques, l'évolution et la vitesse de propagation du front d'altération au sein de l'argilite, mais aussi l'évolution de ses propriétés physiques et l'état d'oxydation du milieu. Par

l'intermédiaire d'EDF, ce volet analytique s'intéresse à la description des mécanismes réactifs de l'acier afin d'en ressortir une vitesse de corrosion pour chacun des aciers étudiés.

Le deuxième axe consiste en un volet de simulations numériques des interactions entre le fer métal et l'argilite. Il est basé sur l'utilisation des résultats obtenus par la démarche expérimentale et analytique décrite ci-dessus, mais aussi lors des études précédentes à 2 ans et 6 ans de contact (Foct et al., 2004 ; Gaudin et al., 2009). Le but principal de cette démarche numérique est de simuler, en conditions saturées et à long terme (jusqu'à 100 000 ans), d'une part l'évolution du système argilite / acier par le code de calcul thermodynamique et cinétique KINDIS(P) et d'autre part l'évolution physico-chimiques de ces interfaces grâce au code de calcul chimie-transport KIRMAT.

### **3 PLAN DU MANUSCRIT**

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier présente une synthèse bibliographique des mécanismes de corrosion du fer métal et des interactions entre celui-ci et le milieu argileux. Différentes expérimentations y sont abordées notamment celles effectuées en laboratoire et sur les analogues archéologiques. Plus particulièrement, les études in situ sur la corrosion de l'acier et les interactions avec l'argilite sont traitées. Ces interactions ayant également fait l'objet d'une approche numérique, les principaux résultats de ces simulations obtenues par divers codes de calculs sont présentés.

Dans un deuxième chapitre, la démarche expérimentale mise en place pour cette étude est exposée. La description du dispositif expérimental présente le site, la démarche mais aussi les différents matériaux utilisés. Les démarches analytique et numérique sont détaillées au travers de la description des techniques de caractérisation employées et des notions théoriques régissant les simulations numériques ainsi que des principes de fonctionnement des codes de calcul utilisés.

Dans un troisième chapitre, la démarche analytique est développée autour du comportement physico-chimique de l'acier carbone au contact de l'argilite de Tournemire pendant 10 ans. Il permet de mettre en lumière les différents mécanismes réactifs ayant pu régir les modifications subies par l'argilite pendant l'expérience. Le parallèle est aussi fait entre ces résultats et ceux exposés dans la littérature présentée dans le premier chapitre.

Dans un quatrième chapitre, la démarche numérique est exposée en deux volets. Le premier se rapporte aux simulations thermocinétiques produites en détaillant les paramètres nécessaires et les hypothèses initiales. Le système initial ainsi obtenu subit des tests de sensibilité sur plusieurs paramètres tels que l'influence du potentiel d'oxydoréduction et de la vitesse de corrosion de l'acier carbone. Cela permet de déterminer les facteurs limitant dans les interactions fer métal / argilite. Le second volet porte sur la simulation de l'évolution possible de la concentration en oxygène dans le système à l'échelle du forage et de la roche encaissante. Ces deux volets mettront également en rapport ces résultats avec ceux obtenus expérimentalement et ceux exposés dans la littérature.

Dans un cinquième chapitre, les résultats analytiques obtenus pour des aciers inoxydables sont présentés afin de montrer leur faible corrosion mais aussi l'absence d'influence sur l'argilite de Tournemire au contact. La comparaison avec les aciers carbone est également effectuée.

Le manuscrit s'achève avec une conclusion générale de l'ensemble des travaux de thèse effectués et les perspectives ouvertes sur le comportement physico-chimique de l'argilite au contact des aciers.

## **4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**Andra**, 2005a. Dossier 2005 Granite. Synthèse. Intérêt des formations granitiques pour le stockage géologique. 160 pages.

**Andra**, 2009a. Options de réversibilité du stockage en formation géologique profonde. Rapport Andra C.NT.AHVL.09.0005/B. 101 pages.

**Andra**, 2009b. Options de sûreté du stockage en formation géologique profonde. Rapport Andra C.NT.ASSN.09.0029/B. 366 pages.

**Foct F.**, Cabrera J., Dridi W., Savoye S., 2004. Corrosion behaviour of carbon steel in the Tournemire clay. *Eurocorr 2004, proceedings of the 2<sup>nd</sup> International workshop: Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems*, September, Nice, France, 10 pages.

**Gaudin A.**, Gaboreau S., Tinseau E., Bartier D., Petit S., Grauby O., Foct F., Beaufort D., 2009. Mineralogical reactions in the Tournemire argillite after in-situ interaction with steels. *Applied Clay Science*, 43, 196-207.



# **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique des interactions entre le fer métal et le milieu argileux**



# **1 INTRODUCTION**

Le principal enjeu de ce travail de recherche est d'améliorer la description du comportement physico-chimique de l'argilite en présence de fer métal dans des conditions in situ. Les variations de température, de potentiel d'oxydo-réduction ou de quantité de fer dans le milieu peuvent modifier les propriétés du système « multi-barrière » du stockage des déchets HA. L'objectif du présent chapitre est de ressortir les problématiques en s'appuyant sur les travaux publiés dans ce domaine.

Cette synthèse bibliographique est articulée autour de trois axes. Le premier axe recense de manière générale les mécanismes de corrosion du fer métal susceptibles de se produire dans un stockage géologique profond. Dans un deuxième axe, les expérimentations sur les interactions entre le fer métal et le milieu argileux sont exposées selon :

- les expériences menées en laboratoire en batch ou en cellule dans des conditions contrôlées,
- les études faites sur les analogues archéologiques permettant d'appréhender les mécanismes de corrosion à long terme et les analogues naturels d'interaction fer métal / milieu argileux,
- les expérimentations menées in situ à Tournemire sont présentées du point de vue de la corrosion de différents matériaux métalliques puis de la réaction du matériau argileux en contact avec ces derniers.

Le troisième axe est tourné vers les simulations numériques qui ont été faites sur ces interactions afin de prédire quelle pourrait être l'évolution des interfaces fer métal / argilite à long terme et d'en faire une évaluation vis-à-vis de la sûreté pour le stockage géologique profond.

Enfin, les questions clés autour de ces interactions ont été dégagées ainsi que la problématique générale du manuscrit.

## **2 LES MECANISMES DE CORROSION DU FER METAL EN CONDITIONS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE**

L'utilisation de matériaux métalliques au sein du stockage concerne notamment des composants ayant une fonction mécanique pour les périodes d'exploitation et de réversibilité ou une fonction d'étanchéité post-fermeture. Ces composants peuvent être soumis à des processus de corrosion variables en fonction des conditions transitoires (oxydo-réduction, thermique, chimique hydrique et mécanique) régnant dans le stockage. Ce paragraphe présente les aspects de la corrosion des matériaux métalliques susceptibles d'être rencontrés en situation de stockage profond, ainsi que les mécanismes réactifs régissant ces phénomènes.

### **2.1 LA CORROSION DU FER METAL**

#### **2.1.1 QU'EST-CE QUE LA CORROSION ?**

D'après la norme internationale ISO 8044 (1999), la corrosion est définie comme « l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie ». Cette norme définit également les « effets de la corrosion » comme les résultats pouvant être décelés dans le système, et les « dommages de corrosion » comme les dégradations fonctionnelles du système technique dont il faut réduire l'ampleur par une « protection contre la corrosion ».



## 2.1.2 LES TYPES DE CORROSION DANS UN STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND

L'Andra dans le tome concernant la corrosion (Andra, 2005b) prévoit que celle-ci peut se produire sous trois conditions environnementales qui sont présentées ci-dessous.

### 2.1.2.1 La corrosion gazeuse

La corrosion gazeuse se produit lorsque « *le seul milieu corrosif est un gaz sec, aucune phase liquide n'étant présente à la surface du métal* » (ISO 8044, 1999). Cette corrosion de nature électrochimique utilise les produits de corrosion présents à la surface du métal comme électrolyte et conducteur électronique. Ce phénomène est illustré par la Figure I-4 où le métal se corrode à l'interface métal/oxydes et les cations  $M^{n+}$  et les électrons libérés diffusent vers l'extérieur du film. A l'interface air/oxydes, l'oxygène se réduit en anions  $O^{2-}$  qui diffusent vers l'intérieur du film. L'interface métal/oxydes peut être considérée comme une anode et l'interface air/oxydes comme une cathode.

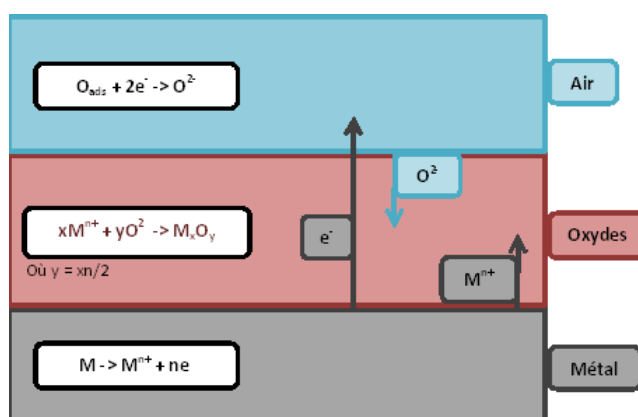


Figure I-4 : corrosion gazeuse : schéma d'une réaction entre le métal et l'oxygène (d'après Landolt, 2003)

En stockage géologique profond, la corrosion gazeuse peut se produire au cours de la phase d'exploitation du stockage des déchets dans l'alvéole. La température est alors trop élevée pour permettre la condensation d'eau liquide au niveau des surfaces métalliques.

### 2.1.2.2 La corrosion aqueuse

La corrosion aqueuse est plus complexe que la corrosion gazeuse. Les produits de corrosion sont susceptibles de se dissoudre dans l'électrolyte aqueux et des dépôts plus ou moins compacts et plus ou moins protecteurs peuvent se former par précipitation à la surface du matériau métallique. Les produits de corrosion peuvent être soit solides sous forme d'oxydes, soit dissous sous forme de cations métalliques. Ce phénomène est illustré en conditions anoxiques par la Figure I-5 où le métal se corrode à l'interface métal/oxy-hydroxydes et les cations  $M^{n+}$  et les électrons libérés diffusent vers l'extérieur du film. A l'interface eau/oxy-hydroxydes, l'eau se réduit sous forme d'anions  $HO^-$  qui diffusent vers l'intérieur du film et de protons  $H^+$  qui se combinent sous forme d'hydrogène gazeux. La formation de la couche d'oxy-hydroxydes est produite par l'association des cations métalliques  $M^{n+}$  et des anions  $HO^-$ . En milieu aqueux, les réactions acide-base, dissolution-précipitation et complexation tiennent également un rôle important dans le phénomène de corrosion.

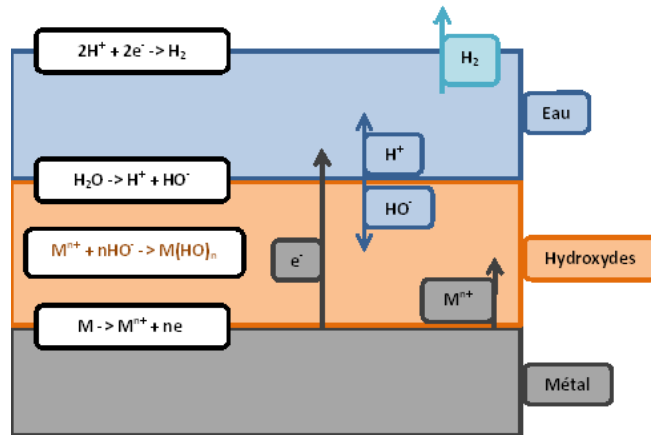
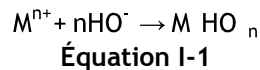


Figure I-5 : corrosion aqueuse : schéma d'une réaction entre un métal et l'eau en milieu désaéré (d'après Landolt, 2003)

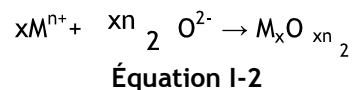
Dans un stockage géologique profond, la corrosion aqueuse en conditions anoxiques est la forme de corrosion majeure sur l'échelle de temps considérée (plusieurs milliers d'années). Elle se met en place lorsque le milieu environnant est complètement saturé.

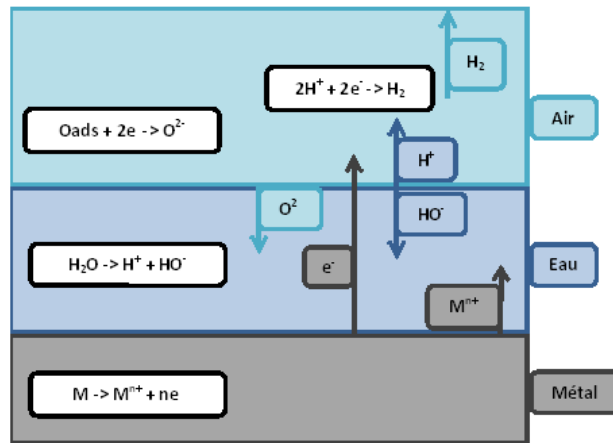
### 2.1.2.3 La corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique est définie comme « la corrosion pour laquelle l'atmosphère terrestre à température ambiante est le milieu corrosif » (ISO 8044, 1999) ou de manière plus restrictive comme « une réaction du métal avec l'oxygène de l'air lorsqu'à sa surface l'humidité et les polluants forment un électrolyte » (Landolt, 2003). Ce type de corrosion se situe entre la corrosion gazeuse et la corrosion aqueuse. Il est soumis à une alternance de phases d'oxydation humides et sèches comme l'illustre la Figure I-6. Initialement, tous les éléments nécessaires à la formation d'hydroxydes et d'oxydes sont présents dans le système. Lors de la phase d'oxydation humide, une couche d'hydroxydes va se former suivant la réaction :

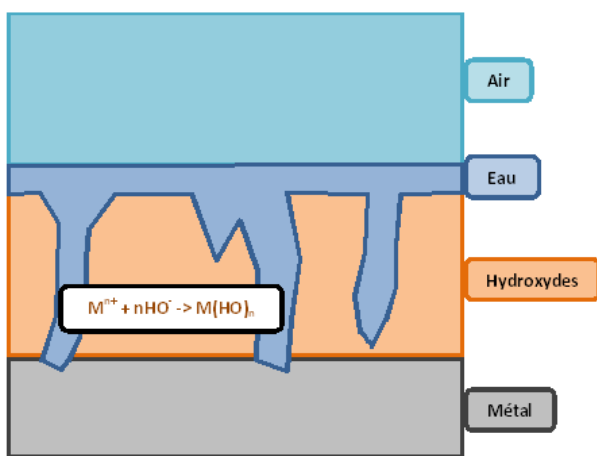


Les oxydes se forment au cours de la phase d'oxydation sèche suivant la réaction :

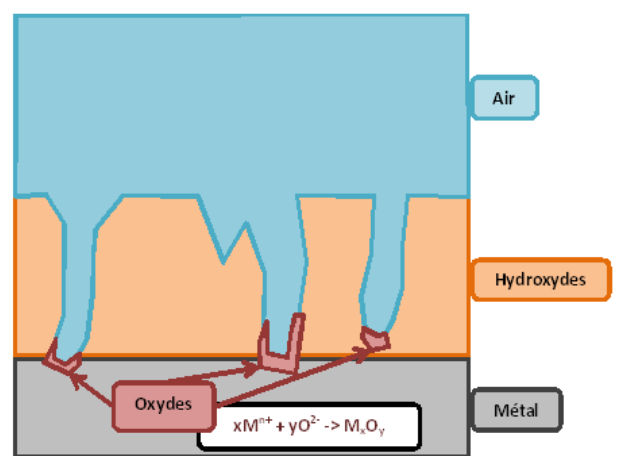




a) Phase initiale



b) Phase d'oxydation « humide »



c) Phase d'oxydation « sèche »

Figure I-6 : corrosion atmosphérique : schéma d'une réaction entre un métal et l'atmosphère (d'après Landolt, 2003)

Cette notion de cycle a été expérimentalement vérifiée par Stratmann (1983 ; 1990) et illustrée par la Figure I-7. L'évolution de l'épaisseur de l'électrolyte à la surface métallique permet de définir trois étapes. Les processus de corrosion mis en jeu se basent sur l'évolution de la consommation en fer et en oxygène du système. Au cours de la phase de mouillage, certaines phases du système jouent le rôle d'oxydant et se réduisent alors que le métal s'oxyde. Durant la phase « humide » l'oxydation du fer reste la réaction anodique et la réduction de l'oxygène dissous dans l'électrolyte correspond à la réaction cathodique. La diffusion de l'oxygène dissous au travers de l'électrolyte représente le facteur limitant de cette étape de corrosion. L'étape de séchage débute par une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte entraînant une importante oxydation du fer et une augmentation de la vitesse de corrosion. Lorsque l'électrolyte atteint une épaisseur minimale, la concentration élevée d'espèces dissoutes provoque une précipitation d'hydroxydes ferreux accompagnée de la chute de la vitesse d'oxydation du fer.

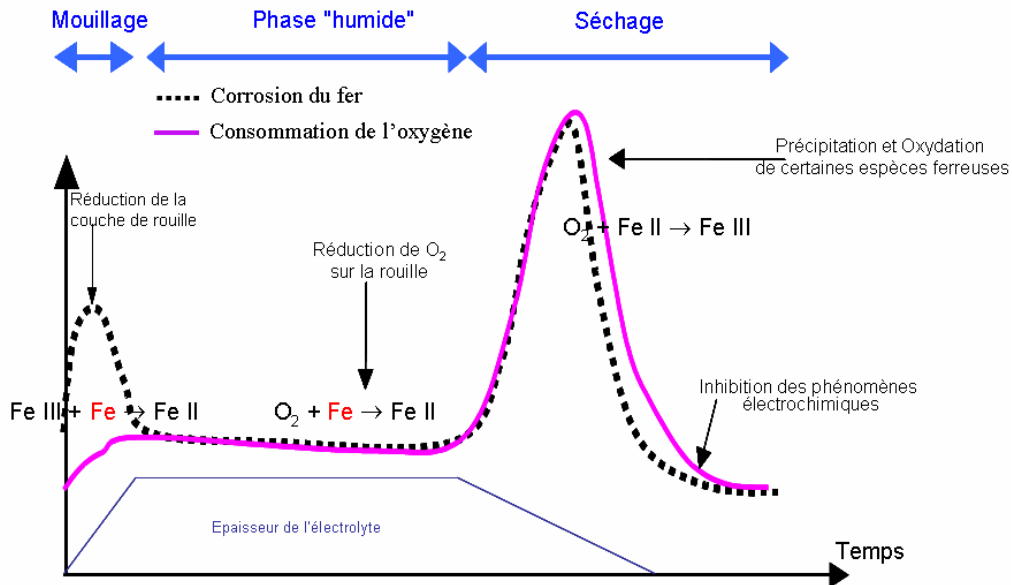


Figure I-7 : corrosion atmosphérique : cycle phase d'humidification / phase de séchage (d'après Stratmann, 1983 ; 1990)

Dans un stockage géologique profond, le passage d'une situation de corrosion gazeuse à une situation de corrosion atmosphérique est observable à une humidité comprise entre 40 et 70 % et en dessous d'une certaine température. Cette transition se traduit également par une augmentation notable de la vitesse de corrosion.

### 2.1.3 LES FORMES DE CORROSION DANS UN STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND

Dans l'industrie, les incidents sur les matériaux dus à la corrosion sont classés selon l'aspect du dommage occasionné. D'après Andra (2005b) trois formes de corrosion sont susceptibles de se produire dans le cadre d'un stockage géologique.

#### 2.1.3.1 La corrosion généralisée et uniforme

La corrosion généralisée et uniforme est la forme la plus classique de corrosion qui « *progresses sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu corrosif approximativement à la même vitesse* » (ISO 8044, 1999) et prend la forme d'un front. Elle se traduit par une perte de masse si les produits de corrosion sont solubles ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas.

#### 2.1.3.2 La corrosion localisée par piqûres

La corrosion localisée qui « *se concentre préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif* » (ISO 8044, 1999) sous forme de piqûres. Elle peut être particulièrement insidieuse car la surface du métal ne présente que des trous de petits diamètres mais progressant fortement en profondeur. Lorsqu'une piqûre est amorcée, un excès local de charges positives se crée et entraîne un mécanisme analogue à celui décrit précédemment pour la corrosion cavernueuse (Figure I-8). L'agitation du milieu aqueux est également un paramètre important : moins le milieu est agité, plus le métal est sensible à la piqûration.

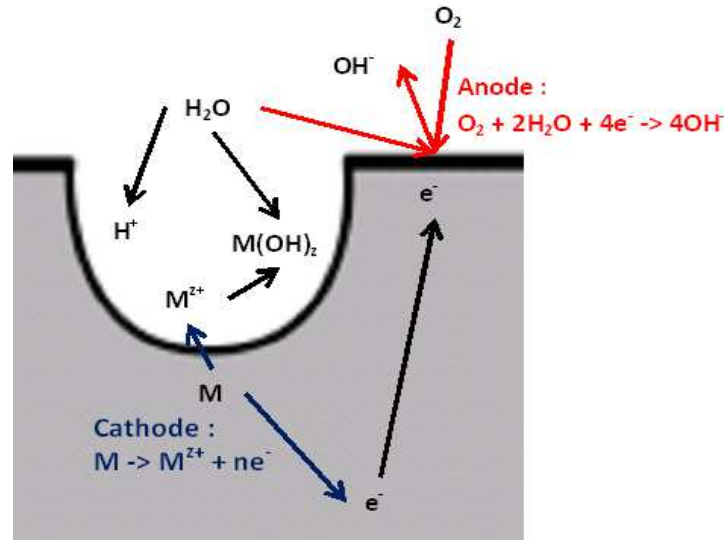


Figure I-8 : schéma des processus de corrosion localisée par piqûre (d'après Béranger, 2002)

### 2.1.3.3 La corrosion caverneuse (ou par crevasse)

La corrosion caverneuse est une « *corrosion localisée associée à la présence d'un interstice étroit ou d'un espace restreint existant entre la surface d'un métal et une autre surface (métallique ou non)* » (ISO 8044, 1999). Elle a tendance à se produire en milieu aqueux aéré par les réactions anode/cathode de corrosion (Figure I-8). Le liquide contenu dans la crevasse n'est plus renouvelé et l'oxygène y est épuisé. Une pile d'aération différentielle se crée entre la surface aérée du métal et l'intérieur désaéré de la crevasse. Les cations métalliques s'hydrolysent et le pH diminue dans l'interstice.

## 2.2 LA THERMODYNAMIQUE DE CORROSION

La corrosion est une dégradation manifestant d'un retour des métaux à leur état thermodynamiquement stable sous la forme d'oxydes, hydroxydes ou sels. La corrosion ne peut donc se produire que si les produits de corrosion sont thermodynamiquement plus stables que le métal et son milieu environnant.

La corrosion aqueuse met en jeu quatre catégories principales d'espèces chimiques (l'eau, le métal, les produits de corrosion solides et ceux dissous dans la phase liquide) et deux types de réactions chimiques (oxydoréduction qui consiste en un transfert d'électrons et acide-base qui consiste en un transfert de protons). Deux grandeurs caractéristiques régissent le comportement à l'équilibre de ces réactions : le pH pour les réactions acide-base et le Eh (potentiel d'électrode) pour les réactions d'oxydoréduction. Les équilibres de ces quatre catégories d'espèces en fonction de ces deux paramètres sont représentés sur des diagrammes « potentiel-pH », aussi appelés diagrammes de Pourbaix (Pourbaix, 1963 ; 1974).

Les diagrammes de Pourbaix permettent de figurer les différents équilibres chimiques par des segments de droite qui délimitent des domaines. Pour une réaction  $M^{n+} + nH_2O \leftrightarrow M(OH)_n + nH^+$  la condition d'équilibre s'écrit :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{H^+}{H_2O} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{Oxydant}}{\text{Réducteur}}$$

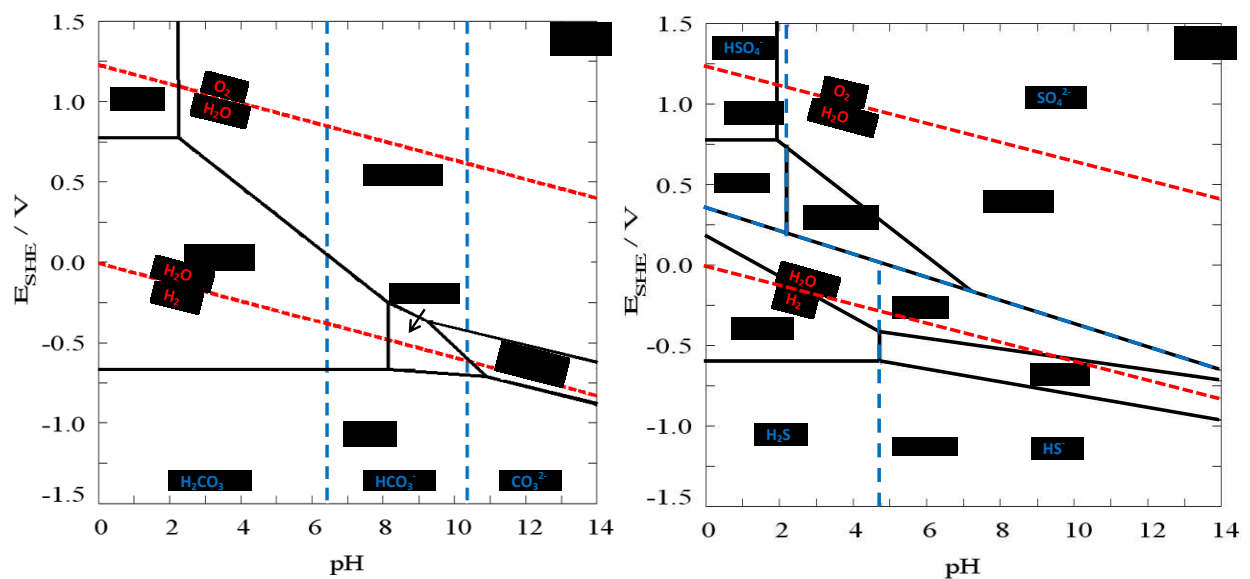
Équation I-3

où  $E_0$  est le potentiel constant calculable à partir des données thermodynamiques relatives aux espèces considérées,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $F$  (Faraday) la charge électrique d'une mole d'électron,  $n$  le nombre d'électron et  $[X]$  exprime la concentration de l'espèce dissoute  $X$ .

Ce segment de droite est considéré comme la frontière entre le domaine où l'espèce oxydante est plus concentrée (au-dessus) et le domaine où l'espèce réductrice est plus concentrée (au-dessous). Dans un diagramme, le domaine noté  $X$  signifie que cette espèce  $y$  est la plus concentrée de toutes les espèces dissoutes considérées. Les réactions « purement acide-base » sont représentées par des droites parallèles à l'axe des potentiels et les réactions « purement d'oxydoréduction » par des droites parallèles à l'axe des pH.

La **Figure I-9** présente les diagrammes de Pourbaix des équilibres fer-eau-carbonates (a) et fer-eau-soufre (b) à une température de 25 °C. Ces diagrammes respectent le formalisme suivant :

- les domaines de stabilité de l'eau : lignes rouges en pointillés qui expriment les équilibres de réduction et d'oxydation de l'eau avec des fugacités  $f_{O_2} = f_{H_2} = 1$  bar,
- les domaines de stabilité des composés solides : tracés noirs,
- les domaines de prédominances des espèces aqueuses carbonées (a) ou soufrées (b) : tracés bleus en pointillés.



**Figure I-9** : diagramme potentiel-pH à 25 °C du système « fer-H<sub>2</sub>O-carbone » avec  $[Fe]=10^{-5}$  mol/L et  $[HCO_3^-]=10^{-2}$  mol/L (a) et du système « fer-H<sub>2</sub>O-soufre » avec  $[Fe]=10^{-5}$  mol/L et  $[S]=10^{-2}$  mol/L (b) (d'après Chivot, 2004)

Les diagrammes de Pourbaix renseignent sur les conditions d'équilibre nécessaire à la réalisation des réactions considérées. Ils permettent la localisation des domaines de corrosion, immunité et passivation en fonction du potentiel et du pH (**Figure I-10**).

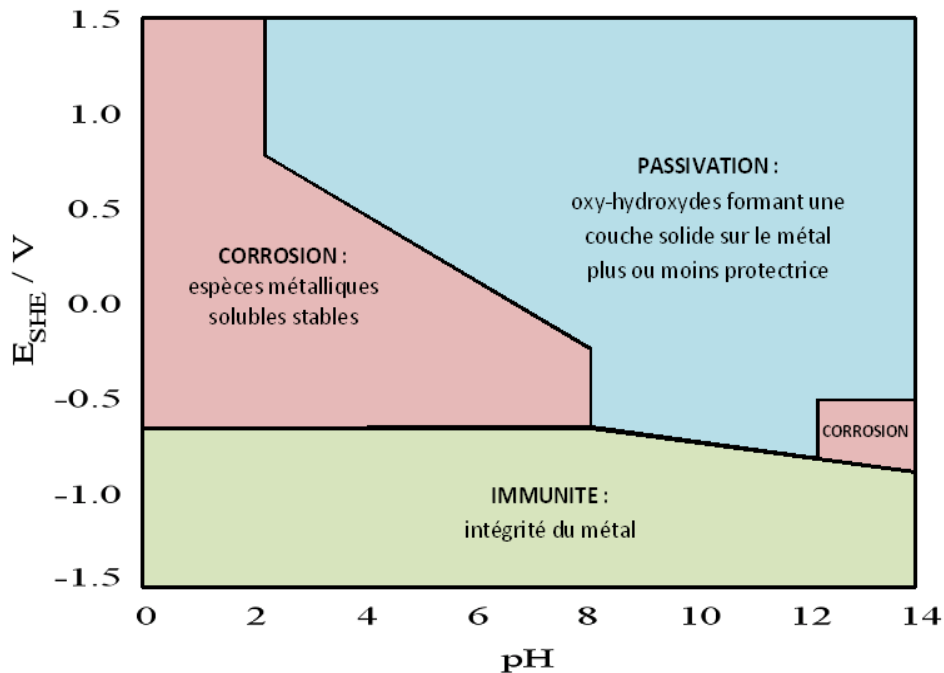


Figure I-10 : diagramme potentiel-pH à 25 °C du système « fer-H<sub>2</sub>O » avec localisation des domaines de corrosion, passivation et immunité (d'après Chivot, 2004)

La résistance à la corrosion est une propriété de l'interface métal/milieu. Il est donc nécessaire de caractériser la composition chimique et la microstructure de cette interface ainsi que son comportement électrochimique (Landolt, 2003).

### 3 LES EXPERIMENTATIONS MENEES SUR LES INTERACTIONS FER METAL / MILIEU ARGILEUX

De nombreuses études ont été effectuées sur la réactivité fer-argile. La majorité d'entre-elles portent sur les interactions du fer avec l'argile envisagée pour la barrière ouvragée et en conditions de stockage (gradient de température, transitoire oxydant, ...) et ont été réalisées en laboratoire. D'autre part, des recherches ont été lancées sur des analogues archéologiques qui permettent une évaluation des effets de la corrosion pouvant être transposés au futur du stockage géologique. Les objets ainsi étudiés sont autant représentatifs de corrosion en conditions aérées qu'en conditions anoxiques. Puis, étant donné les différents types et formes de corrosion susceptibles de se produire, des études sur la corrosion des matériaux métalliques ont été menées. Enfin, des études en conditions *in situ* ont été mises en place à Tournemire et portent d'une part sur la corrosion du fer et d'autre part sur l'évolution minéralogique de l'argilite au contact. Ces différents points sont donc détaillés dans ce paragraphe.

#### 3.1 LES ETUDES EN LABORATOIRE

Pour l'essentiel, les études en laboratoire ont été réalisées en batch où les matériaux sont sous forme de poudres et chauffés afin d'activer les réactions. Les matériaux utilisés peuvent être sous diverses formes :

- pour les matériaux argileux ce sont des argiles pures (smectites, kaolinites, ...), des bentonites (MX80 et FoCa7) et des argilites de sites (Tournemire et Callovo-oxfordien) ;

- pour le fer c'est une phase minérale (magnétite, hématite), du fer métal et dans le cas des expériences en cellules des tiges de ferrites ou d'acier carbone et des coupons d'acier carbone.

Ces études ont pour but principal la caractérisation des réactions physico-chimiques susceptibles de se produire lors des interactions entre le fer métal et le milieu argileux. Il est également important dans ces essais de mettre en évidence les paramètres qui contrôlent et influencent ces réactions (température, pH, conditions d'oxydoréduction). Pour le paramètre du rapport fer/matrice, il n'est pas fourni pour toute les études citées dans ce paragraphe et par conséquent est plus difficilement exploitable.

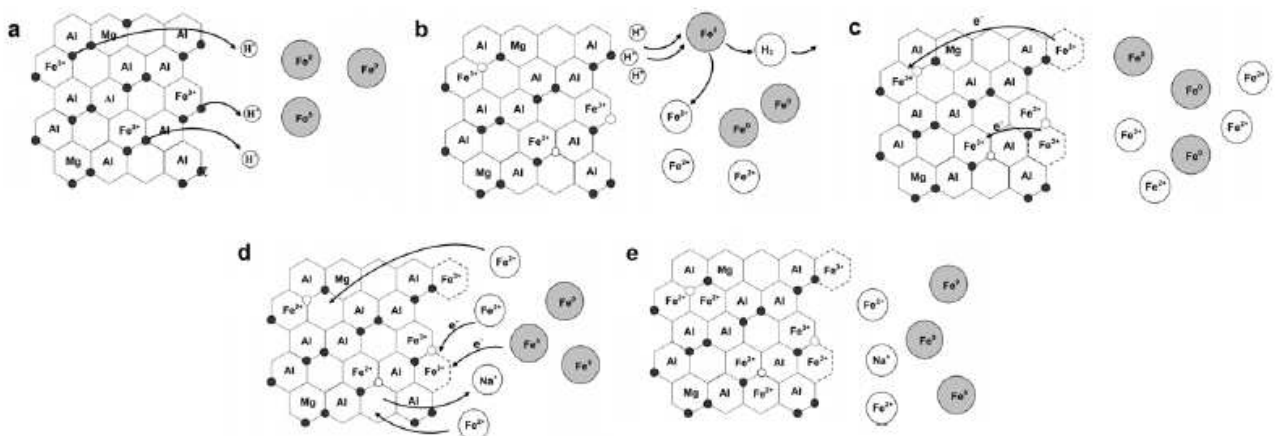
Les paramètres expérimentaux sont reportés dans des tableaux synthétisant les résultats des études sur les argiles pures et les bentonites (**Tableau I-1**) et les argilites de sites (**Tableau I-2**).

### 3.1.1 LES REACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES

#### 3.1.1.1 Evolution minéralogique dans les argilites pures et les bentonites

La déstabilisation des smectites suit un mécanisme réactionnel entre le fer métal et les protons structuraux des argiles en contact. **Lantenois et al. (2005)** propose un modèle conceptuel de déstabilisation des smectites dioctaédriques, en condition de pH compris entre 7 et 11, suivant cinq étapes (**Figure I-11**) :

- départ du proton des groupes hydroxyles liés au  $Fe^{3+}$  présent dans les smectites (**Figure I-11a**),
- oxydation du fer métal selon la réaction  $Fe^0 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$  (**Figure I-11b**),
- sorption du  $Fe^{2+}$  sur les feuillettes de smectite et réduction des  $Fe^{3+}$  structuraux (**Figure I-11c**),
- migration de  $Fe^{2+}$  dans les interfoliaires de la smectite afin de compenser les déficits de charges des feuillettes (**Figure I-11d**),
- présence de domaines di- et trioctaédriques qui créent des lacunes dans le feuillet octaédrique susceptibles de devenir des zones de rupture provoquant la déstabilisation des smectites (**Figure I-11e**).



**Figure I-11 : déstabilisation des smectites dicoctaédriques en contact avec du fer métal sous conditions pH neutre à basique (Lantenois et al., 2005)**

La formation d'un gel Fe-Si-Al est observée par **Lantenois et al. (2005)** qui peut aboutir à la formation de phyllosilicates TO à 7 Å riches en fer tels que la cronstedtite<sup>1</sup> et la berthierine<sup>2</sup> (**Perronnet, 2004 ; Lantenois et al., 2005 ; Wilson et al., 2006b**). La formation de phyllosilicates TO à 7 Å riches en

<sup>1</sup> Cronstedtite :  $Fe_3(SiFe)O_5(OH)_4$

<sup>2</sup> Berthierine :  $(Fe_2AlMg)_{2,3}(SiAl)_2O_5(OH)_4$



magnésium tels que l'antigorite<sup>3</sup> est rapportée par Perronnet (2004). A haute température (300 °C), Guillaume et al. (2003, 2004) met en évidence la formation de chlorite trioctaédrique et de saponite riche en Fe<sup>2+</sup> pouvant être associée à de la vermiculite riche en fer (Charpentiera et al., 2006) et montre également la formation de surcroissances de quartz, feldspaths et zéolites.

Les expérimentations menées en présence d'illite ou d'interstratifiés I/S ne présentent aucune réactivité au contact du fer métal. Dans le cas de la bentonite MX-80 non purifiée, à une température de 80 °C avec un passage oxique/anoxique, les smectites ne réagissent pas mais les phases minérales accessoires (quartz, calcite, feldspaths et gypse) se déstabilisent (Perronnet, 2004). Ce même auteur, en utilisant de la bentonite MX-80 purifiée (notamment de la pyrite), dans les mêmes conditions, observe une déstabilisation des smectites. L'auteur propose l'hypothèse d'une inhibition de la réactivité smectite-fer en présence de pyrite à cause d'une prédominance de réactivité entre le fer et le soufre par oxydation de la pyrite.

L'oxydation du fer conduit à la formation de magnétite (Perronnet, 2004 ; Lantenois et al., 2005 ; Carlson et al., 2007), de sidérite (Jeannin et al., 2011) d'hématite et de goethite (Carlson et al., 2007) en conditions désaérées. Martin et al. (2008) avec l'expérience Arcorr 2004 montre que lors d'un contact fer métal/MX-80, l'altération prend la forme d'une succession de couches (Figure I-12).

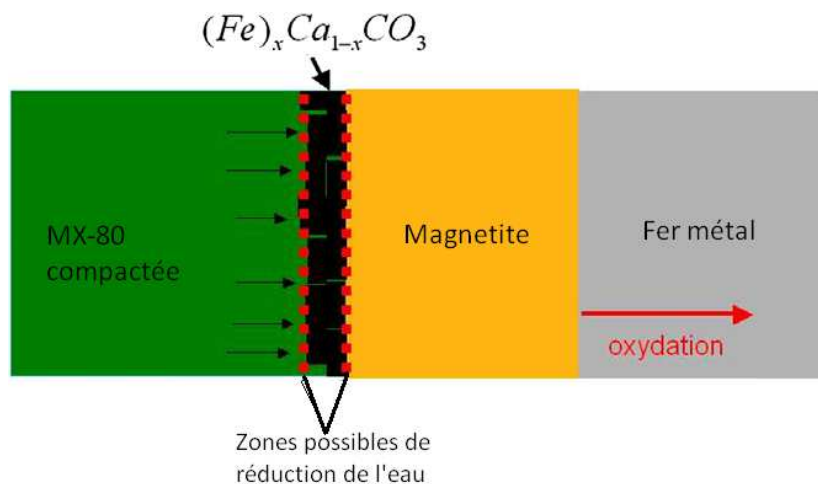


Figure I-12 : schéma des couches observées lors d'interactions fer métal/MX-80 (Martin et al., 2008)

Jeannin et al. (2010, 2011) montre que la couche minérale est un obstacle au transport de matière et diminue la diffusion de l'oxygène. L'adhérence de la montmorillonite au disque d'acier empêche la passivation de celui-ci et favorise la corrosion sous forme localisée du fer dans les pores de la couche minérale. D'autre part, pour un contact bentonite/tige (coupon) d'acier conditionné en cellule, Carlson et al. (2007) observent une diffusion du fer dans l'argile suivant un gradient de concentration du fer vers l'argile (où la quantité de fer initiale est moins élevée).

### 3.1.1.2 Evolution minéralogique dans les argilites de sites

D'après Perronnet (2004), l'argilite de Tournemire est peu réactive au contact du fer métal, à une température de 80 °C pendant 3 mois. Les minéraux argileux restent stables et aucune formation de phyllosilicates à 7 Å n'est détectée. La minéralogie de l'argilite peut être à l'origine de ces observations. Les minéraux argileux sont essentiellement de l'illite et des interstratifiés illite/smectite avec une importante proportion d'illite. Or, le même auteur a montré que dans des conditions expérimentales identiques, des échantillons de phases pures d'illite et d'interstratifiés ne présentent aucune réactivité. Les résultats sur l'argilite de Tournemire (qui contient de la pyrite) a tendance à

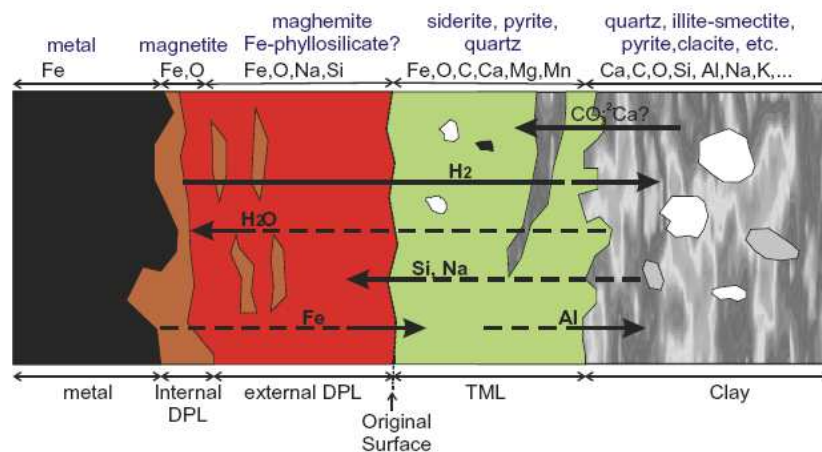
<sup>3</sup> Antigorite :  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

étayer son hypothèse sur l'inhibition de la réactivité smectite-fer en présence de composés soufrés. Néanmoins, une altération de la calcite, des feldspaths et du quartz est observée ainsi qu'une oxydation de la poudre de fer sous forme de magnétite.

D'autre part, dans son étude menée sur l'argilite du Callovo-Oxfordien **Combarieu et al. (2007)** obtient des résultats différents. L'argilite présente une forte réactivité par une déstabilisation des feldspaths, du quartz mais aussi de l'illite et des interstratifiés illite/smectite. Cette dissolution des minéraux argileux notamment de l'illite/smectite est abordée par **Schlegel et al. (2008)**. Malgré la minéralogie proche de l'argilite du Callovo-Oxfordien et celle de Tournemire, cette différence de réactivité peut s'expliquer par la faible proportion de feuillets smectitiques (entre 10 et 30 %) présente dans les interstratifiés I/S de l'argilite de Tournemire.

Les expériences mises en place avec une tige de fer métal placée au centre d'une brique d'argilite du Callovo-Oxfordien indiquent la formation de couches d'altération successives (**Martin et al., 2008 ; Schlegel et al., 2008**) représentées par la **Figure I-13**. Deux niveaux distincts sont observables :

- le premier présente des phases denses (DPL) identifiées comme des oxydes de fer (magnétite, maghémite) mais aussi des phyllosilicates riches en fer formés à partir de reliquats des minéraux argileux dissous de l'argilite au contact,
- le milieu transformé (TML) présente une formation de sidérite.



**Figure I-13 : schéma des couches observées lors d'interactions fer métal/argilite du Callovo-Oxfordien (Martin et al., 2008 ; Schlegel et al., 2008)**

### 3.1.2 LES PARAMETRES INFLUENTS

Outre la durée d'exposition, les études présentées précédemment ont fait apparaître l'influence de certains paramètres expérimentaux sur les résultats obtenus.

#### 3.1.2.1 La température

La température a une influence sur la nature des argiles ferrifères formées lors d'interaction fer métal / argile. Les expériences menées à basse température (inférieure à 300 °C) informent que les variations de température affectent essentiellement la cinétique des réactions minéralogiques. **Perronnet (2004)** en étudiant les interactions fer métal / bentonite FoCa7 pour trois températures (25 °C, 80 °C et 150 °C) montre que le type de réaction reste similaire mais le degré d'avancement augmente avec l'augmentation de la température. Expérimentalement, cela se traduit par une évolution du gel Si-Al-Fe et une cristallisation des phyllosilicates à 7 Å plus avancées à 150 °C.

D'autre part, à des températures plus élevées (300 °C), **Guillaume et al. (2003-2004)** observent une transformation des smectites dioctaédriques de la bentonite MX-80 en smectite trioctaédrique de type

saponite qui se transforme ensuite en chlorite riche en fer. Pour ces températures, l'apparition des zéolites est également à noter.

### **3.1.2.2 Le pH**

En présence d'une solution acide (pH=6), **Lantenois et al. (2005)** observe la corrosion du fer métal et la formation d'oxydes mais aucune réactivité des smectites contrairement à ce qu'il a pu voir en conditions neutres à basiques (pH entre 7 et 11). En effet, dans une solution plutôt acide le fer métal trouve suffisamment de protons nécessaires à ses réactions de corrosion. Or, cela n'est plus le cas lorsque la solution est plus basique. Afin de s'oxyder, le fer métal aura donc tendance à prendre les protons présents dans les smectites. Ainsi, les smectites se déstabilisent, un gel Si-Al-Fe et des phyllosilicates riches en fer à 7 Å se forment.

### **3.1.2.3 Les conditions d'oxydoréduction**

La plupart du temps, il est considéré que la majeure partie du stockage géologique des déchets radioactifs se déroule en conditions anoxiques même si c'est au cours de la période oxydante que la vitesse de corrosion est la plus élevée. Ainsi, la plupart des expérimentations présentées ici ont donc été réalisées en milieu réducteur. Ces conditions sont obtenues suite à la fermeture du système. L'oxygène occlus est entièrement consommé et le fer métal impose alors un caractère réducteur au milieu. La période en milieu oxydant semble peut impacter les interactions car les résultats obtenus lors d'expériences débutant sous conditions oxiques qui deviennent anoxiques (**Perronnet, 2004**) semblent similaires à ceux obtenus seulement sous conditions anoxiques.

Tableau I-1 : synthèse des expériences en laboratoire menées sur des argiles pures et des bentonites

Auteurs	Manip.	Matériaux		Conditions expérimentales	Durées	Résultats
		Argile	Fer métal			
Perronnet (2004)	Batch	I/S FzGr1 Illite du Puy PyOr2 Kaolinite BT Smectite Prassa Nontronite Ward's	Fer métal en poudre	Eau d'Evian Oxique/Anoxique T = 80 °C	t = 1 mois t = 3 mois	-> Pas de réactions -> Pas de réactions -> Formation de berthierine et cronstedtite -> Formation de berthierine -> Formation de berthierine, cronstedtite et antigorite
Lantenois et al. (2005)	Batch	Smectite naturelle Nontronite (Garfield) Smectite ferrifère (Swa-1) Beidellite (Drayton / CP4 / Sbl / Sbs-1) Montmorillonite (Swy-2 / Saz-1) Saponite (SapCa-2 / SapFe08)	Fer métal en poudre	Eau déminéralisée Anoxique T = 80 °C Fer/Argile = 2	t = 45 jours	Smectites naturelle à pH acide -> corrosion du fer métal et formation de magnétite Smectites naturelle à pH neutre -> déstabilisation de la smectite avec formation de magnétite, de phyllosilicates 7 Å riches en fer (odinite et cronstedtite) et de gel Si-Al-Fe Autres échantillons -> pas de réactions
Jeannin et al. (2010)	Batch	Silice Kaolinite Chlorite Montmorillonite	Disques d'acier carbone	Solution à 0,5 mol/L de NaCl pH = 7 Oxique/Anoxique	t = 2,5 heures t = 20 heures	Couche minérale -> barrière au transport de matière : faible diffusion d'oxygène et mise en solution de Fe(II) et formation de rouille Silice -> retarde la formation de phases solides et favorise les complexes de fer Montmorillonite -> forte interaction avec la surface métallique : entrave la corrosion généralisée mais favorise le développement de la corrosion localisée dans les pores de la couche minérale.
Jeannin et al. (2011)	Batch	Silice Kaolinite Chlorite Montmorillonite	Disques d'acier carbone	Solution à 0,1 mol/L de NaHCO <sub>3</sub> pH = 8,2 Oxique/Anoxique	t = 2,5 heures t = 20 heures	Couche minérale -> modification des premières étapes de la corrosion : faible diffusion de l'oxygène vers la surface de l'acier : empêche la formation du film de passivation Chlorite -> faible réduction du taux d'oxygène dissous : formation de FeCO <sub>3</sub> Montmorillonite -> adhère à la surface de l'acier retardant la dissolution du fer : gêne la passivation de l'acier Silice -> absorption préférentielle de Fe(II) dissous : formation de produits de corrosion solide à la surface des particules de silice.

Auteurs	Manip.	Matériaux		Conditions expérimentales	Durées	Résultats
		Argile	Fer métal			
Guillaume et al. (2003)	Batch	Bentonite MX80	Fer métal en poudre Magnétite en poudre Disque de fer (8*4*1 mm)	Solution Na/Ca Anoxique T = 300 °C P = 86 bars Fer/Argile = 1/10	t = 1 semaine t = 1 mois t = 3 mois t = 9 mois	Poudre de magnétite -> maghemite Poudre de fer -> forme soluble Fe <sup>2+</sup> Minéraux non-argileux néoformés -> quartz, feldspaths et zéolite Minéraux argileux néoformés -> transformation de la montmorillonite en saponite et chlorite trioctaédrique
Guillaume et al. (2004)	Batch	Bentonite MX80	Magnétite en poudre Hématite en poudre	Solution Na/Ca Anoxique T = 80 et 300 °C P = 86 bars Fer/Argile = 1/10	t = 1 semaine t = 1 mois t = 3 mois t = 9 mois  t = 1 semaine (80 °C) t = 1 mois (80 °C) t = 3 mois t = 9 mois	Dissolution des poudres de magnétite et d'hématite Minéraux non argileux -> quartz, feldspaths et zéolite Minéraux argileux à 80 °C -> aucun changement mais augmentation du ratio Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub> indiquant un comportement oxydant du système Minéraux argileux à 300 °C -> transformation de la montmorillonite en saponite riche en Fe <sup>2+</sup> induisant des conditions plus réductrices Minéraux non argileux -> croissance et surcroissance de quartz, feldspaths et zéolite A 300 °C -> dissolution de la pyrite (9 mois) Minéraux argileux à 80 °C -> aucun changement Minéraux argileux à 300 °C -> transformation de la montmorillonite en saponite riche en Fe <sup>2+</sup>
Perronnet (2004)	Batch	Bentonite MX80	Fer métal en poudre	Eau d'Evian Oxique/Anoxique T = 80 °C	t = 3 mois	Brut avec F/A = 0 et 1 -> smectites stables ; déstabilisation du quartz, de la calcite, des feldspaths et du gypse ; formation de magnétite Purifié avec F/A = 0 et 1 -> déstabilisation de la smectite ; formation de phases 7Å riches en fer (cronstedtite, berthierine)

Auteurs	Manip.	Matériaux		Conditions expérimentales	Durées	Résultats
		Argile	Fer métal			
Perronnet (2004)	Batch	Bentonite FoCa7	Fer métal en poudre	Eau d'Evian Oxique/Anoxique T = 80 °C T = 150 °C avec (F/A = 1/3)	t = 45 jours  t = 1 mois t = 12 mois	F/A < 1/7,5 -> formation d'oxydes de fer F/A > 1/7,5 -> déstabilisation des smectites et oxydes de fer et formation de gels Si-Al-Fe F/A > 1/5 -> formation de phases 7Å riches en fer (cronstedtite, berthierine) F/A = 1/3 -> formation de magnétite, de phases 7Å riches en fer (cronstedtite, odinite, berthierine) et de phases 7Å riches en magnésium (antigorite)
Charpentiera et al. (2006)	Batch	Bentonite MX80	Fer métal en poudre Magnétite en poudre Disque de fer (8*4*1 mm)	Solution alcaline T = 80, 150 et 300 °C Fer/Argile = 1/10	t = 3 mois t = 6 mois t = 9 mois	Dissolution des feldspaths et de la poudre de fer métal Minéraux argileux à 80 et 150 °C -> la montmorillonite a été enrichie en fer et appauvrie en silice Minéraux argileux à 300 °C -> transformation de la montmorillonite en vermiculite riche en fer et associée à de la zéolite (mordenite) et de la saponite
Wilson et al. (2006, b)	Batch	Bentonite Kunipia-F + calcite	Magnétite Fer métal	Solution NaCl T = 250 °C Solution FeCl <sub>2</sub> T = 250 °C	t = 3 à 4 mois	Dissolution de la montmorillonite Formation de zéolite et de traces d'hématite Transformation de la montmorillonite en saponite ferrifère Formation de zéolite et magnétite
Carlson et al. (2007)	Cellule	Bentonite MX80	Tige d'acier carbone	Eau porale artificielle désaérée pH = 10,4 T = 30 et 50 °C	t = 900 jours à 30 °C t = 356 jours à 50 °C  t = 829 jours à 30 °C t = 911 jours à 50 °C	Produits de corrosion -> magnétite (prédominance), hématite et goethite Bentonite -> diminution de la concentration en fer en s'éloignant de l'interface, diminution de la CEC et augmentation de la conductivité hydraulique, échange des ions Na <sup>+</sup> par des ions Fe <sup>2+</sup> en position interfoliaire (incertitude sur la localisation du reste des ions Fe <sup>2+</sup> )
Martin et al. (2008)	Cellule haute-pression	MX-80 (en brique) Expérience Arcorr 2004	Tige d'acier non allié Tige de nickel (électrode de référence pour mesure électrochimique)	Eau porale synthétique représentative du Cox à pH = 7,3 T = 90 °C / P = 44 bar	t = 8 mois	Formation d'une couche de magnétite au contact de l'acier : -> la face interne sert de film de passivation pour l'acier -> la face externe entraîne la réduction de l'eau et la libération de Fe <sup>2+</sup> qui se substitue peu à peu au Ca <sup>2+</sup> de la calcite dans la bentonite -> formation de sidérite.

Tableau I-2 : synthèse des expériences en laboratoire menées sur des argilites de site

Auteurs	Manip.	Matériaux		Conditions expérimentales	Durées	Résultats
		Argile	Fer métal			
Perronet (2004)	Batch	Argilite du Toarcien de Tournemire	Fer métal en poudre	Eau d'Evian Oxique/Anoxique T = 80 °C	t = 1 mois	Fer/Argile = 1/3 Minéraux argileux stables Altération du quartz, des feldspaths et de la calcite Formation de magnétite mais pas de phases 7Å
Combarieu et al. (2007)	Batch	Argilite du Callovo-Oxfordien de Bure	Fer métal en poudre	Anoxique T = 90 °C Fer/Argile = 1/1	t = 1 à 6 mois	Déstabilisation du quartz, des feldspaths, de l'illite et des I/S Formation d'un gel Si-Al-Fe, de serpentine et chlorite riches en fer et de magnétite Taux de corrosion du fer = 1,4 µm/an
Martin et al. (2008)	Cellule haute-pression	Argilite du Callovo-Oxfordien de Bure (en brique) Expérience Arcorr 2005	Tige d'acier non allié Tige de fer métal (électrode de référence pour mesure électrochimique)	Eau porale synthétique représentative du Cox à pH = 7,3 T = 90 °C P = 44 bar	t = 8 mois	Formation d'une couche au contact de l'acier composée de deux sous-couches : -> magnétite au contact de l'acier -> maghémite et phyllosilicates riches en fer issus de l'altération de la magnétite et de la diffusion de Si et Na depuis la bentonite Altération de la calcite -> formation de sidérite
Schlegel et al. (2008)	Cellule haute-pression	Argilite du Callovo-Oxfordien de Bure (en brique)	Tige de fer ferrite pur Tige de ferrite et de perlite	Eau porale synthétique représentative du Cox à pH = 7,2 T = 90 °C P = 50 bar	t = 8 mois	Formation de plusieurs couches à la chimie distinctes suggérant un processus de transport réactif et disposées comme ceci -> Fer métal / magnétite / maghemite et phyllosilicates riches en fer (cronstedtite) / sidérite, pyrite et quartz / matrice argileuse

### 3.2 LES ETUDES SUR ANALOGUES ARCHEOLOGIQUES ET NATURELS

Le stockage de déchets radioactifs doit être chimiquement et structurellement stable sur une période multiséculaire. Il est donc nécessaire d'avoir une approche phénoménologique de la corrosion et de son action sur le milieu environnant. L'étude d'analogues archéologiques et naturels des interactions fer/milieu permet d'intégrer le facteur temps à plus grande échelle sur le comportement des matériaux.

Les études sur la corrosion d'objets archéologiques ferreux dans les sols décrivent l'agencement des produits de corrosion et leurs compositions. Que les conditions du milieu soit dépendantes des variations climatiques notamment la saturation par les pluies (Dillmann et al., 2004 ; Neff et al., 2005 ; 2006) ou anoxiques (Neff et al., 2005 ; 2006 ; Saheb et al., 2008) les produits de corrosion se présentent toujours selon deux niveaux schématisés par la Figure I-14 :

- un niveau formé de produits denses (CPD) où les phases minérales (oxydes, oxy-hydroxydes, chlorures et carbonates de fer) sont bien cristallisées et compactées. Des inclusions d'hétérogénéités du métal peuvent aussi y être observées,
- un niveau correspondant au milieu transformé (TM) qui sert de transition entre les produits denses et le sol et composé de produits de corrosion et d'éléments du sol initial.

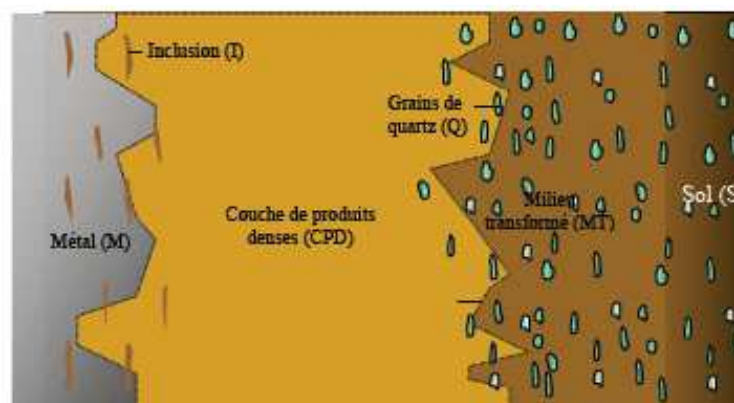


Figure I-14 : schéma des niveaux observés sur les analogues archéologiques (Neff, 2003)

En revanche, la nature des produits de corrosion varie en fonction des conditions. En conditions d'influence saisonnière (Dillmann et al., 2004 ; Neff et al., 2005 ; 2006) les produits de corrosion observés sont essentiellement de la goéthite avec des inclusions de mélange maghémite/magnétite. Des fissures peuvent également être observées. Les éléments exogènes qu'elles contiennent impliquent leur formation au cours des processus de corrosion et ont permis la précipitation de calcite, sidérite et akaganéite. La présence de sulfures est relevée à l'interface couche de produits denses/milieu transformé et laisse penser qu'une corrosion bactérienne s'est produite (Neff, 2003).

Sous conditions anoxiques carbonatées Saheb et al. (2008) montrent la présence plus importante de sidérite dans les produits denses. Elle est accompagnée de goéthite et de ferrihydrite ou d'hydroxycarbonates de fer.

Ces observations rappellent fortement celles présentées par Martin et al. (2008) et Schlegel et al. (2008) pour les études en laboratoire.

D'autre part, Fukushi et al. (2010) présentent dans leur étude sur la bentonite Kawasaki (région de Zao, Japon), un analogue naturel des interactions entre le fer et le milieu argileux. Cette bentonite a subi le passage d'un fluide hydrothermal de 100°C, de pH neutre à alcalin sous des conditions réductrices. L'auteur observe une coloration verte de la bentonite due à la formation de glauconite au passage du fluide. De la pyrite et de l'opale sont également présentes dans ces zones altérées. La smectite-Al composant la bentonite présente un enrichissement en fer à proximité et dans les zones



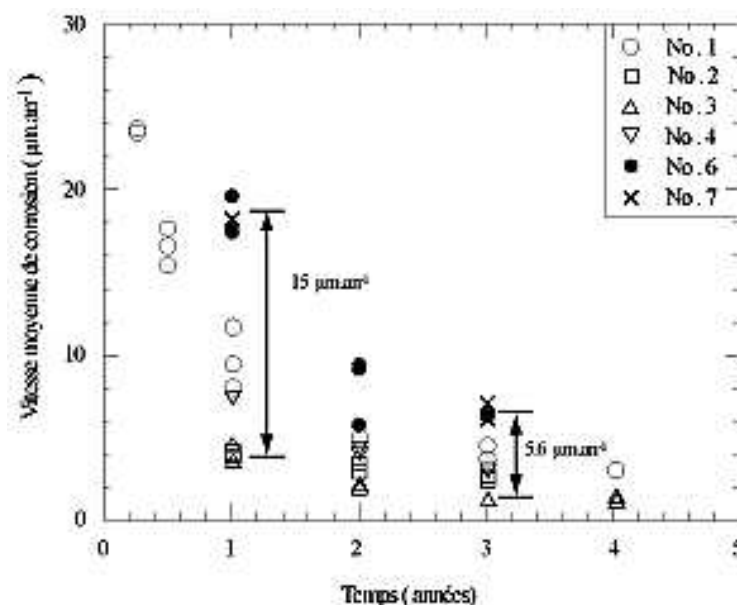
colorées. Ce phénomène se rapproche des observations faites en laboratoire par **Carlson et al. (2007)** sur la substitution par  $Fe^{2+}$  des ions interfoliaires de la smectite et la transformation des smectites en phases argileuses riches en fer (**Guillaume et al., 2003-2004 ; Perronnet, 2004 ; Lantenois et al., 2005 ; Wilson et al., 2006b**).

### 3.3 LES ETUDES DE CORROSION DES MATERIAUX METALLIQUES

L'Andra (**2005c**) fait une synthèse des facteurs de corrosion des matériaux métalliques en situation de stockage géologique. Deux types de cinétique de corrosion ressortent :

- une cinétique linéaire qui correspond à l'absence d'un film protecteur à la surface du matériau à cause de la diffusion du fer dissous dans le milieu et l'impossibilité de précipitation d'oxydes,
- une cinétique parabolique où le fer dissous subit peu de diffusion permettant la formation d'oxydes en une couche. L'épaisseur de ce film protecteur augmente avec le temps et fait diminuer la corrosion qui devient très lente.

Cette seconde situation est celle envisagée pour les conditions attendues dans le stockage et en accord avec les résultats des essais de **Taniguchi et al. (2004)** présentés à la **Figure I-15**. Généralement, les vitesses de corrosion sont déduites de la perte de métal intégrée à la durée de l'essai. Cette technique donne des vitesses de corrosion majorée à long terme car l'endommagement très important du matériau en début d'essai est moyenné sur l'ensemble de la durée de l'essai.



**Figure I-15** : évolution en fonction du temps de la vitesse moyenne de corrosion généralisée d'un acier au carbone dans l'argile compactée, en conditions désaérées, à 80 °C (**Taniguchi et al., 2004**)

Les allures de cinétiques de corrosion susceptibles d'être observées en milieu argileux et déterminées par des essais dans différentes conditions de pH et d'oxydoréduction ont été schématisées par **Crusset (1998)** et présentés à la **Figure I-16**.

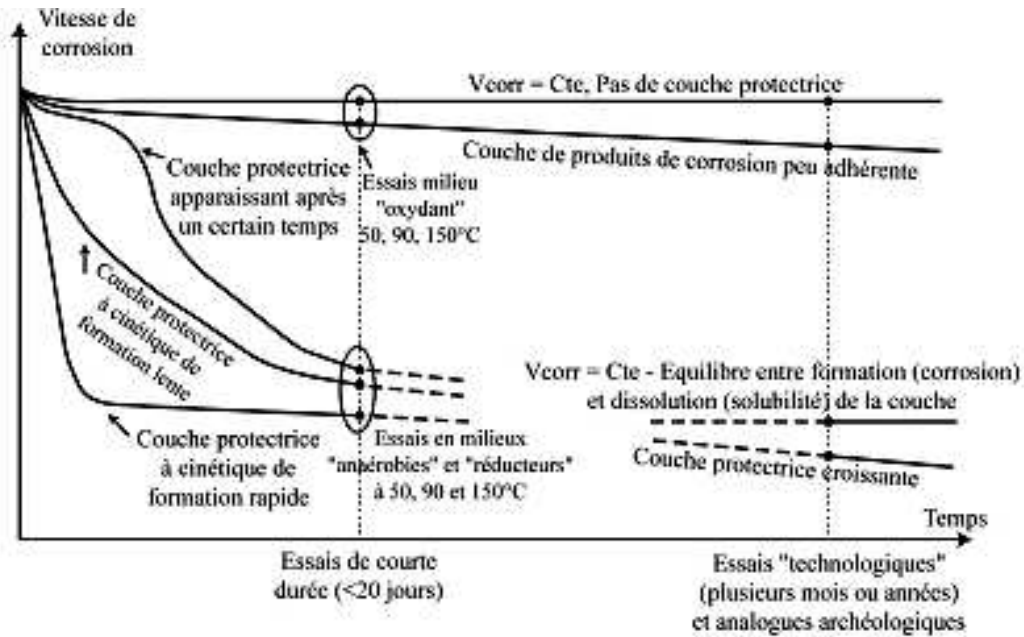


Figure I-16 : représentation schématique de l'allure des cinétiques de corrosion en considérant ou non la formation d'une couche protectrice (Crusset, 1998)

La teneur en eau du milieu argileux en contact des matériaux métalliques joue également un rôle dans les cinétiques de corrosion. Foct et Vigne (2004a) ont étudié l'influence de l'humidité relative (HR) de la bentonite MX-80 compactée sur la corrosion d'un acier carbone en milieu aéré ou non, à 25°C et 90°C (Figure I-17). Quelle que soit la température, en milieu aéré la vitesse de corrosion est très faible jusqu'à un seuil d'humidité relative entre 50% et 60%. Au-delà, elle augmente rapidement et atteint un maximum à 90%HR. Ce point pourrait correspondre à un optimum entre la quantité d'eau présente et la disponibilité en oxygène dans le milieu. Par son modèle, Gras (2001) surestime les vitesses de corrosion à 90°C en condition aérée ou anoxique et sous-estime celles à 25°C.

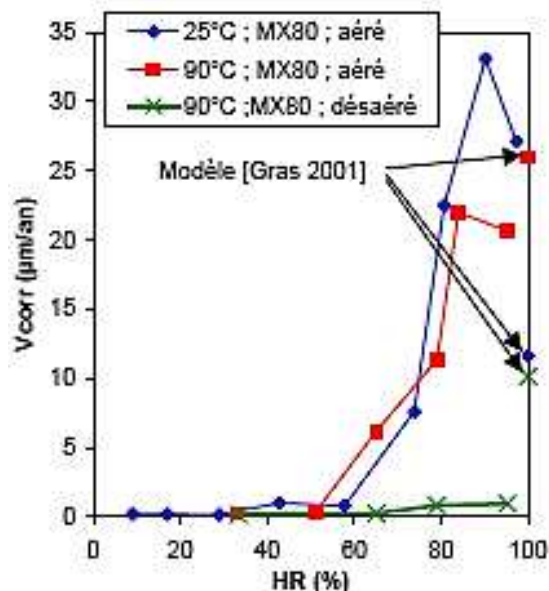


Figure I-17 : évolution de la vitesse de corrosion de l'acier A37 dans la MX-80 compactée en fonction de l'humidité relative (HR) (Foct et Vigne, 2004a)

Enfin, les analogues archéologiques ont aussi pour avantage de pouvoir déterminer une vitesse moyenne de corrosion. Ils représentent un moyen d'accéder à des durées plus importantes de corrosion et ainsi valider les mécanismes envisagés par les essais en laboratoire. De plus, ces études se font sur

un grand nombre d'objets donnant une dimension statistique aux vitesses de corrosion estimées pour des températures inférieures à 25 °C. D'après David (2001) la vitesse de corrosion moyenne estimée sur les analogues archéologiques est comprise entre 0,1 et 10 mm/1000ans, soit 0,1 à 10 µm/an. Neff et al. (2006) calcule une valeur moyenne de la vitesse de corrosion inférieure à 4 µm/an.

La corrosion localisée ne se produit qu'au cours de la période initiale oxydante et cesse dès que les conditions deviennent anoxiques. De plus, par un modèle semi-empirique Foct et Vigne (2004b) montrent un ralentissement plus important de la propagation des piqûres de corrosion que de cinétique de corrosion généralisée (Figure I-18). Ils mettent ainsi en évidence un lien unilatéral entre la corrosion localisée et la corrosion généralisée qui a le contrôle majeur de la cinétique de dégradation de l'acier.

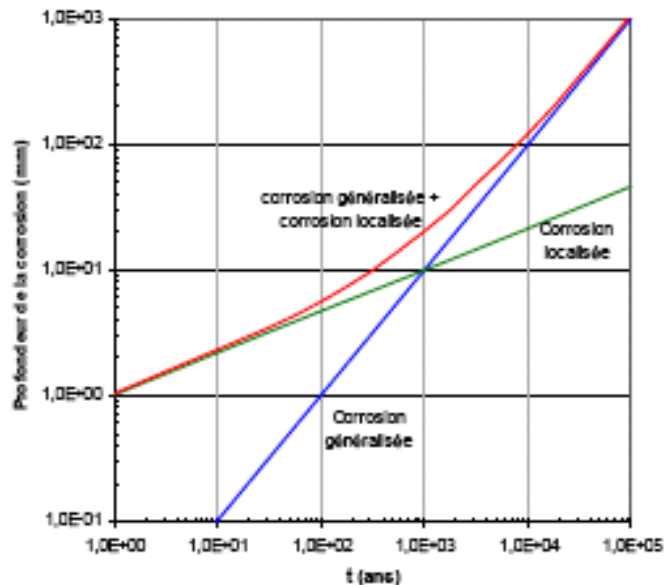


Figure I-18 : variation dans le temps de la profondeur de la corrosion généralisée et de la corrosion localisée (Foct et Vigne, 2004b)

D'après l'Andra (2005d), les vitesses de corrosion moyennes ont été déterminées pour les aciers non ou faiblement alliés qui constitueront le chemisage de l'alvéole et les surconteneurs des déchets HAVL. Elles sont regroupées dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : synthèse des vitesses de corrosion moyennes en fonction du matériau et des conditions du milieu (d'après Andra, 2005c)

Matériau		Milieu oxydant	Milieu réducteur
Chemisage	galerie à proximité	60 µm/an	3 µm/an
	plus loin dans l'alvéole	3-4 µm/an	
Surconteneur		< 1 µm/an	2 µm/an

### 3.4 L'ETUDE *IN SITU* DES INTERACTIONS FER METAL / ARGILITE A TOURNEMIRE

Les études *in situ* sur les interactions fer métal/argilite sont peu nombreuses et s'intéressent en général plus à la corrosion du fer qu'à l'évolution minéralogique de l'argilite en contact (par exemple le site expérimental de Mol en Belgique). Ce paragraphe s'intéresse essentiellement aux travaux

effectués dans la station expérimentale de Tournemire. Ces travaux consistent à la mise en place de disques d'aciers carbone et inoxydables en contact avec de l'argilite de Tournemire dans des forages verticaux en conditions fracturées et saturées, et horizontaux en conditions non perturbées en contexte naturel.

### 3.4.1 L'ETUDE DE LA CORROSION DU FER METAL EN CONDITION IN SITU

Ces travaux sont une étude comparative des phénomènes de corrosion de différents aciers sur différentes durées de contact avec de l'argilite du site de Tournemire à une température de 15°C. Les résultats après 2 ans et 6 ans d'essais sont synthétisés dans le **Tableau I-4**. Ils permettent d'obtenir une vitesse de corrosion mais aussi de décrire les formes d'oxydes de fer observés.

**Tableau I-4 : synthèse des résultats de corrosion d'un acier carbone et de deux aciers inoxydable au contact de l'argilite de Tournemire en conditions in situ**

Auteurs	Objectifs	Conditions expérimentales	Résultats
Foct et al. (2004)	Corrosion de l'acier carbone au contact de l'argilite de Tournemire	2 ans de contact in situ argilite/acier carbone	<p>Zone non perturbée et non saturée en eau -&gt; vitesse de corrosion = 15 µm/an et maintien des conditions oxydantes</p> <p>EDZ saturée en eau -&gt; vitesse de corrosion = 5 µm/an et passage rapide en conditions anoxiques</p> <p>EDZ saturée en eau et avec flux -&gt; vitesse de corrosion 40 µm/an et maintien des conditions oxydantes</p> <p>Présence d'oxydes de fer : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO(OH), Fe(OH)<sub>3</sub> et d'ions Fe<sup>3+</sup></p>
Foct (2006)	Corrosion des aciers au contact de l'argilite de Tournemire	6 ans de contact in situ argilite/aciers	<p>Acier carbone -&gt; Zone non perturbée et non saturée en eau -&gt; vitesse de corrosion = 2,9 µm/an et maintien des conditions oxydantes</p> <p>EDZ saturée en eau -&gt; vitesse de corrosion = 3,6 µm/an et passage rapide en conditions anoxiques</p> <p>EDZ saturée en eau et avec flux -&gt; vitesse de corrosion 11 µm/an et maintien des conditions oxydantes</p> <p>Acier inoxydable 316 L -&gt; vitesse de corrosion = 0,13 à 0,14 µm/an</p> <p>Acier réfractaire 309S -&gt; vitesse de corrosion = 0,01 à 0,04 µm/an</p>

Dans son rapport, **Foct (2006)** montre l'aspect des coupons d'aciers carbone après leur extraction des carottes d'argilite. La coloration jaune marron de la surface des disques (**Figure I-19/a**) correspond à l'argilite adhérente et indique la présence de produits de corrosion. Suite à un nettoyage à l'eau et aux ultrasons, le coupon d'acier présente une couche d'oxydes compacte de couleur marron/noir sur la totalité de sa surface (**Figure I-19/b**).



**Figure I-19 : aspect d'un échantillon d'acier carbone après extraction avant nettoyage (a) et après nettoyage (b) (Foct, 2006)**

Le niveau de corrosion généralisée de l'acier carbone mesuré après 6 ans d'essai a diminué par rapport à celui mesuré après 2 ans d'expérience (Figure I-20/a). Concernant l'augmentation observée pour la zone fracturée basse, Foct (2006) émet l'hypothèse d'un écoulement irrégulier au niveau des forages verticaux. L'eau passerait dans la partie haute du forage dédié à l'essai de 2 ans et dans la partie basse du forage dédié à l'essai de 6 ans donnant les valeurs reportées à la Figure I-20/b. Alors, la vitesse de corrosion de la zone fracturée basse subit une faible diminution. Cependant, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée.

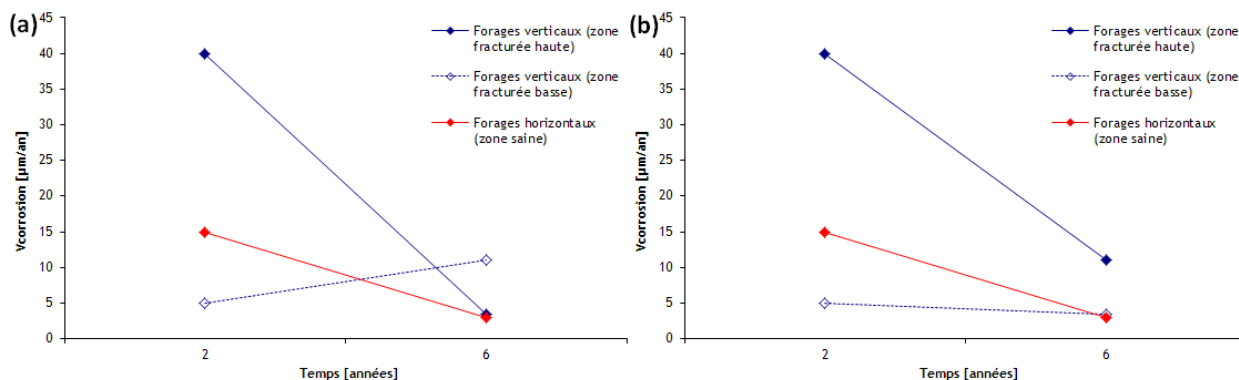


Figure I-20 : vitesses de corrosion moyennes en fonction du temps (a) et selon l'hypothèse d'une irrégularité du flux d'eau (b) (d'après Foct et al., 2004 et Foct, 2006)

De nombreuses piqûres de corrosion sont observables à la surface du disque d'acier. Elles présentent une morphologie hémisphérique quelles que soient les conditions d'essais. La profondeur maximale de piqûration relevée progresse peu entre 2 et 6 ans (Figure I-21). La corrosion localisée se produisant essentiellement en milieu oxydant, ce ralentissement de la propagation des piqûres peut être le signe d'un passage en conditions désaérées.

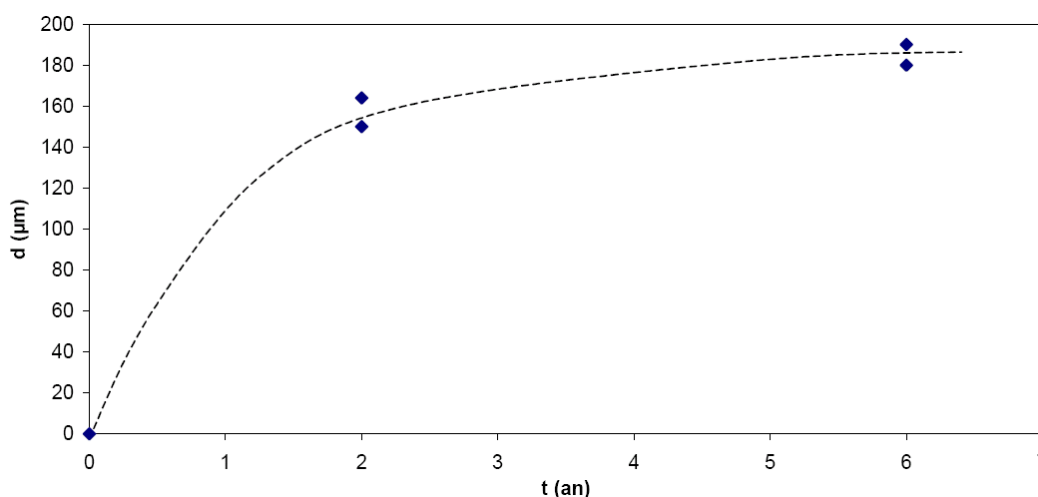


Figure I-21 : évolution de la profondeur des piqûres de corrosion en fonction du temps dans acier carbone (Foct, 2006)

La couche de produits de corrosion est composée d'oxydes de fer sous forme de magnétite et d'oxyhydroxydes de fer sous forme de goéthite. La présence de fer à différents degrés d'oxydation indique que l'échantillon a été en conditions désaérées à un moment de l'essai (Foct, 2006). Ces résultats sont en accord avec les prédictions faites par l'Andra (2005b) pour le stockage de déchets radioactifs.

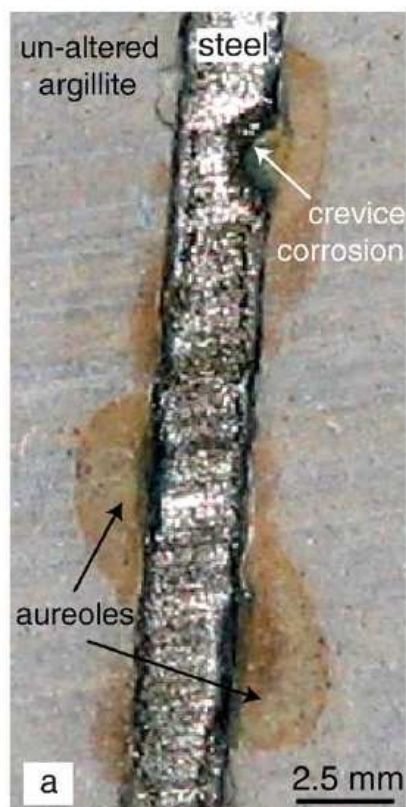
### 3.4.2 L'ETUDE IN SITU DE L'EVOLUTION MINERALOGIQUE DE L'ARGILITE AU CONTACT DU FER METAL

L'argilite de Tournemire, aux propriétés d'argiles profondes, présente des caractéristiques proches de l'argilite du Callovo-Oxfordien du laboratoire souterrain de Bure. L'étude menée par **Gaudin et al. (2009)** dont les résultats sont synthétisés dans le **Tableau I-5** s'inscrit dans le cadre des interactions argilite / fer métal par une caractérisation de l'évolution minéralogique de l'argilite.

**Tableau I-5 : synthèse des résultats de l'évolution minéralogique de l'argilite de Tournemire au contact d'un acier carbone et de deux aciers inoxydables en conditions in situ**

Auteurs	Objectifs	Conditions de prélèvement	Résultats
Gaudin et al. (2009)	Caractérisation minéralogique de l'argilite en zone non perturbée	6 ans de contact in situ argilite/aciers	<p>Acier inoxydable et réfractaire -&gt; pas de modifications minéralogiques et géochimiques significatives de l'argilite</p> <p>Acier carbone -&gt; 5 niveaux d'altération : acier non altéré ; acier corrodé ; argilite altérée sur deux niveaux et argilite non altérée</p> <p>Argilite altérée -&gt; appauvrissement en Ca, Si, Al et K avec diminution de la calcite et des phyllosilicates I/S ; libération de fer <math>Fe^{3+}</math> avec formation de goethite, lepidocrocite et formation de gypse.</p>

**Gaudin et al. (2009)** observe une diffusion du fer dans l'argilite sous forme d'auréoles (**Figure I-22**) qui se traduit par la précipitation de gel ferrifère et de goethite/lepidocrocite. Ces néoformations suggèrent des conditions oxydantes dans l'argilite. Elles sont accompagnées d'une dissolution de la calcite et des interstratifiés I/S, ainsi qu'une altération de la chlorite en vermiculite.



**Figure I-22 : contact argilite de Tournemire / acier carbone - crevasse de corrosion dans le disque d'acier carbone et auréoles de perturbation ferrifère dans l'argilite (Gaudin et al., 2009)**

Gaudin et al. (2009) décrit également une succession de couches acier/acier corrodé/argilite perturbée/argilite qui est en accord avec les résultats qui ont été obtenus dans des cellules en laboratoire (Martin et al., 2008 ; Schlegel et al., 2008) ou observés sur les analogues archéologiques (David, 2001 ; Neff et al., 2005 ; 2006 ; Saheb et al., 2008).

Cette étude de la minéralogie de l'argilite après un contact de 6 ans avec un acier carbone suggère les mécanismes réactifs illustrés dans la Figure I-23. La dissolution de la calcite, des interstratifiés I/S et de la chlorite serait dû à une acidification du milieu par la libération de protons engendré par la formation d'oxydes de fer à partir d'oxyhydroxydes de fer mais aussi par une oxydation de la pyrite naturellement présente dans l'argilite de Tournemire. Ces dissolutions permettent ensuite la cristallisation de mélanterite, gypse, calcite secondaire et vermiculite.

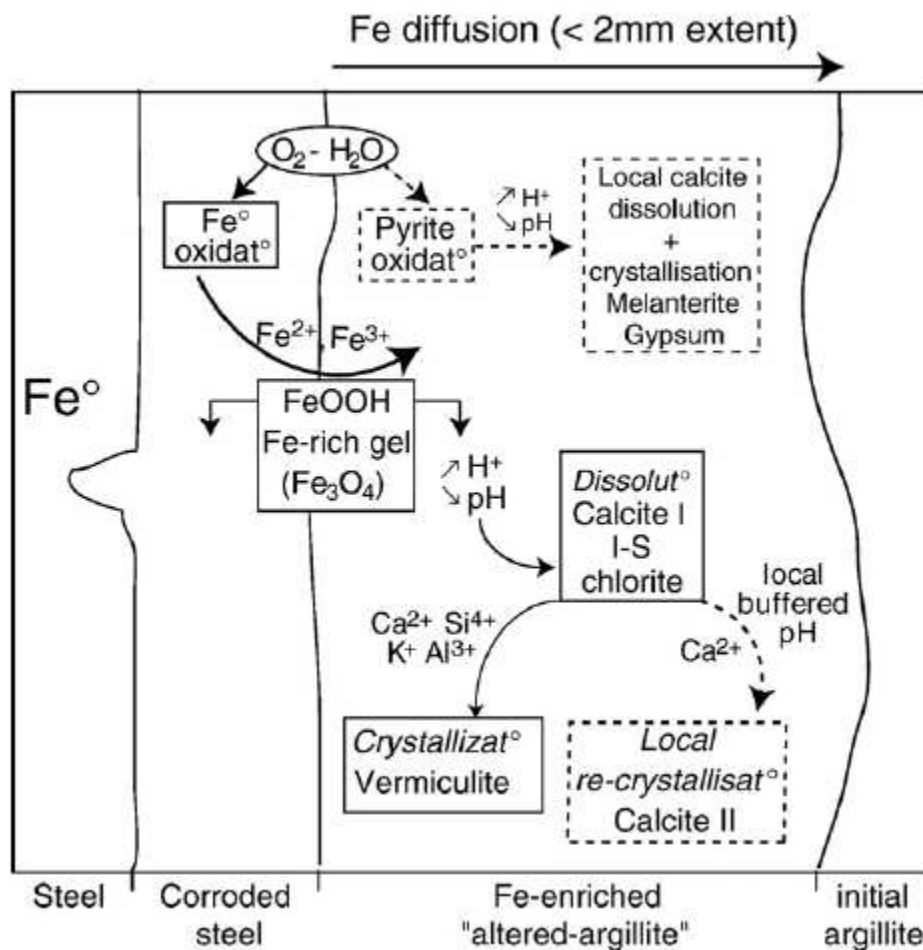


Figure I-23 : mécanismes réactifs au niveau d'un contact argilite de Tournemire / acier carbone après 6 ans (Gaudin et al., 2009)

D'autre part, cette partie de l'étude in situ des interactions fer/argilite met en évidence essentiellement des phases ferrifères caractéristiques de conditions oxydantes. Ce qui est contradictoire vis-à-vis des résultats de vitesses de corrosion (Foct, 2006) qui suggèrent un passage en conditions anoxiques réductrices entre 2 et 6 ans d'interactions.



## 4 LES APPROCHES NUMERIQUES EFFECTUEES SUR LES INTERACTIONS FER METAL / MILIEU ARGILEUX

En parallèle aux études expérimentales menées sur les interactions entre le fer métal et le milieu argileux, de nombreuses études ont été faites sur la simulation numérique de ces interactions. Compte tenu de la durée nécessaire au confinement des déchets HA, l'évolution des interactions requiert la reproductibilité des résultats expérimentaux par les simulations numériques. Ensuite, une extrapolation à long terme des mécanismes réactionnels peut être faite. Cela se fait au moyen de divers codes de calcul associant des notions de thermodynamique, cinétique et transport en milieu poreux. Ce paragraphe présente quelques résultats de simulations numériques obtenus par des codes de calcul associant ou non chimie et transport et synthétisés dans le **Tableau I-6**.

Pour ces simulations numériques, le choix des minéraux secondaires est généralement basé sur des travaux expérimentaux et donnent des résultats en accord avec ceux-ci. Les différents auteurs mettent donc en évidence une transformation de la montmorillonite soit par échange cationique (Montes et al., 2005a) soit en une phase argileuse riche en fer telle qu'une chlorite, une saponite ou une serpentine (Montes et al., 2005b/c (Figure I-24) ; Bildstein et al., 2006 ; Combarieu et al., 2007). Etant donné que les simulations se font en conditions réductrices, la précipitation de magnétite est préférentiellement considérée ainsi que la sidérite par Bildstein et al. (2006) comme phases minérales non argileuses susceptibles de se former (Figure I-25).

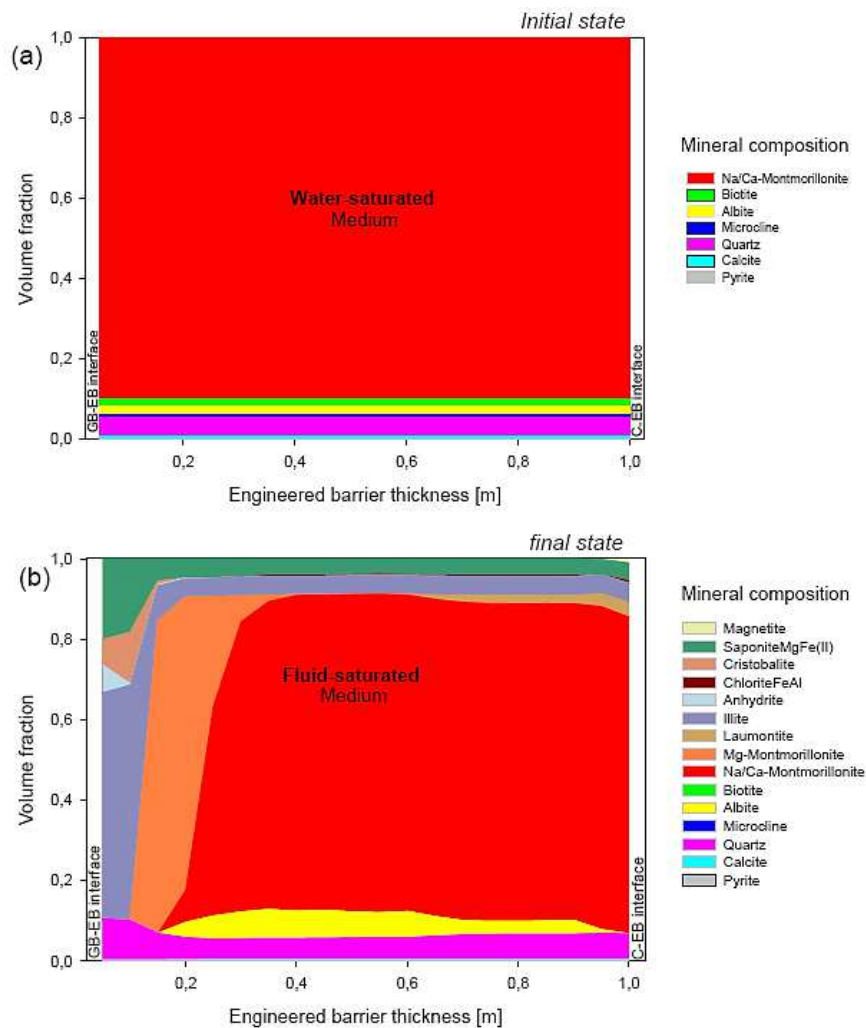


Figure I-24 : évolution de la composition minéralogique dans la barrière ouvragée (EB) au contact de la barrière géologique (GB) et du conteneur (C) après 10000 ans (Montes et al., 2005c)



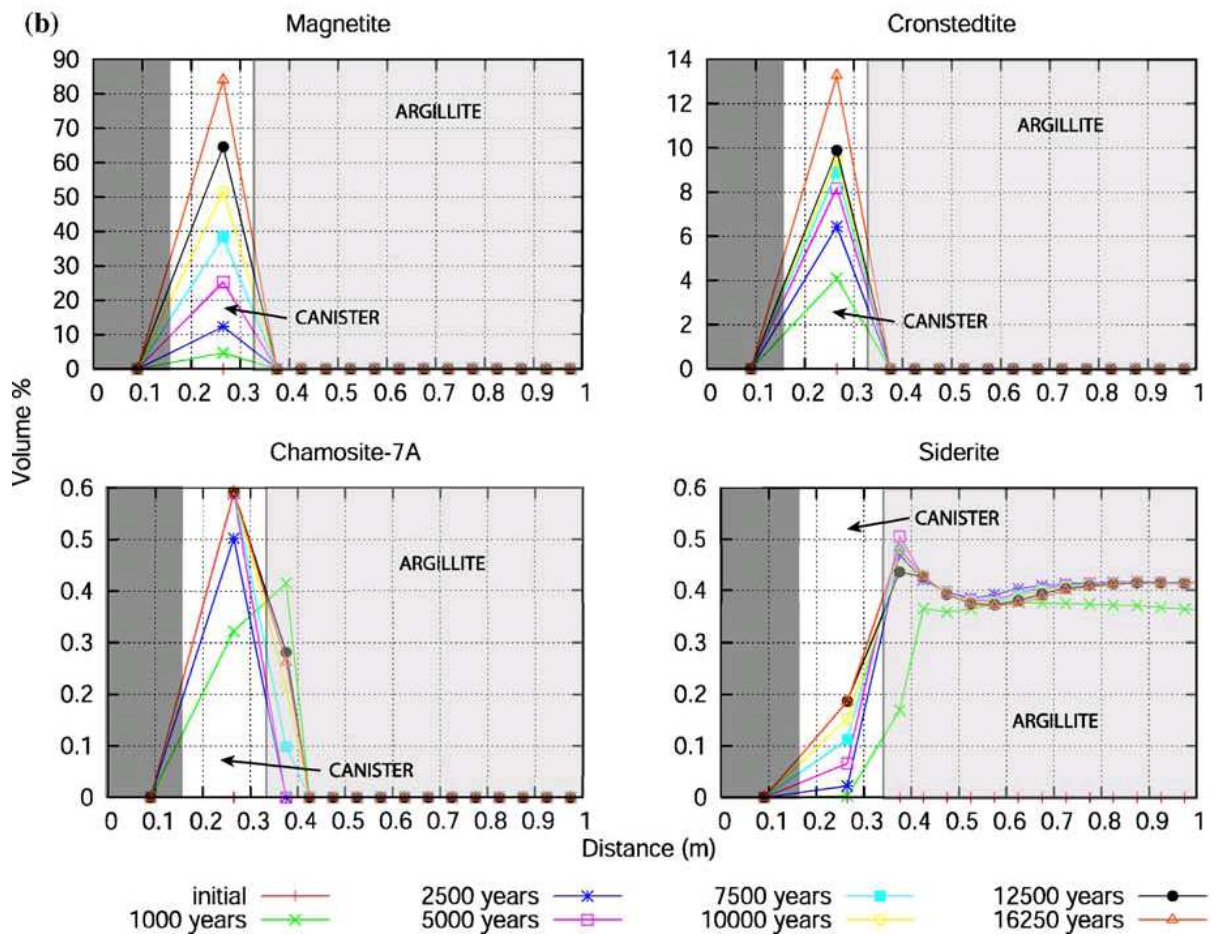


Figure I-25 : distribution des produits de corrosion avant l'obstruction de la porosité à l'interface conteneur/argillite (Bildstein et al., 2007)

Certains auteurs (Bildstein et al., 2006 ; Combarieu et al., 2007 ; Samper et al., 2008) se sont penchés sur l'évolution des paramètres physico-chimiques tels que le pH et observent une augmentation très rapide en début de simulation puis une stabilisation à pH = 10-11 (Figure I-26). Sur la Figure I-26b, une influence de l'obstruction de la porosité sur le pH est observable.

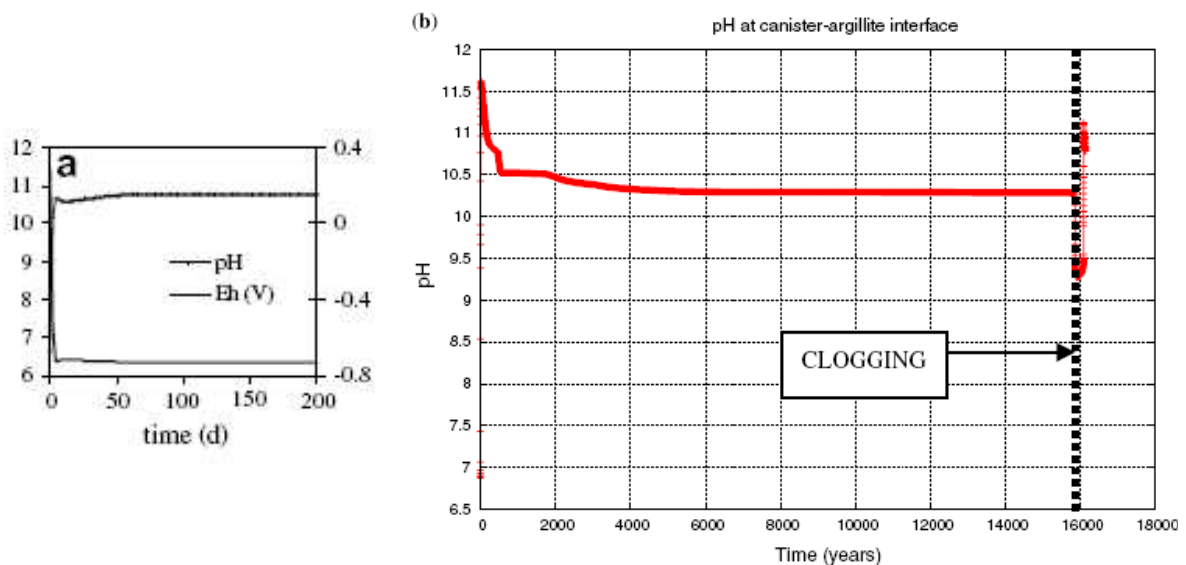
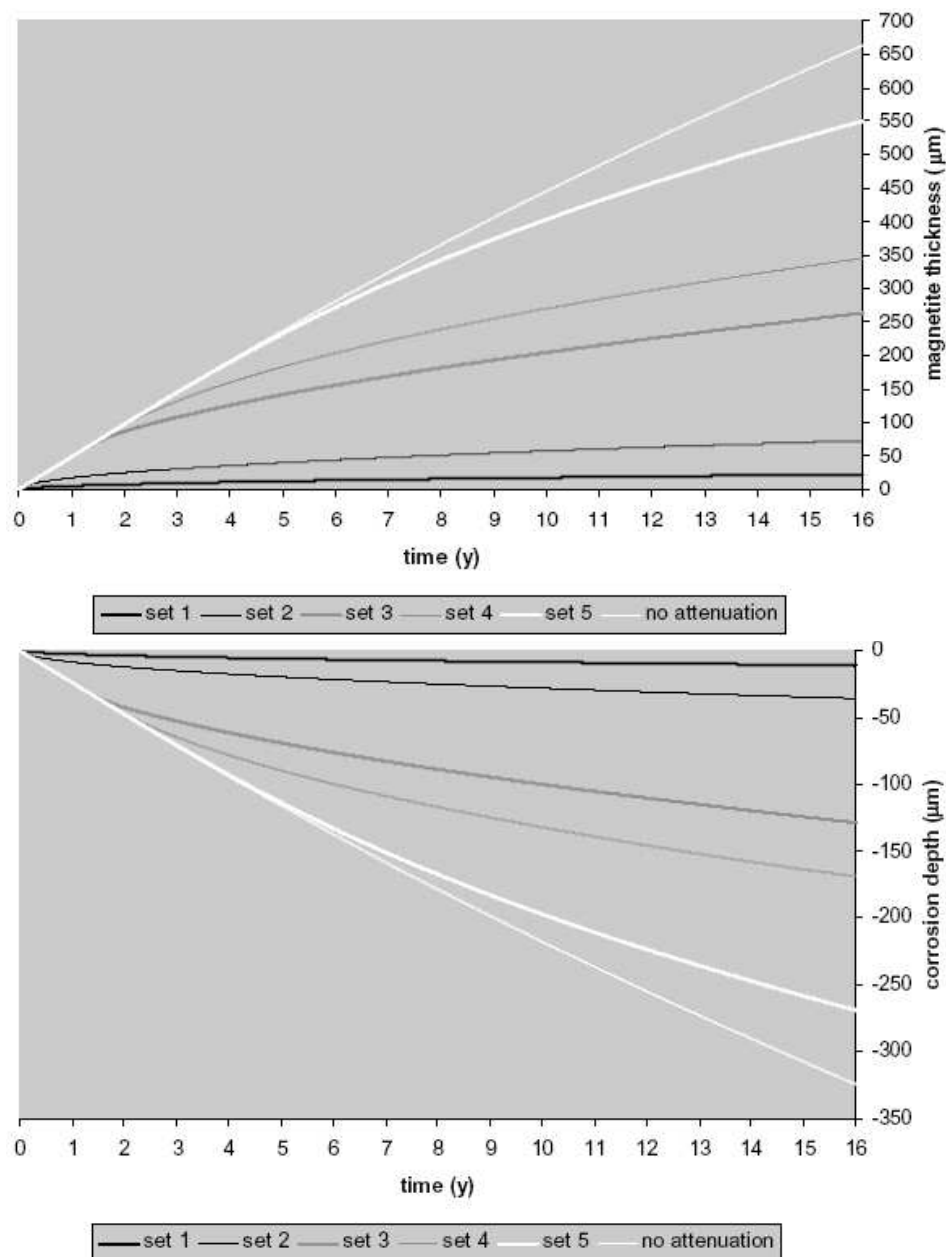


Figure I-26 : évolution du pH à court terme (a-DeCombarieu et al., 2007) et à long terme (b-Bildstein et al., 2007)

D'après **Pena et al. (2008)**, il apparaît que l'épaisseur de la couche de magnétite précipitée est proportionnelle à la profondeur de corrosion de l'acier (**Figure I-27**). Le fer libéré par la corrosion est donc exclusivement utilisé pour la précipitation des produits de corrosion, ici la magnétite.



**Figure I-27 : évolution de l'épaisseur de magnétite précipitée et de la profondeur de corrosion (Pena et al., 2008)**

D'autre part, il apparaît que les simulations où la température est égale ou supérieure à 100°C, les minéraux argileux formés sont des minéraux TOT (saponite, vermiculite) et TOT-O (chlorite) (**Montes et al., 2005a, b et c ; Marty et al., 2010**) alors que les expériences à la même température montrent la précipitation de minéraux TO (berthierine) (**Perronet, 2004**). Les minéraux TOT et TOT-O se forment expérimentalement à une température de 250-300°C (**Guillaume et al., 2003 ; 2004 ; Wilson et al., 2006b**). Il est alors envisageable que les minéraux TO soient précurseurs des minéraux TOT et TOT-O. Cela peut s'expliquer par une différence de la cinétique de précipitation des minéraux TOT et TOT-O qui est plus rapide dans la théorie des simulations que naturellement dans les expériences.

**Tableau I-6 : synthèse des simulations numériques sur les interactions fer métal / argilite**

Auteurs	Objectifs	Conditions initiales	Résultats
Montes-H et al. (2005, a)	Modélisation des réactions et du transport dans un barrière ouvragée	KIRMAT Base de données KIRMAT PO2 = 0 Eh = -200 mV T = 100 °C t = 1000 ans Bentonite MX80	Transformation de la montmorillonite-Ca/Na en montmorillonite-Ca Transformation de la montmorillonite en chlorite Forte concentration en fer qui favorise la précipitation de chlorite-Fe/Al Dissolution partielle de calcite et biotite ; précipitation de quartz, microcline et albite et stabilité de la pyrite Augmentation de la dissolution de la montmorillonite avec l'augmentation du coefficient de diffusion
Montes-H et al. (2005, b)	Modélisation des réactions géochimiques et des échanges cationiques dans la bentonite MX80	KIRMAT Base de données KIRMAT PO2 = 0 Eh = -200 mV T = 100 °C t = 10000 ans Bentonite MX80	Transformation de la montmorillonite-Ca/Na en montmorillonite-Ca Précipitation de saponite, vermiculite et chlorite Capacité de gonflement de la barrière ouvragée légèrement affectée car le volume d'argiles gonflantes néoformées est directement proportionnel au volume de montmorillonite initiale transformée Faible diminution de la quantité d'eau adsorbée et du potentiel de gonflement due à l'échange de bentonite brute en bentonite-Ca
Montes-H et al. (2005, c)	Modélisation de réaction-diffusion dans une barrière de bentonite	KIRMAT Base de données KIRMAT PO2 = 0 Eh = -200 mV T = 100 °C t = 1000 ans Bentonite MX80	Transformations -> échange cationique, illitisation et saponification Précipitation de silicates (quartz, cristobalite), anhydrite, laumontite, magnétite et chlorite Capacité de gonflement de la barrière ouvragée légèrement affectée car le volume d'argiles gonflantes néoformées est faible à cause de l'illitisation qui forme des argiles non gonflantes
Bildstein et al. (2006)	Modélisation des interactions fer/argile en conditions géologiques profondes	CRUNCH T = 50 °C t = 10000 ans vitesse de corrosion = 4,3 µm/an Bentonite MX80 Base de données EQ3/EQ6	Stabilisation du pH entre 10 et 11 Fer issu de la corrosion est partiellement immobilisé par la précipitation de magnétite et de sidérite Destabilisation de minéraux primaires et précipitation de phases argileuses riches en fer de type serpentine (cronstedtite et berthierine) Variation de la porosité -> diminution au contact de l'acier due à la précipitation des oxydes de fer et augmentation dans l'argile due à la dissolution des minéraux primaires
Wilson et al. (2006, a)	Détermination des effets du fer sur la stabilité de la montmorillonite	SUPCRT92 Base de données EQ3/6 T = 25 °C (1,013 bars) T = 80 °C (1,013 bars) T = 250 °C (40 bars)	Echange d'ions Na+ par des ions Fe2+ dans la couche interfoliaire de la montmorillonite mais la prédominance dépend des conditions introduites (composition de l'eau porale, pH, ...) Si Fe2+ remplace totalement Na+ la montmorillonite se transforme en berthierine et il y a une perte des propriétés de gonflement du matériau
Combarieu et al. (2007)	Modélisation thermodynamique et cinétique de la corrosion du fer dans l'argilite du Cox	CHESS Conditions issues des observations (cf. § 2.1.1) Données de cinétique de dissolution des minéraux primaires	Valeurs de pH et Eh simulées sont en accord avec les mesures expérimentales Dissolution de quartz, dolomite, illite et montmorillonite Stabilité de la calcite et de la pyrite Précipitation de magnétite, de phases argileuses riches en fer de type serpentine (greenalite)
Pena et al. (2008)	Modélisation de l'atténuation du taux de corrosion	PhreeqC T = 100 °C au contact avec l'acier / 25 °C en fin de maillage pH = 7,44	Formation d'un film de magnétite Diminution du taux de corrosion à partir d'une épaisseur seuil du film de magnétite

Auteurs	Objectifs	Conditions initiales	Résultats
Samper et al. (2008)	Modélisation en transport réactif des interactions entre les produits de corrosion et la bentonite	CORE <sup>2D</sup> V4 T = 25 °C x = 0 à 25 m y = 0 à 6,5 m Acier -> minéral factice Fe(s) à taux de corrosion constant Porosité constante	Augmentation du pH dans la bentonite Faible précipitation de sidérite due à la disponibilité limitée en carbonates Diffusion du fer du conteneur vers la bentonite Forte précipitation de magnétite entraînant une réduction de la porosité dans la bentonite notamment à l'interface avec le conteneur
Savage et al. (2010)	Modélisation des interactions fer/bentonite	QPAC-EBS t = 1.10 <sup>6</sup> ans 1 - surfaces réactives des minéraux constantes 2 - surfaces réactives des minéraux variables dans le temps	1 - Prédominance de la berthierine sur les minéraux produits jusqu'à 10000 ans où la sidérite se forme en même quantité 2 - Séquence de produits d'altération suivante : magnétite -> cronstedtite -> berthierine -> chlorite
Marty et al. (2010)	Modélisation de l'altération de la barrière ouvragée de bentonite	KIRMAT Base de données KIRMAT t = 100000 ans T = 100 °C Bentonite MX80 Eau porale du COx (25 °C) Surconteneurs en acier	Dissolution de la montmorillonite dans la zone influencée par le flux d'eau porale et dans la zone adjacente au conteneur Formation de magnétite, saponite, vermiculite et illite Diminution de la porosité dans les zones perturbées Taux de corrosion variable dans le temps -> diminution progressive de 5 à 0,2 µm/an Surestimation des transformations minérales due à l'utilisation d'une température fixe plutôt que dégressive dans le temps

## 5 CONCLUSION

Le premier enjeu de ce travail était de faire une description du comportement physico-chimique et minéralogique de l'argilite au contact du fer métal. Ces interactions sont étudiées dans le cadre du stockage des déchets nucléaires en milieu géologique profond. Les différents travaux s'attachent à observer l'évolution du milieu argileux vis-à-vis de la propagation du fer libéré par l'altération des matériaux métalliques. D'ailleurs, l'ensemble de la littérature montre que les interactions fer métal/argilite entraînent des modifications du système. De manière générale, qu'il s'agisse d'expérimentations en laboratoire ou *in situ* (Tounemire), il est observé une corrosion du fer métal, des modifications de l'argilite et la formation de phases ferrifères (magnétite, goethite, sidérite). Cependant ces modifications et précipitations diffèrent selon que les conditions expérimentales sont oxydantes ou réductrices. En effet, la majorité des expériences en laboratoire sont faites en conditions réductrices et des phases minérales caractéristiques telles que la magnétite et la sidérite sont observées. En revanche, *in situ* à Tournemire, les minéraux observés sont plutôt de la goethite et de la lepidocrocite qui sont des oxyhydroxydes de fer caractéristiques d'un environnement oxydant.

Dans ces études, les minéraux argileux semblent très affectés par ces interactions notamment avec la transformation de la montmorillonite en smectite riche en fer, la formation de gel Si-Al-Fe et de phases minérales à 7 Å de type serpentine (berthierine, cronstedtite). Dans l'expérience *in situ* de Tournemire, une dissolution de la smectite des interstratifiés I/S et la présence de gel riche en fer sont observés, mais aucun minéral de type TO ne semble s'être formée. Ces transformations du matériau argileux dues à la corrosion du fer en contact peuvent également diminuer les propriétés de gonflement et de rétention des argiles.

D'autre part, un grand nombre de simulations numériques ont été faites autour de ces interactions. Elles mettent en évidence une continuité à long terme des modifications observées lors des études en

laboratoire même s'il semble que les cinétiques de précipitation notamment sont surévaluées par rapport à ce qui se passe expérimentalement. Cependant, l'évolution du pH est difficilement comparable entre l'expérience et la simulation. En effet, les expériences batch n'informent pas sur l'évolution de ce paramètre ; et en conditions *in situ* de Tournemire, son évolution vers une acidification est supposée par les mécanismes réactifs considérés (dissolution de la calcite, oxydation de la pyrite). Or, les simulations numériques ont plutôt tendance à indiquer une augmentation du pH jusqu'à pH=11 environ mais sont faites sous conditions réductrices.

Il est difficile de concevoir des essais à long terme sur la réactivité fer métal / argilite dans des conditions d'un dispositif de stockage. Lorsque des études *in situ* sont lancées, elles ont souvent soit pour but premier l'observation de la corrosion du fer et non de l'évolution de l'argilite en contact, soit des conditions d'oxydoréduction et de température correspondant à la phase réductrice du stockage. Dans le cadre de l'étude de corrosion lancée à Tournemire dans un contexte naturel (pas de paramètres physico-chimiques initialement imposés), il paraît incontournable de caractériser l'argilite et l'interface argilite/acier en plus de la corrosion des aciers. Une double approche (expérimentations et simulations numériques) a été retenue pour apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- quels sont les mécanismes réactifs qui entrent en jeu ?
- les conditions liées au contexte de mise en place (EDZ, contexte hydraulique, argilite naturelle ou recompactée) ont-elles une influence ? Si oui, quelle est-elle ?
- le temps d'exposition a-t-il un impact sur les vitesses de corrosion des aciers et sur les transformations minéralogiques au sein de l'argilite ?
- quelle est l'étendue de la propagation du front d'altération au sein de l'argilite ?
- quelle est l'évolution de la porosité et l'impact sur les propriétés de transport de l'argilite ?
- quelles sont les conditions d'oxydoréduction du milieu après 10 ans d'enfouissement ?
- quelle est l'évolution de l'oxygène dans le système ? Quelle a été la durée du transitoire oxydant ?

Et ainsi répondre à la question générale :

***Quelles sont les transformations physico-chimiques subies par l'argilite de Tournemire au contact du fer métal en contexte naturel ?***

## **6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Andra, 2005b. Dossier 2005 Argiles. Synthèse : Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse. 239 pages.
- Andra, 2005c. Dossier 2005 Argiles. Tome 3 : Corrosion des matériaux métalliques. Rapport Andra C.RP.ASCM.04.015/A. 363 pages.
- Andra, 2005d. La corrosion des composants métalliques du stockage : les (sur)conteneurs de colis de déchets vitrifiés et de combustibles usés et les infrastructures métalliques. Note Technique andra C.NT.ASCM.03-0012.
- Beranger G. et Mazille H., 2002. Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes. Editions Hermes (ISBN 2-7462-0466-5).
- Bildstein O., Trotignon L., Perronnet M., Jullien M., 2006. Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. *Physics and Chemistry of the Earth*, 31, 618-625.
- Carlson L., Karnland O., Oversby V.M., Rance A.P., Smart N.R., Snellman M., Vähänen M., Werme L.O., 2007. Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 334-345.

- Charpentiera D.**, Devineau K., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Villieras F., 2006. Bentonite-iron interactions under alkaline condition: an experimental approach. *Applied Clay Science*, 32, p. 1-13.
- Chivot J.**, 2004. Thermodynamique des produits de corrosion. Collections Sciences et Techniques. Publications Andra. 141 pages.
- Combarieu de G.**, Barboux P., Minet Y., 2007. Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: from experiments to thermodynamic/ kinetic modelling. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 346-358.
- Crusset D.**, 1998. Mécanismes et paramètres contrôlant la corrosion d'un acier non ou faiblement allié dans un stockage géologique profond. application au dimensionnement du surconteneur de déchets vitrifiés et du conteneur de combustibles usés. Note Technique Andra C.NT.AMAT.98-053/A.
- David D.**, 2001. Analogues archéologiques et corrosion. Collections Sciences et Techniques. Publications Andra. 76 pages.
- Dillmann Ph.**, Mazaudier F. et Hoerlé S., 2004. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I- Rust characterization of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion. *Corrosion Science*, Vol. 46, p. 1401-1429.
- Foct F.**, Cabrera J., Dridi W., Savoye S., 2004. Corrosion behaviour of carbon steel in the Tournemire clay. Eurocorr 2004, proceedings of the 2<sup>nd</sup> International workshop: *Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems*, September, Nice, France, 10 pages.
- Foct F.** et Vigne P., 2004a. Influence du degré de saturation de l'argile MX-80 sur la corrosion de l'acier carbone. Rapport EDF R&D HT-29/04/024/A.
- Foct F.** et Vigne P., 2004b. Estimation empirique de la cinétique de corrosion localisée des aciers non et faiblement alliés : évolution du facteur de piqûration. Rapport EDF R&D HT-29/04/013/A.
- Foct F.**, 2006. Projet Stockage HAVL - Étude de la corrosion d'un acier au carbone et de deux aciers inoxydables dans l'argile de Tournemire: expertise après 6 ans d'exposition. Rapport EDF R&D HT-29/05/067/A.
- Fukushi K.**, Sugiura T., Morishita T., Takahashi Y., Hasebe N. et Ito H., 2010. Iron-bentonite interaction in the Kawasaki bentonite deposit, Zao area, Japan. *Applied Geochemistry*, Vol. 25, p. 1120-1132.
- Gaudin A.**, Gaboreau S., Tinseau E., Bartier D., Petit S., Grauby O., Foct F., Beaufort D., 2009. Mineralogical reactions in the Tournemire argillite after in-situ interaction with steels. *Applied Clay Science*, 43, 196-207.
- Gras J.-M.**, 2001. Modèle semi-empirique de la corrosion des aciers non alliés en situation de stockage. Actualisation du modèle EDF 1996. Note, EDF, Moret-sur-Loing.
- Guillaume D.**, Neaman A., Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villieras F., Baronnet A., Michau N., 2003. Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic Fe. *Clay Minerals*, 38, 281-302.
- Guillaume D.**, Neaman A., Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villieras F., Michau N., 2004. Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300°C in the presence of Fe oxides. *Clay Minerals*, 39, 17-34.
- ISO 8044**, 15 août 1999. Corrosion des métaux et alliages, termes principaux et définitions. Norme internationale, numéro de référence ISO 8044 1999 (E/F/R), Genève, Suisse.
- Jeannin M.**, Calonnec D., Sabot R., Refait Ph., 2010. Role of a clay sediment deposit on the corrosion of carbon steel in 0,5 mol.L<sup>-1</sup> NaCl solutions. *Corrosion Science*, 52, 2026-2034.
- Jeannin M.**, Calonnec D., Sabot R., Refait Ph., 2011. Role of a clay sediment deposit on the passivity of carbon steel in 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> NaHCO<sub>3</sub> solutions. *Electrochimica Acta*, 56, 1466-1475.
- Landolt D.**, 2003. Traité des matériaux. Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Suisse. 552 pages.
- Lantenois S.**, Lanson B., Muller F., Bauer A., Jullien M., Plançon A., 2005. Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. smectite destabilization. *Clays and Clay Minerals*, 53/6, 597-612.
- Martin F.A.**, Bataillon C. et Schlegel M.L., 2008. Corrosion of iron and low-alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: an integrated experiment. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 379, p. 80-90.

- Marty N.**, Fritz B., Clement A., Michau N. 2010. Modelling the long term alteration of the engineered bentonite barrier in an underground radioactive waste repository. *Applied Clay Science*, 47, 82-90.
- Montes-H G.**, Fritz B., Clement A., Michau N. 2005, a. Modelling of transport and reaction in an engineered barrier for radioactive waste confinement. *Applied Clay Science*, 29, 155-171.
- Montes-H G.**, Fritz B., Clement A., Michau N. 2005, b. Modelling of geochemical reactions and experimental cation exchange in MX80 bentonite. *Journal of Environmental Management*, 77, 35-46.
- Montes-H G.**, Marty N., Fritz B., Clement A., Michau N. 2005, c. Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement. *Applied Clay Science*, 30, 181-198.
- Neff D.**, 2003. Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 365 pages.
- Neff D.**, Dillmann Ph., Bellot-Gurlet L. et Beranger G., 2005. Corrosion of iron archeological artefacts in soil: characterization of corrosion system. *Corrosion Science*, Vol. 47, p. 515-535.
- Neff D.**, Dillmann Ph., Descostes M. et Beranger G., 2006. Corrosion of iron archeological artefacts in soil: estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations. *Corrosion Science*, Vol. 48, p. 2947-2970.
- Pena J.**, Torres E., Turrero M.J., Escribano A. et Martin P.L., 2008. Kinetic modelling of attenuation of carbon steel canister corrosion due to diffusive transport through corrosion product layers. *Corrosion Science*, Vol. 50, p. 2197-2204.
- Perronnet M.**, 2004. Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique. Thèse, Institut national polytechnique de Lorraine, 281 pages.
- Pourbaix M.**, Klimzack-Mathieiu L., Mertens Ch., Meunier J., Vanleugenhague Cl., Laureys J., Neelemans L. et Warzee M., 1963. Potentiokinetic and corrosimetric investigations of the corrosion behaviour of alloy steels. *Corrosion Science*, Vol. 3, p. 239-259.
- Pourbaix M.**, 1974. Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice. *Corrosion Science*, Vol. 14, p. 25-82.
- Saheb M.**, Neff D., Dillmann Ph., Matthiesen H. et Foy E., 2008. Long term corrosion behavior of low-carbon steel in anoxic environment: characterization of archeological artefacts. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 379, p. 118-123.
- Samper J.**, Lu C., Montenegro L., 2008. Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, 306-316.
- Savage D.**, Watson C., Benhow S., Wilson J., 2010. Modelling iron-bentonite interactions. *Applied Clay Science*, 47, 91-98.
- Schlegel M.L.**, Bataillon C., Benhamida K., Blanc C., Menut D., Lacour J.-L., 2008. Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface : a microscopic-scale study. *Applied Geochemistry*, 23, 2619-2633.
- Stratmann M.**, Bohnenkamp K. et Engell H.-J., 1983. An electrochemical study of phase-transitions in rust layers. *Corrosion Science*, Vol. 23(9), p. 969-985.
- Stratmann M.**, 1990. The atmospheric corrosion of iron and steel. *Metallurgica I Odlewnictwo* (trad. anglaise), Vol. 16(1), p. 46-52.
- Taniguchi N.**, Kawasaki M., Kawakami S. et Kubota M., 2004. Corrosion behaviour of carbon steel in contact with bentonite under anaerobic condition, Eurocorr 2004, *Proceedings of the 2nd International Workshop "Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems"*, Publication Andra, Science and Technology Series.
- Wilson J.**, Savage D., Cuadros J., Shibata M., Ragnarsdottir K.V., 2006, a. The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 70, 306-322.
- Wilson J.**, Cressey G., Cressey B., Cuadros J., Ragnarsdottir K.V., Savage D., Shibata M., 2006, b. The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 70, 323-336.

## **Chapitre 2 : Démarches expérimentales, analytiques et numériques**





# 1 LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL IN SITU

## 1.1 PRESENTATION DU SITE DE TOURNEMIRE

La station expérimentale de l'IRSN est installée dans un ancien tunnel ferroviaire de la Boutinenques. Elle se situe au sud du Massif Central, à 25 km au sud de Millau et à proximité des communes de Roquefort-sur-Soulzon et de Tournemire.

Le massif de Tournemire appartient à la région des Grands Causses. Le contexte géologique du secteur de Tournemire est constitué d'un bloc de couches sédimentaires subhorizontales permo-mésozoïque. Il est délimité au Nord par la faille régionale du Cernon et au Sud par la faille régionale de St Jean d'Alcapiès (Figure II-28). La faille du Cernon, orientée Est-Ouest, présente un rejet d'environ 400 m mettant en contact les calcaires de l'Hettangien au Nord avec les argilites du Toarcien au Sud. Le secteur est également affecté par la faille de Tournemire, orientée NE-SO, qui s'arrête contre la faille du Cernon et recoupe la faille de St Jean d'Alcapiès.

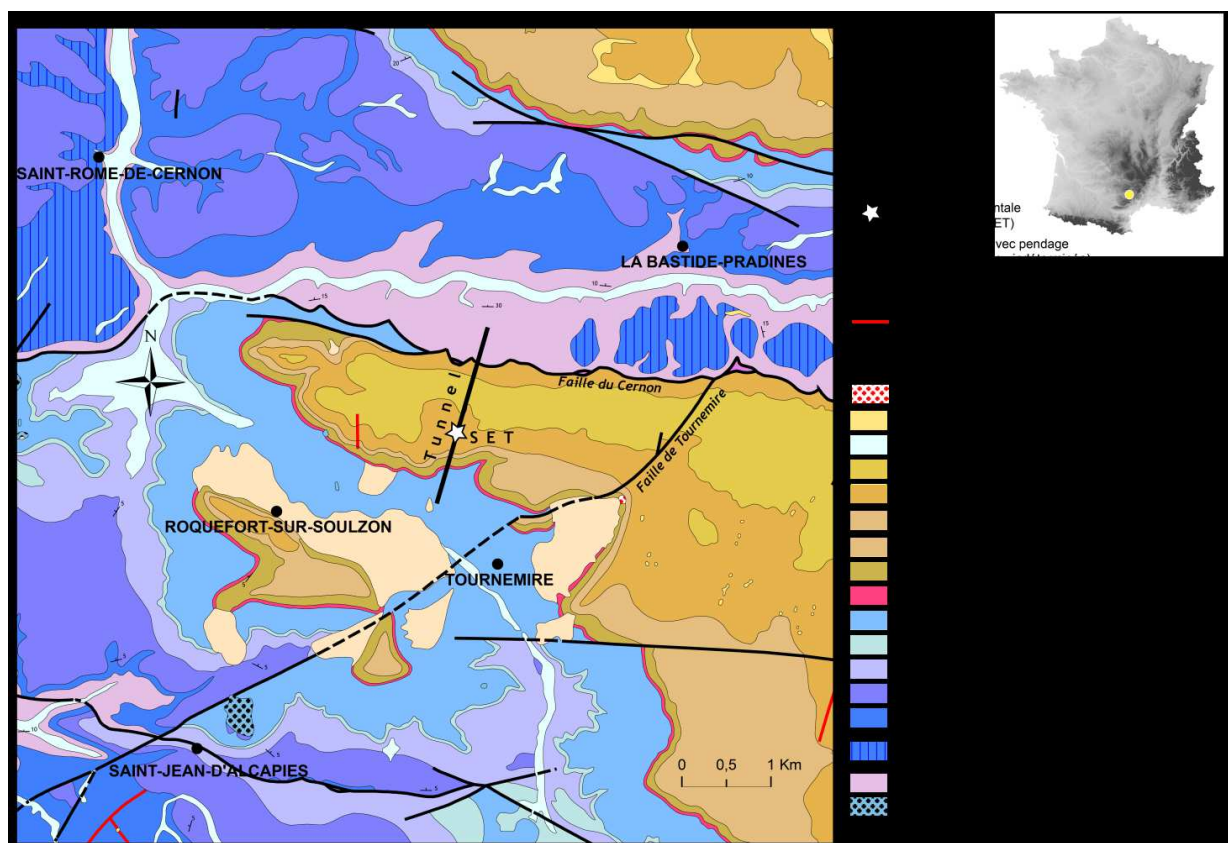


Figure II-28 : carte géologique simplifiée du secteur de Tournemire avec la localisation du tunnel et du site expérimental (document IRSN d'après modification de BRGM, 1984)

La série sédimentaire de Tournemire est monoclinale avec un pendage de 5° vers le Nord (Figure II-29). Trois ensembles sédimentaires jurassiques d'origine marine sont identifiables :

- un niveau inférieur (environ 300 m d'épaisseur) correspondant à des formations dolomitiques et calcaires de l'Hettangien, du Sinémurien et du Carixien qui constitue un aquifère,
- un niveau intermédiaire (environ 250 m d'épaisseur) correspondant aux formations argileuses du Domérien et du Toarcien constituant une barrière très peu perméable entre les aquifères,
- un niveau supérieur (plus 300 m d'épaisseur) correspondant à des formations dolomitiques et calcaires de l'Aalénien qui constitue un second aquifère, du Bajonien et du Bathonien.

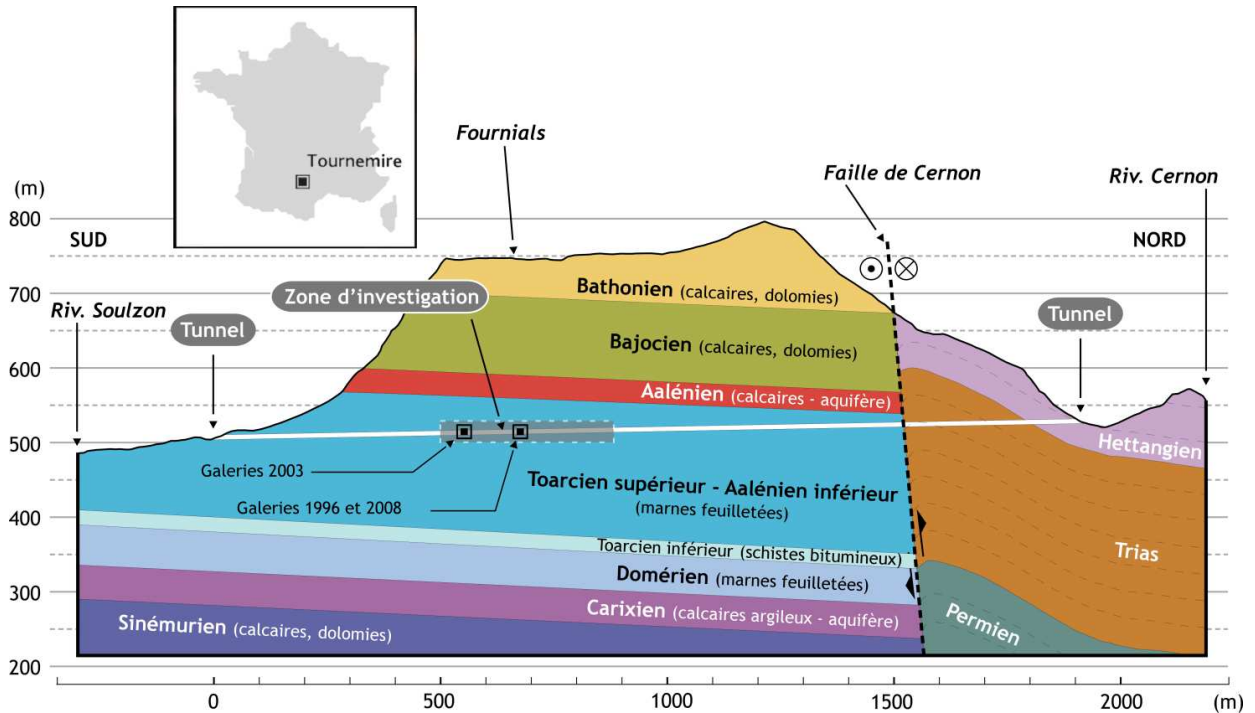


Figure II-29 : coupe géologique de la Station Expérimentale de Tournemire (document IRSN)

La Station Expérimentale de Tournemire est accessible par un ancien tunnel ferroviaire d'une longueur de 1885 m. Ce tunnel traverse la formation argileuse du Toarcien supérieur de l'entrée Sud à la faille régionale du Cernon, puis les calcaires du Trias et de l'Hettangien à la sortie Nord. La zone d'investigation utilisée par l'IRSN se situe à environ 800 m de l'entrée Sud (Figure II-29). Cette formation argileuse présente plusieurs analogies avec celle du site de Bure choisie en tant que formation hôte du laboratoire souterrain de l'Andra. En effet, la couche argileuse est encadrée par deux aquifères calcaires et limitée par une grande faille régionale hydrauliquement active, permet l'analyse de l'impact hydraulique, géochimique et mécanique de ces conditions aux limites. La partie inférieure de la couche argileuse est hydrauliquement en charge ce qui est une configuration d'intérêt particulier pour l'étude des couches en profondeur. Du point de vue du champ proche, le tunnel datant de plus de 100 ans, donne accès à l'évaluation de la zone perturbée par les travaux d'excavation en fonction du temps et à la comparaison avec des galeries creusées récemment dans deux contextes différents du point de vue structural (Cabrera et al., 2001).

## 1.2 LA DEMARCHE EXPERIMENTALE *IN SITU*

Dans un cadre de collaboration entre l'IRSN et EDF, le programme « CORROSION » a été initié en 1998 dans la Station Expérimentale de Tournemire. Le but étant de tester trois types d'aciers en contact avec de l'argilite et ainsi comprendre les interactions entre le fer métal et l'argilite.

### 1.2.1 MISE EN PLACE DE L'EXPERIENCE

Les essais ont été réalisés en positionnant des disques d'acier au contact de l'argilite dans huit forages de 46 mm de diamètre répartis dans le tunnel selon deux zones (Figure II-30) :

- cinq forages verticaux d'une longueur de 3 m dans l'EDZ (Excavation Damage Zone) sous le radier du tunnel avec une circulation d'eau,
- trois forages horizontaux d'une longueur de 10 m dans la zone hors de l'influence de l'EDZ du tunnel et sans flux d'eau.

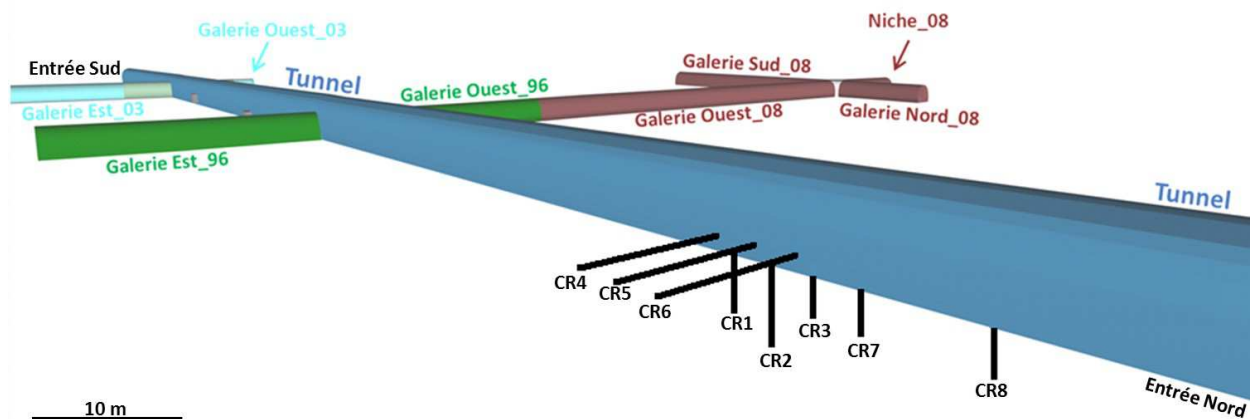


Figure II-30 : répartition des huit forages CR dans la Station Expérimentale de Tournemire

Chaque forage contient cinq coupons de chaque aciers séparés les uns des autres par de l'argilite de Tournemire et dont la disposition est schématisée à la Figure II-31. Les disques mis en place dans les forages mesurent 40 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur et sont nommés « CC » pour l'acier carbone, « CR » pour l'acier inoxydable réfractaire et « CI » pour l'acier inoxydable austénitique dans le forage horizontal CR6 et « ZC » pour l'acier carbone et « ZR » pour l'acier inoxydable réfractaire dans le forage vertical CR8.

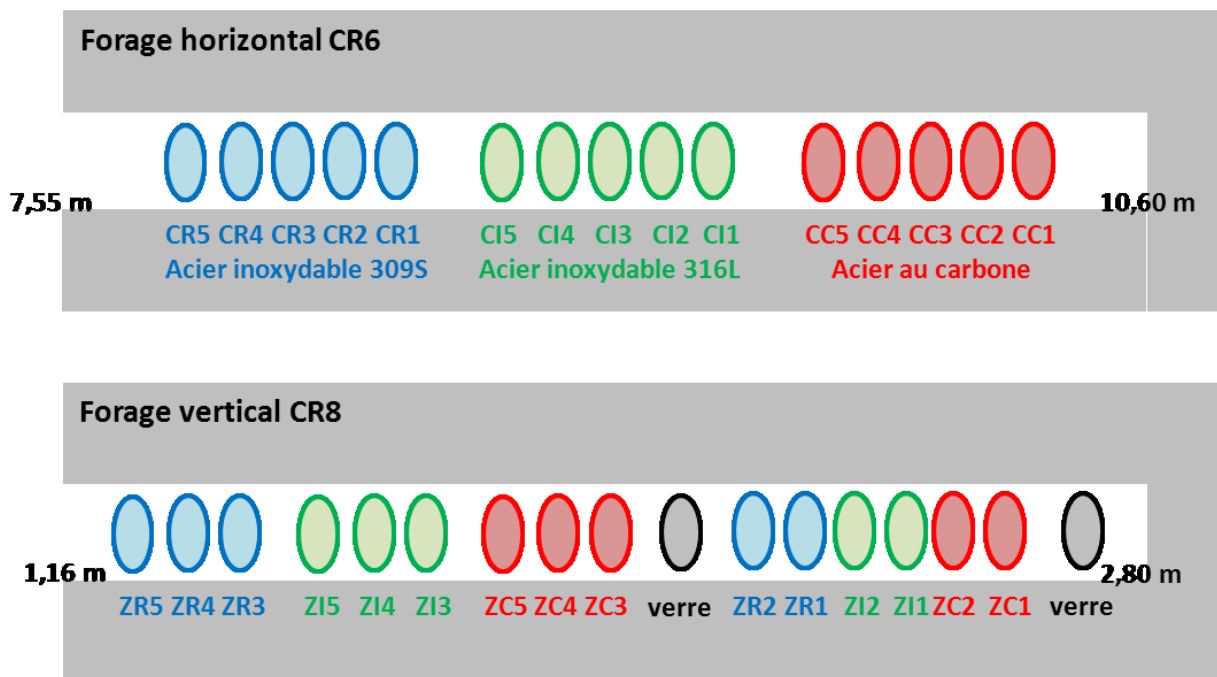


Figure II-31 : disposition des disques d'acier dans les forages CR6 et CR8

Trois durées expérimentales ont été choisies dont chacune comporte un forage horizontal et un forage vertical (Figure II-30). La première phase d'une durée de 2 ans a porté sur l'étude de la corrosion des aciers dans les forages CR3 et CR4 (Foct et al., 2004). La deuxième phase d'une durée de 6 ans a concerné à la fois l'étude de la corrosion des aciers (Foct, 2006) et l'évolution de la matrice argileuse au contact (Gaudin et al., 2009) dans les forages CR5 et CR7. Enfin, la dernière phase d'une durée de 10 ans constitue les travaux ici présentés pour les forages CR6 et CR8.

## 1.2.2 CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX

### 1.2.2.1 L'argilite de Tournemire

Le milieu argileux de Tournemire au niveau du tunnel (Toarcien supérieur) est constitué de roches compactes (argilites et marnes) de texture anisotrope. D'un point de vue minéralogique, au niveau du tunnel (flèche noire sur la **Figure II-32**), l'argilite de Tournemire est composée d'une fraction argileuse dominante à 60 % correspondant à de l'illite (16 %), des interstratifiés illite/smectite (30 %), de la kaolinite (10 %) et de la chlorite (4 %). Elle contient également des carbonates à 15 % (calcite et dolomite), des silicates à 20 % tels que du quartz (16 %) et des feldspaths-K (4 %), des sulfures notamment sous forme de pyrite à 2 % et des minéraux accessoires.

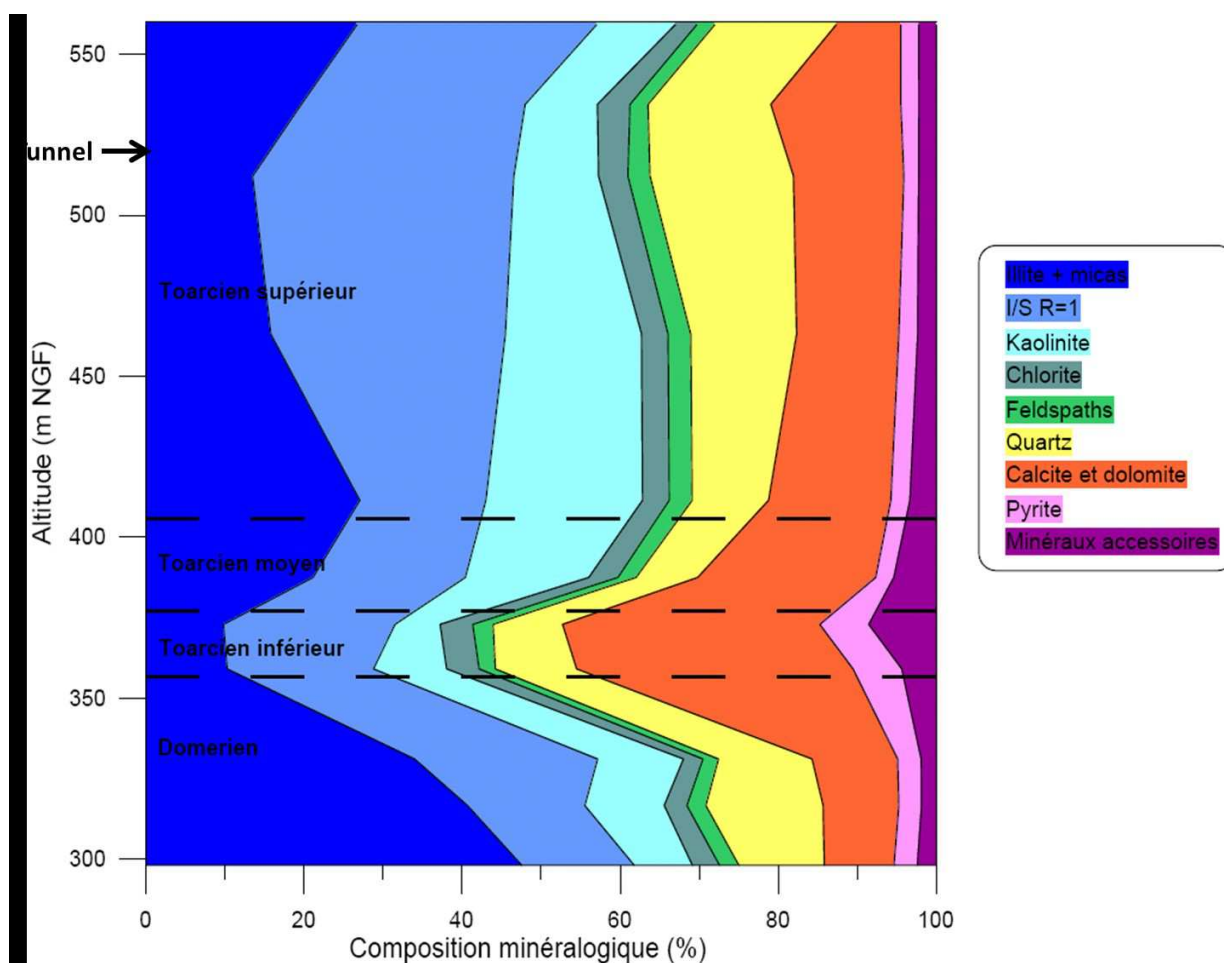


Figure II-32 : estimation semi-quantitative des proportions moyennes des minéraux des argilites du Toarcien et du Domérien du massif de Tournemire (Bensenouci, 2010)

L'argilite de Tournemire a été mise en place sous deux formes (**Figure II-33**) :

- dans le forage horizontal CR6, elle est sous la forme d'une poudre compactée manuellement,
- dans le forage vertical CR8, des tronçons des carottes extraites ont été remplacés en contact avec l'acier avec de la poudre d'argilite au niveau de l'interface. Cette différence de structure du matériau initial a entraîné un contact très irrégulier de la carotte d'argilite avec les disques d'aciers.



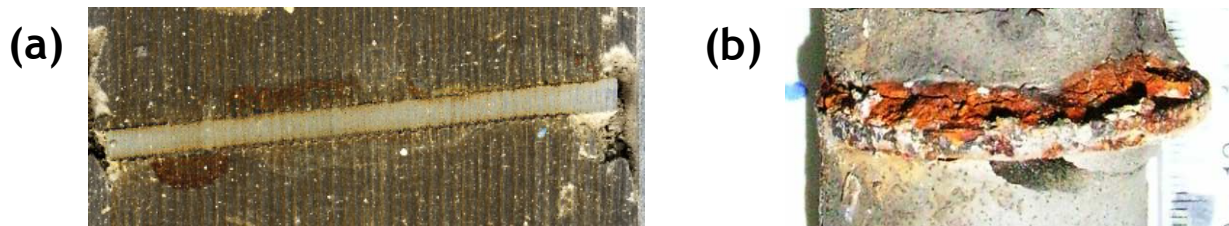


Figure II-33 : argilite de Tournemire recompactée (a) et carotte d'argilite de Tournemire (b) en contact avec un acier carbone

Du fait des différences de propriétés physiques de ces matériaux, la comparaison des résultats des deux forages entre eux est rendue difficile. En effet, les propriétés de transport et de diffusion ne sont pas les mêmes dans un matériau « massif » et un matériau réduit en poudre puis compacté (porosité plus importante).

### 1.2.2.2 Les aciers

Les aciers utilisés pour cette étude sont un acier carbone A42 (envisagé comme matériau des (sur)conteneurs des déchets HAVL), un acier inoxydable austénitique réfractaire 309S (utilisé comme matériau des conteneurs des déchets vitrifiés) et un acier inoxydable austénitique 316L. Les compositions chimiques de ces aciers sont présentées dans le **Tableau II-7** où la quantité de fer est calculée par balance avec les autres éléments chimiques présents.

Tableau II-7 : composition chimique des aciers A42, 309S et 316L (d'après Foct, 2006)

Aciers	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Fe
	Composition chimique [% massique]								
Carbone A42	0,18	0,59	0,01	0,03	0,14	0,04	0,04	0,01	98,96
Réfractaire 309S	0,06	1,72	0,02	<0,01	0,31	13,55	22,70	0,10	61,54
Austénitique 316L	0,02	1,78	0,03	0,03	0,69	10,95	16,90	2,10	67,50

D'un point de vue industriel, l'acier carbone, aussi nommé acier non-allié, est principalement constitué de fer. Il est principalement utilisé dans les industries lourdes, le bâtiment et les industries mécaniques. Sa faible résistance à la corrosion nécessite l'emploi de traitements de surface tels que la peinture ou la galvanisation. Les aciers inoxydables présentent la même base d'alliage fer-carbone avec au minimum 10% de chrome qui lui garantit la formation d'une couche de passivation (Philibert et al., 1997) et par conséquent une bonne résistance à la corrosion. L'acier inoxydable réfractaire est caractérisé par son importante résistance à la chaleur et l'acier inoxydable austénitique est le plus malléable même à faible température.

## 1.2.3 PRELEVEMENT, TRAITEMENT ET OBSERVATION DES ECHANTILLONS

### 1.2.3.1 Le surcarottage des forages CR6 et CR8

Les surcarottages des forages CR6 et CR8 ont été réalisés du 14 au 23 octobre 2009 respectivement à l'air et à l'eau avec un diamètre de 200 mm dans le but de préserver le forage initial fait il y a 10 ans ainsi que les échantillons qu'il contient. Les fluides de forage utilisés présentent un risque d'oxydation postérieure à l'extraction des échantillons.

Dans le forage CR6, les échantillons d'aciers n'ayant été positionnés qu'au-delà de 8,00 m de distance avec la paroi du tunnel, le forage est destructif jusqu'à 7,55 m. Dès lors, le surcarottage est fait en une seule fois de 7,55 m à 10,60 m. Malgré la présence de quatre cassures de la carotte (8,12 m ; 8,60 m ; 9,07 m ; 9,75 m), aucune interface n'a été mise en contact avec l'air.

Le surcarottage du forage CR8 est fait en deux passes : de 1,16 m à 2,38 m et de 2,38 m à 2,80 m. La première partie de carotte a dû être sortie après le blocage du carottier et le broyage de la carotte entre 1,30 m et 1,45 m et entre 1,90 m et 2,38 m. La seconde carotte (2,38 à 2,80 m) est extraite sans difficulté.

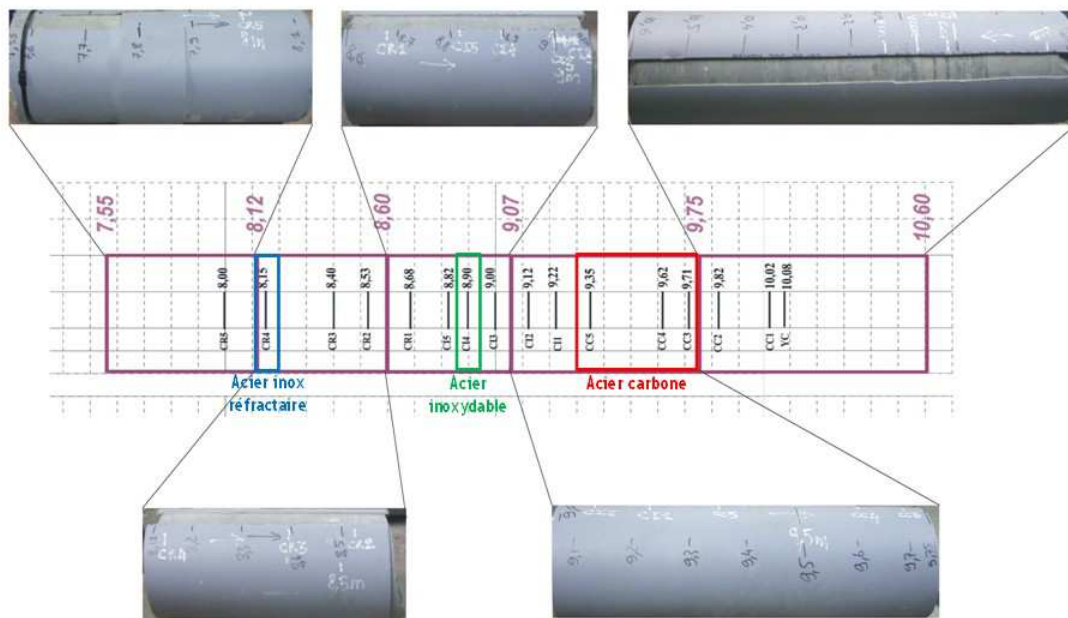
Les carottes sont gainées dans un tube PVC suivant leurs cassures et conditionnées sous vide après balayage à l'argon dans du plastique à bulles et des sacs aluminisés.

### 1.2.3.2 L'échantillonnage des forages CR6 et CR8

Après leur conditionnement sous vide à la Station Expérimentale de Tournemire, les carottes sont transférées au centre EDF des Renardières. A partir de radiographies des carottes, elles sont coupées en tronçon dont chacun contient un ou plusieurs échantillons d'interfaces argilite/acier. Les échantillons sont répertoriés pour cette thèse comme suit :

- forage horizontal CR6 (Figure II-34) :
  - 8,12 m - 8,30 m : acier inoxydable réfractaire CR4,
  - 8,84 m - 8,95 m : acier inoxydable CI4,
  - 9,29 m - 9,40 m : acier carbone CC5,
  - 9,40 m - 9,48 m : acier carbone CC4,
  - 9,48 m - 9,56 m : acier carbone CC3.
- forage vertical CR8 (Figure II-35) :
  - 1,43 m - 1,61 m : aciers carbone ZC5 (un coté de l'interface d'argilite), ZC4 et ZC3,
  - 1,61 m - 1,83 m : acier inoxydable réfractaire ZR2.

Ces découpes ont été réalisées à l'air car le matériel de découpe et les carottes sont trop imposants pour pouvoir créer un environnement sous gaz inerte (azote ou argon). Cela entraîne un risque supplémentaire d'oxydation postérieure à l'extraction des échantillons.



Surcarottage CR6

IRSN

J. Cabrera

Figure II-34 : localisation des échantillons argilite/acier dans le forage horizontal CR6

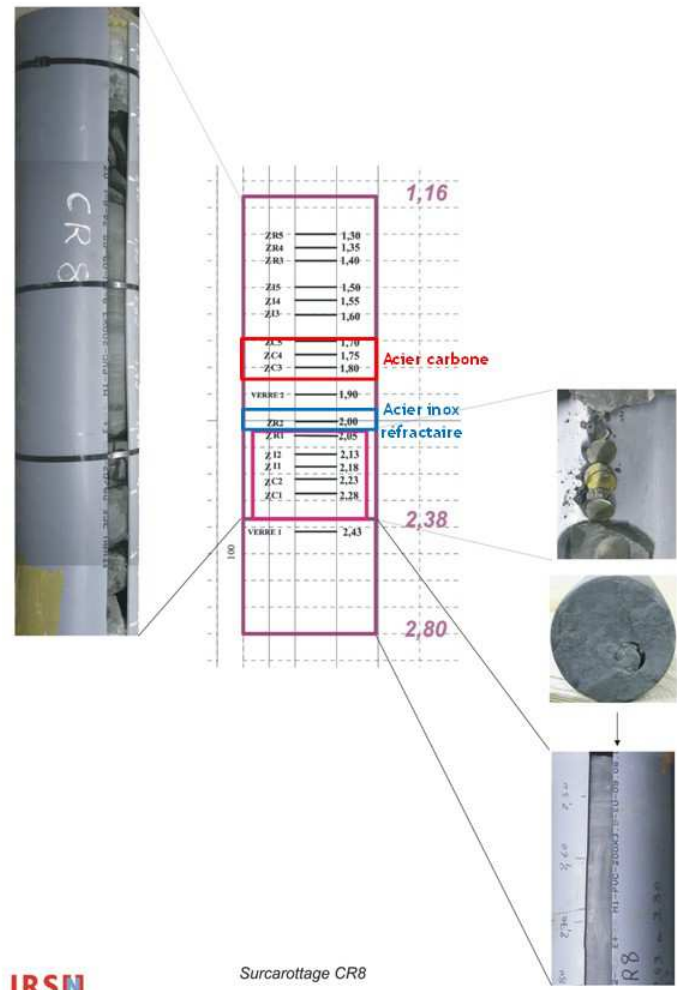


Figure II-35 : localisation des échantillons argilite/acier dans le forage vertical CR8

Les échantillons du forage horizontal CR6 sont suffisamment compacts pour être coupés en deux parties égales à l'aide d'une scie à fil diamanté selon le dispositif expérimental schématisé à la Figure II-36. Une bouteille d'azote est connectée à un tuyau attaché à la structure de la scie et un cylindre-échantillon est placé encore emballé sur le plateau de découpe. Un sac à gants est passé par-dessus la scie afin de l'entourer complètement puis fixé avec de la tarlatane tout autour de la structure de la scie afin de créer une étanchéité maximale vis-à-vis de l'atmosphère extérieure. Un flux continu d'azote est mis en place afin de chasser l'oxygène présent dans le dispositif et de minimiser le risque d'oxydation de l'échantillon.



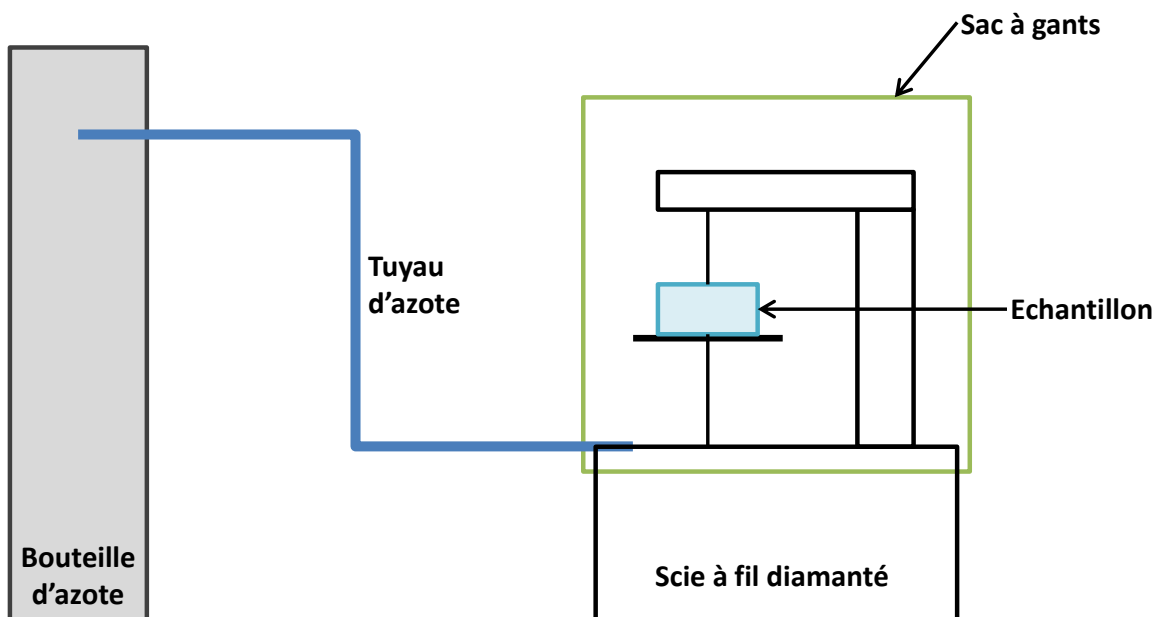


Figure II-36 : schéma du dispositif expérimental de découpe des échantillons du forage horizontal CR6

Une fois le dispositif opérationnel, l'échantillon est sorti du sac aluminisé et l'orientation de l'interface par rapport au forage est reportée. Puis le diamètre de l'échantillon est aligné avec le fil de la scie avant de lancer la découpe permettant la séparation des deux demi-interfaces. Une moitié est placée en boîte à gants afin d'être sous-échantillonnée et réduite en poudre par la suite. L'autre moitié subit une rapide observation macroscopique avant d'être placée sous vide dans un sac aluminisé. Elle permettra de réaliser des sections polies et des lames minces de l'interface.

Pour le forage vertical CR8, les morceaux d'argilite du forage initial ne sont pas solidaires avec l'argilite du surcarottage et ne permettent pas une découpe à la scie. De plus, le fait d'avoir plusieurs interfaces dans le même tronçon augmente les risques de problèmes tels que le blocage du fil lors de la découpe. Cependant, il est possible de les extraire de la carotte en les poussant vers l'extérieur selon le schéma de la Figure II-37. Les échantillons d'acier carbone, ne présentent qu'un côté d'interface acier/argilite soudé qui est conservé pour réaliser les sections polies. La seconde interface est sous-échantillonnée et réduite en poudre.

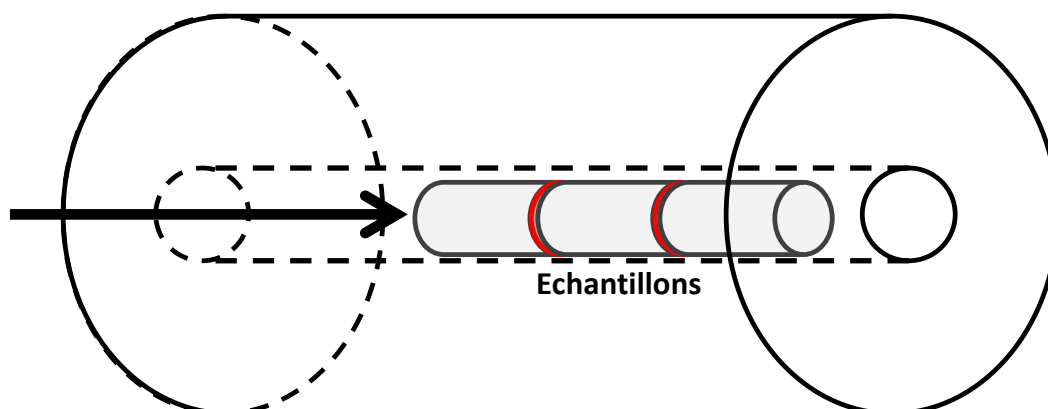


Figure II-37 : schéma du dispositif expérimental d'échantillonnage du forage vertical CR8

### **1.2.3.3 Sous-échantillonnage et broyage des échantillons**

Les demi-carottes du forage horizontal CR6 placées en boîte à gants sont sous-échantillonnées par des découpes successives. Puis chaque morceau d'argilite est placé dans un flacon référencé au nom de l'échantillon. Lorsqu'il s'agissait du sous-échantillon au contact avec l'acier carbone, les éléments rougeâtres sont séparés au maximum du reste de l'argilite et l'acier est gratté afin de récupérer un maximum d'argilite altérée. Pour les aciers inoxydables dont les disques se sont désolidarisés de l'argilite au moment de la coupe un sous-échantillonnage plus fin a tout de même été fait à proximité du contact. Chaque sous-échantillon est broyé manuellement jusqu'à obtenir la poudre la plus homogène possible. Afin de limiter les risques de contamination d'un échantillon à l'autre, deux mesures ont été prises :

- laver le matériel (mortier, pilon et spatules) entre chaque broyage à l'eau distillée et à l'éthanol,
- commencer par le sous-échantillon le plus éloigné de l'interface et de revenir vers le contact. Ainsi, les risques d'avoir une contamination d'une autre poudre avec de l'argilite altérée sont limités.

Au final, 62 sous-échantillons ont été constitués selon la répartition suivante :

- CC3 : 11 échantillons en poudre et ½ disque d'acier carbone,
- CC4 : 10 échantillons en poudre et ½ disque d'acier carbone,
- CC5 : 14 échantillons en poudre et ½ disque d'acier carbone,
- CR4 : 14 échantillons en poudre, un échantillon de 4 cm d'argilite non broyé et ½ disque d'acier inoxydable réfractaire,
- CI4 : 12 échantillons en poudre et un disque d'acier inoxydable.

Dans le but de préserver au mieux, les échantillons sont conditionnés dans la boîte à gants. Le pas de vis du flacon est entouré d'un film de téflon avant de fermer le couvercle pour augmenter l'étanchéité. Les échantillons les plus sensibles (provenant du contact acier/argilite) sont placés dans un bocal à fermeture par levier et avec un joint en caoutchouc afin d'avoir un conditionnement le plus hermétique possible.

Les échantillons du forage vertical CR8 ne peuvent être sous-échantillonnés en boîte à gants du fait de leur résistance à la découpe et au broyage. Le sous-échantillonnage a dû se faire en fonction des fissures de dessiccation de l'échantillon. Chaque morceau d'argilite est ensuite placé sur une feuille de papier dans une barquette en aluminium puis concassé au marteau. Un broyage manuel au mortier est ensuite effectué et chaque poudre est placée dans un flacon référencé au nom de l'échantillon. Au final, 22 sous-échantillons ont été constitués selon la répartition suivante :

- ZC3 : 7 échantillons en poudre et un bloc argilite/acier carbone,
- ZC4 : 7 échantillons en poudre et un bloc argilite/acier carbone,
- ZC5 : 3 échantillons en poudre,
- ZR2 : 4 échantillons en poudre, un échantillon de 1,3 cm d'argilite non broyé et un disque d'acier inoxydable réfractaire,

Les échantillons sont mis en boîte à gants afin d'y être conditionnés de la même manière que pour le forage horizontal CR6.

### **1.2.3.4 Les échantillons de l'étude**

Les différents échantillons dédiés à ces travaux ont été observés à l'œil nu et plusieurs caractéristiques ont été mises en évidence. Les échantillons du forage horizontal CR6 argilite/acier carbone (**Figure II-38a**) présentent des auréoles rougeâtres le long du contact ainsi que des filaments serpentant dans l'argilite (échantillon CC4). Les interfaces argilite/aciers inoxydables (**Figure II-38b, c**) ne montrent aucune altération de l'argilite, ni du disque d'acier. Quelques vides de remplissage sont observables sur l'ensemble de ces échantillons.

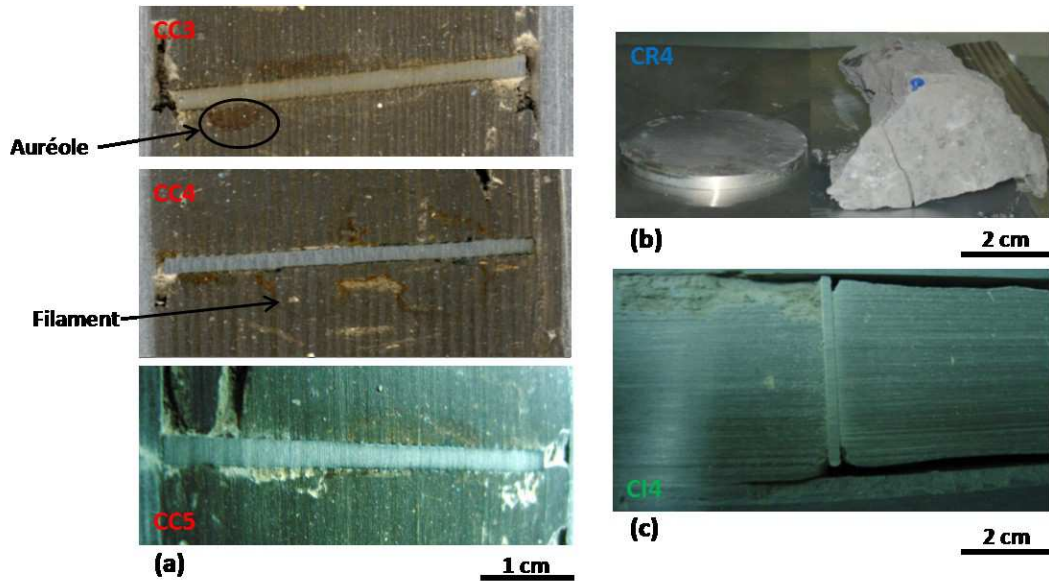


Figure II-38 : photographies des interfaces des échantillons argilite/acier carbone (a), argilite/acier réfractaire (b) et argilite/acier inoxydable (c) du forage horizontal CR6

Les échantillons du forage vertical CR8 indiquent que les morceaux d'argilite du forage initial ont été soudés aux disques d'acier par de la poudre d'argilite lors de la mise en place de l'expérience. Les interfaces supérieures des échantillons argilite/acier carbone sont restées adhérentes contrairement aux interfaces inférieures. Elles présentent une importante altération de l'argilite sur l'ensemble du pourtour de l'échantillon (Figure II-39a). Les morceaux inférieurs d'argilite permettent d'observer une légère coloration orangée de leurs surfaces (Figure II-39b). Concernant l'échantillon argilite/acier inoxydable, les morceaux d'argilite ne sont pas solidaires du coupon d'acier (Figure II-39c).

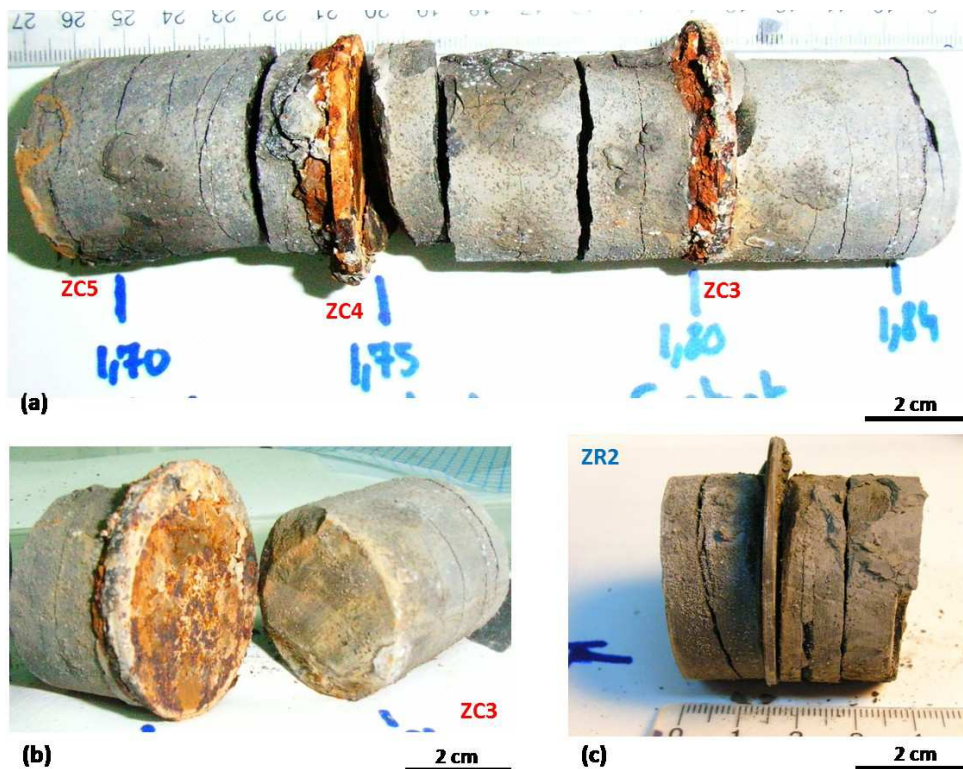


Figure II-39 : photographies des échantillons argilite/acier carbone (a) et de son interface inférieure (b) et argilite/acier réfractaire (c) du forage vertical CR8

## **2 LA DEMARCHE ANALYTIQUE**

La démarche analytique de ces travaux de thèse consiste en l'utilisation de plusieurs outils de caractérisation minéralogique, chimique et structurale. Ces différentes techniques d'analyses sont interconnectées afin d'obtenir une description précise et complète des modifications subies par l'argilite au contact de l'acier.

### **2.1 LES ANALYSES CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES**

#### **2.1.1 D.R.X.**

La Diffraction des Rayons X (DRX) est utilisée afin de caractériser la nature et la structure des phases minérales d'un matériau. Elle renseigne sur les aspects qualitatifs et quantitatifs de la composition minéralogique de l'échantillon.

Les échantillons du forage horizontal CR6 qui étaient en contact avec l'acier sont premièrement analysés sous atmosphère inerte grâce à l'utilisation d'un porte échantillon surmonté d'une capsule étanche à l'Institut des Matériaux de Nantes. Les poudres de roche totale sont placées sur le porte-échantillon de manière à ce que la poudre ne soit pas orientée. Les échantillons au contact de l'acier carbone, susceptibles de contenir une grande quantité de fer, sont traités en huit cycles de deux heures dans un diffractomètre Siemens D5000 dont le détecteur est monté en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$  et équipé pour réduire la fluorescence du fer. Il utilise une radiation  $\text{CuK}\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$  pour une acquisition du diffractogramme entre  $3,5^\circ 2\theta$  et  $70^\circ 2\theta$  avec un pas angulaire de  $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$ . Les autres échantillons sont analysés dans un diffractomètre Bruker D8-Advance dont le détecteur est monté en géométrie à source fixe  $\theta$ - $2\theta$ . Il utilise une radiation  $\text{CuK}\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$  pour une acquisition du diffractogramme en une heure entre  $3,5^\circ 2\theta$  et  $70^\circ 2\theta$  avec un pas angulaire de  $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$ .

La totalité des échantillons des forages CR6 et CR8 sont analysés à l'IC2MP à l'Université de Poitiers. Les poudres de roche totale sont de nouveau broyées puis placées sur un porte-échantillon de manière à ce que la poudre ne soit pas orientée. L'analyse est réalisée dans un diffractomètre Bruker D8-Advance dont le détecteur est monté en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ . Il utilise une radiation  $\text{CuK}\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$  pour une acquisition du diffractogramme sur un cycle de 26 minutes et un domaine angulaire de  $2^\circ 2\theta$  à  $65^\circ 2\theta$  avec un pas angulaire de  $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$ . La fraction argileuse  $<2 \mu\text{m}$  de cinq échantillons de l'interface argilite/acier carbone CC5 est extraite de manière à réaliser des lames orientées. Ces dernières sont analysées sous forme naturelle puis glycolée et enfin chauffées à  $350^\circ\text{C}$  sur un cycle de 22 minutes et un domaine angulaire de  $2^\circ 2\theta$  à  $32^\circ 2\theta$  avec un pas angulaire de  $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$ .

L'ensemble des diffractogrammes acquis est traité avec le logiciel X'Pert Highscore de PANalytical. Les diffractogrammes de lames orientées sont également décomposés à l'aide du logiciel Fityk.

#### **2.1.2 ATD-ATG**

L'analyse thermodifférentielle (ATD) consiste à caractériser la thermicité des transformations physico-chimiques de l'échantillon, en mesurant la différence de température entre l'échantillon et la référence thermique inerte, et renseigne sur la transformation énergétique de la matière (exo- ou endothermique). L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un régime de température, et renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement.

Ces mesures sont faites grâce à un analyseur thermodifférentiel et thermogravimétrique TA Instruments SDT Q600 sur des échantillons de roche totale des interfaces argilite/aciers CC4, CC5 et CI4 du forage horizontal CR6 et des interfaces argilite/aciers ZC3 et ZR2 du forage vertical CR8. Les analyses sont réalisées entre  $25^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ .

### 2.1.3 MEB-EDS

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB), basée sur le principe des interactions électrons-matière, permet de dresser une cartographie chimique en couplant le MEB avec une microsonde par sélection d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Les deux appareils utilisés au cours de ces travaux sont équipés d'un détecteur EDS de chez Brüker associé au logiciel d'acquisition Esprit.

Les cartographies chimiques sur les sections polies des échantillons CC3 et CC4 du forage horizontal CR6 sont réalisées sur un microscope à balayage JEOL JMS-7600F à l'Institut des Matériaux de Nantes. Les observations sont faites à une distance de travail de 9 mm et à une tension de 15 kV.

Les cartographies et d'analyses chimiques quantitatives sur les sections polies de l'échantillon CC5 du forage horizontal CR6 et de l'échantillon ZC3 du forage vertical CR8 sont réalisées sur un microscope à balayage Hitachi à l'IRSN/PRP-DGE/SRTG de Fontenay-aux-Roses. Les observations sont faites à une distance de travail de 16 mm et à une tension de 15 kV.

### 2.1.4 SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode non-destructive qui permet de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un échantillon, mais aussi d'étudier les modes vibrationnels ce qui la rend complémentaire de la spectroscopie infrarouge. Cette technique s'appuie sur l'effet Raman qui est un phénomène optique consistant en la diffusion inélastique d'un photon, c'est-à-dire que le milieu peut diffuser de la lumière en modifiant légèrement sa fréquence ce qui correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu. Cela permet l'obtention de spectres de diffusion d'un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon. Chaque minéral possède un spectre propre permettant de le caractériser dans un échantillon.

Les spectres sont réalisés grâce à un spectromètre Raman Horiba-Jobin Yvon LabRAM-300 qui fonctionne avec une raie excitatrice de longueur d'onde  $\lambda=514,5$  nm. Ils sont acquis par l'interface logicielle LabSpec développée par Horiba Scientific puis traités avec le logiciel CrystalSleuth. Les échantillons analysés sont les mêmes que pour les caractérisations MEB-EDS.

### 2.1.5 CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE (C.E.C.)

Les mesures de CEC sont réalisées à l'IC2MP de l'Université de Poitiers par la méthode de **Jackson (1964)**. Son principe est d'adsorber un cation déterminé par un contact entre une solution concentrée de ce cation (ici solution d'acétate d'ammonium) et les constituants du sol, puis à doser la quantité de ce cation fixée au complexe organo-humique de l'échantillon. Pour cela, une succession de saturations à l'acétate d'ammonium et de lavages à l'éthanol est réalisée et suivie par une distillation Kjeldhal (à la vapeur). Le titrage se fait sur le distillat auquel est ajouté un indicateur coloré (Tashiro) qui vire du vert au violet par ajout d'acide sulfurique. Le volume d'acide sulfurique ajouté (V) est reporté dans l'**Equation II-1** qui permet de calculer la C.E.C. en méq/100g.

$$CEC = \frac{0,05 \cdot V \cdot 100}{m_{\text{échantillon}}}$$

Équation II-4

Ces mesures sont faites sur des échantillons de roche totale des interfaces argilite/aciers CC4, CC5 et C14 du forage horizontal CR6 et des interfaces argilite/aciers ZC3 et ZR2 du forage vertical CR8.

## 2.2 LES ANALYSES STRUCTURALES

### 2.2.1 MICROTOMOGRAPHIE RX BASSE RESOLUTION

La microtomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive permettant la reconstruction d'un objet en 3D à partir d'images en coupe de ce dernier (Stock, 2009). Cette méthode est basée sur l'analyse multidirectionnelle de l'interaction entre un faisceau de rayons X et la matière par l'enregistrement du rayonnement transmis à des détecteurs après la traversée de l'objet. Les données acquises sont collectées suivant des orientations multiples grâce auxquelles une image numérique est calculée et reconstruite mathématiquement en niveaux de gris (ou de couleurs) traduisant point par point le coefficient d'atténuation local du faisceau incident.

Cette technique de caractérisation structurale de l'échantillon permet d'apporter des éléments de réponse sur la répartition et la propagation du front d'altération dans l'argilite de part et d'autre du disque d'acier. L'argilite altérée ne présente pas la même composition que l'argilite saine ou encore que l'argilite native du massif de Tournemire, ce qui est mis en évidence par des variations d'absorptions radiologiques au cours de l'expérience.

Cette technique a été mise en œuvre par A. Mazurier de la société E.R.M. (Poitiers) sur trois échantillons (CC3 et CC5 du forage horizontal CR6 et ZC3 du forage vertical CR8) dans un système multi-échelle Viscom X8050 avec une résolution d'analyse qui s'échelonne entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ . L'imagerie 3D est faite grâce aux logiciels DigiCT 2.4.2 de Digisens et Avizo 7.0 Fire de VSC SAS. Les paramètres d'analyses sont reportés dans le **Tableau II-8**.

**Tableau II-8 : paramètres d'acquisition des analyses de microtomographie RX**

Echantillon	CC3	CC5	ZC3
Tension d'accélération	140 kV	145 kV	135 kV
Intensité	0,50 mA	0,65 mA	0,60 mA
Projections/360°	1500	1800	1800
Intégrations/projection	32	32	32
Résolution	48 $\mu\text{m}$	57 $\mu\text{m}$	38 $\mu\text{m}$

### 2.2.2 AUTORADIOGRAPHIE

L'autoradiographie est une technique d'imagerie et de quantification de la porosité des roches argileuses (Hellmuth et al., 1994). Après imprégnation de l'échantillon avec de la résine PMMA (PolyMéthylMethAcrylate) dopée au carbone 14, il est possible de réaliser une autoradiographie de l'échantillon permettant de visualiser et de quantifier la porosité en deux dimensions. Dans le cas d'une roche argileuse, la résolution spatiale est du même ordre de grandeur que la taille des grains soit environ 1 à 100  $\mu\text{m}$ . Cependant, la porosité mesurée intègre également la porosité interfoliaire car le méthylméthacrylate ayant une viscosité plus faible que l'eau, il pénètre dans l'interfoliaire des argiles. La porosité totale connectée est donc mesurée.

Deux échantillons (CC5 du forage horizontal CR6 et ZC3 du forage vertical CR8) ont été analysés selon cette technique au Laboratoire de Radiochimie HYRL de l'Université d'Helsinki (Finlande). L'ensemble du protocole expérimental est détaillé à la **Figure II-40**.

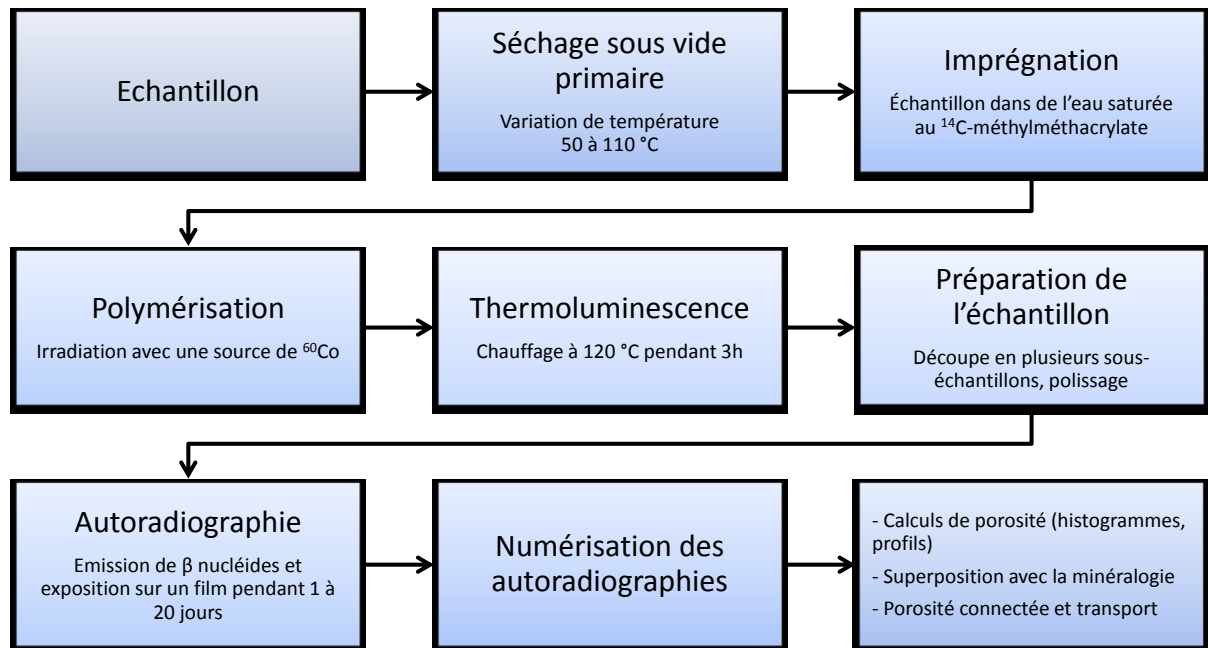


Figure II-40 : protocole expérimental mis en œuvre lors de l'autoradiographie d'un échantillon (d'après Siitari-Kauppi et al, 2011)

### 2.2.3 MEB-IMAGERIE EN ELECTRONS SECONDAIRES

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB), basée sur le principe des interactions électrons-matière, permet la caractérisation morphologique de certaines phases à l'échelle de quelques micromètres et topographique de la surface d'un échantillon.

L'acquisition d'images en électrons secondaires sur les sections polies de l'échantillon CC5 du forage horizontal CR6 et de l'échantillon ZC3 du forage vertical CR8 sont réalisées sur un microscope à balayage Hitachi à l'IRSN/PRP-DGE/SRTG de Fontenay-aux-Roses. Les observations sont faites à une distance de travail de 7,5 et 16 mm et à une tension de 20 kV.

### 2.2.4 IMPREGNATION AU KERDANE

Cette technique est basée sur le principe de la poussée d'Archimède et permet d'évaluer la masse volumique, le degré de saturation ainsi que les porosités totale et efficace d'un échantillon. Elle prend en compte toutes les irrégularités de la surface en s'affranchissant de la forme de l'échantillon.

L'échantillon solide immergé dans un liquide est soumis à une force : la poussée hydrostatique dont la valeur est égale au poids et par conséquent à la masse de liquide déplacé par l'échantillon. Connaissant la masse volumique du liquide, on peut en déduire le volume de liquide déplacé qui est équivalent au volume apparent du solide immergé :

$$V_{\text{liquide déplacé}} = \frac{m_{\text{liquide déplacé}}}{\rho_{\text{liquide}}} = V_{\text{solide}}$$

Équation II-5

Il est alors aussi possible de calculer la masse volumique moyenne du solide à partir de la masse du solide dans l'air :

$$\rho_{\text{solide}} = \frac{m_{\text{solide dans l'air}}}{V_{\text{solide}}}$$

Équation II-6

Ces mesures sont faites sur deux échantillons d'argilite éloignés d'environ 5 cm du contact argilite/acier ZR2 du forage vertical CR8.

### 2.2.5 PYCNOMETRIE HELIUM

La pycnométrie hélium est basée sur la loi des gaz parfaits et permet de déterminer le volume d'un échantillon solide (sous forme de poudre) de masse connue, ce qui donne accès à sa masse volumique. Le solide à étudier est mis en contact avec un gaz inerte, ici l'hélium en raison de son faible diamètre atomique qui lui permet de pénétrer dans de très petites cavités. L'échantillon est alors placé dans une cellule de mesure de volume  $V_{cell}$  et à une pression  $P_1$ . Indépendamment (par fermeture d'une valve), du gaz est injecté dans une cellule d'expansion de volume  $V_{exp}$  et à une pression  $P_{exp}$ . Lorsque les deux cellules sont mises en relation (par ouverture de la valve), l'hélium se détend et occupe la totalité du volume disponible et acquiert une pression  $P_2$ . Le volume réel de l'échantillon (hors porosité fermée) peut alors être déterminé par l'Equation II-4 :

$$V_{\text{échantillon}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_1 - P_{\text{exp}}}{P_2 - P_{\text{exp}}} - 1}$$

Equation II-7

De plus, connaissant la masse de cet échantillon, il est possible d'en déduire sa masse volumique effective (s'il y a une porosité fermée) par l'Equation II-5 :

$$\rho_{\text{solide}} = \frac{m_{\text{solide dans l'air}}}{V_{\text{solide}}}$$

Equation II-8

Ces mesures sont faites sur deux échantillons d'argilite éloignée d'environ 5 cm du contact argilite/acier ZR2 du forage vertical CR8.

### 2.2.6 B.E.T.

Cette technique a pour but de mesurer la surface spécifique d'un échantillon solide à l'état de poudre de diamètre inférieur à 2 mm.

Le principe de cette mesure est basé sur la détermination de la quantité de gaz, ici l'azote, nécessaire pour couvrir la surface externe d'un solide et celle de ses pores internes accessible par une monocouche complète d'adsorbât. La quantité de gaz adsorbé sur l'échantillon est mesurée à température constante et à différentes pressions de gaz. Cela permet l'obtention d'isothermes d'adsorption et de désorption qui sont utilisées pour les calculs de surface spécifique en appliquant le modèle mathématique de B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) et les Equation II-6 et Equation II-7 :

$$\frac{\frac{P_S}{P_0}}{V_{\text{ads}} \left(1 - \frac{P_S}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_M * C} + \frac{C-1}{V_M * C} * \frac{P_S}{P_0}$$

Equation II-9

$$S_S = \frac{V_M}{V_m} * S_{\text{ads}} * N$$

Equation II-10

où  $S_S$  est la surface spécifique du solide ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ;  $S_{\text{ads}}$  est la surface de la molécule d'adsorbant ( $\text{m}^2$ ) ;  $V_m$  est le volume molaire =  $22414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $P = 1 \text{ atm}$  et  $q = 25^\circ \text{ C}$ ) ;  $V_M$  est le volume de la monocouche rapportée à la masse du solide ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et  $N$  est le nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$  atomes  $\cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Ces mesures sont faites sur des échantillons de roche totale des interfaces argilite/acier carbone CC5 du forage horizontal CR6 et des interfaces argilite/aciers ZC3 et ZR2 et d'argilite éloignée d'environ 5 cm du forage vertical CR8.



## 3 SIMULATIONS NUMERIQUES : THEORIE ET CONCEPT DES CODES DE CALCUL

Afin de mieux comprendre les phénomènes d'interactions eau/roche qui contrôlent une grande partie des transformations minéralogiques, des codes géochimiques ont été développés afin de simuler les interactions minéraux / solutions aqueuses au cours du temps en considérant la dissolution irréversible des réactants et les précipitations réversibles ou non des phases secondaires. Les codes de simulations géochimiques disponibles sont basés sur les interactions fluide/roche en milieu saturé couplés ou non aux notions de transport en milieu poreux. L'eau interstitielle circulant dans le massif argileux est considérée comme le fluide et le solide est représenté par l'ensemble argilite/fer métal.

### 3.1 EVOLUTION MINERALOGIQUE : KINDIS(P)

#### 3.1.1 RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE

Le code de calcul KINDIS(P) (Madé et al., 1994) est basé sur des principes thermodynamiques et de cinétique qui permettent de déterminer les différentes constantes nécessaires pour chacun des minéraux considérés.

##### 3.1.1.1 Notions de thermodynamique

Le potentiel chimique, noté  $\mu_i$ , est la quantité d'énergie pouvant être utilisée lors d'une transformation en  $\text{J.mol}^{-1}$ . Il est relié à l'activité  $a_i$  par l'Equation II-8 :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R.T.\ln a_i$$

Equation II-11

où  $R$  est la constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  la température absolue (K) et  $\mu_i^0$  le potentiel chimique de référence de l'élément considéré ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

L'enthalpie libre, notée  $G$ , est associée au second principe de thermodynamique. Elle s'exprime en  $\text{J.mol}^{-1}$ . En posant une réaction réversible  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ , à température et pression constantes, la variation d'enthalpie libre  $G$  par unité d'avancement  $\xi$  est notée  $\frac{\partial G}{\partial \xi}$  en  $\text{J.mol}^{-1}$ , où :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi}_{P,T} = c.\mu_C + d.\mu_D - a.\mu_A - b.\mu_B$$

Equation II-12

L'Equation II-9 peut être intégrée à celle du potentiel chimique pour donner :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi}_{P,T} = c.\mu_C^0 + d.\mu_D^0 - a.\mu_A^0 - b.\mu_B^0 + R.T.\ln \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b}$$

Equation II-13

Soit :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi}_{P,T} = \frac{\partial G^0}{\partial \xi}_{P,T} + R.T.\ln \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b}$$

Equation II-14

En remplaçant  $\frac{\partial G}{\partial \xi}_{P,T}$  par  $\Delta G_T$  et  $\frac{\partial G^0}{\partial \xi}_{P,T}$  par  $\Delta G_T^0$ , l'Equation II-14 devient :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + R.T.\ln \frac{a_C^c . a_D^d}{a_A^a . a_B^b}$$

Equation II-15

A partir de la variation d'enthalpie libre, nous pouvons connaître le sens de l'évolution d'une réaction observée dans le système, selon :

- $\Delta G_T < 0$ , la réaction évolue dans le sens direct,
- $\Delta G_T > 0$ , la réaction évolue dans le sens inverse,
- $\Delta G_T = 0$ , la réaction n'évolue plus, elle a atteint un état d'équilibre.

Lorsque la composition d'un système reste le même dans le temps, il est possible de parler d'état stationnaire. Il peut être atteint quand :

- $\Delta G_T = 0$  : un système fermé se trouve à l'équilibre,
- $\Delta G_T = \text{constante}$  : les variations de concentration dues aux réactions chimiques sont compensées par le transport de masse dans un système ouvert.

Etant donné que le système considéré dans cette étude est un système fermé avec une température et une pression constantes, les transports de masse peuvent être quantifiés par la loi d'action de masse et donnent :

$$\Delta G_T^0 = -R.T.\ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = -R.T.\ln K_T$$

**Équation II-16**

où  $K_T$  représente la constante d'équilibre de la réaction chimique dans le sens direct.

A partir de l'Equation II-13, il est possible d'écrire :

$$\Delta G_T = -R.T.\ln K_T + R.T.\ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

**Équation II-17**

Soit :

$$\Delta G_T = -R.T.\ln K_T + R.T.\ln Q_T$$

**Équation II-18**

où  $Q_T$  représente le produit ionique d'activité de la réaction.

Au final, l'Equation II-16 est obtenue :

$$\Delta G_T = R.T.\ln \frac{Q_T}{K_T}$$

**Équation II-19**

Ce rapport  $Q/K$  représente le taux de saturation d'un minéral, qui correspond à un des trois cas suivants :

- $Q < K$  : la réaction est sous saturée et tente d'atteindre l'équilibre en dissolvant les réactifs pour former les produits.
- $Q > K$  : la réaction est sursaturée en réactifs et la solution tente d'atteindre l'équilibre en précipitant ces réactifs.
- $Q = K$  : la réaction n'évolue plus, elle a atteint un état d'équilibre.

### **3.1.1.2 Notions de cinétique de dissolution**

Lorsque l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint entre les différents minéraux et le fluide, la composition de la roche évolue selon deux types de réactions :

- les réactions en phase homogène : ce sont des réactions rapides entre les espèces aqueuses du fluide et souvent réversibles,
- les réactions en phase hétérogène : ce sont plutôt des réactions telles que la dissolution et la précipitation de minéraux. Elles ont le plus souvent lieu à l'interface eau-roche.

La cinétique de dissolution est régie par la vitesse de dissolution qui est dépendante de la température, du pH et de l'affinité chimique de la réaction. Pour un domaine de pH donné, la vitesse de dissolution (Murphy et al., 1987) est donnée par l'Equation II-17 :

$$v_d = k_d T \cdot S \cdot a_{H^+}^n \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-A_f^1 T}{R \cdot T}\right)\right)$$

#### Équation II-20

où  $k_d(t)$  est la constante intrinsèque de dissolution ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) à la température  $T$  (K),  $S$  est la surface réactive de minéral au contact d'un kilogramme de solution ( $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ ),  $a_{H^+}$  est l'activité de l'ion  $H^+$  en solution,  $n$  est l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'ion  $H^+$  en solution,  $R$  est la constante des gaz parfait ( $8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $A_f^1(T)$  est l'affinité chimique ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) de la réaction de dissolution du minéral à la température  $T$  qui s'écrit :

$$A_f^1 T = -R \cdot T \cdot \ln \frac{Q_T^1}{K_T^1}$$

#### Équation II-21

La vitesse de dissolution d'un minéral  $v_{dm}$  est considérée à une température donnée par l'Equation II-19 :

$$v_{dm} = k_{dm} \cdot S_{dm}^{pH} \cdot \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right)$$

#### Équation II-22

où  $k_{dm}$  est la constante de vitesse de dissolution du minéral  $m$  ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{an}$ ) et  $S_{dm}^{pH}$  est la surface réactive de l'interface minéral/solution ( $\text{m}^2/\text{kg H}_2\text{O}$ ).

La vitesse de dissolution des minéraux est sous influence du pH de par l'activité des ions  $H^+$  présents dans le fluide, suivant l'Equation II-20 :

$$k_{dm} = k_{dm}^{pH} \cdot a_{H^+}^n$$

#### Équation II-23

où  $a_{H^+}$  est l'activité des ions  $H^+$  en solution et  $n$  est un exposant déterminé expérimentalement ( $n > 0$  en solution acide,  $n = 0$  en solution neutre et  $n < 0$  en solution basique).

Trois constantes intrinsèques de dissolution ( $k_a$ ,  $k_n$  et  $k_b$ ), deux valeurs de pH ( $pH_a$  et  $pH_b$ ) et deux valeurs de pente ( $n_a$  et  $n_b$ ) sont définis pour le minéral considéré (Figure II-41) et permettent de calculer trois vitesses de dissolution.

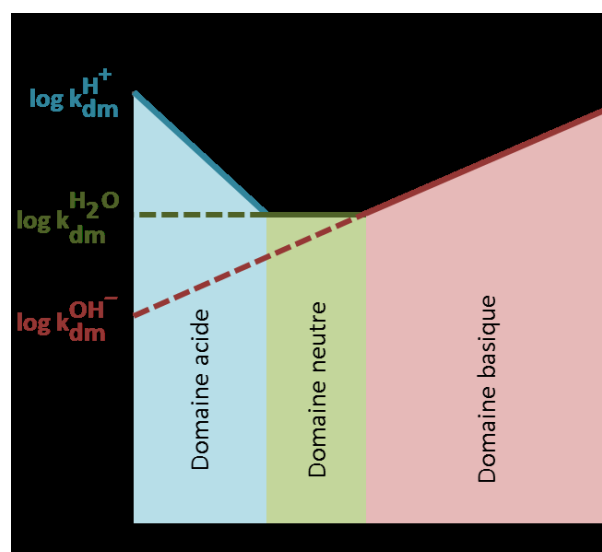


Figure II-41 : valeur de la constante  $k_{dm}$  du minéral  $m$  en fonction du pH de la solution aqueuse (d'après Madé et al, 1994)

La constante intrinsèque de dissolution  $k_{dm}$  dépend également de la température suivant la loi d'Arrhenius :

$$k_{dm}^{pH} = k_0^{pH} \cdot \exp \frac{-E_A}{R \cdot T}$$

**Équation II-24**

où  $k_0^{pH}$  est un facteur de fréquence ( $k_0^H$ ,  $k_0^{H_2O}$  et  $k_0^{OH}$ ) selon le domaine pH,  $E_A$  ( $J \cdot mol^{-1}$ ) est l'énergie d'activation de la réaction,  $R$  ( $8,314472 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) est la constante des gaz parfait et  $T$  (K) est la température.

### 3.1.2 DESCRIPTION DU CODE DE CALCUL

Le code de calcul KINDIS(P) (KINetic of DISSolution and Precipitation) a été développé au laboratoire LHyGeS de l'Université de Strasbourg (**Madé et al., 1994**). Il répond à une procédure de perturbation par incréments de temps qui permet la simulation de phénomènes de dissolution/précipitation dans un système eau-roche (**Figure II-42**). Le calcul des quantités de minéraux formés ou détruits est donné à partir de la composition de la solution pour chaque étape de la simulation. En intégrant des cinétiques, les dissolutions ou/et les précipitations des minéraux sont reconsidérés dans le temps. Les simulations effectuées par KINDIS montrent l'évolution, à une température déterminée entre 0 et 300 °C, du chemin réactionnel suivi par le système eau-roche considéré. Il dépend des paramètres thermodynamiques et cinétiques de chaque minéral qui créent un flux géochimique. En effet, pour chaque incrément, l'apport de matière en solution est fonction de la vitesse de dissolution des minéraux réactifs. L'équilibre général du système eau / roche ne sera atteint qu'après plusieurs états d'équilibre partiel qui auront été perturbés successivement (**Michau, 1997**). Le code de calcul KINDIS(P) est couplé à une base de données thermodynamiques qui regroupe les constantes relatives aux minéraux et aux espèces aqueuses en partie issues des travaux de **Fritz (1981)**. Cette base de données n'est pas figée et peut être complétée par des valeurs issues de la littérature, ou estimées dans le cas des minéraux argileux par des relations thermodynamiques (**Vieillard, 2000, 2002**).

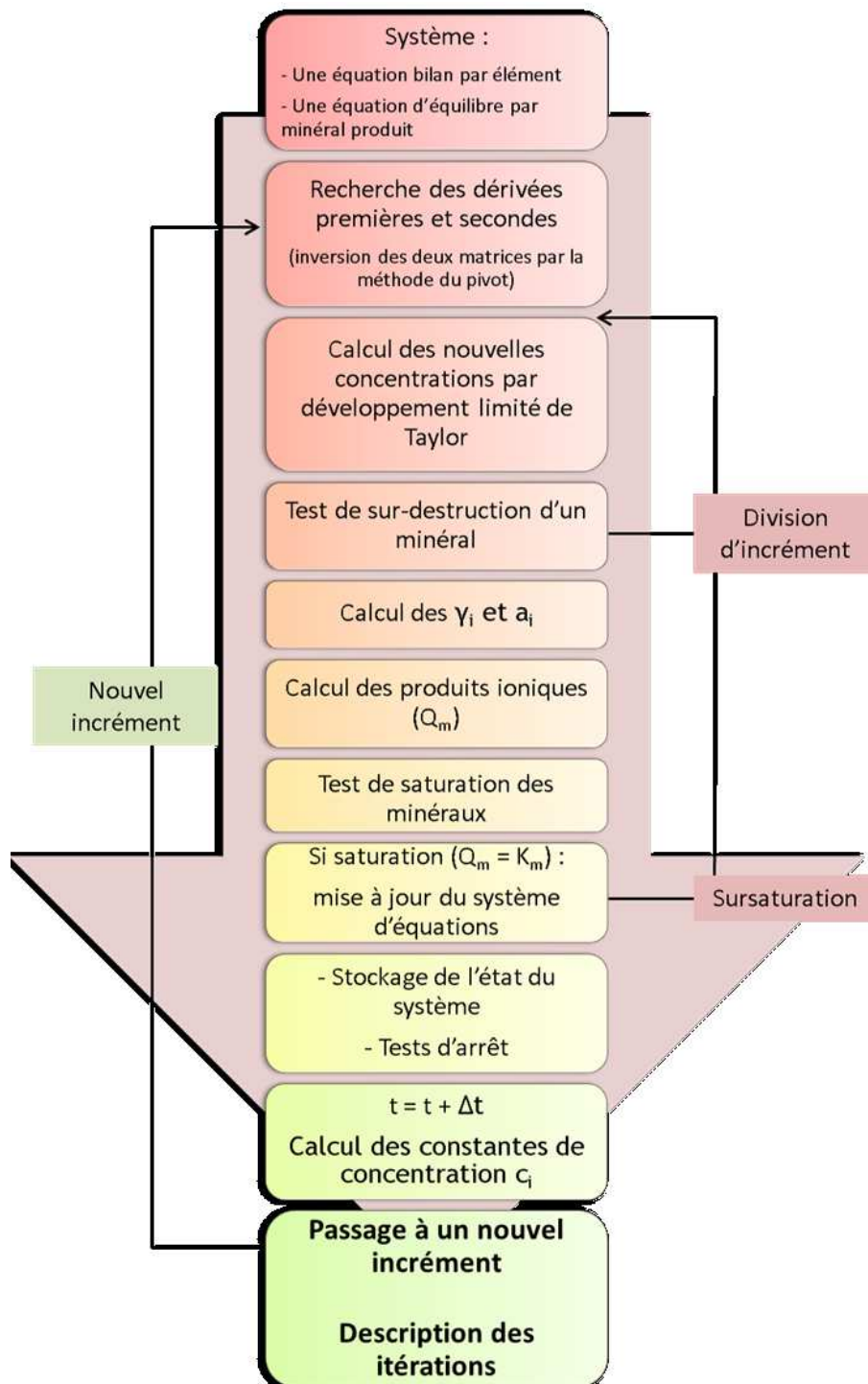


Figure II-42 : description des itérations effectuées par le code de calcul KINDIS(P) lors d'une procédure incrémentale de temps  $\Delta t$  (d'après Madé et al, 1994)

## 3.2 EVOLUTION DU TRANSITOIRE OXYDANT : HYTEC

### 3.2.1 RAPPELS DE NOTIONS DE TRANSPORT

La diffusion moléculaire et la convection sont les principaux mécanismes qui régissent le transport de masse utilisé dans Hytec.

#### 3.2.1.1 La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est un processus de transport par gradient de concentration dans un milieu. Un ion aura tendance à se déplacer du milieu où il est le plus concentré vers un milieu où il l'est moins jusqu'à que les deux concentrations soient à l'équilibre.

Dans un liquide, la diffusion moléculaire est décrite par la deuxième loi de Fick :

$$\Phi_{\text{diff}} = -D_0 \cdot \text{grad}C$$

**Équation II-25**

où  $\Phi_{\text{diff}}$  est le flux massique engendré par la diffusion moléculaire,  $D_0$  le coefficient de diffusion moléculaire et  $C$  la concentration moyenne d'éléments dissous.

Dans un milieu poreux, cette diffusion moléculaire est ralentie par la matrice. Il en ressort un coefficient de diffusion moléculaire effectif  $D_e$  plus faible que  $D_0$ . Selon Archie (1942), ils sont reliés par :

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{\omega^c}{\omega} = \omega^{c-1}$$

**Équation II-26**

où « c » est le coefficient de cimentation (sans unité) caractéristique du milieu étudié.

En milieu poreux, la diffusion moléculaire s'écrit :

$$\Phi_{\text{diff}} = -\omega \cdot D_e \cdot \text{grad}C$$

**Équation II-27**

#### 3.2.1.2 La convection

La convection est le déplacement de particules sous l'influence du mouvement du milieu. Celui-ci peut être dû à un gradient thermique ou mécanique.

La convection ne concerne que la porosité cinématique ( $\omega_c$ ) dans laquelle les éléments peuvent être déplacés sous l'effet d'un gradient de charge hydraulique, selon la relation suivante :

$$-\text{div}(\Phi_{\text{conv}}) = -\text{div} C \cdot U = \omega_c \cdot \frac{\partial C}{\partial t}$$

**Équation II-28**

où  $\Phi_{\text{conv}}$  est le flux convectif par unité de surface de roche ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C$  est la concentration moyenne de l'élément dissous ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $U$  est le gradient de charge hydraulique et  $t$  est le temps de transport de soluté.

Dans un système à une direction dans l'espace, parallèle à l'écoulement normal, alors  $U$  est constant et donne :

$$-U \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = \omega_c \cdot \frac{\partial C}{\partial t}$$

**Équation II-29**

### 3.2.2 DESCRIPTION DU CODE DE CALCUL

Le code de calcul Hytec (Van der Lee et al., 2003) couple le module géochimique Chess avec le module de transport R2D2 afin de modéliser l'évolution des systèmes géochimiques. Il prend également en compte des processus hydrologiques tels que le flux d'eau souterraine advectif, la diffusion ou la dispersion. Il permet entre autre la prédiction du comportement migratoire d'espèces aqueuses ou colloïdales, dans des systèmes naturels et également la compréhension d'un stockage de déchets dans son ensemble. La chimie et le transport sont résolus l'un après l'autre dans un pas de temps dans chaque maille du système. Il permet l'utilisation de plusieurs espèces chimiques dans des systèmes hétérogènes complexes, la représentation d'un transport colloïdal organique et le traitement de fronts de dissolution ou précipitation rédox. Hytec prend en compte la rétroaction de l'évolution de la porosité sur les propriétés de transport (loi porosité/diffusion d'Archie, Lagneau V., 2000 et 2003).

De façon générale, la première étape de calcul consiste en une estimation des propriétés de diffusion du matériau considéré. La seconde étape consiste à coupler les deux modules, le transport et la chimie, pour résoudre le problème. Cette dernière étape permet de définir une nouvelle composition minéralogique, chimique (concentrations en solution ...) et de recommencer le cycle en recalculant les propriétés diffusives du nouvel assemblage minéralogique (Figure II-43).

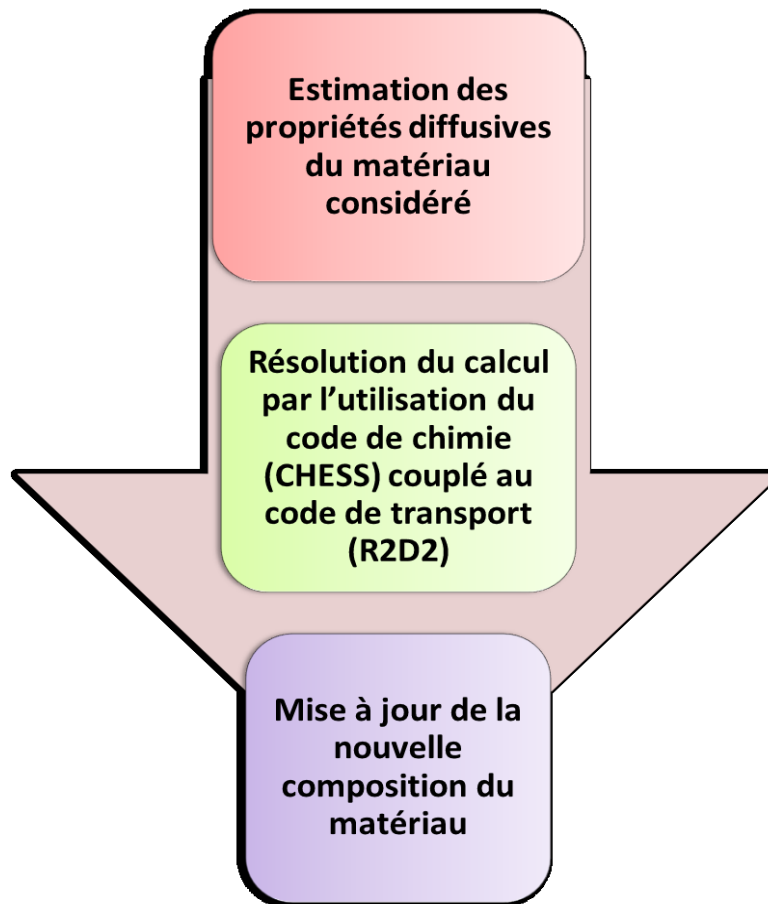


Figure II-43 : schéma du principe de la modélisation chimie-transport avec l'outil HYTEC (d'après Van der Lee et al., 2003)

## **4 SYNOPTIQUE DE L'ETUDE**

Les différentes techniques analytiques présentées précédemment sont utilisées afin de répondre aux objectifs qui ont été fixés en conclusion de la synthèse bibliographique (**Chapitre 1**). Elles peuvent être représentées sous la forme d'un schéma synoptique (**Figure II-44**). Elles sont utilisées pour expliquer les mécanismes réactifs de l'argilite de son interface avec l'acier jusqu'à la zone saine. D'autre part, les mécanismes réactifs des aciers sont définis par les analyses menées par EDF R&D afin de notamment déterminer la vitesse de corrosion de chacun d'eux. L'ensemble de ces résultats permet de répondre aux deux objectifs de simulation c'est-à-dire l'évolution physico-chimique de l'argilite après 10 ans et les interfaces acier/argilite dans le temps.



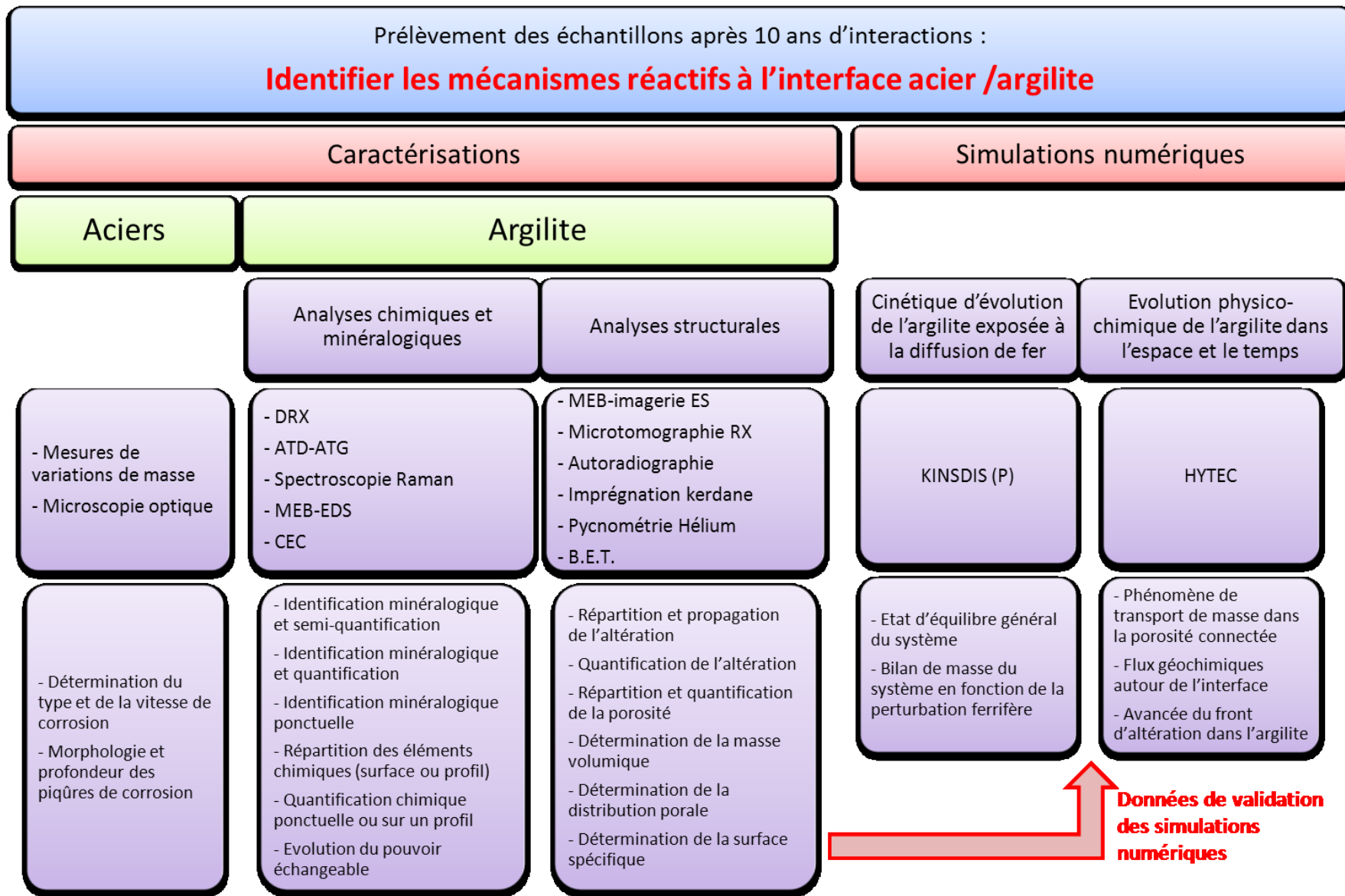


Figure II-44 : schéma synoptique des travaux de recherche sur les interactions argilite/fer métal

## **5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Altinier M.V.**, 2006. Etude de la composition isotopique des eaux porales de l'argilite de Tournemire : inter-comparaison des méthodes de mesure et relations avec les paramètres pétro-physiques. Thèse, Université Paris-Sud 11, Orsay.
- Archie G.E.**, 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. AIME*, 146, 54-61.
- Bensenouci F.**, 2010. Apport des traceurs naturels à la compréhension des transferts au sein des formations argileuses compactées. Thèse, Université Paris-Sud 11, Orsay.
- Bouchet A.**, 2009. Analyses minéralogiques et physico-chimiques sur treize échantillons de roches argileuses de Tournemire. Rapport E.R.M. 09 051 AB 092.
- BRGM**, 1984. Carte géologique de la France à 1/50000. N° 935 Millau. Editions du BRGM.
- Cabrera J.**, Beaucaire C., Bruno G., DeWindt L., Genty A., Ramanbasoa N., Rejeb A., Savoye S., Volant Ph., 2001. Projet Tournemire - Synthèse des programmes de recherche 1995-1999. Rapport IRSN/DPRE/SERGD 01-19.
- Foct F.**, Cabrera J., Dridi W., Savoye S., 2004. Corrosion behaviour of carbon steel in the Tournemire clay. *Eurocorr 2004, proceedings of the 2<sup>nd</sup> International workshop: Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems*, September, Nice, France, 10 pages.
- Foct F.**, 2006. Projet Stockage HAVL - Étude de la corrosion d'un acier au carbone et de deux aciers inoxydables dans l'argile de Tournemire: expertise après 6 ans d'exposition. Rapport EDF R&D HT-29/05/067/A.
- Fritz B.**, 1981. Étude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Institut de géologie, Strasbourg, 197 pages.
- Gaudin A.**, Gaboreau S., Tinseau E., Bartier D., Petit S., Grauby O., Foct F., Beaufort D., 2009. Mineralogical reactions in the Tournemire argillite after in-situ interaction with steels. *Applied Clay Science*, 43, 196-207.
- Gérard F.**, 1996. Modélisation géochimique thermodynamique et cinétique avec prise en compte des phénomènes de transport de masse en milieu poreux saturés. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg, 250 pages.
- Gérard F.**, Clément A., Fritz B., 1998. Numerical validation of a Eulerian hydrochemical code using a 1D multisolute mass transport system involving heterogeneous kinetically controlled reactions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 30, 201-216.
- Hellmuth K.-H.**, Lukkarinen S., Siitari-Kauppi M., 1994. Rock Matrix Studies with Carbon-14-Polymethylmethacrylate (PMMA): Method Development and Applications. *Isotopenpraxis. Isotopes in Environmental and Health Studies*, 30, 47-60
- Jackson M.L.**, 1964. Soil chemical analysis. Prentice Hall Inc., New Jersey, USA (3<sup>rd</sup> edition)
- Lagneau V.**, 2000. Influence des processus géochimiques sur le transport en milieux poreux : application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique, Thèse de l'École des Mines de Paris.
- Lagneau V.**, 2003. R2D2-reactive transport and waterflow on a odd dimension 2gridd. Rapport LHM/RD/03/05. Centre d'Informatique Géologique de l'École des Mines de Paris, Fontainebleau.
- Madé B.**, Fritz B., Clément A., 1994. Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions diagénétiques dans les bassins sédimentaires. Présentation du modèle géochimique KINDISP. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 34, 569-602.
- Matray J.-M.**, Savoye S., Cabrera J., 2007. Desaturation and structure relationships around drifts excavated in the well-compacted Tournemire's argillite (Aveyron, France). *Engineering Geology*, 90, 1-16.
- Michau N.**, 1997. Modélisation cinétique de la formation des argiles en fonction de leur composition et de leur morphologie. Application à la diagenèse des grès de la Mer du Nord. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Institut de géologie, Centre de géochimie de la surface, Strasbourg, 184 pages.
- Murphy W.M.**, Helgeson H.L., 1987. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. III. Activated complexes and the pH-dependence of the rates of

feldspar, pyroxene, wollastonite, and olivine hydrolysis. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 51 (12), 3137-3153.

**Philibert J.**, Vignes A., Bréchet Y., Combrade P., 1997. *Métallurgie: du minerai au matériau*. Masson, 1107p.

**Siitari-Kauppi M.**, Ikonen J., 2011. Technical note.  $^{14}\text{C}$ -PMMA impregnations on two clays samples CC5 and ZC3.

**Stock S.R.**, 2009. *MicroComputed Tomography. Methodology and applications*. CRC Press, Boca Raton, 336p.

**Tremosa J.**, 2010. Influence of osmotic processes on the excess-hydraulic head measured in the Toarcian/ Domerian argillaceous formation of Tournemire. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.

**Vieillard P.**, 2000. A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale. *Clays and Clay Minerals*, 48, 459-473.

**Vieillard P.**, 2002. A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of phyllosilicates (10 Å and 14 Å) based on the electronegativity scale. *Clays and Clay Minerals*, 50, 352-363.

## **Chapitre 3 : Comportement physico-chimique d'un acier carbone au contact de l'argilite de Tournemire**



# 1 INTRODUCTION

L'analyse du comportement physico-chimique d'un acier carbone en contact de l'argilite de Tournemire s'appuie sur l'étude de plusieurs échantillons obtenus à partir de la démarche expérimentale *in situ*<sup>4</sup>. Comme présenté dans le précédent chapitre, cette étude consiste en l'utilisation de plusieurs outils de caractérisation chimique, minéralogique et structurale. Les échantillons traités dans ce chapitre sont répartis comme suit :

- forage horizontal CR6 où l'acier carbone est en interaction avec de l'argilite de Tournemire recompactée :
  - échantillon CC3,
  - échantillon CC4,
  - échantillon CC5,
- forage vertical CR8 où l'acier carbone est en contact avec des morceaux de carotte naturelle d'argilite de Tournemire :
  - échantillon ZC3.

Cette succession de méthodes permet une interconnexion des techniques afin d'obtenir une description précise des modifications subies par l'argilite de Tournemire au contact de l'acier carbone selon trois axes. Le premier porte sur l'évolution de l'acier carbone après 10 ans en contact avec de l'argilite de Tournemire au travers de la corrosion d'un disque d'acier carbone, de la propagation de la perturbation dans l'argilite et des produits de corrosion qui ont pu se former. Le deuxième axe aborde l'évolution des phases minérales constituant l'argilite telles que la calcite, la pyrite et les minéraux argileux. Enfin, le troisième axe traite de son évolution structurale en considérant les propriétés physico-chimiques et la porosité de l'argilite de Tournemire.

## 2 L'EVOLUTION DU FER METAL DE L'ACIER CARBONE A L'ARGILITE

Le fer représente plus de 98 % de la composition chimique de l'acier carbone (cf. **Chapitre 2, Tableau II-2**). De plus, sa faible teneur en chrome et en nickel ne permet pas la formation d'une couche d'oxydes aussi protectrice que celle des aciers inoxydables par exemple. La corrosion du matériau est ainsi plus facile et entraîne des modifications des propriétés du métal lui-même mais aussi de son environnement (**ISO 8044, 1999**).

Une pastille d'acier (**Figure III-45**) a été analysée par microtomographie RX, puis une reconstruction des radiographies a été appliquée afin d'obtenir une image en niveau de gris (représentant un contraste de densité). Les irrégularités observables à la surface du disque d'acier montrent l'hétérogénéité de la corrosion générale de l'acier. De plus, il existe des zones où l'altération est plus prononcée qui font penser à des aires de corrosion localisée. Cette forme de corrosion peut être due à la présence d'un environnement différent par rapport au reste du disque d'acier carbone notamment des chemins préférentiels de diffusion tels que des fissures dans les matériaux argileux au contact.

---

<sup>4</sup>Les échantillons d'interactions argilite de Tournemire / acier inoxydable ne présentent pas de modifications importantes et sont donc traités séparément dans le Chapitre 5.

### Zones de corrosion localisée

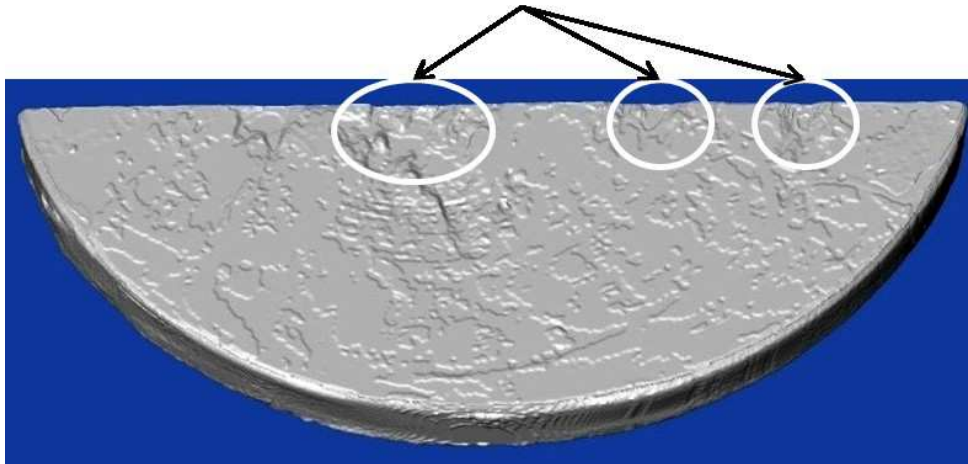


Figure III-45 : image reconstruite d'une pastille d'acier carbone du forage horizontal CR6 à partir des analyses en microtomographie RX

## 2.1 LA DIFFUSION DE LA PERTURBATION DANS LE SYSTEME

### 2.1.1 LA MORPHOLOGIE DE PROPAGATION DE LA PERTURBATION

D'un premier abord, la diffusion de la perturbation est observable à l'œil nu. La **Figure III-46** montre les interfaces argilite/acier carbone du forage horizontal CR6 (échantillons CC3, CC4 et CC5) et du forage vertical CR8 (échantillon ZC3). A partir de ces observations, une estimation de la distance de propagation de la perturbation dans l'argilite peut être faite. Pour les échantillons CC3 et CC5, les halos fléchés sur la **Figure III-46** ont une hauteur entre l'acier et le haut du halo comprise entre 1,5 et 2,5 mm. Concernant l'échantillon CC4, les filaments ont progressé jusqu'à 5 mm dans l'argilite.

L'échantillon ZC3, comme expliqué dans le **chapitre II-paragraphe 1.2.3.**, possède une faible surface de contact entre l'acier et la carotte d'argilite. Sur la **Figure III-46 ZC3**, un contact sur environ 5 mm à droite et à gauche de la section est observable. Sur la droite, un surplus en argilite recompactée a été perturbé par la corrosion de l'acier et peut avoir servi de pont à la diffusion dans l'argilite de la carotte adjacente. Une fissure, située sous le tracé en pointillé blanc (**Figure III-46 ZC3**), contenant du matériau perturbé traverse l'ensemble de la section de cet échantillon. La présence d'un flux d'eau dans la partie du tunnel où se situe le forage vertical CR8 peut être un vecteur supplémentaire à la diffusion de la perturbation. La hauteur maximale de propagation de la perturbation dans l'échantillon ZC3 est de 3 mm.

Des irrégularités de la surface de l'acier sont mises en évidence au niveau des **Figure III-46 CC5 et ZC3**. Elles peuvent être assimilées à des zones où la corrosion par piqûration est plus importante.

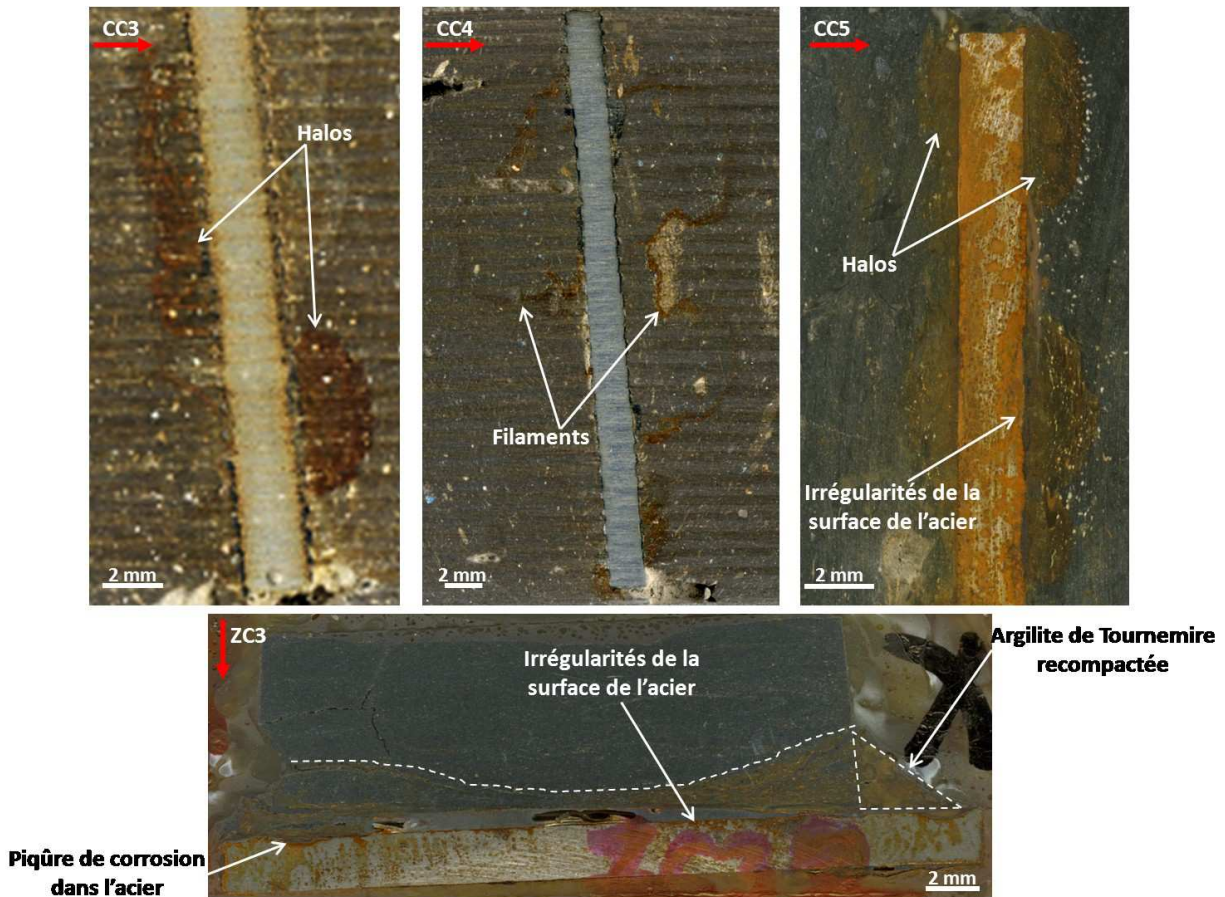


Figure III-46 : interfaces argilite de Tournemire/acier carbone du forage horizontal CR6 (échantillons CC3, CC4 et CC5) et du forage vertical CR8 (échantillon ZC3) où les flèches rouges indiquent le sens vers lequel se situe le fond des forages

La microtomographie RX basse résolution permet d’observer la diffusion de la perturbation de manière spatiale dans l’échantillon. Il est alors possible de visualiser la forme prise par la perturbation et sa distance de propagation dans l’argilite, mais aussi sa répartition sur la surface du disque d’acier.

Les interfaces des échantillons CC3 et CC5 du forage horizontal CR6 ont été analysés et présentent un contact continu entre l’argilite et le disque d’acier, ce qui a permis à la perturbation de diffuser sur l’ensemble de la surface de l’argilite recompactée en contact. Les images de microtomographie RX des **Figure III-47** et **Figure III-48** ont été traitées de manière à ce que les coefficients d’atténuation du matériau soient attribués à une couleur sur une palette.

Des perturbations en halos sont visibles ainsi que sous forme de filaments. Les irrégularités du disque d’acier vues à la **Figure III-46** ressortent également sur les microtomographies (cercles en pointillés rouges **Figure III-47b, d et g ; Figure III-48b et e**).



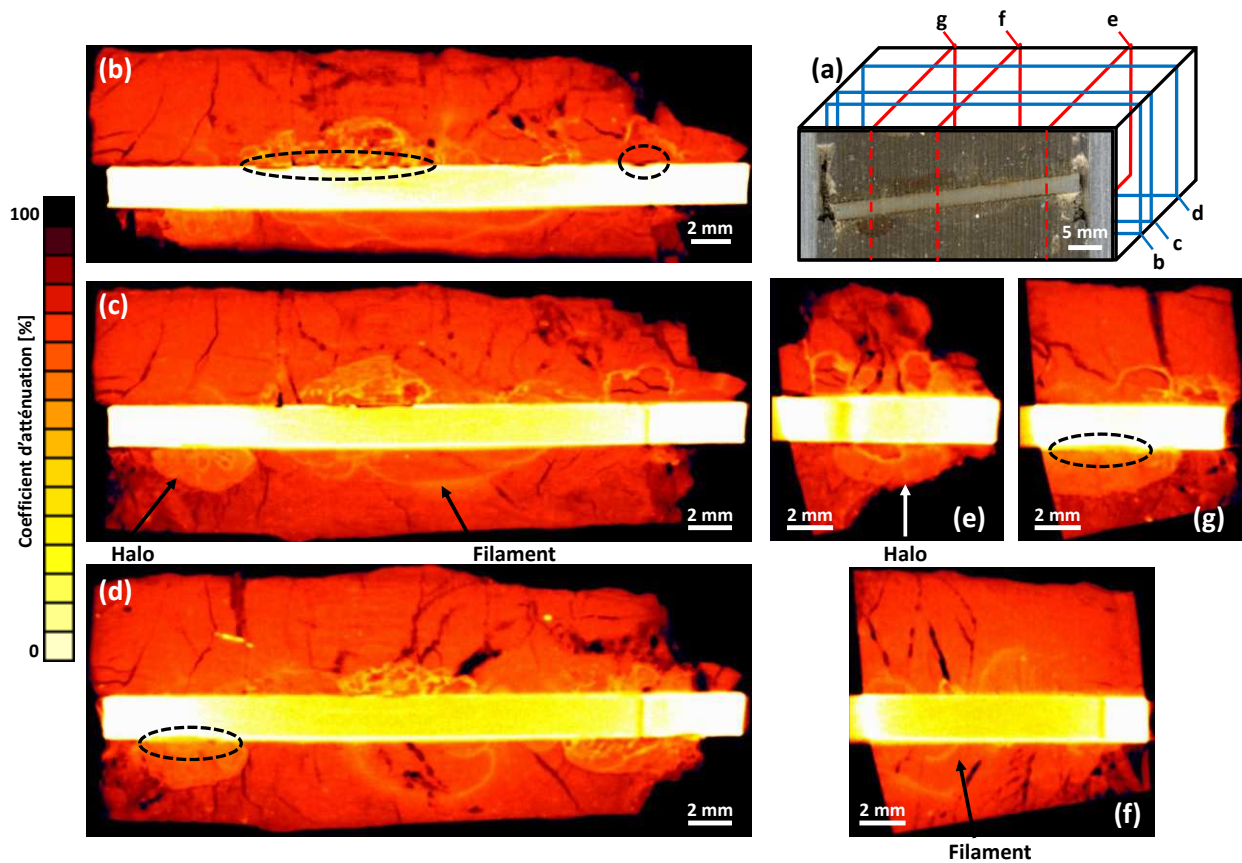


Figure III-47 : schéma de localisation (a) des images de microtomographie RX basse résolution de la diffusion de la perturbation du contact argilite/acier carbone (échantillon CC3 du forage horizontal CR6) (b-g) où sont indiqués les halos et filaments de perturbation et quelques irrégularités du disque d'acier

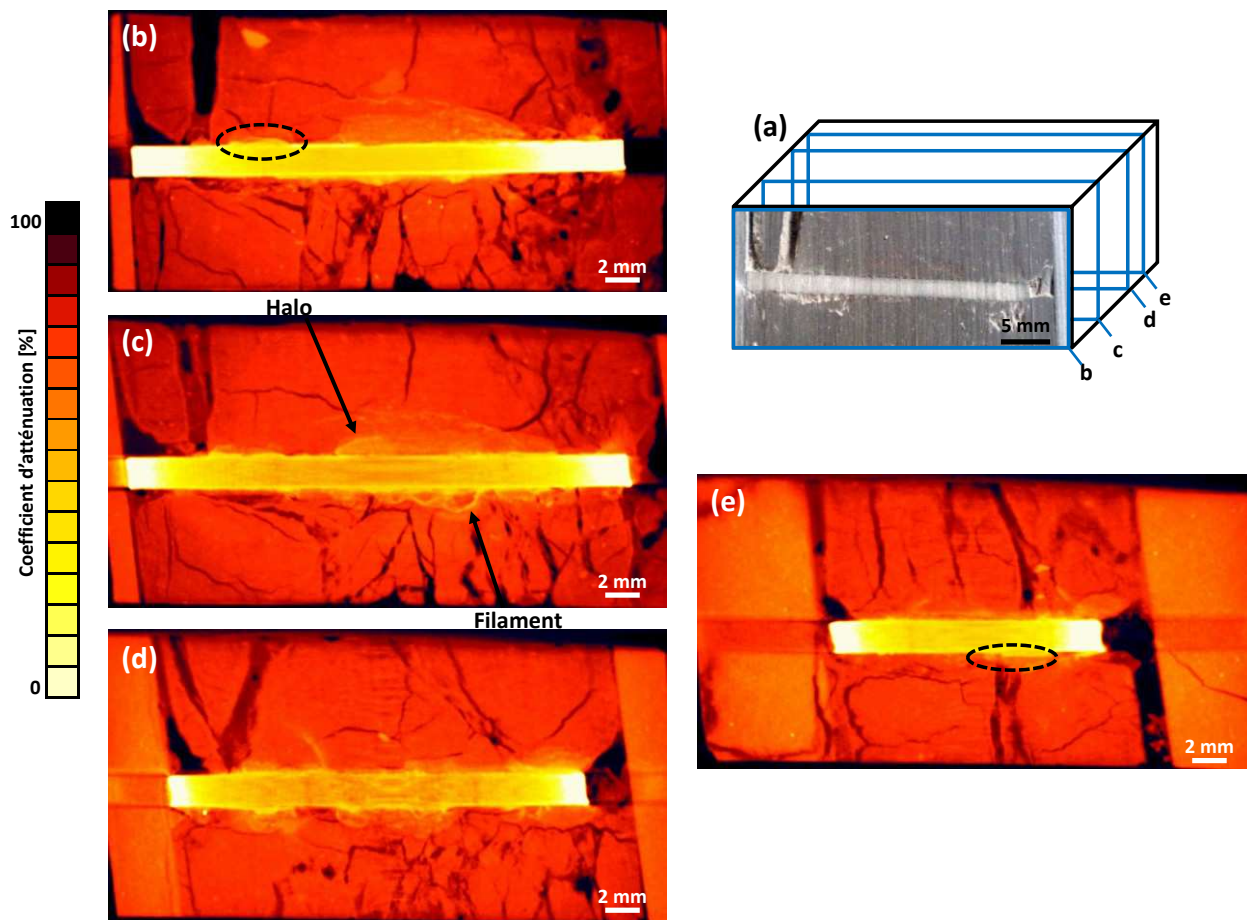


Figure III-48 : schéma de localisation (a) des images de microtomographie RX basse résolution de la diffusion de la perturbation du contact argilite/acier carbone (échantillon CC5 du forage horizontal CR6) (b-e) où sont indiqués les halos et filaments de perturbation et quelques irrégularités du disque d'acier

D'autre part, l'argilite ayant été recompactée grossièrement, des microfissures ont été créées dans le matériau lors de la mise en place des échantillons. Les filaments mis en évidence précédemment seraient dus à la propagation de la perturbation dans ces fissurations de la roche (Figure III-49).

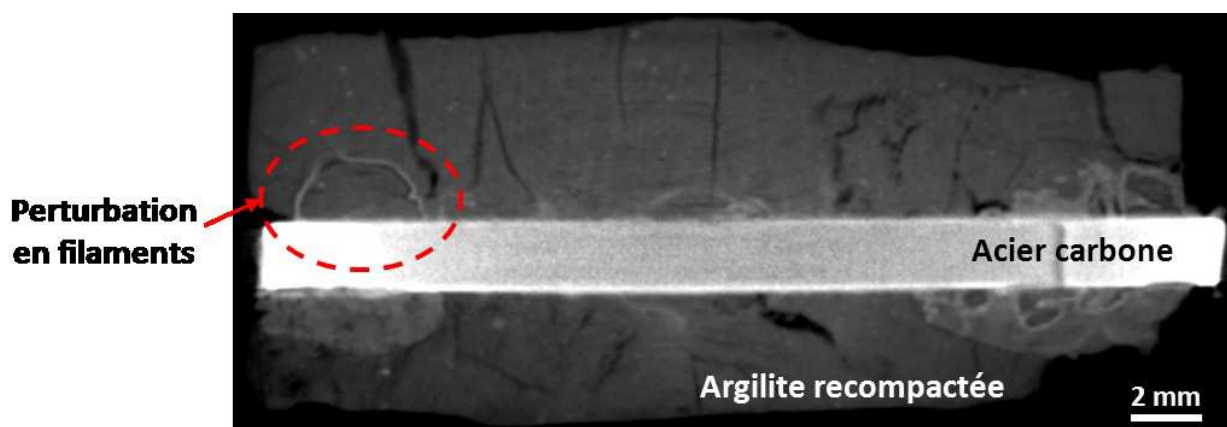


Figure III-49 : image microtomographie RX basse résolution de la diffusion de la perturbation en filaments dans l'argilite (échantillon CC3 - forage horizontal CR6)

L'échantillon ZC3 du forage horizontal CR8 a été analysé et présente un défaut de contact entre le disque d'acier et le centre de la carotte d'argilite. Les images de microtomographie RX de la Figure III-

50 ont été traitées de manière à ce que les coefficients d'atténuation du matériau soient attribués à un couleur sur une palette.

La perturbation ne s'est diffusée que sur la périphérie de la carotte (cercle en pointillés rouges Figure III-50c). La Figure III-50e qui correspond à la bordure de l'échantillon, où le contact entre l'argilite et l'acier est presque continu, permet d'observer une diffusion de la perturbation plus importante. D'autre part, il est possible d'observer la pyrite naturellement présente dans l'argilite (Figure III-50b).

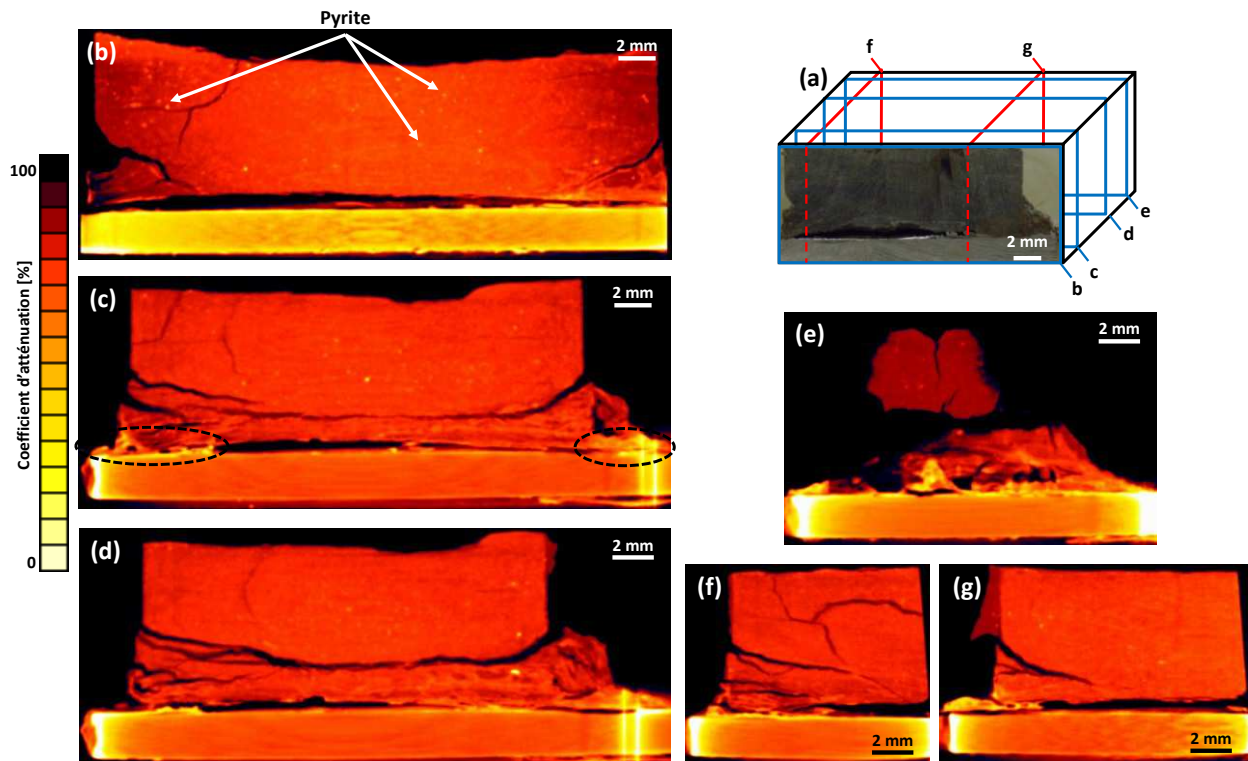


Figure III-50 : schéma de localisation (a) des images de microtomographie RX basse résolution de la diffusion de la perturbation du contact argilite/acier carbone ZC3 (forage vertical CR8) (b-g)

Cette hétérogénéité de l'altération dans l'argilite est d'autant plus observable après segmentation des reconstructions de microtomographie RX en 3D. Les auréoles d'altération sont clairement visibles (Figure III-51). De plus, il apparaît que les dômes d'argilite altérée se situent en vis-à-vis des zones de plus forte corrosion (Figure III-52). Plus l'acier est corrodé, plus la zone d'argilite perturbée par la diffusion du fer libéré est grande.



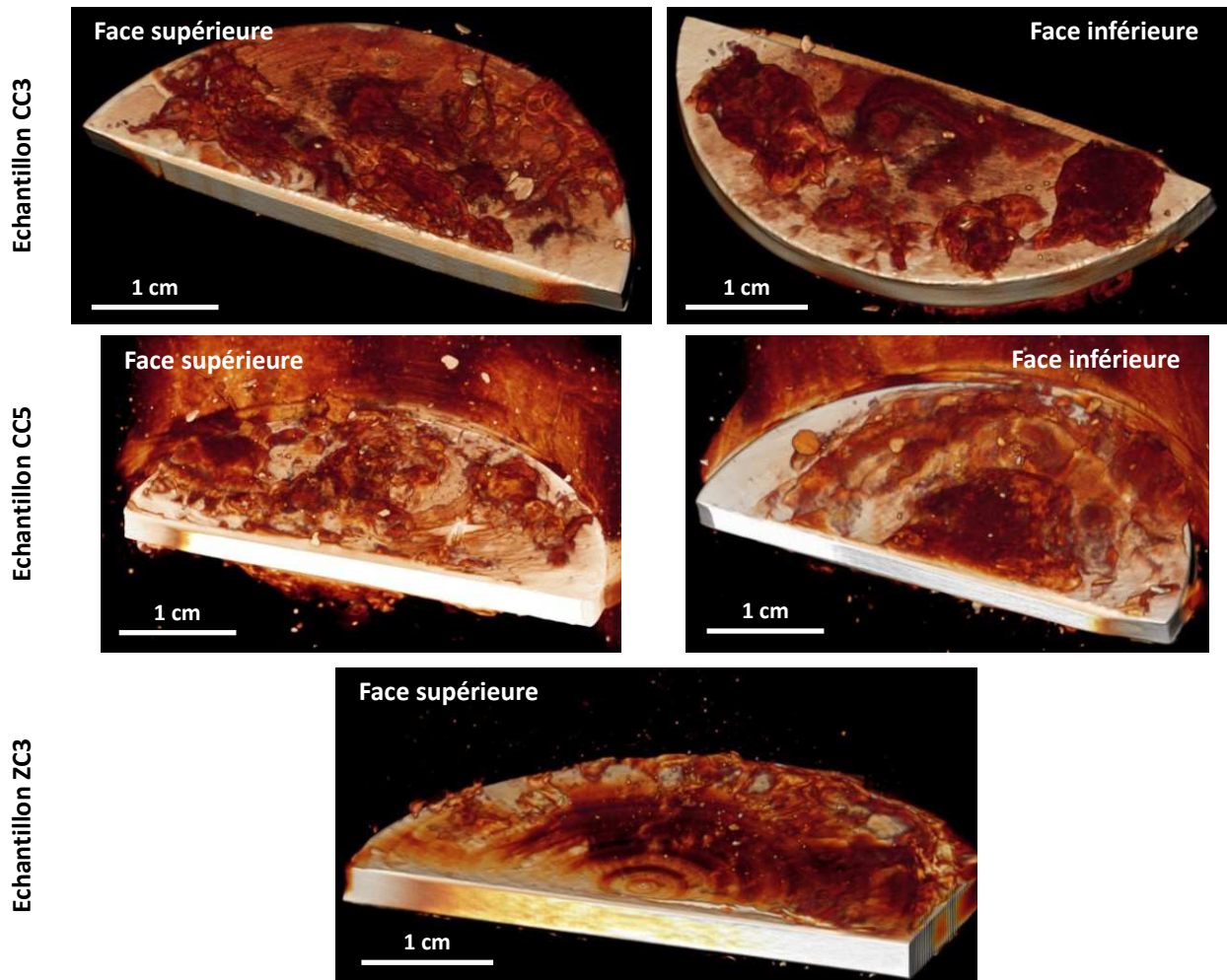


Figure III-51 : segmentation de l'altération de l'argilite de Tournemire au contact de l'acier carbone sur les échantillons CC3, CC5 (forage horizontal CR6) et ZC3 (forage vertical CR8)

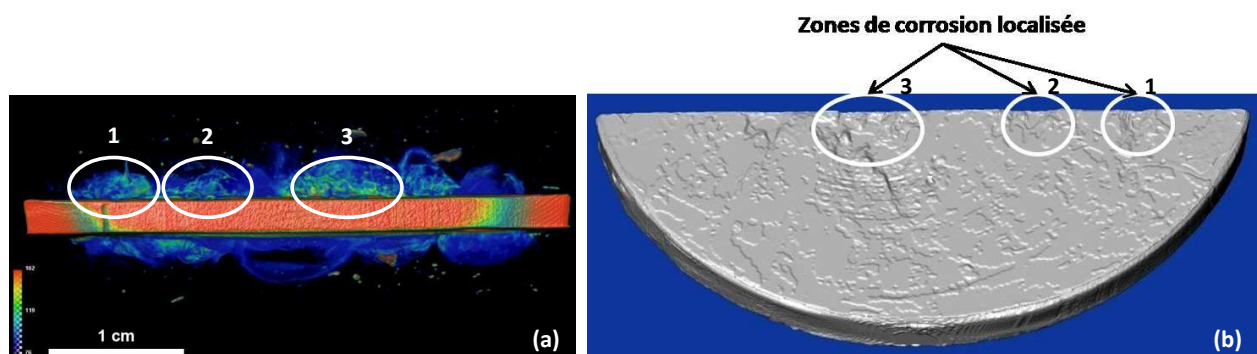


Figure III-52 : comparaison de la localisation des auréoles d'altération de l'argilite de Tournemire et des zones de corrosion localisée de l'acier carbone au contact



## 2.1.2 LA ZONATION DE L'INTERFACE ACIER CARBONE/ARGILITE DE TOURNEMIRE

La perturbation produite par l'acier sur l'argilite au contact est également observable par MEB-EDS. Les cartographies d'éléments chimiques telles que la **Figure III-53** et des profils transverses comme celui de la **Figure III-54** permettent d'identifier une répartition en zones décrite comme suit et figurée par des tracés en pointillés sur la **Figure III-53a** :

- (1) - l'acier avec une forte concentration en fer,
- (2) - l'acier corrodé qui contient du fer, du soufre et de l'oxygène,
- l'argilite perturbée marquée par la présence de silicium et de fer :
  - (3) - premier niveau riche en fer et dépourvu de calcium,
  - (4) - niveau fin riche en calcium
  - (5) - l'argilite enrichie en fer (mais moins que (3)) avec quelques amas de calcium toujours associé à du soufre et un grain de quartz,
- (6) - l'argilite saine de Tournemire.

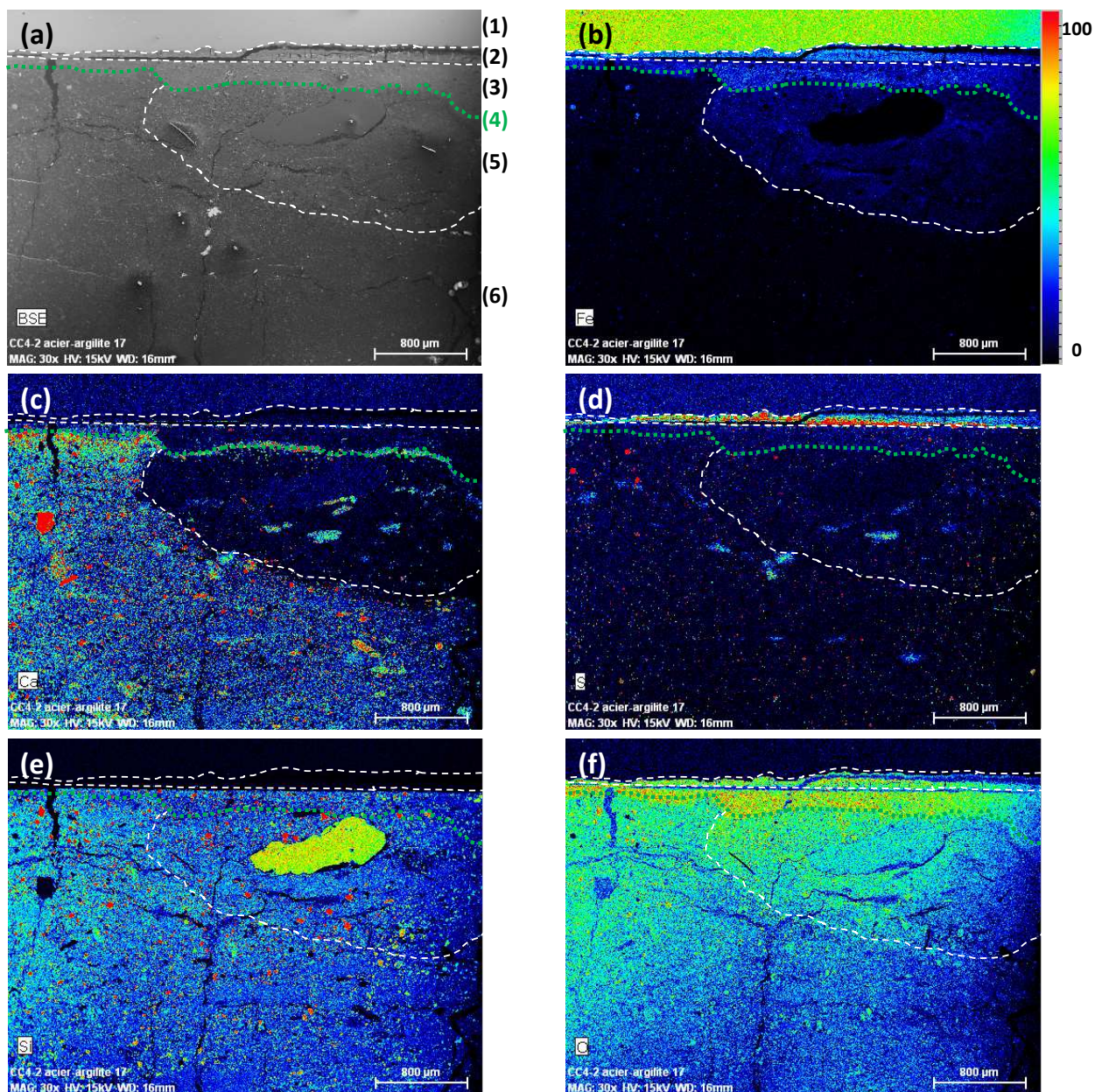


Figure III-53 : image MEB et succession de 6 zones d'un contact argilite/acier carbone (a) associée à une cartographie du fer (b), calcium (c), soufre (d), silicium (e) et oxygène (f)

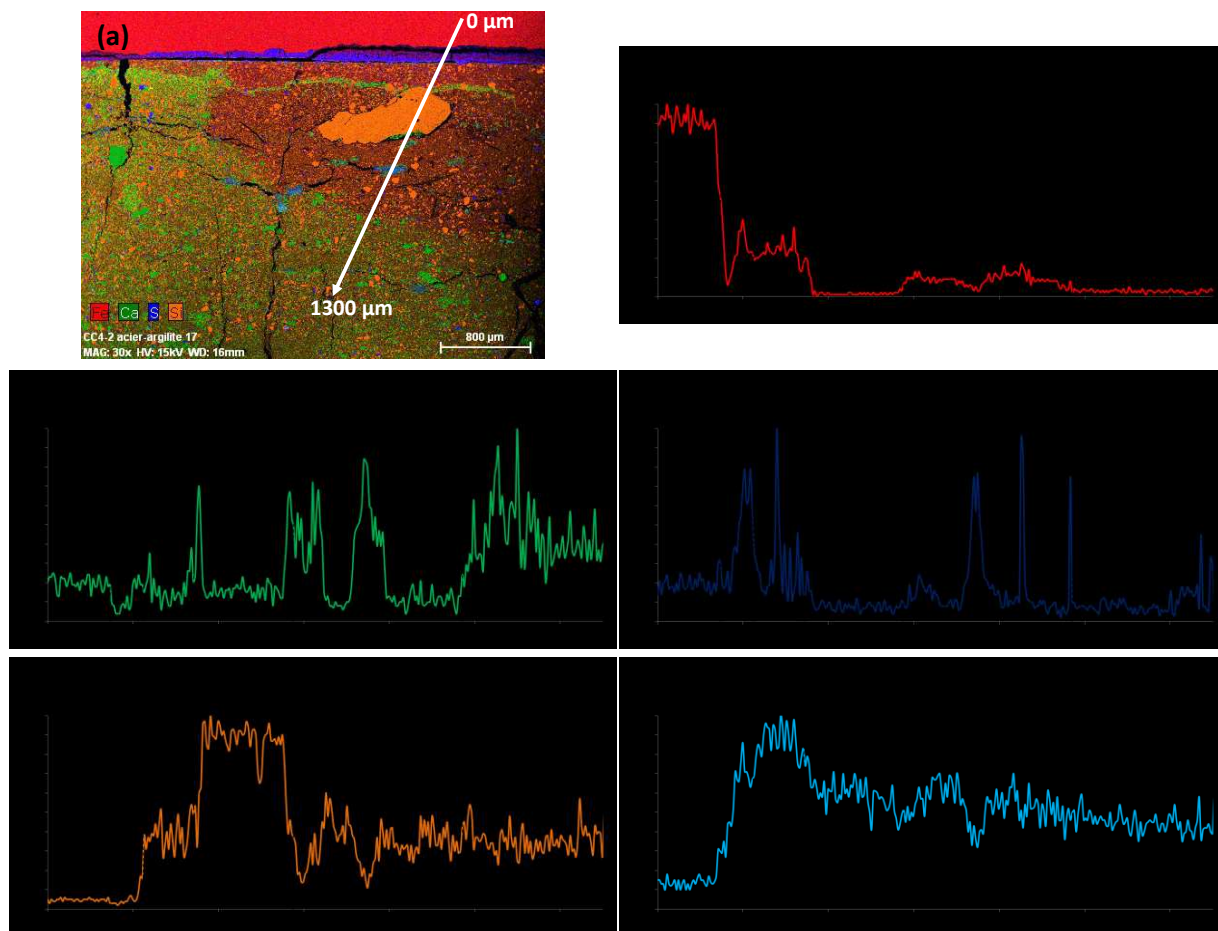


Figure III-54 : tracé d'un profil sur une association des cartographies du fer, calcium, silicium et soufre (a) et répartition du fer (b), du calcium (c), du soufre (d), du silicium (e) et de l'oxygène (f) sur ce profil

## 2.2 LA CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION

### 2.2.1 L'IDENTIFICATION DES PRODUITS DE CORROSION

La corrosion de l'acier carbone a libéré du fer dans le système ce qui a permis la formation de différents composés riches en fer.

La **Figure III-55** montre, à partir des cartographies MEB-EDS du fer et de l'oxygène, que les produits de corrosion se situent jusqu'à 2 mm dans l'argilite depuis l'interface avec l'acier carbone. La cartographie du fer ainsi que les profils chimiques (**Figure III-55f, g et h**) indiquent une diminution de la quantité de fer au fur et à mesure de la progression dans l'argilite. La présence de soufre au niveau du profil chimique **Figure III-55f** peut correspondre à la formation de produits de corrosion sous forme de sulfate ferreux (mélanterite<sup>5</sup> par exemple) ou rouille verte sulfatée (RV-SO<sub>4</sub><sup>6</sup> par exemple). De plus, les pics caractéristiques de l'aluminium et du silicium sont faibles signifiant que cette zone est de l'acier corrodé. Au niveau des profils chimiques **Figure III-55g et h**, les produits de corrosion pourraient être des oxy-hydroxydes de fer (goethite<sup>7</sup> par exemple) et des oxydes de fer (magnétite<sup>8</sup> ou

<sup>5</sup> Mélanterite : FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

<sup>6</sup> RV-SO<sub>4</sub> : [Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(OH)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup>·[SO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup>

<sup>7</sup> Goethite : α-FeOOH

<sup>8</sup> Magnétite : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



hématite<sup>9</sup> par exemple), et se situent dans l'argilite perturbée (pics significatifs d'aluminium et de silicium).

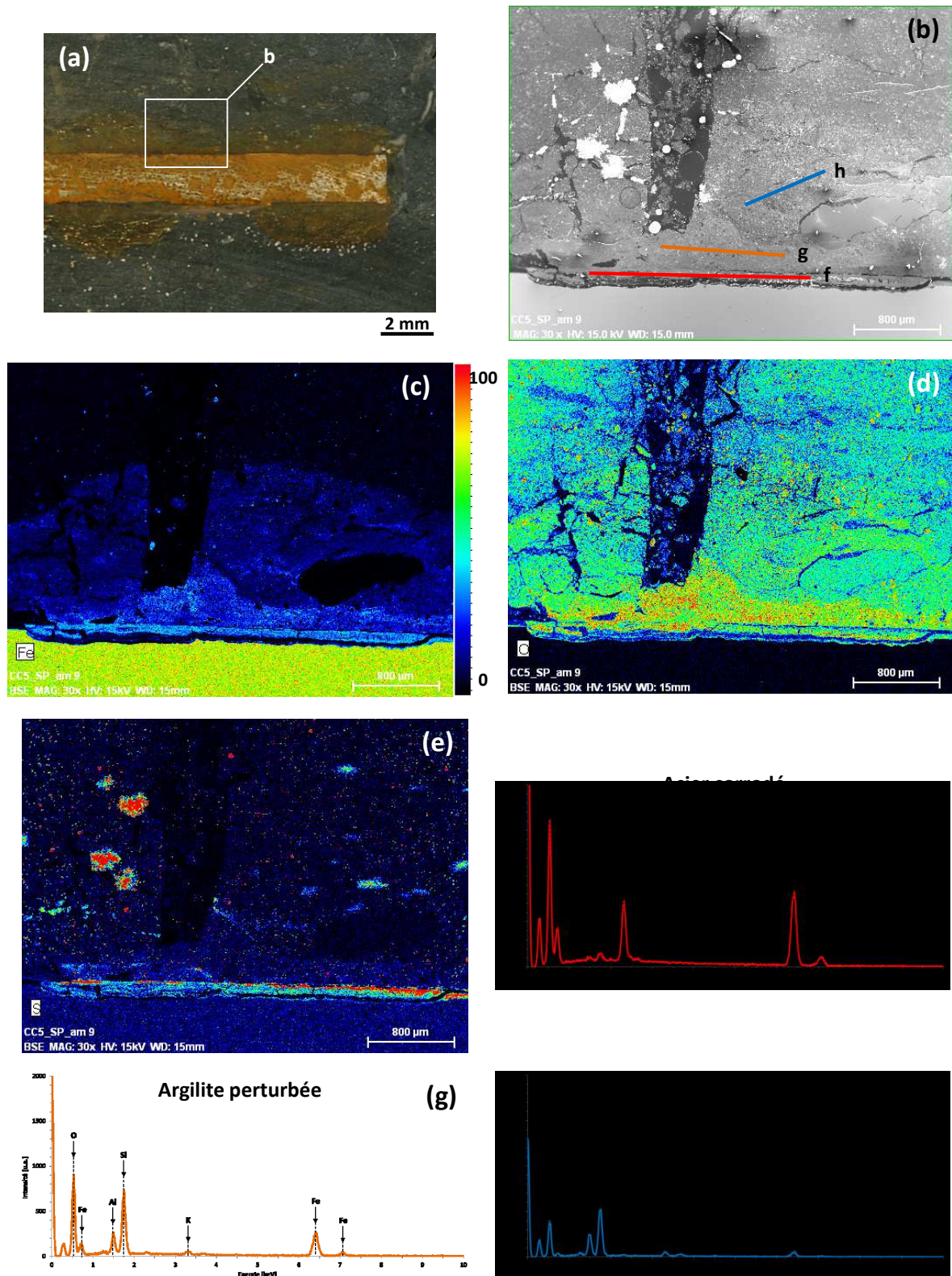


Figure III-55 : photographie d'un contact argilite/acier carbone (a), image MEB d'une zone de ce contact (b) associée à une cartographie du fer (c), de l'oxygène (d) et du soufre (e) ainsi qu'à trois spectres MEB-EDS représentatifs des zones de formation des produits de corrosion (f, g, h)

<sup>9</sup> Hématite :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



L'observation d'une facette d'argilite issue d'un contact direct avec l'acier carbone (Figure III-56a) permet de voir certains produits de corrosion et de déterminer leur composition chimique par analyse EDS. La zone repérée à la Figure III-56b montre des feuilletés structurés en nid d'abeilles. D'après Antony et al. (2008) ainsi que les cartographies élémentaires (Figure III-56c, d et e) et le spectre MEB-EDS (Figure III-56f) indiquant la présence de fer, de soufre et d'oxygène, cette phase minérale peut être de la rouille verte sulfatée.

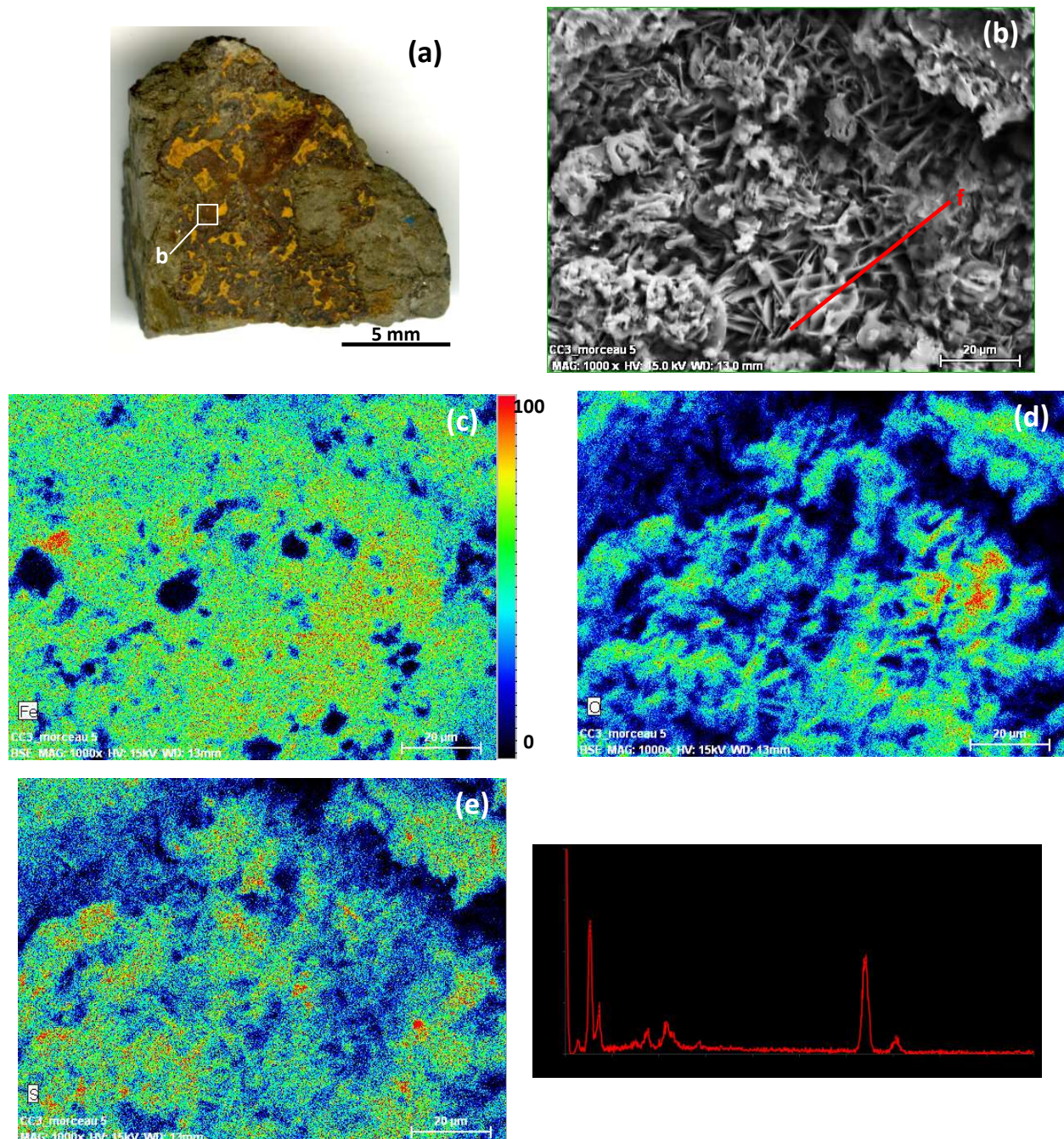


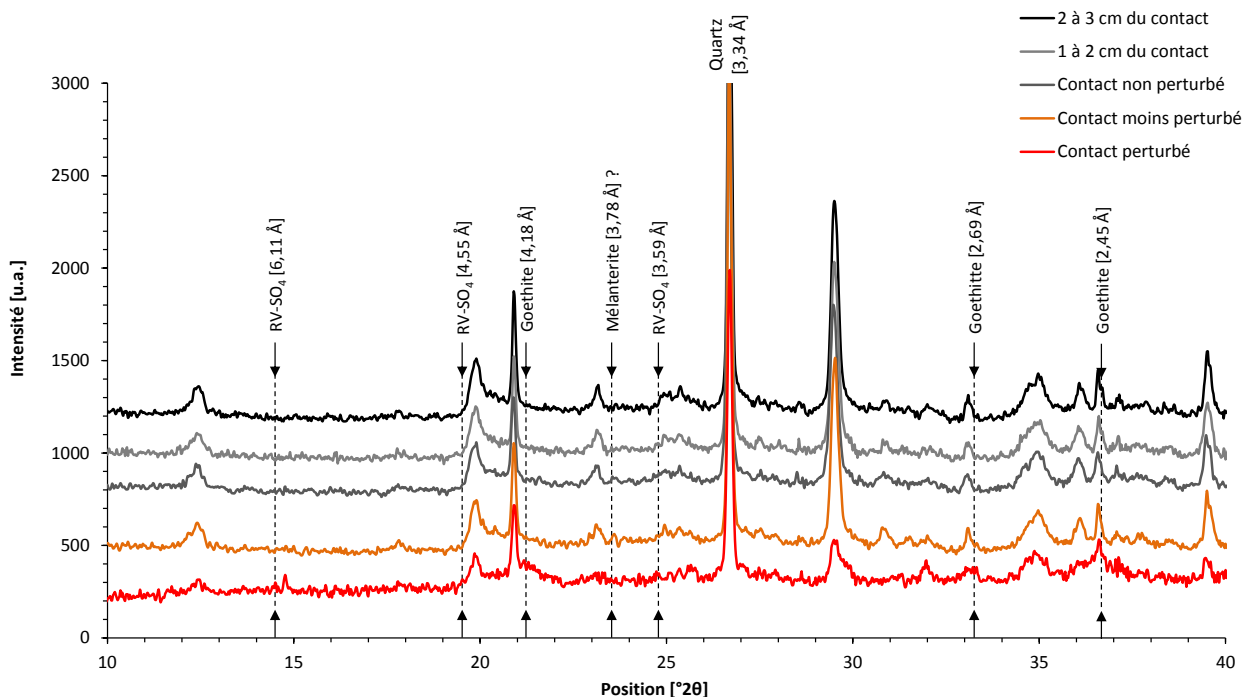
Figure III-56 : photographie d'une facette d'argilite en contact direct avec l'acier carbone (a), image MEB d'une zone de cette facette (b) associée à une cartographie du fer (c), de l'oxygène (d) et du soufre (e) ainsi qu'un spectre MEB-EDS représentatif de la zone (f)

Les analyses basées sur la composition chimique montrent la présence de d'oxy-hydroxydes de fer, d'oxydes de fer et de sulfates de fer au niveau de l'interface argilite/acier carbone, mais l'identification des phases minérales est complétée par de la DRX et de la spectroscopie Raman.



La **Figure III-57** présente les diffractogrammes en roche totale sur une plage d'angle de 10 à 40 °2θ des échantillons du contact CC3 issu du forage horizontal CR6. Des micro-prélèvements réalisés sur l'échantillon ZC3 du forage vertical CR8 au niveau des zones perturbées (**Figure III-58a**). La **Figure III-58b** présente les diffractogrammes en roche totale sur une plage d'angle de 10 à 40 °2θ des échantillons marqués sur la photographie. Ces diffractogrammes sont normés sur le pic du quartz à 3,34 Å et décalés l'un de l'autre en ordonnées pour une meilleure lisibilité.

Les diffractogrammes mettent en évidence la présence de goéthite (4,18 Å ; 2,69 Å et 2,45 Å) dans les échantillons de contact perturbé et moins perturbé et potentiellement de RV-SO<sub>4</sub> (6,11 Å ; 4,55 Å et 3,59 Å) (dans l'échantillon de contact perturbé. Les mêmes phases minérales sont observables dans les prélèvements de l'échantillon ZC3. Le pic observable à 3,78 Å sur les diffractogrammes de l'échantillon de contact moins perturbé (**Figure III-57**) et ceux des micro-prélèvements (**Figure III-58b**) permet de supposer la présence de mélanterite dans l'argilite au contact avec l'acier carbone.



**Figure III-57** : identification des produits de corrosion sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine » issu de l'échantillon CC3 du forage horizontal CR6

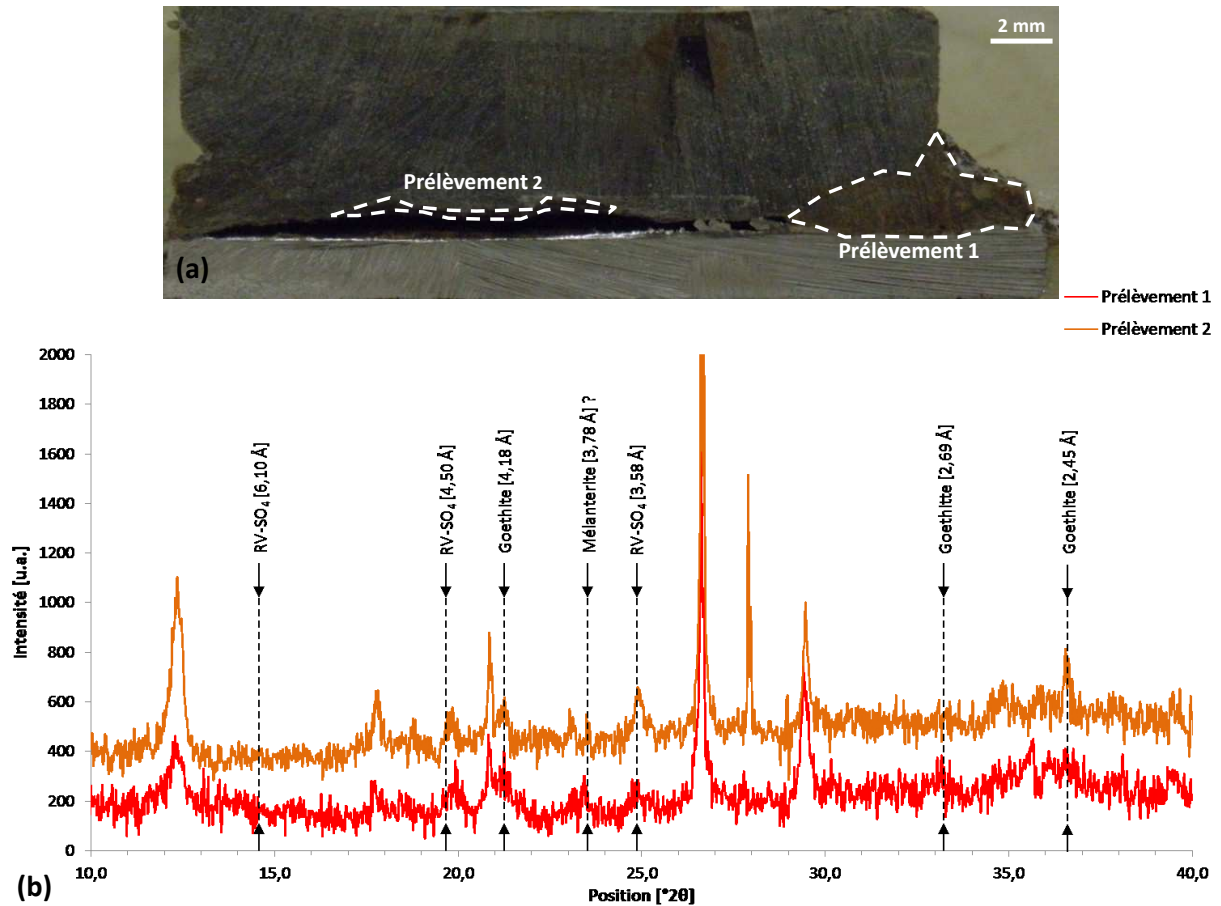


Figure III-58 : localisation des prélèvements effectués sur l'échantillon ZC3 du forage vertical CR8 (a) et identification des pics des produits de corrosion sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'argilite perturbée au contact de l'acier carbone (b)

Les oxydes de fer peuvent être présents en trop faible quantité pour être détectés par DRX. Pour cette raison, des analyses ponctuelles en spectroscopie Raman ont été effectuées dans ces différentes zones afin de les identifier. Cependant, l'opération s'avère complexe du fait de l'importante ressemblance des spectres de référence minérale entre eux. La magnétite ne se différencie que par la présence d'un pic à  $1590\text{ cm}^{-1}$  et l'hématite par son doublet de pics plus marqué à  $609$  et  $647\text{ cm}^{-1}$ . De plus, les oxyhydroxydes de fer, tels que la goéthite, ont un spectre proche de ceux des oxydes de fer (Figure III-59). Les spectres de références ont été acquis sur des cristaux des minéraux considérés suivant les mêmes conditions analytiques que pour les échantillons.

De plus, les différences d'intensité du signal peuvent être dues à l'orientation du minéral et les propriétés des bandes Raman seront différentes en fonction du degré de cristallinité du matériau. Ainsi, un matériau amorphe présentera des bandes plus larges qu'un matériau bien cristallisé. De plus, d'après Wopenka et al. (1990), la fluorescence d'un matériau peut masquer le signal Raman de celui-ci. Cette fluorescence est plus importante lorsque le matériau contient du fer ce qui rend d'autant plus difficile l'acquisition d'un spectre exploitable pour les produits de corrosion qui sont des phases riches en fer.

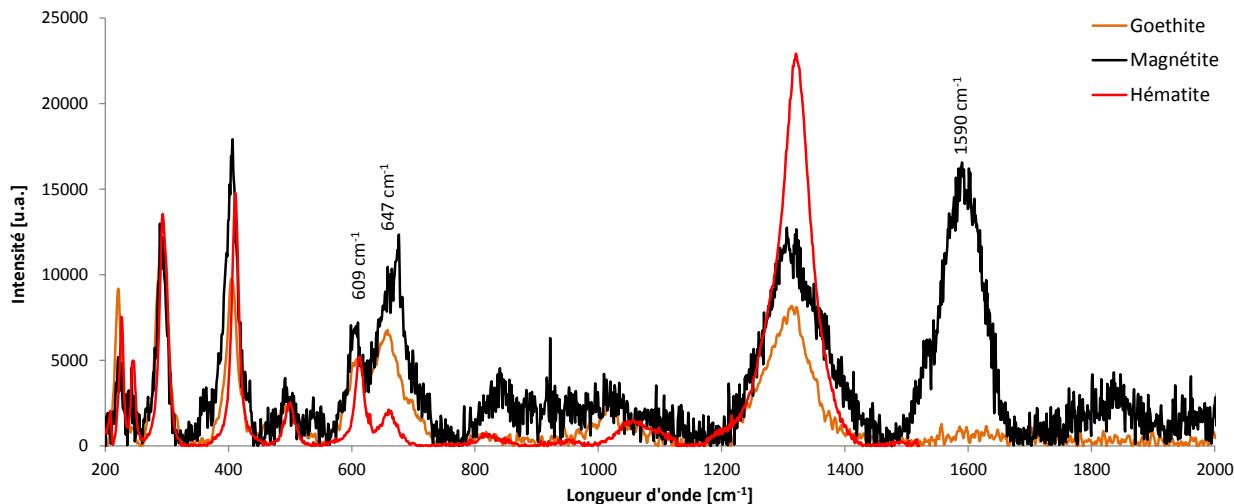


Figure III-59 : comparaison des spectres Raman de référence acquis pour la goéthite, la magnétite et l'hématite

Les Figure III-60 et Figure III-61 présentent deux spectres Raman acquis dans l'argilite perturbée qui permettent respectivement d'identifier de la goéthite et de la magnétite.

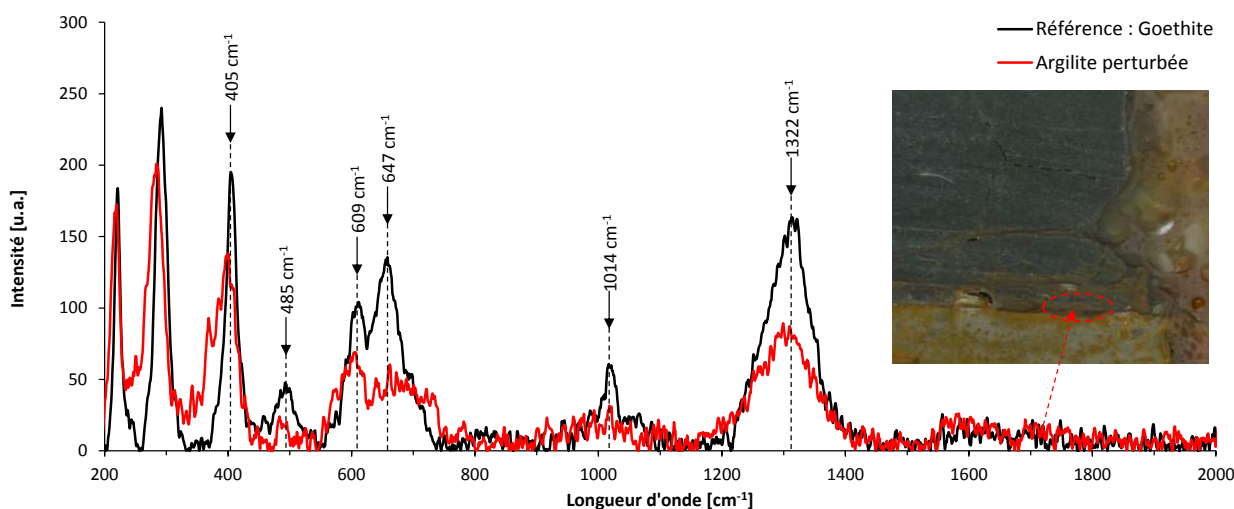
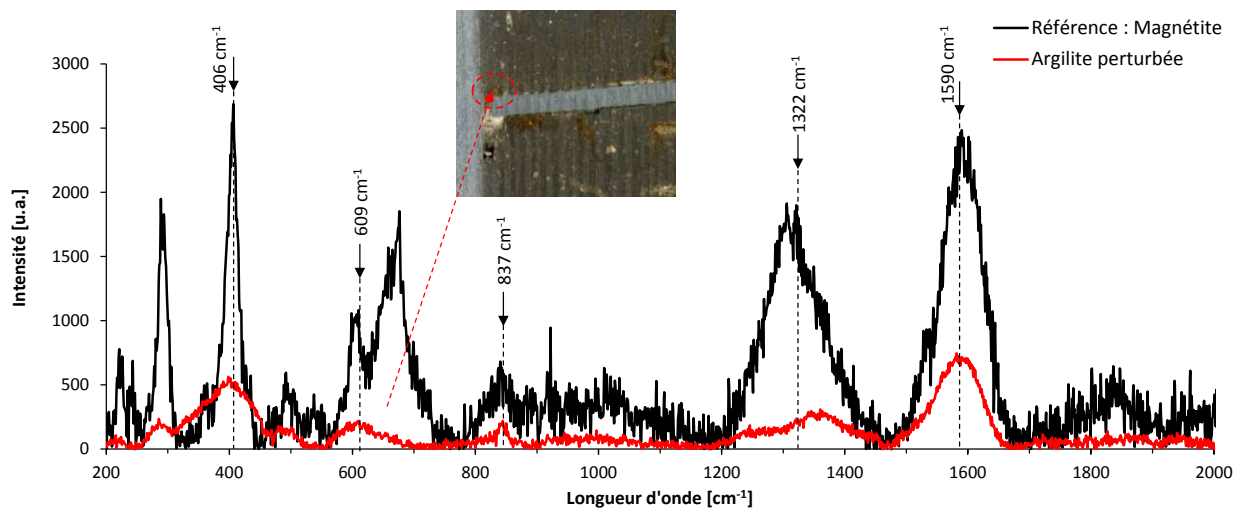
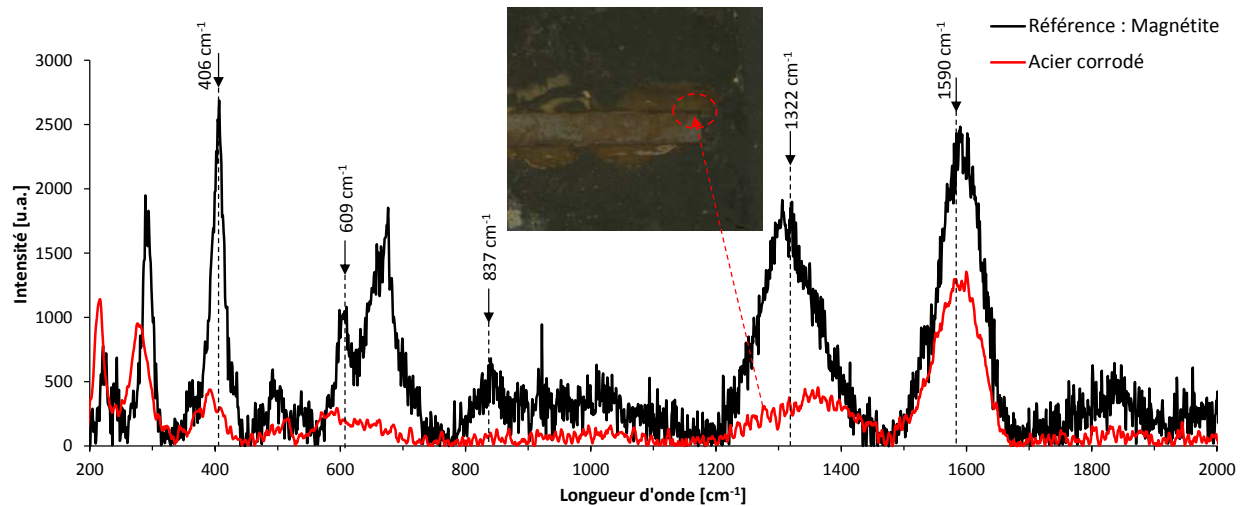


Figure III-60 : comparaison d'un spectre Raman acquis dans l'argilite perturbée et d'un spectre Raman de référence de goéthite

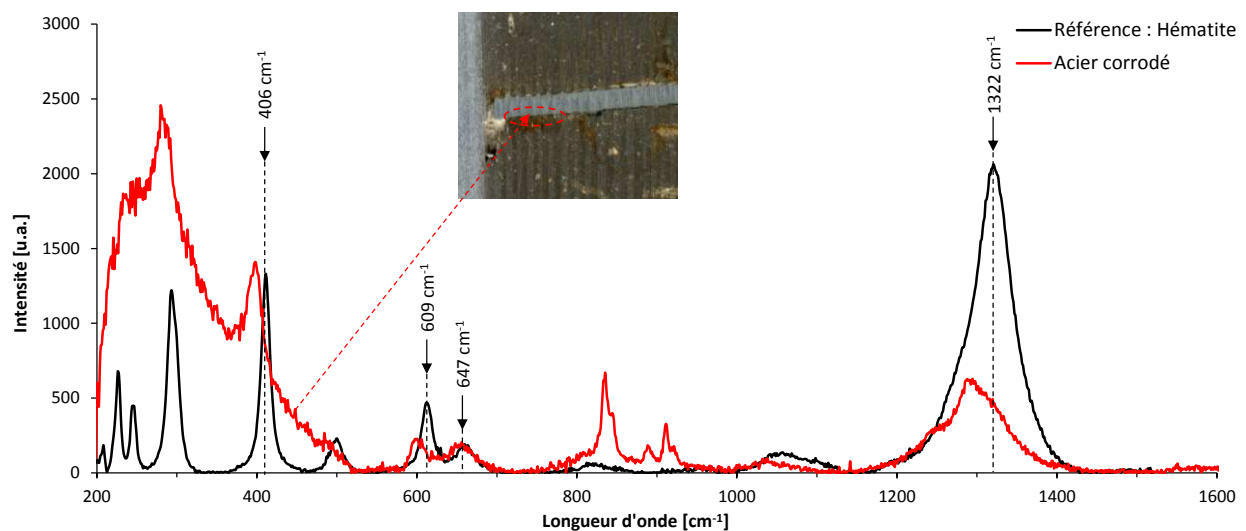


**Figure III-61 : comparaison d'un spectre Raman de référence de la magnétite et d'un échantillon d'argilite perturbée**

Les **Figure III-62** et **Figure III-63** représentent deux spectres Raman acquis dans l'acier corrodé permettant respectivement d'identifier de la magnétite et de l'hématite.



**Figure III-62 : comparaison d'un spectre Raman de référence de la magnétite et d'un échantillon d'acier corrodé**



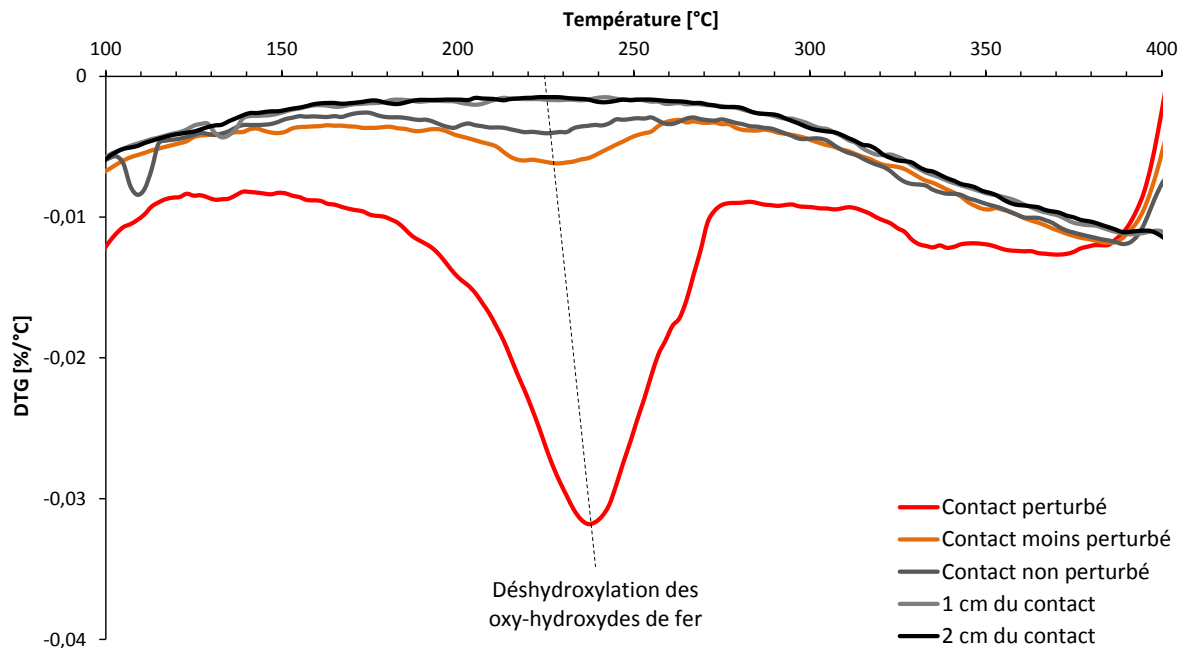
**Figure III-63 : comparaison d'un spectre Raman de référence de l'hématite et d'un échantillon d'acier corrodé**

L'ensemble des spectres de spectroscopie Raman présentés ci-dessus ne correspondent pas parfaitement aux spectres des phases minérales acquis sur des cristaux de minéraux. Il est alors envisageable que les produits de corrosion mis en évidence dans l'argilite perturbée et l'acier corrodé se présentent sous la forme d'un gel que bien cristallisés.

### 2.2.2 LA QUANTIFICATION DES PRODUITS DE CORROSION

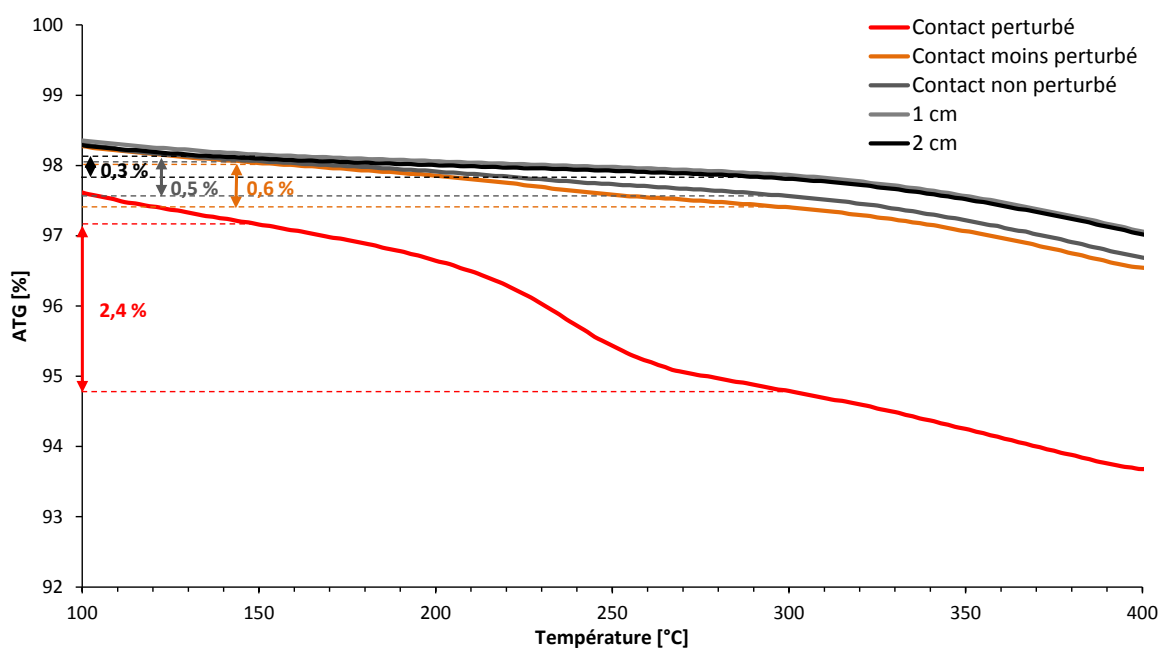
Les courbes DTG obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique des échantillons du contact CC3 issu du forage horizontal CR6 (les mêmes que pour la DRX) sont présentées à la **Figure III-64**. Entre 150 et 300 °C, un pic endothermique est observé pour l'échantillon d'argilite au contact avec l'acier carbone. La courbe rouge (partie rouge de l'argilite perturbée (CC3 06R)) présente un pic très marqué par rapport aux courbes grise et orange (CC3 06G et CC3 06M). Cet événement thermique peut être associé

à la déshydroxylation des hydroxydes de fer présents dans les produits de corrosion. Les courbes grise claire et noire (argilite plus éloignée du contact (CC3 05 et CC3 04)) ne présentent aucune variation dans cette gamme de température. Les graphiques complets des courbes DTG sont présentés en **Annexe 1.1**.



**Figure III-64 : comparaison des courbes DTG pour les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties : rouge, mélange et grise) vers la « zone saine »**

Les courbes ATG obtenues sont présentées à la **Figure III-65**. Elles permettent de déterminer le pourcentage de masse perdue par l'échantillon au cours de l'analyse afin de quantifier les oxy-hydroxydes de fer présents. Les échantillons d'argilite au contact moins et non perturbés présentent une variation de masse relativement faible (respectivement  $\Delta m=0,6\%$  et  $\Delta m=0,5\%$ ) par rapport à l'échantillon d'argilite au contact perturbé ( $\Delta m=2,4\%$ ). Les graphiques complets des courbes ATG sont présentés en **Annexe 1.2**.



**Figure III-65 : comparaison des courbes ATG et du pourcentage d'oxydes de fer présents dans les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine »**

En considérant les résultats de DRX, indiquant la présence de l'oxy-hydroxyde FeOOH sous forme de goethite, il est possible de quantifier cette phase minérale selon la formule suivante :

$$\text{Teneur FeOOH \%} = \text{perte de masse H}_2\text{O} * \frac{M(\text{FeOOH})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

Le **Tableau III-9** **Tableau III-10** présente les pourcentages de FeOOH calculés à 11 % pour le contact perturbé contre 1-3 % pour les autres échantillons. Ces pourcentages sont également convertis en moles et rapportés à 1g d'argilite.

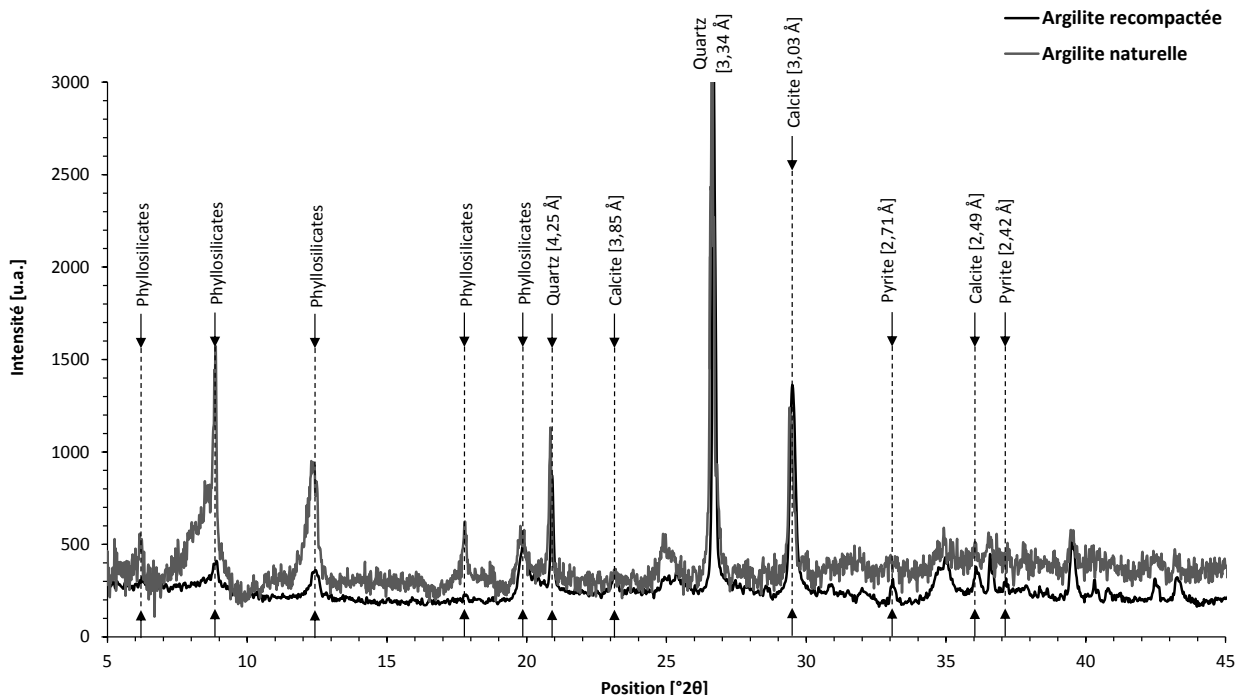
**Tableau III-9 : teneurs en oxy-hydroxyde de fer FeOOH [mg/1g d'argilite] sur un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone à la « zone saine »**

	Contact perturbé	Contact moins perturbé	Contact non perturbé	1 cm	2 cm
Masse de l'échantillon [mg]	12,47	21,82	18,45	21,50	25,87
Masse d'H <sub>2</sub> O perdue [%]	2,37	0,63	0,50	0,29	0,29
Teneur en FeOOH [%]	11,72	3,12	2,47	1,43	1,43
Teneur en FeOOH [mg]	1,46	0,68	0,46	0,31	0,37
Teneur en FeOOH [moles]	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00
Teneur en FeOOH [moles]/1g d'argilite	1,32	0,35	0,28	0,16	0,16

### 3 L'EVOLUTION MINERALOGIQUE DE L'ARGILITE

L'évolution de la minéralogie de l'argilite de Tournemire est faite par comparaison d'un échantillon d'argilite éloignée du contact et non perturbée avec des échantillons d'argilite plus proche ou au contact avec l'acier carbone.

La **Figure III-66** montre la minéralogie globale de l'argilite de Tournemire recompactée (forage horizontal CR6) et de l'argilite naturelle (forage vertical CR8) non perturbées.



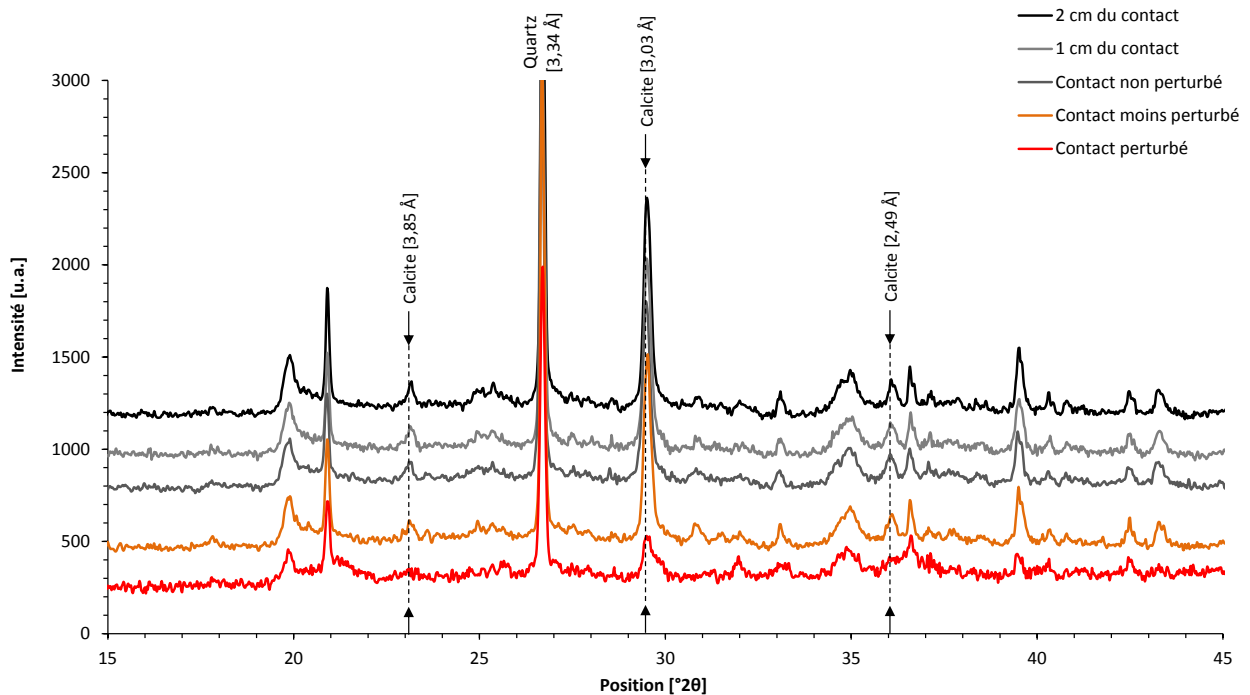
**Figure III-66 : diffractogrammes totaux de l'argilite de Tournemire recompactée et naturelle non perturbées**

## 3.1 LES CARBONATES

### 3.1.1 LA DISSOLUTION DE LA CALCITE

La dissolution de calcite dans l'argilite altérée au contact de l'acier est tout d'abord observable en diffraction par rayons X. La **Figure III-67** présente les diffractogrammes en roche totale sur une plage d'angle de 15 à 45 °2θ des échantillons du contact CC3 issu du forage horizontal CR6. Des micro-prélèvements réalisés sur l'échantillon ZC3 du forage vertical CR8 au niveau des zones perturbées et de l'argilite saine (**Figure III-68a**). La **Figure III-68b** présente les diffractogrammes en roche totale sur une plage d'angle de 15 à 45 °2θ des échantillons marqués sur la photographie. Ces diffractogrammes sont normés sur le pic du quartz à 3,34 Å et décalés l'un de l'autre en ordonnées pour une meilleure lisibilité.

Les diffractogrammes présentés à la **Figure III-67** montrent une diminution de l'intensité des pics de calcite (3,85 Å ; 3,03 Å et 2,49 Å) pour l'échantillon de contact perturbé. En revanche, ce phénomène n'est pas clairement observable sur les échantillons ZC3 (**Figure III-68**) où seul le pic à 3,03 Å semble avoir une intensité moindre sur les prélèvements 1 et 2 en zone perturbée que sur le prélèvement 3 dans l'argilite saine.



**Figure III-67 : comparaison des pics de la calcite sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine »**



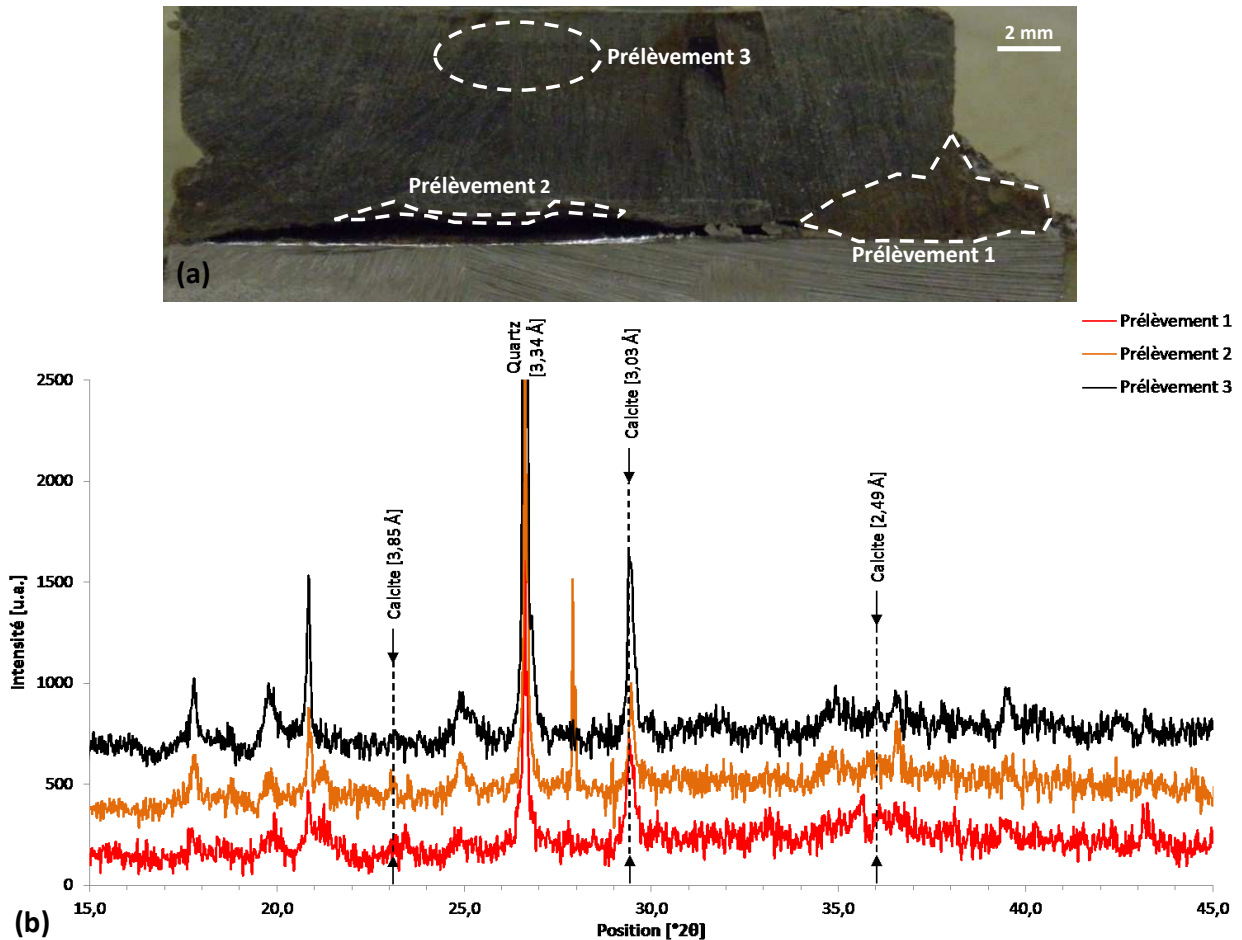


Figure III-68 : localisation des prélèvements effectués sur l'échantillon ZC3 du forage vertical CR8 (a) et comparaison des pics de calcite sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'argilite perturbée au contact de l'acier carbone (b)

La cartographie d'éléments chimiques au MEB-EDS permet également d'observer ce phénomène en se basant sur le calcium (correspond à la calcite qui est le carbonate le plus représentatif dans l'argilite de Tournemire). La Figure III-69 montre, à partir des cartographies du fer et du calcium (Figure III-69c et d), que la calcite n'est pas présente dans l'argilite perturbée sauf au niveau d'une frange qui sépare l'argilite perturbée en deux. La cartographie du silicium (Figure III-69e) permet de marquer la limite entre l'acier et l'argilite. Les profils chimiques (Figure III-69f, g et h) confirment cette répartition de calcium au niveau d'un contact argilite/acier carbone. L'argilite perturbée pourrait être une zone de dissolution de calcite où le calcium et le carbonate seraient mis en solution. Le calcium aurait alors la possibilité de migrer d'une zone à une autre et subir une nouvelle précipitation soit sous forme de calcite, soit en une autre phase minérale (sulfate de calcium par exemple).



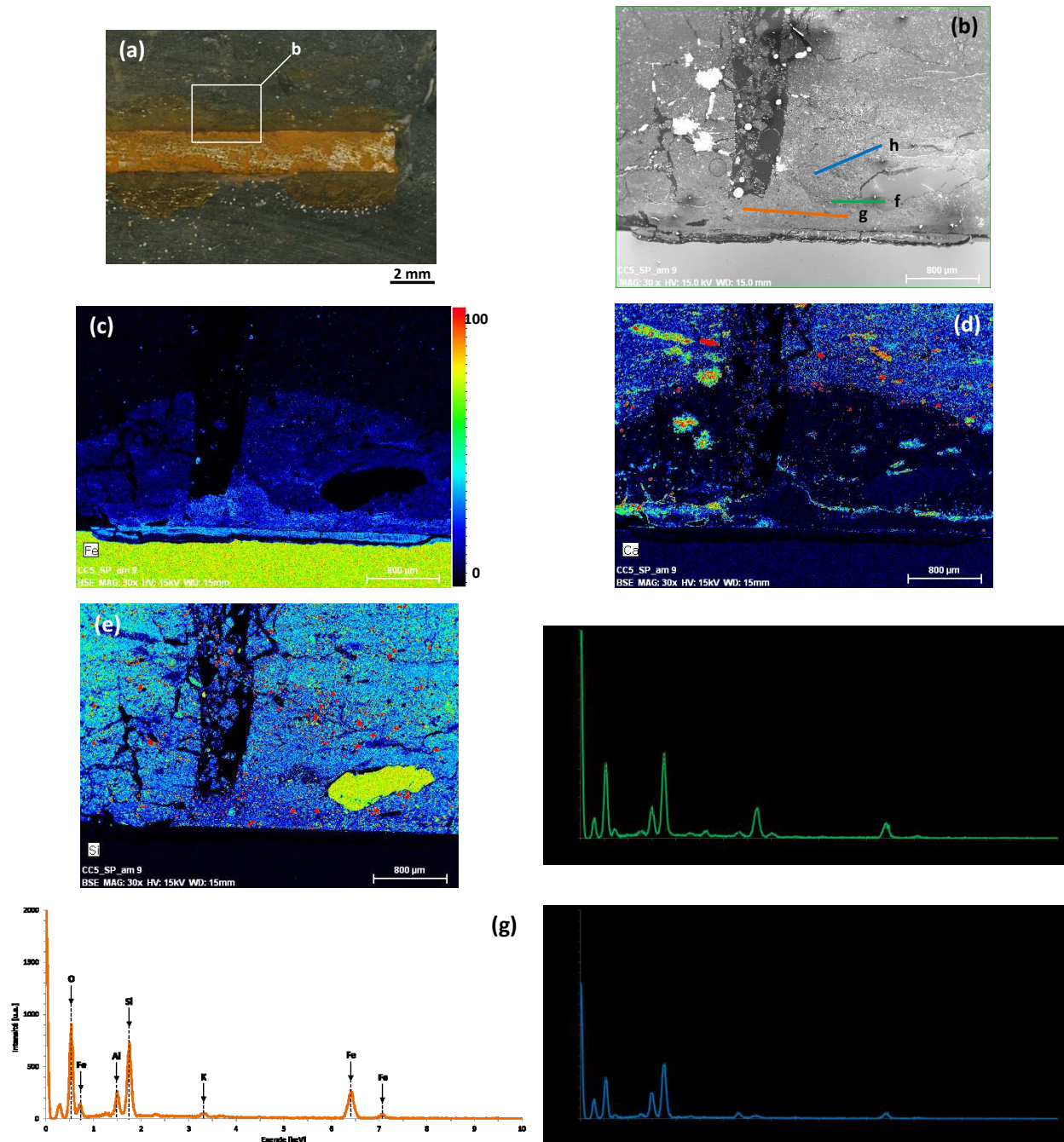


Figure III-69 : photographie d'un contact argilite/acier carbone (a), image MEB d'une zone de ce contact (b) associée à une cartographie du fer (c), du calcium (d) et du silicium (e) ainsi qu'à trois profils chimiques MEB-EDS représentatifs des zones d'absence et de concentration de calcite (f, g et h)

### 3.1.2 LA QUANTIFICATION DES CARBONATES (CALCITE)

Afin de confirmer cette diminution observée sur les échantillons du contact CC3 issu du forage horizontal CR6, des analyses de thermogravimétrie ont été réalisées et sont présentées à la **Figure III-70**. Entre 600 °C et 800 °C, le pic endothermique caractéristique de la décarbonation de la calcite est moins intense pour le contact perturbé par rapport aux pics très marqués des autres échantillons de contact et éloignés du contact argilite/acier. Les graphiques complets des courbes DTG sont présentés en **Annexe 1.1**.

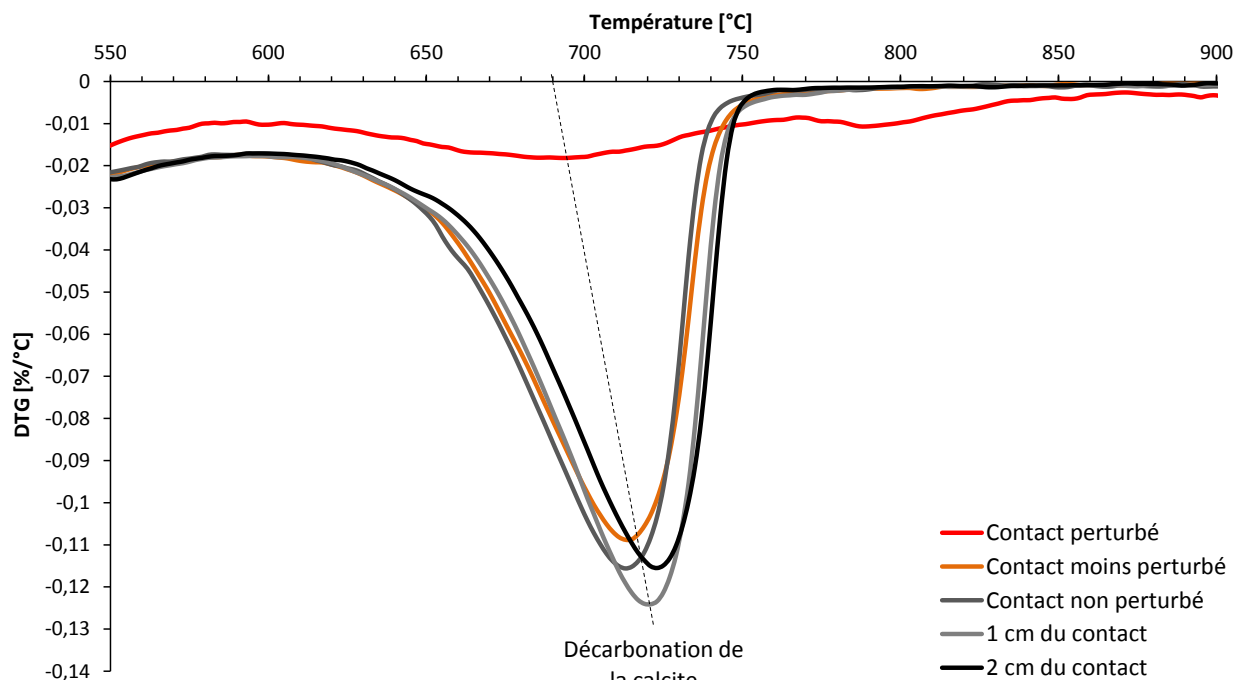


Figure III-70 : comparaison des courbes DTG pour les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine »

Les courbes ATG obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique des échantillons du contact CC3 issu du forage horizontal CR6 sont présentées à la Figure III-71. Elles permettent de déterminer le pourcentage de masse perdue par l'échantillon au cours de l'analyse afin de quantifier la calcite présente. Les échantillons d'argilite au contact moins et non perturbés ainsi que ceux éloignés du contact présentent une variation de masse plus importante ( $\Delta m=8,5$  à  $7,9$  %) que l'échantillon de contact perturbé ( $\Delta m=2,6$  %). Les graphiques complets des courbes ATG sont présentés en Annexe 1.2.

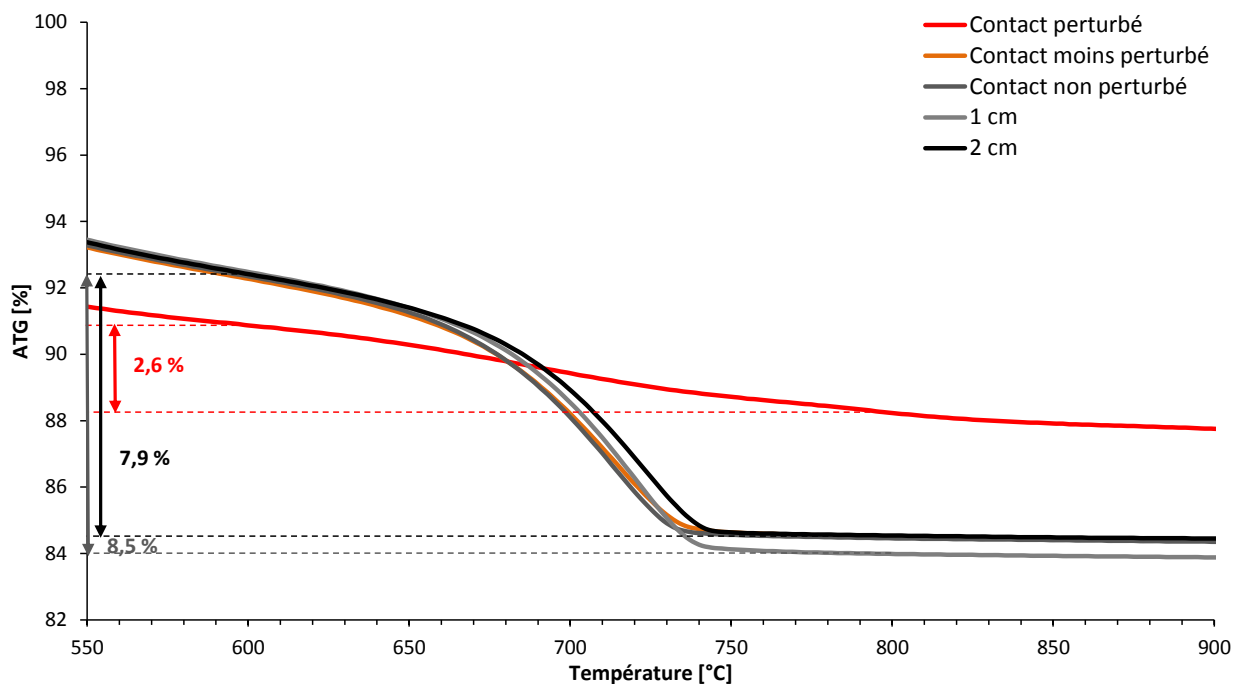


Figure III-71 : comparaison des courbes ATG et du pourcentage de carbonates présents dans les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine »

Il est possible de quantifier cette phase minérale selon la formule suivante :

$$\text{Teneur CaCO}_3 \text{ \%} = \text{perte de masse CO}_2 * \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CO}_2)}$$

Le **Tableau III-10** présente les pourcentages de CaCO<sub>3</sub> calculés à 6 % pour le contact perturbé contre 17-19 % pour les autres échantillons correspondant aux quantités de calcite attendues pour l'argilite de Tournemire (**Bensenouci, 2010**). Les pourcentages de CaCO<sub>3</sub> sont également convertis en moles et rapportés à 1g d'argilite.

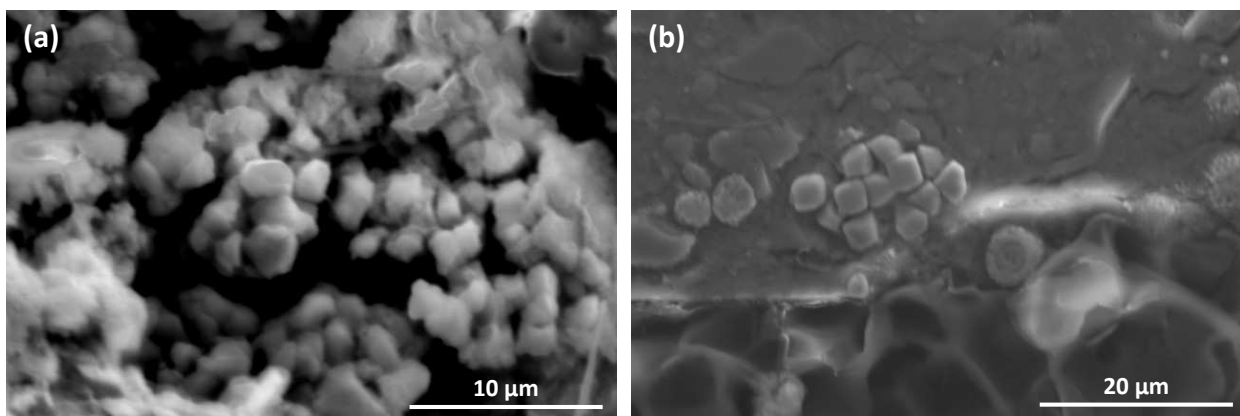
**Tableau III-10 : teneurs en calcite [mg/1g d'argilite] sur un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone à la « zone saine »**

	Contact perturbé	Contact moins perturbé	Contact non perturbé	1 cm	2 cm
Masse de l'échantillon [mg]	12,47	21,82	18,45	21,50	25,87
Masse de CO <sub>2</sub> perdue [%]	2,64	7,75	7,88	8,48	7,86
Teneur en CaCO <sub>3</sub> [%]	6,00	17,61	17,91	19,27	17,86
Teneur en CaCO <sub>3</sub> [mg]	0,55	2,82	2,42	3,04	3,39
Teneur en CaCO <sub>3</sub> [moles]	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03
Teneur en CaCO <sub>3</sub> [moles]/1g d'argilite	0,44	1,29	1,31	1,41	1,31

## 3.2 LES SULFATES

### 3.2.1 L'EVOLUTION DES PYRITES

L'observation des échantillons au MEB met en évidence des pyrites framboïdales naturelles. Les pyrites de l'argilite de Tournemire sont très réactives et peuvent s'oxydées lors de modifications du système eau-minéraux-air (**Charpentier et al., 2001**). Le creusement des forages pour la mise en place de l'expérience aurait pu provoquer l'altération de la pyrite. Hors, la **Figure III-72** montre une persistance de la pyrite dans l'argilite au contact de l'acier carbone.

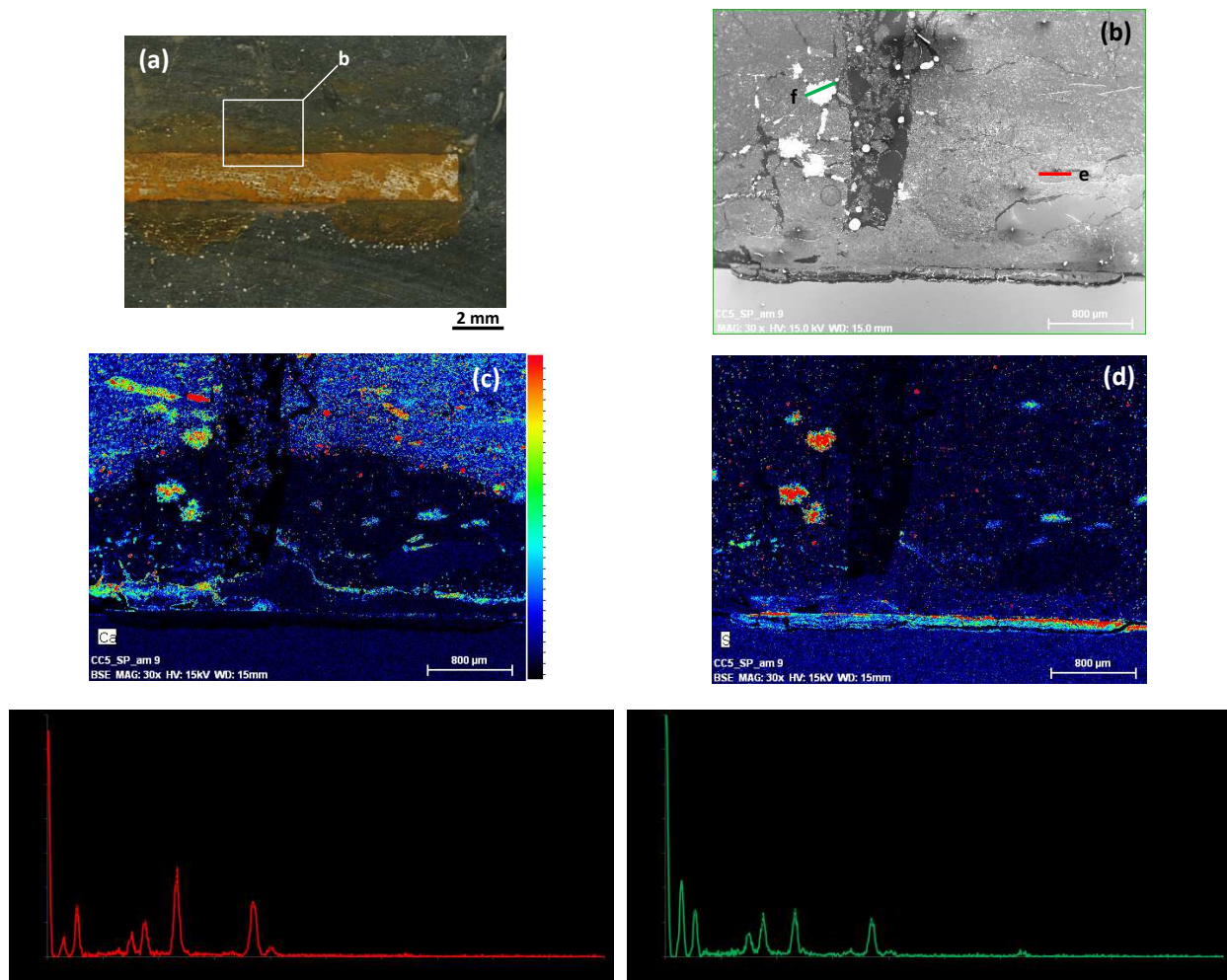


**Figure III-72 : image MEB de pyrites à la surface d'une facette d'argilite en contact avec l'acier carbone (a), image MEB de pyrites sur une section polie dans l'argilite proche du contact avec l'acier (b)**

### 3.2.2 L'IDENTIFICATION DES SULFATES DE CALCIUM

Outre la mise en solution d'ions carbonates suite à la dissolution de calcite, des ions calcium y sont également disponibles et peuvent s'associés aux ions sulfates qui sont naturellement présents dans l'eau porale du site de Tournemire (**Beaucaire et al., 2008**).

La précipitation de sulfates de calcium est observable, en cartographie élémentaire MEB-EDS. La **Figure III-73** de l'argilite perturbée proche du contact avec l'acier carbone permet d'observer ces amas de sulfates de calcium par association des cartographies du calcium et du soufre (**Figure III-73c et d**). Les deux profils chimiques (**Figure III-73e et f**) montrent que ces précipitations de sulfates de calcium se situent dans l'argilite perturbée par la présence de fer, silicium et aluminium sur les spectres. De plus, les pics d'énergies représentatives du calcium et du soufre en ressortent fortement.



**Figure III-73** : photographie d'un contact argilite/acier carbone (a), image MEB d'une zone de ce contact (b) associée à une cartographie du calcium (c) et du soufre (d) ainsi qu'à deux profils chimiques MEB-EDS représentatifs des zones de précipitation de sulfates de calcium (e et f)

La DRX permet une identification des sulfates de calcium présents dans l'argilite perturbée. La **Figure III-74**, présente les diffractogrammes en roche totale sur une plage d'angle de 5 à 35 °2θ des échantillons du contact CC3 issu du forage horizontal CR6. La **Figure III-75** présente les micro-prélèvements effectués sur l'échantillon ZC3 issu du forage CR8 et les diffractogrammes en roche totale sur une plage d'angle de 15 à 45 °2θ associé. Ces diffractogrammes sont normés sur le pic du quartz à 3,34 Å et décalés l'un de l'autre en ordonnées pour une meilleure lisibilité. Le gypse<sup>10</sup> (7,63 Å et 4,28 Å) et la bassanite<sup>11</sup> (6,00 Å et 3,00 Å) sont observables sur le diffractogramme de contact perturbé (**Figure III-74**). La différence entre ces deux minéraux est leur état d'hydratation, le gypse est composé de deux molécules d'eau et la bassanite n'en contient qu'une demi. Cela pourrait être expliqué par une saturation incomplète et hétérogène du milieu dans les forages. Les échantillons du forage vertical CR8, présentant un flux d'eau, ne présente que le gypse (**Figure III-75**) qui est la forme la plus hydratée des sulfates de calcium ce qui va dans le sens de cette hypothèse.

<sup>10</sup> Gypse :  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<sup>11</sup> Bassanite :  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$



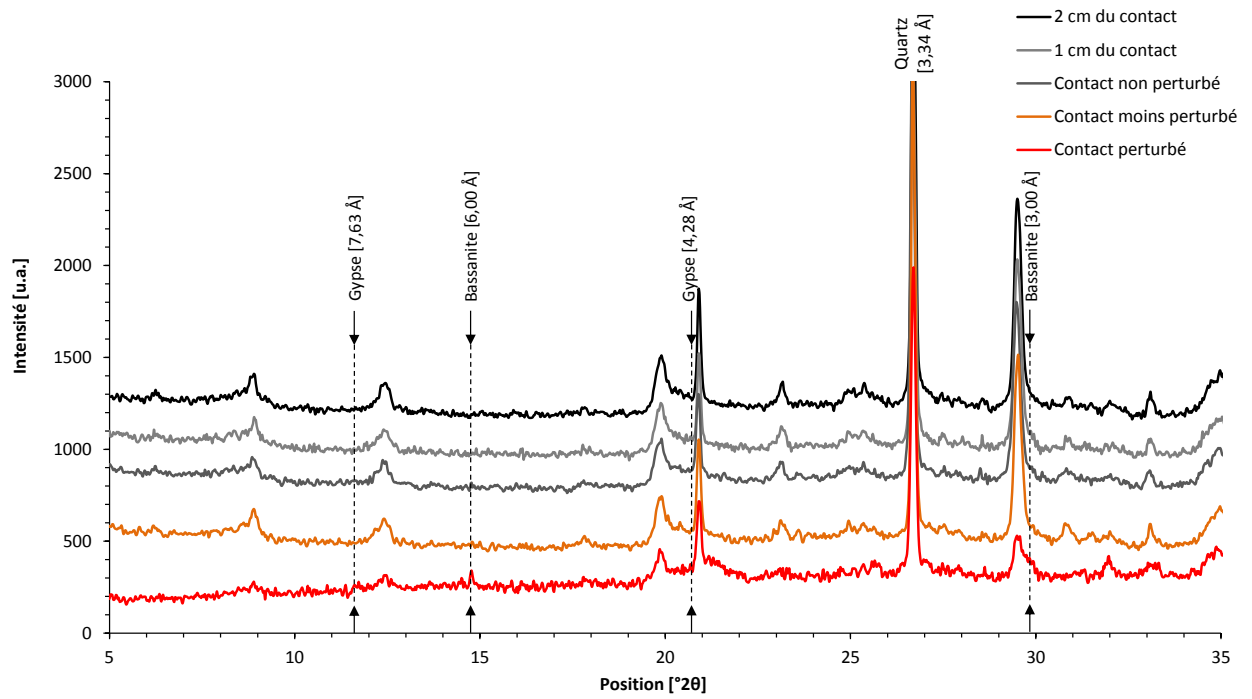


Figure III-74 : comparaison des pics des sulfates de calcium sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties) vers la « zone saine »

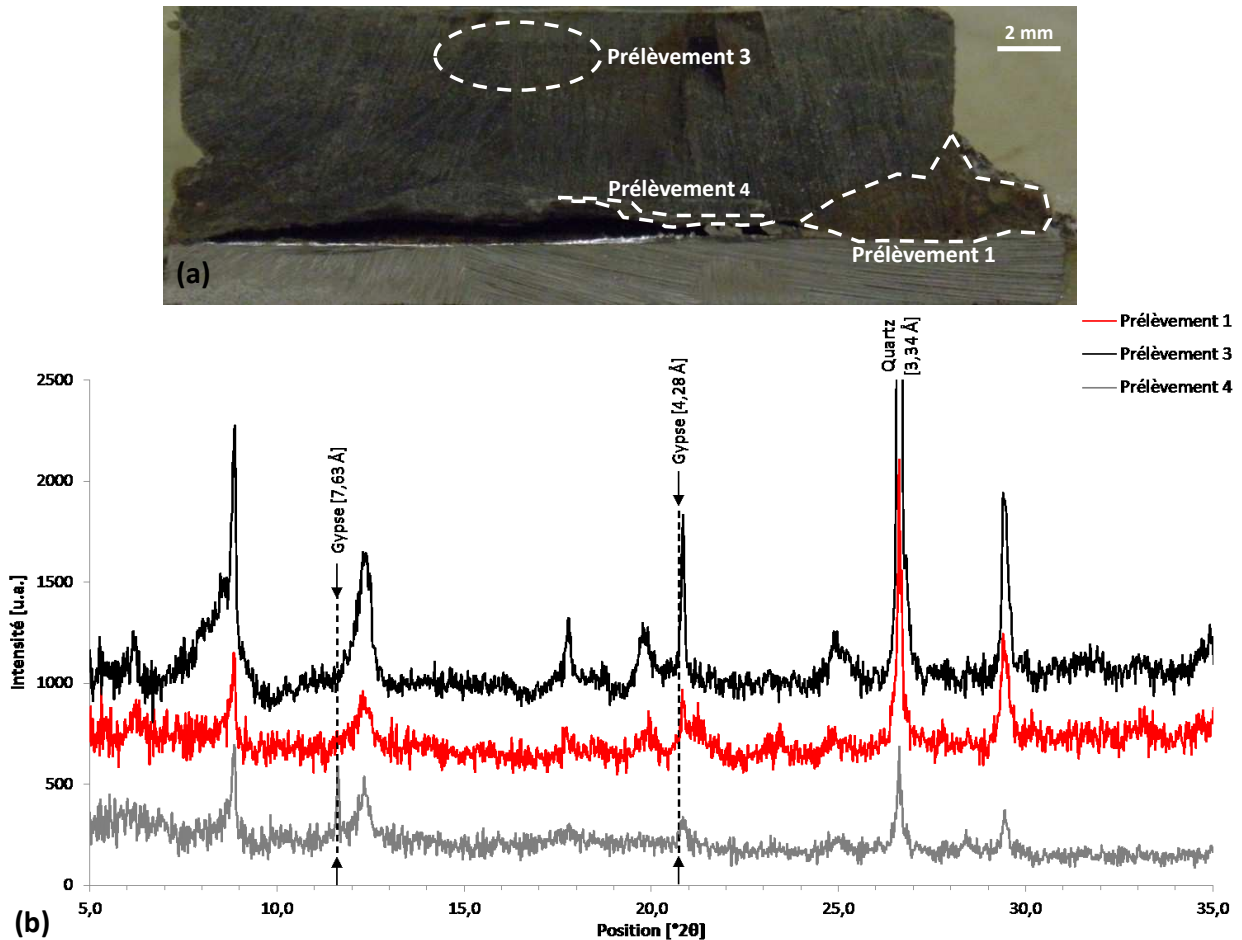
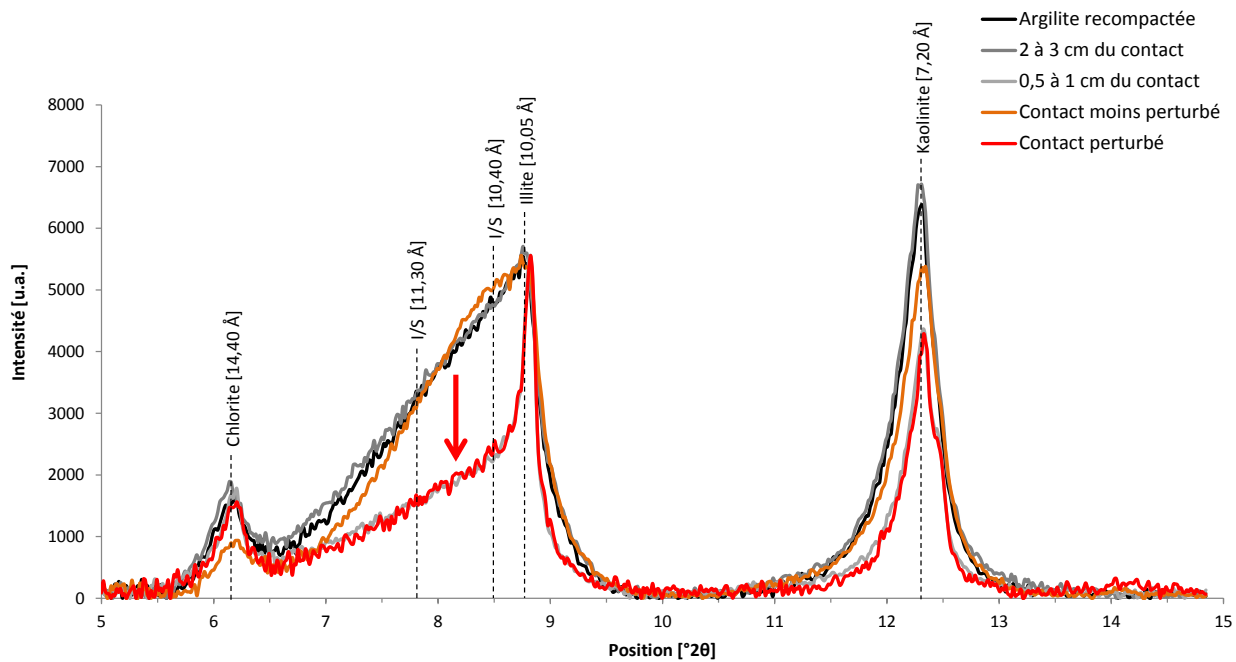


Figure III-75 : localisation des prélèvements effectués sur l'échantillon ZC3 du forage vertical CR8 (a) et comparaison des pics de calcite sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'argilite perturbée au contact de l'acier carbone (b)

### 3.3 LES PHASES ARGILEUSES

Les minéraux argileux connus pour constituer l'argilite sont la chlorite (4 %), la kaolinite (10 %), l'illite (16 %) et les interstratifiés illite/smectite ordonnés R=1 (30 %) (Bensenouci, 2010). La corrosion de l'acier carbone a pu provoquer des modifications chimiques du fluide interstitiel de l'argilite et entraîner une déstabilisation des feuillets smectitiques.

La Figure III-76 présente les diffractogrammes de la fraction <2 μm sur lame orientée naturelle des échantillons du contact CC5 issu du forage horizontal CR6 sur une plage d'angle de 5 à 15 °2θ. Ces diffractogrammes sont normalisés sur le pic de l'illite à environ 10,05 Å. Normalement, ce pic se poursuit vers les petits angles par un épaulement représentatif des interstratifiés I/S de l'argilite de Tournemire. Les diffractogrammes des échantillons de contact perturbé et à 1 cm du contact montrent un pic à 10,05 Å étroit et un épaulement vers les petits angles d'une intensité plus faible (flèche rouge sur la Figure III-76).



**Figure III-76 : diffractogrammes de fraction <math>< 2 \mu\text{m}</math> sur lame orientée naturelle des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (2 parties) vers la « zone saine » : évolution des pics des interstratifiés I/S et de l'illite**

La Figure III-77 regroupe les décompositions, réalisées avec Fityk, des diffractogrammes présentés précédemment à la Figure III-76 afin d'identifier les phases argileuses.

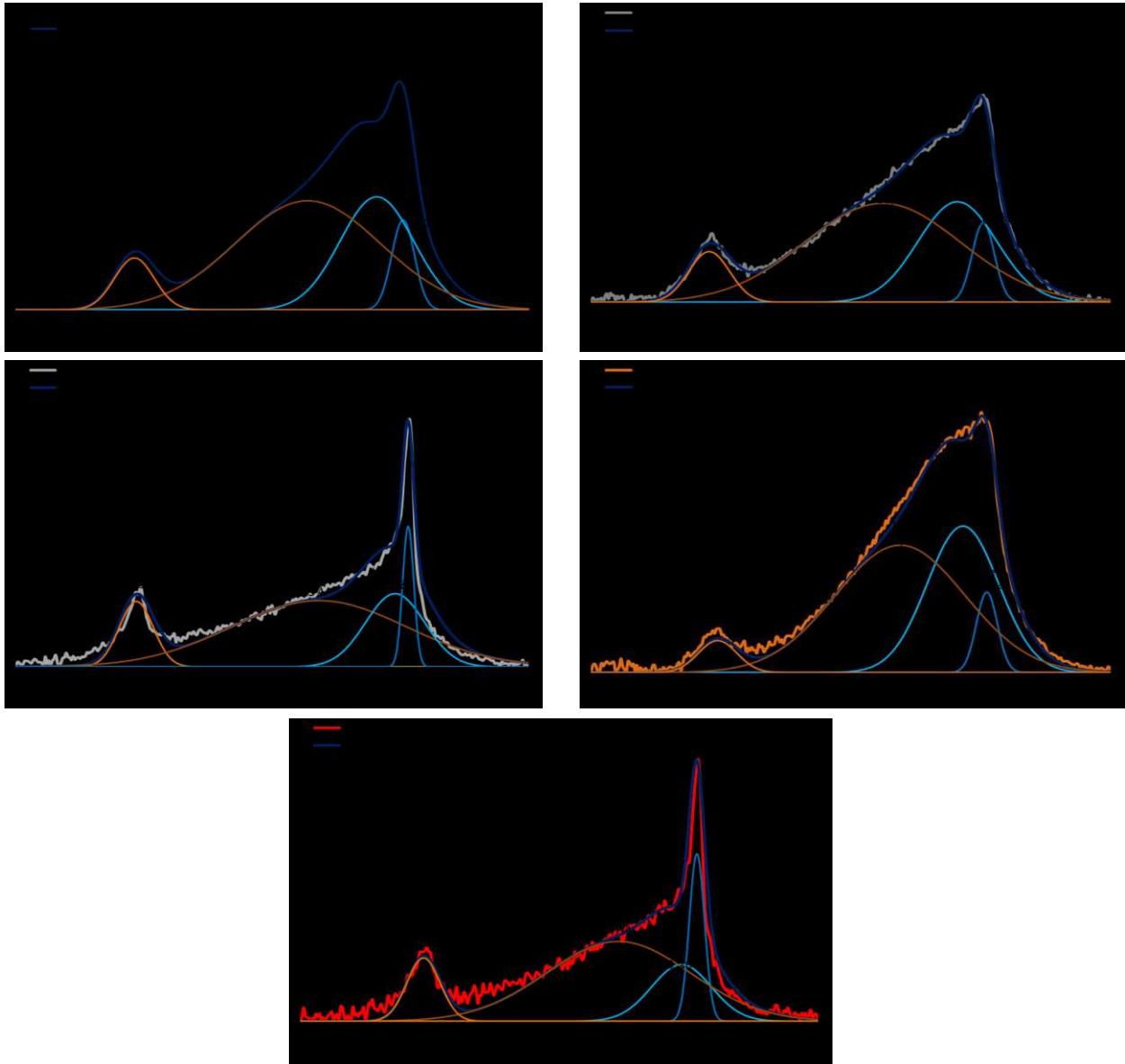


Figure III-77 : décompositions des diffractogrammes de fraction  $<2 \mu\text{m}$  sur lame orientée naturelle des échantillons d'argilite recompactée (a), entre 2 et 3 cm du contact (b), entre 0,5 et 1 cm du contact (c), de contact moins perturbé (d) et de contact perturbé (e)

Le Tableau III-11 résume les positions [ $^{\circ}2\theta$  et  $\text{\AA}$ ], les proportions [%] et les largeurs à mi-hauteur (FWHM) [ $^{\circ}2\theta$ ] de ces minéraux argileux. Il permet confirmer la diminution de la proportion d'interstratifiés I/S (I/S-2) l'échantillon d'argilite perturbée au contact avec l'acier carbone. Cela peut être dû à une dissolution des feuillets smectitiques de ces interstratifiés I/S. En effet, l'acidification de l'argilite perturbée supposée par la dissolution de la calcite peut aussi avoir entraînée la dissolution des feuillets smectitiques.



Tableau III-11 : positions [ $\text{\AA}$  et  $^{\circ}2\theta$ ], proportions [%] et largeurs à mi-hauteur (FWHM) [ $^{\circ}2\theta$ ] des phases minérales mises en évidence par les décompositions de la Figure III-77

	Phase	Chlorite	I/S-1	I/S-2	Illite
Argilite recompactée	Position [ $\text{\AA}$ ]	14,39	11,29	10,40	10,09
	Position [ $^{\circ}2\theta$ ]	6,14	7,83	8,50	8,76
	Proportion [%]	7%	56%	29%	7%
	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ ]	0,46	1,67	0,85	0,26
3 cm	Phase	Chlorite	I/S-1	I/S-2	Illite
	Position [ $\text{\AA}$ ]	14,44	11,35	10,39	10,09
	Position [ $^{\circ}2\theta$ ]	6,12	7,79	8,51	8,76
	Proportion [%]	8%	57%	29%	7%
1 cm	Phase	Chlorite	I/S-1	I/S-2	Illite
	Position [ $\text{\AA}$ ]	14,35	11,13	10,18	10,04
	Position [ $^{\circ}2\theta$ ]	6,16	7,94	8,68	8,81
	Proportion [%]	11%	59%	22%	8%
Contact moins perturbé	Phase	Chlorite	I/S-1	I/S-2	Illite
	Position [ $\text{\AA}$ ]	14,25	11,11	10,33	10,06
	Position [ $^{\circ}2\theta$ ]	6,20	7,96	8,56	8,79
	Proportion [%]	4%	55%	35%	6%
Contact perturbé	Phase	Chlorite	I/S-1	I/S-2	Illite
	Position [ $\text{\AA}$ ]	14,32	10,97	10,20	10,03
	Position [ $^{\circ}2\theta$ ]	6,17	8,06	8,67	8,81
	Proportion [%]	11%	59%	17%	13%
	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ ]	0,38	1,63	0,68	0,17

## 4 L'EVOLUTION STRUCTURALE DE L'ARGILITE

Outre les modifications minéralogiques de l'argilite mises en évidence précédemment, celle-ci a également pu subir des changements structuraux tels que les propriétés physico-chimiques et la porosité du matériau.

### 4.1 LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

#### 4.1.1 LA SURFACE SPECIFIQUE

La surface spécifique correspond à la somme de la surface des grains constituant l'argilite et de la porosité ouverte. Elle représente la surface de l'argilite pouvant participer aux phénomènes d'interaction avec le fluide circulant dans la roche.

La Figure III-78 représente la surface spécifique mesurée sur un profil d'échantillons d'argilite non perturbée et perturbée de l'interface avec l'acier jusqu'à la « zone saine » issu du forage horizontal CR6. Les valeurs pour l'argilite non perturbée sur l'ensemble du profil sont proches de la valeur de

référence considérée pour le massif de Tournemire (21,6 m<sup>2</sup>/g). Cependant, lorsque la mesure est faite sur un échantillon d'argilite perturbée (≈31 m<sup>2</sup>/g), la surface spécifique augmente par rapport aux autres échantillons du profil (≈25 m<sup>2</sup>/g) et à la valeur de référence (21,6 m<sup>2</sup>/g).

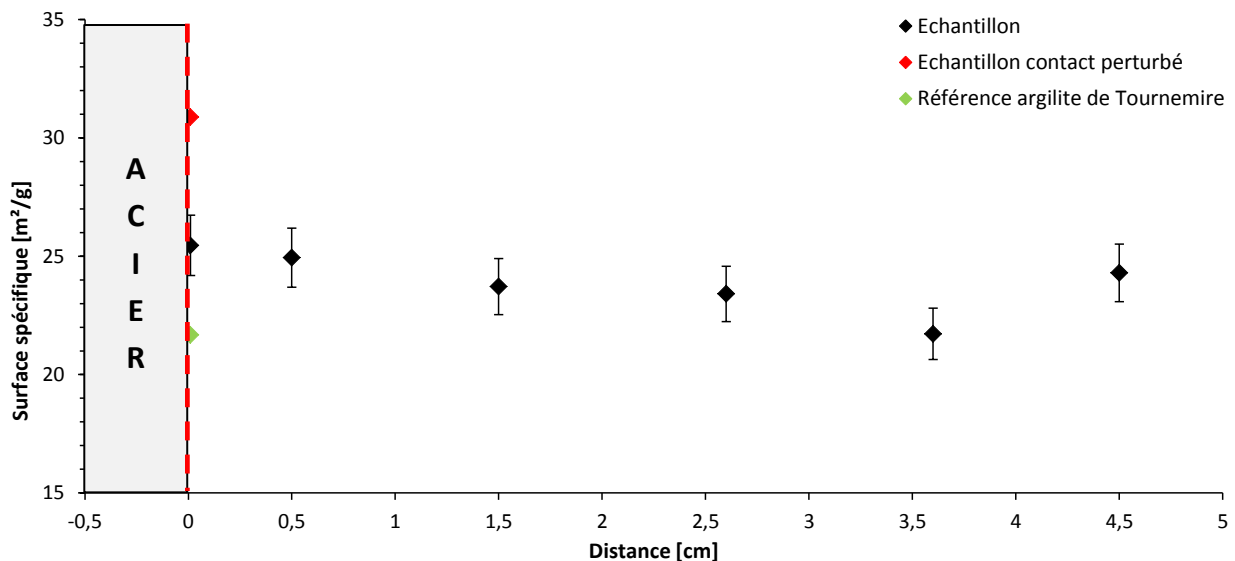


Figure III-78 : comparaison de la surface spécifique d'échantillons d'un profil d'argilite en contact avec l'acier par rapport à la surface spécifique de référence pour l'argilite de Tournemire

La différence de surface spécifique observée entre l'argilite non perturbée et l'argilite perturbée peut être due à la différence de composition minérale mise en évidence précédemment. De plus, la mesure de la surface spécifique dépend aussi de la porosité de la roche. Ce qui expliquera la variation de surface spécifique entre l'argilite perturbée et l'argilite non perturbée, mais aussi entre l'argilite non perturbée et l'argilite ayant servie de référence. En effet, l'argilite de référence est un morceau de carotte directement extrait du massif, alors que l'argilite de ces échantillons (forage horizontal CR6) est de l'argilite de Tournemire broyée et recomposée manuellement.

#### 4.1.2 LA MASSE VOLUMIQUE

La masse volumique de l'argilite de Tournemire a été mesurée par pycnométrie hélium et par imprégnation au kerdane sur deux morceaux de carotte non perturbée issue du forage vertical CR8 (Tableau III-12). La masse volumique réelle déterminée par pycnométrie hélium et la masse volumique apparente mesurée par imprégnation kerdane sont respectivement de 2,68 g/cm<sup>3</sup> et 2,51 g/cm<sup>3</sup> en moyenne. La différence entre ces deux résultats est due au volume de matériau pris en compte dans le calcul. La masse volumique réelle prend en compte seulement le volume réel des grains, alors la masse volumique apparente prend en compte le volume de l'ensemble du matériau qui est plus important.

Tableau III-12 : valeurs de volume et masse volumique réels par pycnométrie hélium et volume et masse volumique apparents par imprégnation au kerdane

	Pycnométrie hélium		Imprégnation au kerdane	
	V <sub>réel</sub> [cm <sup>3</sup> ]	ρ <sub>réel</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	V <sub>apparent</sub> [cm <sup>3</sup> ]	ρ <sub>apparent</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]
Echantillon 1	9,15	2,67	10,04	2,51
Echantillon 2	10,22	2,69	11,35	2,50

## 4.2 LA POROSITE

### 4.2.1 LA DISTRIBUTION PORALE

Le concept géométrique de rayon de pore dans le cas de pores de forme quelconque est caractérisé par le paramètre dimensionnel de « rayon d'entrée du pore ». Celui-ci correspond à la plus petite section mettant le pore en communication avec l'extérieur. L'IUPAC<sup>12</sup> recommande l'utilisation de la terminologie suivante :

- les micropores présentent un rayon inférieur à 2 nm,
- les mésopores ont un rayon compris entre 2 et 50 nm,
- les macropores présentent un rayon supérieur à 50 nm.

La Figure III-79 présente le pourcentage de pores en fonction de la taille des pores. Il apparaît que l'argilite perturbée est constituée d'une quantité plus importante de mésopores que le second échantillon. En revanche, l'argilite moins perturbée possède deux fois plus de macropores que l'argilite perturbée. Le fer pourrait être à l'origine de cette augmentation des mésopores dans l'argilite perturbée au contact avec l'acier carbone.

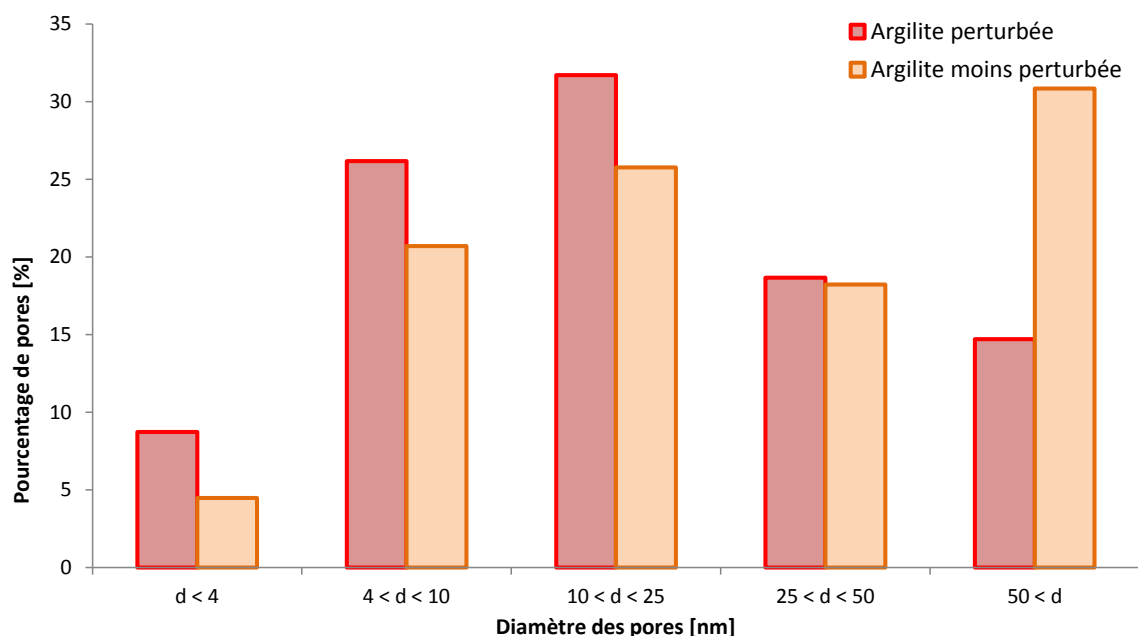


Figure III-79 : répartition des diamètres de pores dans l'argilite perturbée et l'argilite moins perturbée issu de l'échantillon CC5 du forage horizontal CR6

### 4.2.2 LA REPARTITION DE LA POROSITE A L'INTERFACE ACIER CARBONE/ ARGILITE DE TOURNEMIRE

L'autoradiographie d'échantillons après une imprégnation à la résine PMMA (PolyMéthylMéthAcrylate) dopée au carbone 14, permet de visualiser la porosité totale connectée en deux dimensions.

Les figures Figure III-80 et Figure III-81 montrent respectivement les autoradiographies des échantillons CC5 issu du forage horizontal CR6 et ZC3 issu du forage vertical CR8 selon différentes coupes. Sur ces images chaque valeur de porosité est associée à un niveau de gris. Elles sont donc traitées de manière à ce que ces niveaux de gris soient attribués à une couleur sur la palette. Il est

<sup>12</sup> IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

alors possible de voir la répartition de la porosité dans l'échantillon. De l'acier vers l'argilite, la porosité semble suivre une augmentation progressive.

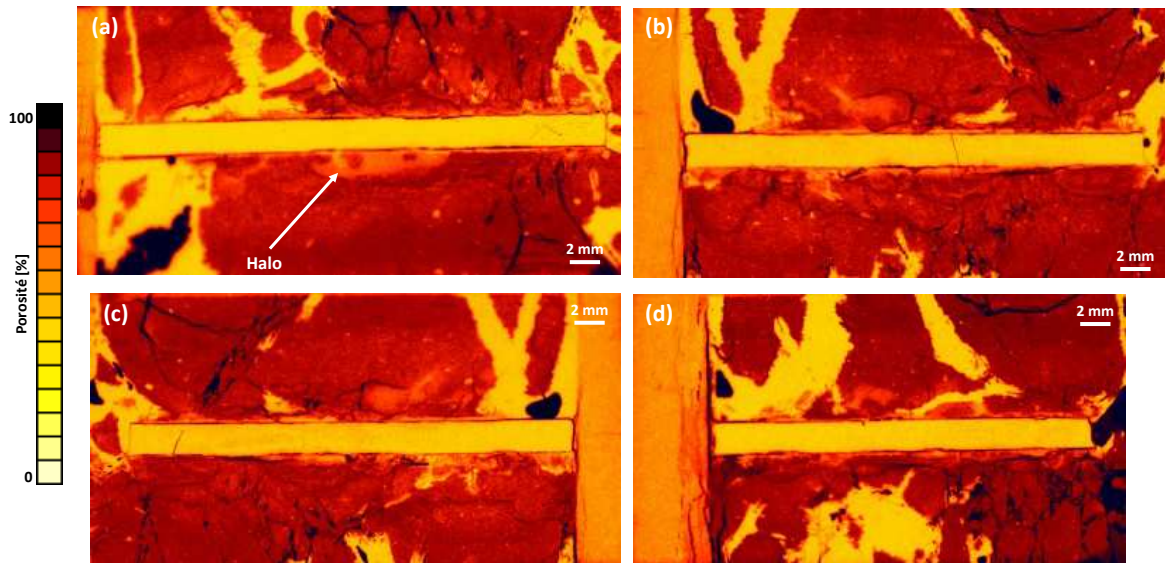


Figure III-80 : images d'autoradiographie du contact argilite/acier carbone (échantillon CC5 du forage horizontal CR6) (a-d)

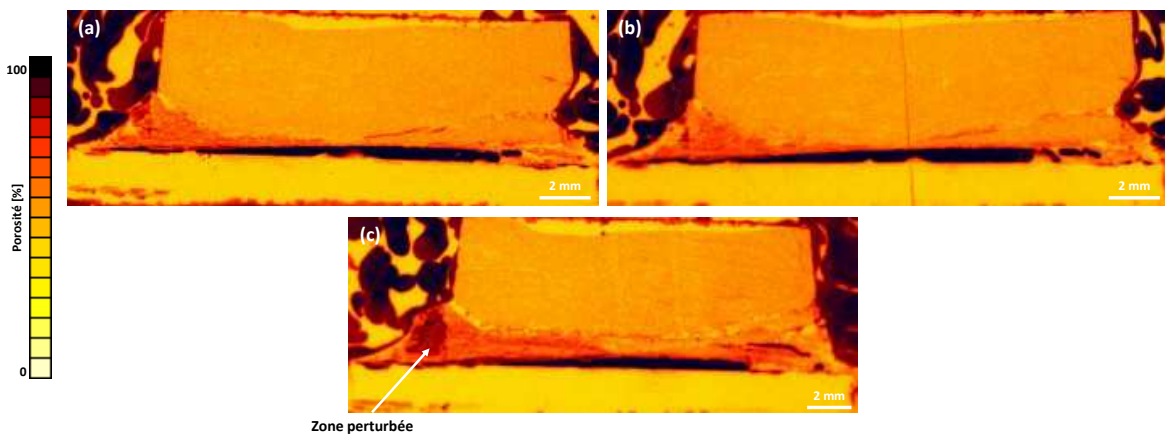


Figure III-81 : images d'autoradiographie du contact argilite/acier carbone (échantillon ZC3 du forage vertical CR8) (a-c)

En corrélant une autoradiographie et une microtomographie RX (Figure III-82), les halos de perturbation sont observables sur les deux images. Les variations de porosité peuvent donc être mises en relation avec la diffusion du fer dans le matériau.

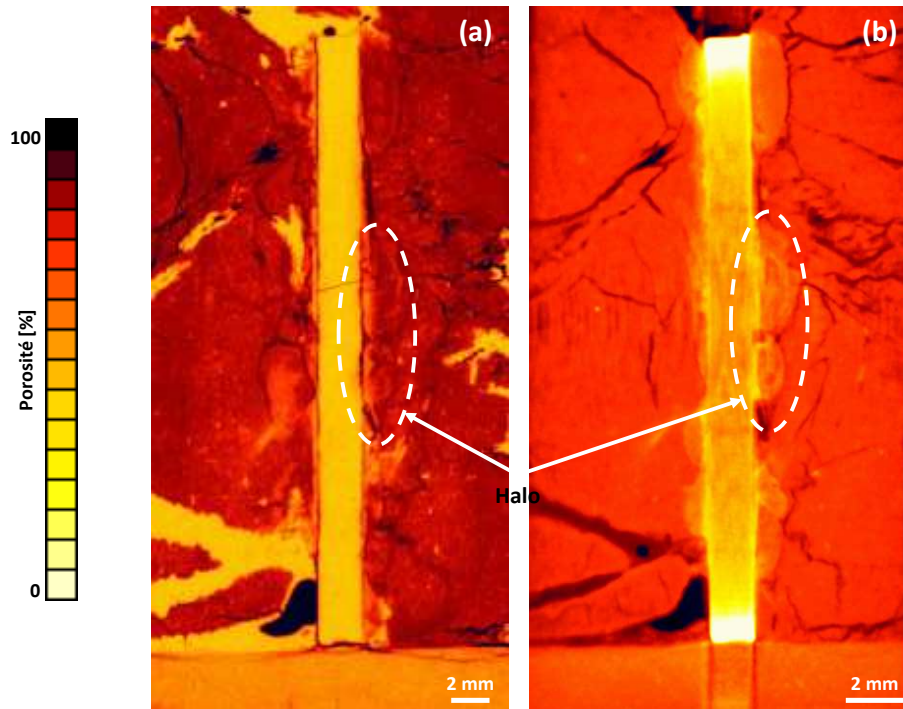


Figure III-82 : corrélation d'une image d'autoradiographie (a) et d'une image de microtomographie RX (b) du contact argilite/acier carbone (échantillon CC5 du forage horizontal CR6)

#### 4.2.3 LA QUANTIFICATION DE LA POROSITE

L'autoradiographie permet également de quantifier la porosité totale connectée en deux dimensions. Les figures **Figure III-83** et **Figure III-84** présentent des profils de porosité sur une section des autoradiographies respectivement de l'échantillon ZC3 du forage vertical CR8 et de l'échantillon CC5 du forage horizontal CR6.

Les profils de porosité permettent d'identifier différentes zones du contact argilite/acier carbone à l'argilite « saine » de la manière suivante pour l'échantillon ZC3 (**Figure III-83**) :

- (1) - l'acier avec une faible porosité d'environ 2,5 %,
- (2) - l'acier corrodé avec une porosité moyenne de 30 %,
- (3) - l'argilite perturbée avec une porosité d'environ 25 %,
- (4) - l'argilite initiale naturelle d'environ 10 %.

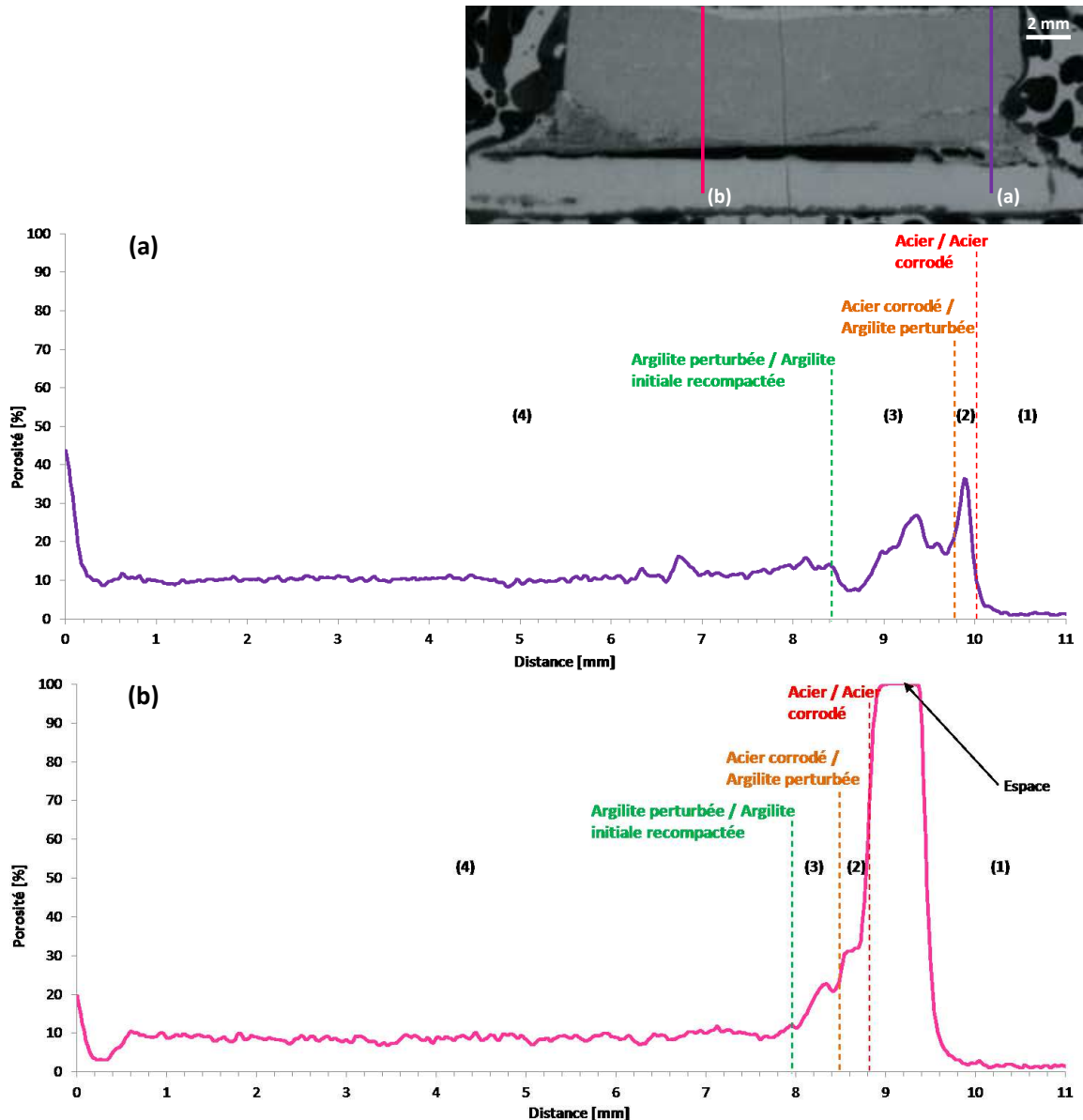


Figure III-83 : interprétation d'un profil de porosité de l'échantillon ZC3-2 (forage vertical CR8) à partir d'un travail d'analyse d'images sur les autoradiographies

Le profil de porosité de l'échantillon CC5 (Figure III-84) donne une porosité comprise entre 40 et 60 % dans l'argilite ce qui est fortement supérieur à la porosité de 10 % connue pour l'argilite de Tournemire (Tremosa, 2010). Cependant, il faut rappeler que cet échantillon est composé d'argilite recompactée lors de la mise en place du forage. Etant donné la technique de compactage adoptée et en raison de la présence de fissures, la porosité est plus hétérogène et importante que dans l'argilite encaissante. Par comparaison, la succession de zones mis en évidence par MEB-EDS est également observable sur les profils de porosité (Figure III-84) selon :

- (1) - l'acier avec une forte concentration en fer avec une faible porosité d'environ 2,5 %,
- (2) - l'acier corrodé qui contient du fer, du soufre et de l'oxygène avec une porosité moyenne de 18 %,
- l'argilite perturbée marquée par la présence de silicium et de fer :
  - (3) - premier niveau riche en fer et dépourvu de calcium avec une porosité de 20 %,
  - (4) - niveau fin riche en calcium qui marque une augmentation de porosité,
  - (5) - l'argilite enrichie en fer (mais moins que (3)) avec quelques amas de calcium toujours associé à du soufre d'une porosité de 30 %,
- (6) - l'argilite saine de Tournemire avec une forte porosité de 45 % en moyenne.



La plus faible porosité de l'acier corrodé et de l'argilite perturbée dans l'échantillon CC5 indique que les oxydes de fer ont une tendance à colmater la porosité. Le pic de porosité dans l'acier corrodé correspond à la fissure visible (MEB-EDS) en l'acier et l'acier corrodé.

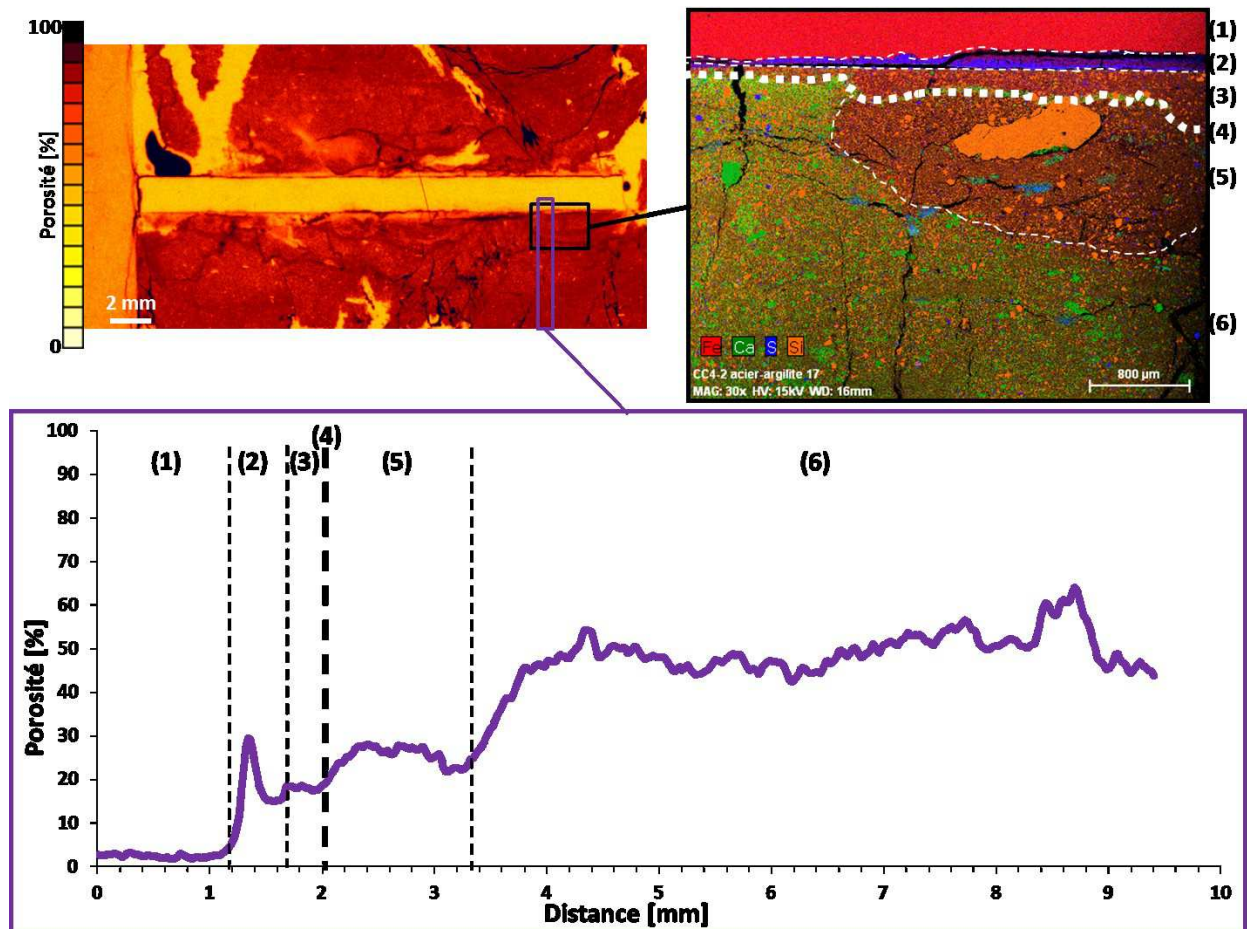


Figure III-84 : interprétation d'un profil de porosité de l'échantillon CC5-2 (forage horizontal CR6) à partir d'un travail d'analyse d'images sur les autoradiographies

## 5 DISCUSSION

L'étude physico-chimique de l'argilite au contact de l'acier carbone permet de mettre en évidence une influence de la corrosion de l'acier sur l'argilite. Cette perturbation est observable par la coloration rougeâtre de l'argilite au contact qui est le signe d'un enrichissement en fer sous forme oxydée  $Fe^{3+}$  (Figure III-85).

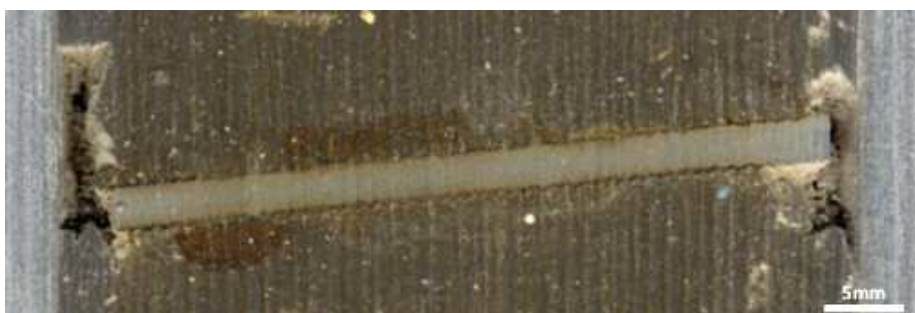
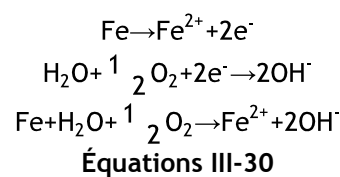


Figure III-85 : photographies d'un contact acier carbone / argilite

Les mesures effectuées par autoradiographie font état d'une porosité de 40% à 60% dans l'argilite recompactée du forage horizontal CR6, plus importante que dans l'argilite naturelle de Tournemire et celle du forage vertical CR8 où la porosité moyenne mesurée est de 10%. Cette importante porosité du matériau est en partie liée à la fissuration du matériau observable en microtomographie RX et à la méthode de compaction du matériau lors de la mise en place de l'expérience. Il est alors envisageable que l'oxygène nécessaire à la corrosion y ait été piégé en grande partie lors de la mise en place des échantillons, notamment aux interfaces acier/argilite, créant un environnement oxydant initial dans le système. D'autant plus, que les mesures effectuées pour les vitesses de corrosion de l'acier carbone sur des échantillons de 2 ans (Foct et al., 2004) indiquent une forte vitesse de corrosion au début de l'expérience (15 à 40  $\mu\text{m}/\text{an}$ ). Il est envisageable que le système ait connu des conditions oxydantes au moins pendant les deux premières années de l'expérience.

En considérant alors les réactions chimiques qui régissent la corrosion en conditions oxydantes, il apparaît une libération de fer sous forme d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (Équations III-30) dans le système.



Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ainsi libérés pourront suivre une des voies de transformations des oxy-hydroxydes de fer présentées à la Figure III-86.

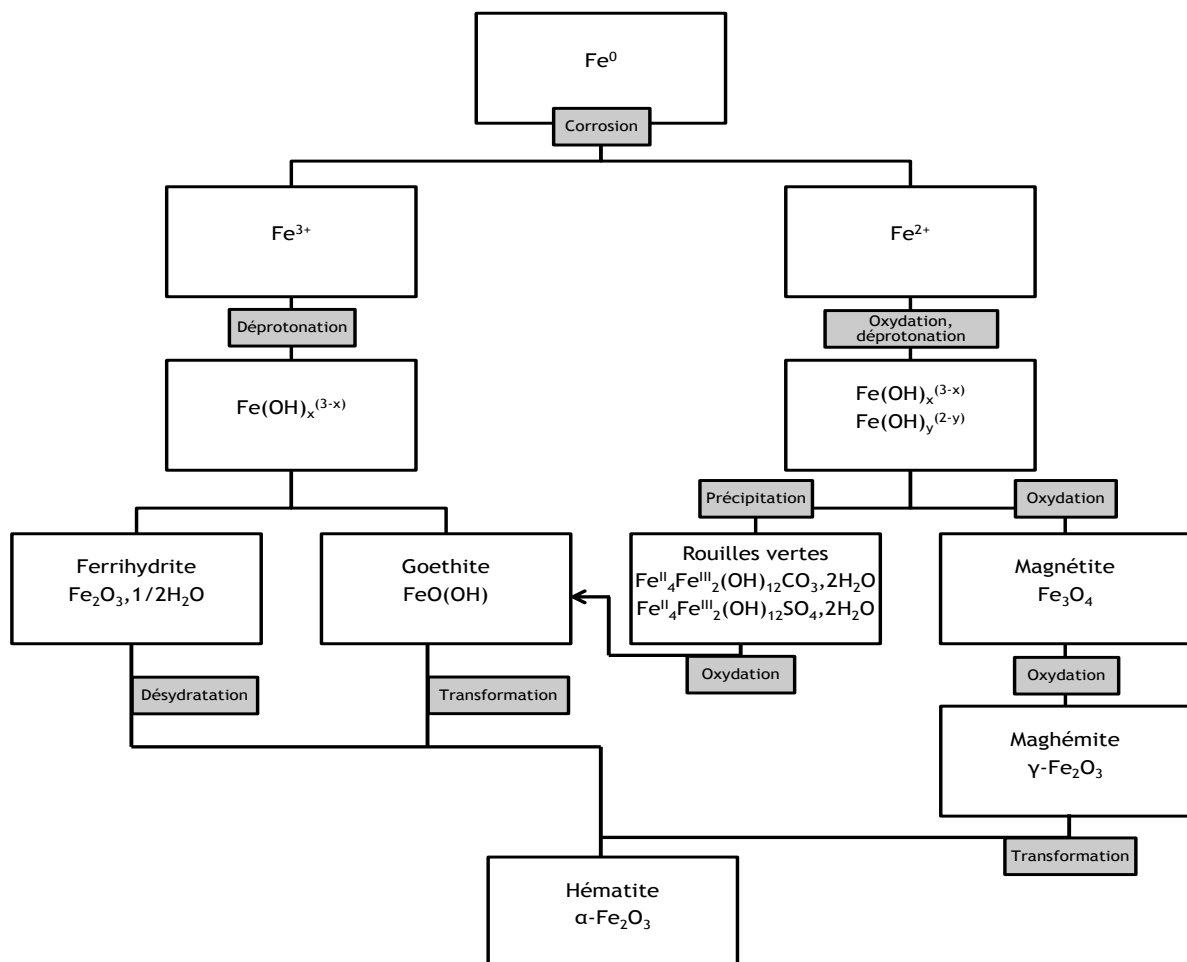


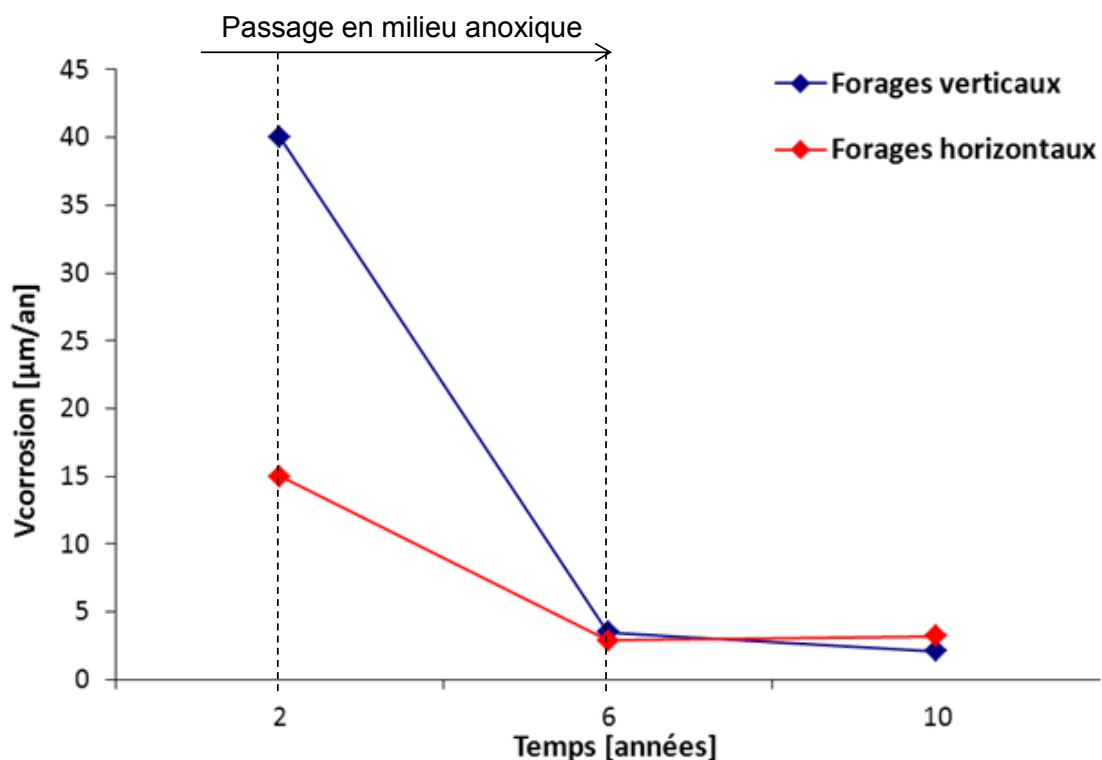
Figure III-86 : schéma des voies de transformations des oxy-hydroxydes de fer (d'après Schwertmann et Cornell, 2000)



Quatre produits de corrosion ferrifères ont été identifiés sous la forme de goethite, rouille verte sulfatée, magnétite et hématite. La goethite a été détectée à la fois en DRX et en spectroscopie Raman dans l'argilite perturbée, ce qui implique qu'elle est présente en plus grande quantité que les oxydes de fer. La **Figure III-86** indique qu'elle a pu se former à partir des ions  $Fe^{3+}$  par oxydation ou des ions  $Fe^{2+}$  par transformation des rouilles vertes sulfatées qui ont également été mises en évidence par DRX et au MEB. En effet, le schéma général de formation et transformation proposé par **Antony et al. (2008)** suggère une oxydation des rouilles vertes sulfatées qui par vieillissement tendraient à devenir de la goethite.

La magnétite et l'hématite ont seulement été mises en évidence lors de pointés en spectroscopie Raman, ce qui implique que ces phases ne sont présentes que localement au contact argilite/acier carbone en faibles quantités ou mal cristallisées. L'hématite qui a été identifiée dans les zones d'acier corrodé, peut être issue de l'altération de la goethite. La magnétite est présente dans l'acier corrodé et dans l'argilite pouvant s'être formée initialement lors de la corrosion de l'acier en tant que phase minérale de transition mais également être due au passage en conditions réductrices à l'interface entre l'acier corrodé et l'argilite perturbée. Dans la littérature où les conditions expérimentales sont anoxiques et réductrices, la magnétite est l'oxyde de fer préférentiellement formé (**Perronnet, 2004 ; Lantenois et al., 2005 ; Wilson et al., 2006b ; Carlson et al., 2008 ; Martin et al., 2008 ; Schlegel et al., 2008**).

Ce passage en conditions réductrices au cours de l'expérience in situ de Tournemire est proposé par **Foct (2006)** comme ayant eu lieu entre la deuxième et sixième année d'interaction. En effet, la **Figure III-87** montre que la vitesse de corrosion des disques d'acier carbone diminue entre 2 et 6 ans puis semble avoir atteint une asymptote à 10 ans d'interactions.



**Figure III-87 : vitesse de corrosion par perte de masse après 2 ans, 6 ans et 10 ans de contact de disques d'acier carbone avec l'argilite de Tournemire**

De plus, les auréoles d'altération présentent des porosités plus faibles que l'argilite non perturbée comme le montrent les profils de porosités réalisés en autoradiographie. La précipitation des produits de corrosion a lieu dans la porosité de l'argilite recompactée et a donc tendance à colmater cette

porosité. La diffusion de l'oxygène dans ces zones est donc plus limitée et des conditions réductrices peuvent s'y créer.

D'autre part, les reconstructions de disque d'acier par microtomographie RX comparés aux auréoles d'altération dans l'argilite (**Figure III-52**) témoignent de l'hétérogénéité de la corrosion et de l'altération. La corrosion par piqûres supposée est donc plutôt de la corrosion localisée par crevasse étant donné la taille des golfes de corrosion dans l'acier carbone. Hors, d'après **ISO 8044 (1999)**, la corrosion localisée par crevasse utilise l'oxygène de l'eau qu'elle contient. Cela crée une pile d'aération différentielle où les cations métalliques sont hydrolysés inférant une diminution du pH dans cette zone.

L'acidification du milieu responsable de la dissolution de la calcite et des feuillets smectitiques des interstratifiés I/S mise en évidence dans l'argilite altérée est donc liée à la corrosion localisée de l'acier carbone. De plus, ces mêmes phénomènes de dissolution et de corrosion localisée avaient été exposés respectivement par **Gaudin et al. (2009)** et **Foct (2006)** pour les échantillons de contact argilite de Tournemire / acier carbone à 6 ans d'expérience. Cependant, cette dissolution des feuillets smectitiques des interstratifiés I/S peut altérer les propriétés de gonflement et de rétention du matériau argileux.

La mise en solution d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  par la dissolution de la calcite et la présence d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans l'eau porale de la Station Expérimentale de Tournemire permet la précipitation de sulfates de calcium sous forme de gypse et de bassanite en fonction de leur état d'hydratation. **Gaudin et al. (2009)** avait déjà observé du gypse dans l'argilite altérée des échantillons à 6 ans de contact avec l'acier carbone.

Enfin, la succession de zones de l'acier carbone vers l'argilite recompactée de Tournemire (**Figure III-84**) est comparable aux résultats obtenus sur les expériences de **Martin et al. (2008)** et **Schlegel et al. (2008)** mais aussi sur les analogues archéologiques (**Neff, 2003**) même si les phases minérales identifiées diffèrent par l'absence de sidérite et de magnétite en grande proportion mais aussi l'absence d'une couche riche en fer et silicium.

## **6 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Altaner S.P.**, Ylagan R.F., 1997 Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitisation. *Clays & Clay Minerals*, 45, 517-533
- Antony H.**, Legrand L., Chaussé A., 2008. Carbonate and sulphate green rusts - Mechanisms of oxidation and reduction. *Electrochimica Acta*, 53, 7146-7156.
- Bensenouci F.**, 2010. Apport des traceurs naturels à la compréhension des transferts au sein des formations argileuses compactées. Thèse, Université Paris-Sud 11, Orsay.
- Beaucaire C.**, Michelot J.-L. Savoye S., Cabrera J., 2008. Groundwater characterisation and modeling of water-rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France). *Applied Geochemistry*, 23, 2182-2197.
- 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.
- Carlson L.**, Karnland O., Oversby V.M., Rance A.P., Smart N.R., Snellman M., Vähänen M., Werme L.O., 2007. Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 334-345.
- Chivot J.**, 2004. Thermodynamique des produits de corrosion. Collections Sciences et Techniques. Publications Andra. 141 pages.
- Eslinger E.** et Pevear D., 1988. *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers*.
- Foct F.**, Cabrera J., Dridi W., Savoye S., 2004. Corrosion behaviour of carbon steel in the Tournemire clay. Eurocorr 2004, proceedings of the 2<sup>nd</sup> International workshop: Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems, September, Nice, France, 10 pages.

- Foct F.**, 2006. Projet Stockage HAVL - Étude de la corrosion d'un acier au carbone et de deux aciers inoxydables dans l'argile de Tournemire: expertise après 6 ans d'exposition. Rapport EDF R&D HT-29/05/067/A.
- Gaudin A.**, Gaboreau S., Tinseau E., Bartier D., Petit S., Grauby O., Foct F., Beaufort D., 2009. Mineralogical reactions in the Tournemire argillite after in-situ interaction with steels. *Applied Clay Science*, 43, 196-207.
- Hower J.**, Eslinger E.V., Hower M.E., Perry E.A., 1976. Mechanisms of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1- Mineralogical and chemical evidence. *Geologic 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.
- Inoue A.** et Utada M., 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.
- ISO 8044**, 15 août 1999. Corrosion des métaux et alliages, termes principaux et définitions. Norme internationale, numéro de référence ISO 8044 1999 (E/F/R), Genève, Suisse.
- Lantenois S.**, Lanson B., Muller F., Bauer A., Jullien M., Plançon A., 2005. Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. smectite destabilization. *Clays and Clay Minerals*, 53/6, 597-612.
- Martin F.A.**, Bataillon C. et Schlegel M.L., 2008. Corrosion of iron and low-alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: an integrated experiment. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 379, p. 80-90.
- Nadeau P.H.** et Reynolds R.C. Jr, 1981. Burial and contact metamorphism in the Mancos Shale. *Clays and Clay Minerals*, 29, 249-259.
- Neff D.**, 2003. Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 365 pages.
- Perronnet M.**, 2004. Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique. Thèse, Institut national polytechnique de Lorraine, 281 pages.
- Philibert J.**, 1998. Métallurgie : du minerai au matériau. Sciences sup, Masson.
- Ruby C.**, Géhin A., Aissa R., Génin J.-M.R., 2006. Mass-balance and Eh-pH diagrams of Fe<sup>II-III</sup> green rust in aqueous solution. *Corrosion Science*, 48, 3824-3837.
- Ruby C.**, Abdelmoula M., Naille S., Renard A., Khare V., Ona-Nguema G., Morin G., Génin J.-M., 2010. Oxidation modes and thermodynamics of Fe<sup>II-III</sup> oxyhydroxycarbonates green rust: Dissolution-precipitation versus in situ deprotonation. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 74, 953-966.
- Schlegel M.L.**, Bataillon C., Benhamida K., Blanc C., Menut D., Lacour J.-L., 2008. Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface : a microscopic-scale study. *Applied Geochemistry*, 23, 2619-2633.
- Schwertmann U.** et Cornell R.M., 2000. Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization. Wiley Editors, page 188.
- Tremosa J.**, 2010. Influence of osmotic processes on the excess-hydraulic head measured in the Toarcian/ Domerian argillaceous formation of Tournemire. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.
- Velde B.** et Vasseur G., 1992. Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. *American Mineralogist*, 77, 967-976.
- Wilson J.**, Cressey G., Cressey B., Cuadros J., Ragnarsdottir K.V., Savage D., Shibata M., 2006, b. The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 70, 323-336.
- Whitney G.**, 1990. Role of water in the smectite-to-illite reaction. *Clays and Clay Minerals*, 38, 343-350.

## **Chapitre 4 : Simulations numériques (du comportement physico-chimique) des interactions d'un acier carbone au contact de l'argilite de Tournemire**



# **1 INTRODUCTION**

Afin de mieux comprendre les phénomènes d'interactions eau/roche qui contrôlent une grande partie des transformations minéralogiques, des codes géochimiques ont été développés pour simuler les interactions minéraux/solutions aqueuses en milieu saturé au cours du temps en considérant la dissolution irréversible des réactants et les précipitations réversibles ou non des phases secondaires. Les codes de simulations géochimiques disponibles sont basés sur les interactions fluide/roche en milieu saturé couplés ou non aux notions de transport en milieu poreux. L'eau interstitielle circulant dans le massif argileux est considérée comme le fluide et le solide est représenté par l'ensemble argilite/fer métal.

Dans un premier temps, l'utilisation d'un code de calcul s'appuyant seulement sur les principes thermodynamiques et cinétiques permet de déterminer les paramètres thermocinétiques initiaux du système de manière à obtenir une simulation du système sur 10 ans dont les résultats sont comparables aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent (cf. **Chapitre 3, Discussion et Conclusion**) en un point du contact perturbé de l'interface argilite de Tournemire/acier carbone. Cependant, reste le problème du passage du système en conditions réductrices entre 2 et 6 ans d'expérience (Foct, 2006). Afin d'avancer sur ce questionnement, les phénomènes de consommation de l'oxygène par le système sont approfondis avec les codes de calcul Chess et Hytec afin de mettre en évidence la diffusion de l'oxygène et du fer sous forme d'ion  $Fe^{2+}$  dans le système.

## **2 SIMULATIONS THERMO-CINETIQUES AVEC LE CODE DE CALCUL KINDIS(P)**

Le code de calcul KINDIS(P) est un modèle basé sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques des minéraux qui composent le système considéré. Il permet de calculer les transferts de masse réversibles entre ces phases solides et le fluide. Pour les conditions physico-chimiques données, il calcule la répartition des espèces aqueuses à partir de la loi d'action de masse et prédit l'évolution vers un système à l'état d'équilibre thermodynamique. L'introduction de cinétiques de dissolution permet d'accéder au temps d'évolution du système déséquilibré vers cet équilibre.

### **2.1 PARAMETRES DE SIMULATION**

#### **2.1.1 LE MASSIF DE TOURNEMIRE**

##### **2.1.1.1 La composition de l'argilite naturelle du massif de Tournemire**

La composition minéralogique du massif de Tournemire retenue pour les simulations numériques est celle décrite à la **Figure IV-88** :

- illite :  $K_{0,85}(Al_{1,88}Mg_{0,12})(Si_{3,27}Al_{0,73})O_{10}(OH)_2$
- interstratifiés illite/smectite avec 70 % d'illite :  $K_{0,48}Ca_{0,05}(Al_{1,79}Mg_{0,21})(Si_{3,63}Al_{0,37})O_{10}(OH)_2$
- kaolinite :  $Si_2Al_2O_5(OH)_4$
- chlorite :  $(Mg_3AlFe_2)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
- feldspath-K :  $KAlSi_3O_8$
- quartz :  $SiO_2$
- calcite :  $CaCO_3$
- pyrite :  $FeS_2$

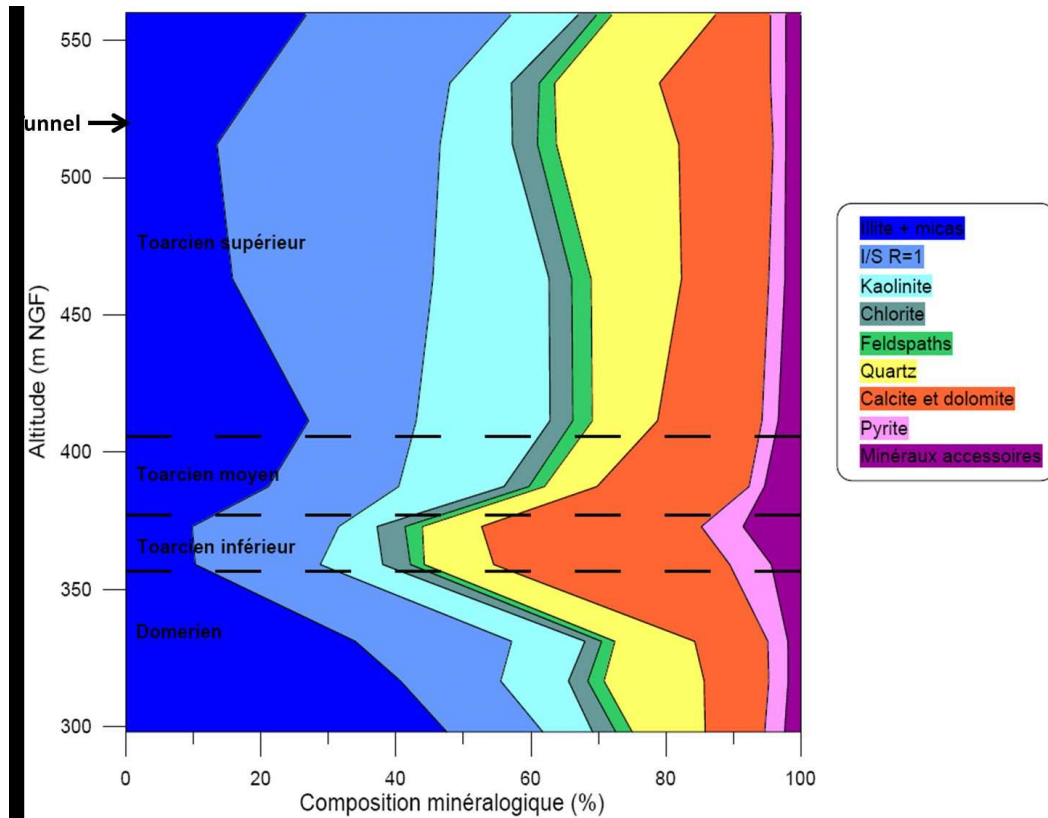


Figure IV-88 : composition minéralogique du massif de Tournemire à 518 m (cote GNF de la Station Expérimentale de Tournemire) (Bensenouci, 2010)

Les minéraux accessoires présents dans l'argilite de Tournemire n'ont pas une teneur significative pour être considérés dans les simulations. Le **Tableau IV-13** présente la répartition globale des phases minérales principales en %massique puis convertis en mol/kg d'argilite. Ces valeurs sont ensuite ramenées à 1 kg d'eau constitué de la quantité de minéral considéré mais aussi de la porosité du matériau  $\omega=0,45$  représentative de la porosité moyenne de l'argilite de Tournemire recompactée présente dans le forage horizontal CR6 (**Chapitre 3**). Cette simulation ne sera donc pas une description exacte de la réalité mais une représentation simplifiée du système afin d'en comprendre l'évolution.

**Tableau IV-13 : composition minéralogique de l'argilite naturelle du massif de Tournemire**

	Illite	I/S 70% illite	Kaolinite	Chlorite	Feldspath-K	Quartz	Calcite	Pyrite
Proportion [% massique]	15,69	31,37	9,80	3,92	3,92	15,69	15,69	1,96
Normalisation à 100 g d'argilite [g]	16,00	32,00	10,00	4,00	4,00	16,00	16,00	2,00
Normalisation à 1 kg d'argilite [g/1kg]	160,04	319,97	99,96	39,98	39,98	160,04	160,04	19,99
Masse Molaire [g/mol]	392,42	380,12	258,14	516,86	278,35	60,09	100,10	119,99
Proportion [mol/kg d'argilite]	0,41	0,84	0,39	0,08	0,14	2,66	1,60	0,17
Proportion [mol/kg d'eau] avec $\omega = 0,45$	0,91	1,87	0,86	0,17	0,32	5,92	3,55	0,37

En ce qui concerne l'acier carbone, les pastilles mesurent 40 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur. Sa proportion dans le système est donc calculée selon l'**Équation IV-31** :

$$\frac{V_{\text{disque d'acier}} \cdot \rho_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}$$

**Équation IV-31**

Où  $\rho_{\text{Fe}}$  est la masse volumique du fer et  $M_{\text{Fe}}$  est la masse molaire du fer.

L'acier carbone est donc présent à 0,52 mol/kgH<sub>2</sub>O dans le système.

### 2.1.1.2 La composition chimique de la solution (fluide interstitiel)

La composition de l'eau porale proche de l'équilibre avec l'argilite de Tournemire au niveau du tunnel (Tableau IV-14) proposée par Tremosa (2010) est considérée comme la composition initiale du fluide interstitiel dans le système.

Tableau IV-14 : composition chimique du fluide interstitiel du massif de Tournemire

	C	SO <sub>4</sub>	Cl	Ca	Mg	Na	K	Si	Al	Fe	pH	Eh [mV]
Fluide de Tournemire [mol/kg d'eau]	4,43E-03	9,50E-03	4,59E-03	1,50E-03	7,50E-04	2,26E-02	7,70E-04	3,00E-05	3,00E-08	2,50E-06	7,7	-204

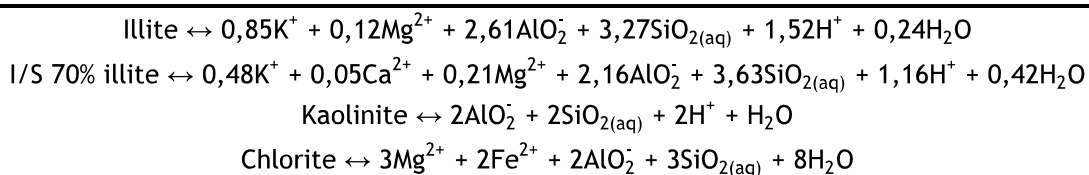
### 2.1.2 LES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DES MINÉRAUX REACTANTS ET PRODUITS

Pour les minéraux argileux, l'enthalpie libre (Vieillard, 2000 et 2002), l'entropie (Holland, 1989) et la capacité calorifique (Robinson & Haas, 1983 ; Berman & Brown, 1985) ont été calculées et reportées dans le Tableau IV-15.

Tableau IV-15 : données thermodynamiques (enthalpie libre, enthalpie, entropie et capacité calorifique) des minéraux argileux du massif de Tournemire

	Illite	I/S 70% illite	Kaolinite	Chlorite
G [cal/mol]	-1320413,48	-1297164,44	-904725,14	-1803972,28
H [cal/mol]	-1409732,31	-1387747,13	-982421,13	-1956010,99
S [cal/K.mol]	72,28	62,14	45,04	119,77
a [cal/mol/K]	77,57	76,10	58,31	136,80
b(E3) [cal/mol/K]	58,46	56,25	49,47	97,97
c(E-5) [cal/mol/K]	-16,62	-16,84	-13,99	-28,68

Les données obtenues sont utilisées dans le programme SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) afin de déterminer les constantes de dissolution de chaque minéral sur huit températures allant de 0°C à 300°C suivant les équations de dissociation en espèces de base (Équation IV-32), puis inscrite dans la base de données MIN.DAT du code de calcul KINDIS(P).



Équation IV-32

En ce qui concerne les minéraux non argileux, leurs constantes de dissolution sont connues et référencées dans la base de données MIN.DAT. L'ensemble des constantes de dissolution des minéraux constitutifs de l'argilite de Tournemire est regroupé dans le Tableau IV-16. Fe<sup>2+</sup> est inscrit dans ce tableau car il est considéré comme l'élément constitutif majoritaire de l'acier carbone.



**Tableau IV-16 : constantes de dissolution des minéraux du massif de Tournemire (de 0 à 300 °C)**

	Illite	I/S 70% illite	Kaolinite	Chlorite	Feldspath-K	Quartz	Calcite	Pyrite	Fe2+
0 °C	-53,34	-47,58	-41,93	12,58	-25,69	-4,50	-8,20	-88,30	16,86
25 °C	-48,71	-43,47	-38,31	10,08	-23,19	-4,00	-8,37	-83,61	16,02
60 °C	-44,18	-39,60	-34,63	6,59	-20,50	-3,50	-8,74	-78,93	15,01
100 °C	-40,46	-36,48	-31,53	3,17	-18,10	-3,10	-9,39	-75,37	13,99
150 °C	-37,10	-33,68	-28,68	-0,35	-15,77	-2,72	-10,25	-72,75	12,90
200 °C	-34,72	-31,69	-26,61	-3,34	-13,87	-2,43	-11,37	-71,61	11,94
250 °C	-33,13	-30,36	-25,17	-6,16	-12,47	-2,19	-12,72	-71,72	11,07
300 °C	-32,37	-29,74	-24,39	-9,21	-12,00	-2,01	-14,10	-73,44	10,07

### 2.1.3 LES CONSTANTES CINÉTIQUES DE DISSOLUTION DES MINÉRAUX RÉACTANTS

Plusieurs auteurs ont travaillé sur la cinétique de dissolution des minéraux considérés dans ces simulations. Ces constantes intrinsèques de dissolution trouvées dans la littérature pour des températures différentes de celle de la Station Expérimentale de Tournemire (T=15 °C) ainsi que de l'énergie d'activation permettent de recalculer la constante intrinsèque de dissolution d'un minéral à une température souhaitée en fonction du domaine de pH (acide, neutre ou basique) à partir de la loi d'Arrhenius :

$$k_{\text{domaine pH}} = A \cdot \exp \frac{-E_A}{R \cdot T}$$

**Équation IV-33**

où A est un facteur de fréquence (mol/m<sup>2</sup>/an) selon le domaine pH, E<sub>A</sub> (J/mol) est l'énergie d'activation de la réaction, R (8,314472 J/K/mol) est la constante des gaz parfait et T (K) est la température.

Les constantes intrinsèques de dissolution utilisées pour les simulations numériques sont regroupées pour l'ensemble des minéraux réactants dans le **Tableau IV-17**. Les paramètres représentés font référence à l'équation de cinétique de dissolution présentée au **Chapitre 2 - Equation II-20**.

**Tableau IV-17 : constantes cinétiques intrinsèques de dissolution k (mol/m<sup>2</sup>/an), exposants n de a<sub>H</sub><sup>n</sup> et limites des domaines de pH des minéraux réactants du massif de Tournemire**

	Illite [1]	I/S 70% illite [2]	Kaolinite [3]	Chlorite [4]	Feldspath-K [5]	Quartz [5]	Calcite [6]	Pyrite [5]
k <sub>acide</sub>	3,15E-05	5,21E-08	1,33E-09	1,37E-03	1,94E-04	3,90E-06	4,83	1,62E-03
k <sub>neutre</sub>	2,28E-08	3,07E-08	1,33E-09	8,42E-07	1,23E-05	9,75E-07	2,42	1,62E-03
k <sub>basique</sub>	6,01E-06	1,17E-08	1,33E-09	2,90E-10	6,15E-09	2,45E-09	1,21	1,62E-03
n <sub>acide</sub>	0,6	0,6	0,55	0,49	0,25	0,2	0	0
n <sub>basique</sub>	-0,6	-0,6	-0,75	-0,43	-0,42	-0,5	0	-0,18
pH <sub>acide</sub>	4	4	5	7	5,4	2	4,4	2
pH <sub>basique</sub>	10	8	10	8	7,8	5,5	8	10

Les constantes intrinsèques de dissolution ont été calculées à partir des travaux de [1] Kohler et al., 2003 ; [2] Credo et al., 2011 ; [3] DeWindt et al., 2008 ; Patcek et al., 2010 ; [4] Lowson et al., 2005 ; Lowson et al., 2007 ; [5] Marty, 2006 ; [6] Potrovski et al., 2005 ; Alkattan et al., 1998.

En ce qui concerne l'acier, la constante cinétique intrinsèque de dissolution  $k_d$  se calcule selon la formule suivante :

$$k_d = \frac{V_{\text{corrosion}} \cdot \rho_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}$$

Équation IV-34

Où  $V_{\text{corrosion}}$  est la vitesse de corrosion de la pastille d'acier mesurée,  $\rho_{\text{Fe}}$  est la masse volumique du fer et  $M_{\text{Fe}}$  est la masse molaire du fer.

Pour une vitesse de corrosion considérée à 3,5  $\mu\text{m}/\text{an}$ , la constante cinétique intrinsèque de dissolution  $k_d$  est égale à  $4,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol}/\text{m}^2/\text{an}$ .

## 2.1.4 LES SURFACES REACTIVES DES MINERAUX REACTANTS

L'ensemble des surfaces réactives des minéraux réactants est présenté dans le **Tableau IV-18**.

**Tableau IV-18 : surfaces réactives des minéraux réactants**

	Illite [1]	IS-70 [1]	Kaolinite [1]	Chlorite [1]	Feldspath-K [1]	Quartz [1]	Calcite [1]	Pyrite [2]
Surface réactive [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	25	25	25	25	0,02	0,02	0,02	0,24
Proportion minérale [ $\text{g}/\text{kgH}_2\text{O}$ ]	355,64	711,05	222,13	88,85	88,85	355,64	355,64	44,43
Surface réactive [ $\text{m}^2/\text{kgH}_2\text{O}$ ]	7,03E-02	3,52E-02	1,13E-01	2,81E-01	2,25E-04	5,62E-05	5,62E-05	5,40E-03

*Les surfaces réactives sont tirées des travaux de [1] DeWindt et al., 2008 et [2] Borah et Senapati, 2006.*

En ce qui concerne l'acier carbone, sa surface réactive est considérée comme égale à la surface spécifique du fer soit  $S_{\text{réactive}} = 0,02 \text{ m}^2/\text{kgH}_2\text{O}$ .

## 2.1.5 LES MINERAUX SUSCEPTIBLES D'ETRE PRODUITS

La principale hypothèse initiale imposée pour la simulation de ce système réside sur le fait que si les minéraux réactants qui se sont totalement dissous ont atteint l'équilibre dans le système ( $Q/K=0$ ), ils ne peuvent se reformer. Les éléments chimiques libérés en solution sont fixés via la précipitation de minéraux produits.

Les minéraux produits considérés lors de simulations sont la phase argileuse de la berthierine et ceux mis en évidence dans les résultats expérimentaux :

- berthierine :  $(\text{Fe}_{2,5}\text{Al}_{0,5})(\text{Si}_2\text{Al}_{0,5})\text{O}_5(\text{OH})_4$
- interstratifiés illite/smectite avec 90 % d'illite :  $\text{K}_{0,62}\text{Ca}_{0,02}(\text{Al}_{1,82}\text{Mg}_{0,18})(\text{Si}_{3,52}\text{Al}_{0,48})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- gypse :  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- rouille verte sulfatée :  $\text{Fe}_6\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- goethite :  $\text{FeOOH}$
- magnétite :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- hématite :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

L'ensemble des constantes de dissolution des minéraux produits est reporté dans la base de données MIN.DAT du code de calcul KINDIS(P) et regroupé dans le **Tableau IV-19**.

**Tableau IV-19 : constantes de dissolution (de 0 à 300 °C) des minéraux produits lors des simulations numériques**

	Berthierine	I/S - >90% illite	Gypse	RV-SO4	Goethite	Magnetite	Hematite
0 °C	9,11	-49,12	-4,70	36,24	13,84	7,24	2,14
25 °C	7,83	-44,78	-4,63	33,20	12,22	3,83	0,04
60 °C	5,53	-40,63	-4,73	29,72	10,41	-0,01	-2,29
100 °C	2,67	-37,25	-5,01	26,53	8,83	-3,39	-4,34
150 °C	-1,01	-34,21	-5,48	23,40	7,33	-6,62	-6,28
200 °C	-4,77	-32,05	-6,06	20,92	6,22	-9,19	-7,86
250 °C	-8,63	-30,59	-6,71	18,92	5,37	-11,54	-9,37
300 °C	-12,72	-29,89	-7,43	17,27	4,71	-14,36	-11,32

## 2.2 LES EQUILIBRES INITIAUX DU SYSTEME

Le code de calcul KINDIS(P) ne fonctionne qu'en milieu saturé, ce qui induit l'utilisation d'un fluide saturant totalement la porosité de l'argilite de Tournemire. Ce fluide interstitiel peut être considéré comme étant en déséquilibre (Montes et al., 2005a, b et c) ou initialement équilibré avec le système. L'hypothèse est ici faite de l'utilisation d'un fluide interstitiel initialement en équilibre avec le milieu. Pour cela, le fluide considéré est celui déterminé par Tremosa (2010) comme étant l'eau porale idéale du massif de Tournemire.

### 2.2.1 L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE INITIAL DE L'ARGILITE NATURELLE AVEC LE FLUIDE INTERSTITIEL DANS LE MASSIF DE TOURNEMIRE

La composition du fluide interstitiel proposée au paragraphe 2.1.1.2. est idéale pour la minéralogie de l'argilite de Tournemire d'un point de vue de l'équilibre chimique du système mais pas obligatoirement du point de vue thermodynamique. Un test d'équilibre thermodynamique du système à l'état initial avant toute perturbation du massif d'argilite de Tournemire est effectué. De manière générale, un système est considéré comme étant à l'équilibre lorsque  $-1 < \log(Q/K) < +1$ . Ainsi, tous les minéraux répondent à cette règle sauf la chlorite qui a un  $\log(Q/K) = -2,23$  (Tableau IV-20). Cela peut s'expliquer par le fait que la valeur de  $\log K$  de la chlorite est une valeur estimée (Vieillard, 2000, 2002) à partir d'une composition chimique qui n'est peut-être pas totalement identique à la composition de la chlorite présente dans l'argilite de Tournemire.

**Tableau IV-20 : produits ioniques d'activité  $\log Q$  calculées par KINDIS(P), constantes d'équilibre  $\log K$  issues de la base de données de KINDIS(P) et rapports  $\log Q/K$  pour la solution de Tremosa (2010) en conditions naturelles du massif d'argilite de Tournemire**

	ILLITE	IS-70	KAOLINITE	CHLORITE	FELDSPATH-K	QUARTZ	CALCITE	PYRITE
LOG Q	-49,74	-44,43	-39,85	8,86	-24,47	-4,52	-8,01	-84,70
LOG K	-50,46	-45,02	-39,68	11,09	-24,15	-4,19	-8,30	-85,39
LOG(Q/K)	0,71	0,59	-0,17	-2,23	-0,32	-0,33	0,29	0,68

### 2.2.2 L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DE L'ARGILITE NATURELLE AVEC LE FLUIDE INTERSTITIEL APRES APPORT D'OXYGENE PAR LE FORAGE DU MASSIF D'ARGILITE DE TOURNEMIRE

Le creusement des forages dans le massif de Tournemire pour la mise en place de l'expérience permet la mise en contact de la roche naturelle avec l'atmosphère et notamment l'oxygène et le dioxyde de carbone. Ces interactions entraînent une première perturbation de l'équilibre thermodynamique du milieu.

A partir de la composition du fluide interstitiel, de la pression partielle en dioxyde de carbone ( $p\text{CO}_2 = 3,4 \cdot 10^{-3}$  atm) et en oxygène ( $p\text{O}_2 = 0,21$  atm) imposées, le pH est calculé en fonction de la concentration en carbonates et le potentiel d'oxydoréduction Eh est contrôlé par la pression partielle en oxygène.

L'ensemble des minéraux restent en équilibre avec le fluide hormis la chlorite et la pyrite dont le  $\log(Q/K)$  indique une importante sous-saturation vis-à-vis du fluide considéré (Tableau IV-21). Cette sous-saturation vient de la présence de fer sous forme réduite  $\text{Fe}^{2+}$  qui est mis en contact avec de l'oxygène.

Le pH reste égal à  $\text{pH}=7,7$  et le potentiel d'oxydoréduction augmente à  $\text{Eh}=+789$  mV.

**Tableau IV-21 : produits ioniques d'activité  $\log Q$  calculées par KINDIS(P), constantes d'équilibre  $\log K$  issues de la base de données de KINDIS(P) et rapports  $\log Q/K$  pour la solution de Tremosa (2010) après le forage du massif d'argilite de Tournemire et la mise en contact avec l'atmosphère**

	ILLITE	IS-70	KAOLINITE	CHLORITE	FELDSPATH-K	QUARTZ	CALCITE	PYRITE
LOG Q	-49,73	-44,41	-39,85	-1,04	-24,47	-4,52	-8,46	-332,79
LOG K	-50,46	-45,02	-39,68	11,09	-24,15	-4,19	-8,30	-85,39
LOG(Q/K)	0,73	0,60	-0,16	-12,13	-0,32	-0,33	-0,16	-247,40

### 2.2.3 L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DE L'ARGILITE NATURELLE AVEC LE FLUIDE INTERSTITIEL APRES LA MISE EN PLACE DE L'ACIER CARBONE DANS LE FORAGE

La mise en place de l'acier carbone dans le forage entraîne une nouvelle déstabilisation de l'équilibre thermodynamique du système. A partir de la composition du fluide interstitiel, de la pression partielle en dioxyde de carbone ( $p\text{CO}_2 = 3,4 \cdot 10^{-3}$  atm) et en oxygène ( $p\text{O}_2 = 0,21$  atm) imposées, le pH est calculé en fonction de la concentration en carbonates et le potentiel d'oxydoréduction Eh est contrôlé par la pression partielle en oxygène.

Les rapports  $\log(Q/K)$  des minéraux de l'argilite de Tournemire restent identiques à ceux obtenus précédemment. Le Tableau IV-22 montre en plus la sous-saturation de l'acier car il est considéré comme principalement composé de fer ce qui le rend très sensible à la présence d'oxygène dans le système. Le pH et le potentiel d'oxydoréduction restent stables à  $\text{pH}=7,7$  et  $\text{Eh}=+789$  mV.

**Tableau IV-22 : produits ioniques d'activité  $\log Q$  calculées par KINDIS(P), constantes d'équilibre  $\log K$  issues de la base de données de KINDIS(P) et rapports  $\log Q/K$  pour la solution de Tremosa (2010) après la mise en place des disques d'acier carbone dans le forage**

	ILLITE	IS-70	KAOLINITE	CHLORITE	FELDSPATH-K	QUARTZ	CALCITE	PYRITE	ACIER
LOG Q	-49,73	-44,41	-39,85	-1,04	-24,47	-4,52	-8,46	-332,79	-39,19
LOG K	-50,46	-45,02	-39,68	11,09	-24,15	-4,19	-8,30	-85,39	16,35
LOG(Q/K)	0,73	0,60	-0,16	-12,13	-0,32	-0,33	-0,16	-247,40	-55,54

## 2.3 SIMULATION DU SYSTEME APRES LA MISE EN PLACE DE L'ACIER CARBONE DANS LE FORAGE SUR 10 ANS

La simulation du système eau/roche/fer est faite à partir de la composition du fluide interstitiel de Tremosa (2010) et en considérant les minéraux susceptibles d'être produits listés précédemment. Pour les minéraux en sursaturation avec le fluide, le logK de la base de données de KINDIS(P) est remplacé par le logQ calculé et présenté dans le Tableau IV-22.

Lors de cette simulation, il est admis que les minéraux réactants n'ont pas la possibilité de précipiter lorsqu'ils atteignent l'équilibre thermodynamique ( $\log Q/K = 0$ ) ou sont en sursaturation ( $\log Q/K > 0$ ). Ainsi, les éléments chimiques mis en solution par leur dissolution sont utilisés pour la formation des minéraux produits. La pression partielle en dioxyde de carbone ( $p\text{CO}_2 = 3,4 \cdot 10^{-3}$  atm) et en oxygène ( $p\text{O}_2 = 0,21$  atm) sont fixées.

### 2.3.1 L'EVOLUTION DU FLUIDE INTERSTITIEL, DU PH ET DU POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION EH

Les éléments chimiques constitutifs du fluide interstitiel présentent des modifications de faibles amplitudes étant donné les ordres de grandeur sur lesquels ils évoluent (Figure IV-89). Seuls le fer et le carbone total présentent une forte diminution après 2 années de simulation.

En effet, la Figure IV-90 montre que le potentiel d'oxydoréduction subit une très importante diminution de  $E_h = +772$  mV à  $E_h = -341$  mV. Le milieu passe donc de conditions oxydantes en conditions réductrices. Il est possible que cette variation soit liée à une consommation totale de l'oxygène piégé dans le système. Dans le même temps, le pH augmente lentement puis passe instantanément à pH = 8 et se stabilise à pH = 9,5.

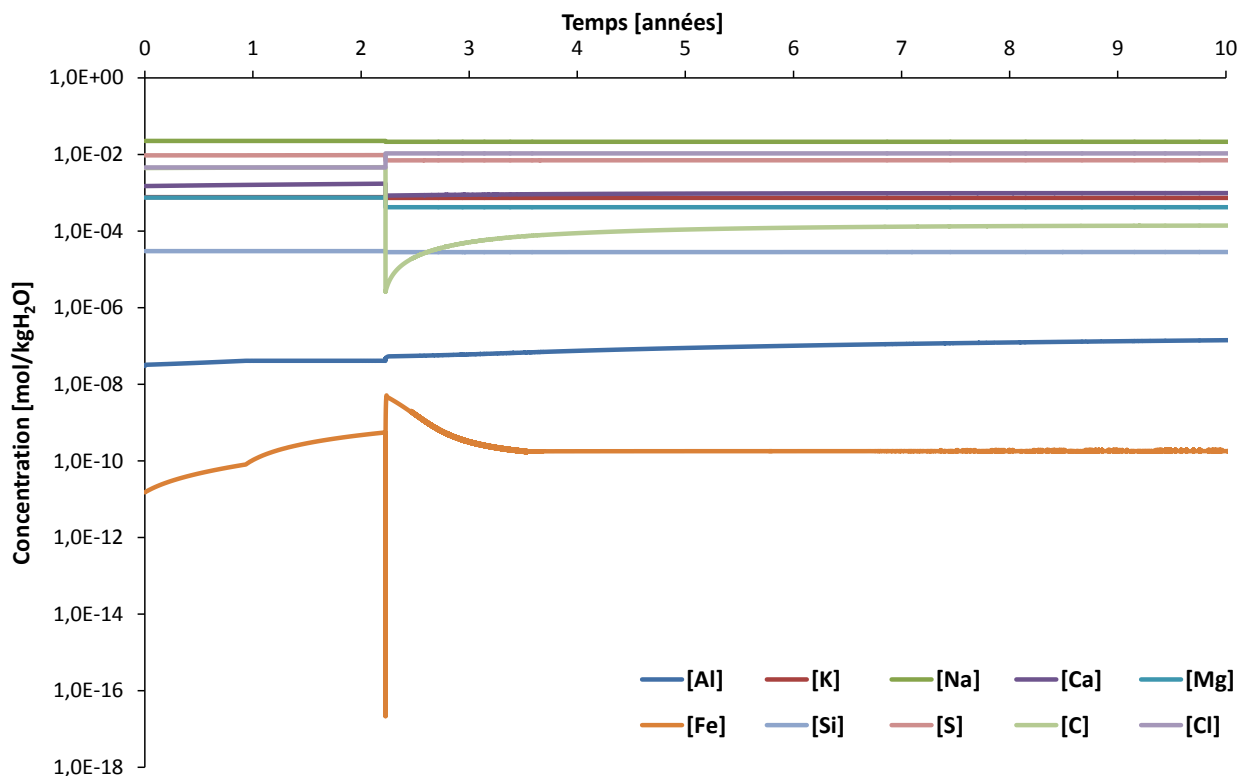


Figure IV-89 : évolution des concentrations en mol/kgH<sub>2</sub>O des éléments chimiques constitutifs du fluide interstitiel au cours du temps

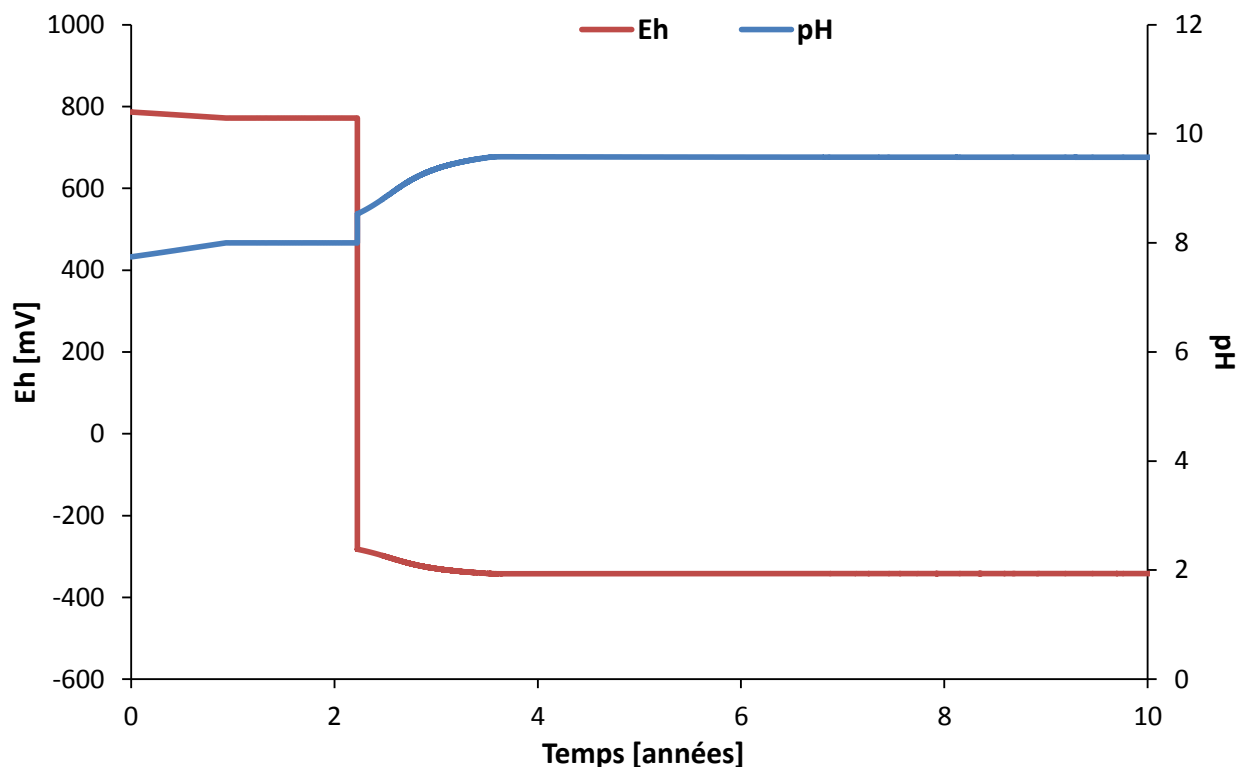


Figure IV-90 : évolution des concentrations en mol/kgH<sub>2</sub>O des éléments chimiques constitutifs du fluide interstitiel au cours du temps

### 2.3.2 L'EVOLUTION DES MINERAUX REACTANTS ET PRODUITS

L'évolution des indices de saturation ( $\log Q/K$ ) des minéraux permet de suivre leur état de saturation vis-à-vis du fluide interstitiel au cours de la simulation.

Pour les minéraux réactants, lorsque  $\log Q/K < 0$ , le minéral est sous-saturé vis-à-vis de la solution et a tendance à se dissoudre pour atteindre son équilibre thermodynamique avec la solution ( $\log Q/K = 0$ ) où il ne réagira plus. Si le minéral vient à être en sursaturation ( $\log Q/K > 0$ ), il devrait normalement précipiter mais étant donné l'hypothèse de départ le lui interdisant, il n'aura aucune réaction. La Figure IV-91 indique que les  $\log Q/K$  de l'illite, des interstratifiés I/S à 70% d'illite (IS-70) sont à la saturation jusqu' à 2 années de simulation puis diminuent. Au contraire, la pyrite et la chlorite atteignent l'équilibre après 2 ans puis le  $\log Q/K$  de la pyrite reste autour de zéro en devenant par moment négatif alors que celui de la chlorite reste nettement supérieur à zéro. Enfin, l'indice de saturation de la calcite se rapproche de l'équilibre vers 9 ans mais ne l'atteint pas avant la fin de la simulation (10 ans).

D'autre part, le changement brutal des conditions d'oxydoréduction est clairement visible notamment avec la pyrite qui s'équilibre avec le fluide interstitiel directement après cette variation de potentiel d'oxydoréduction.

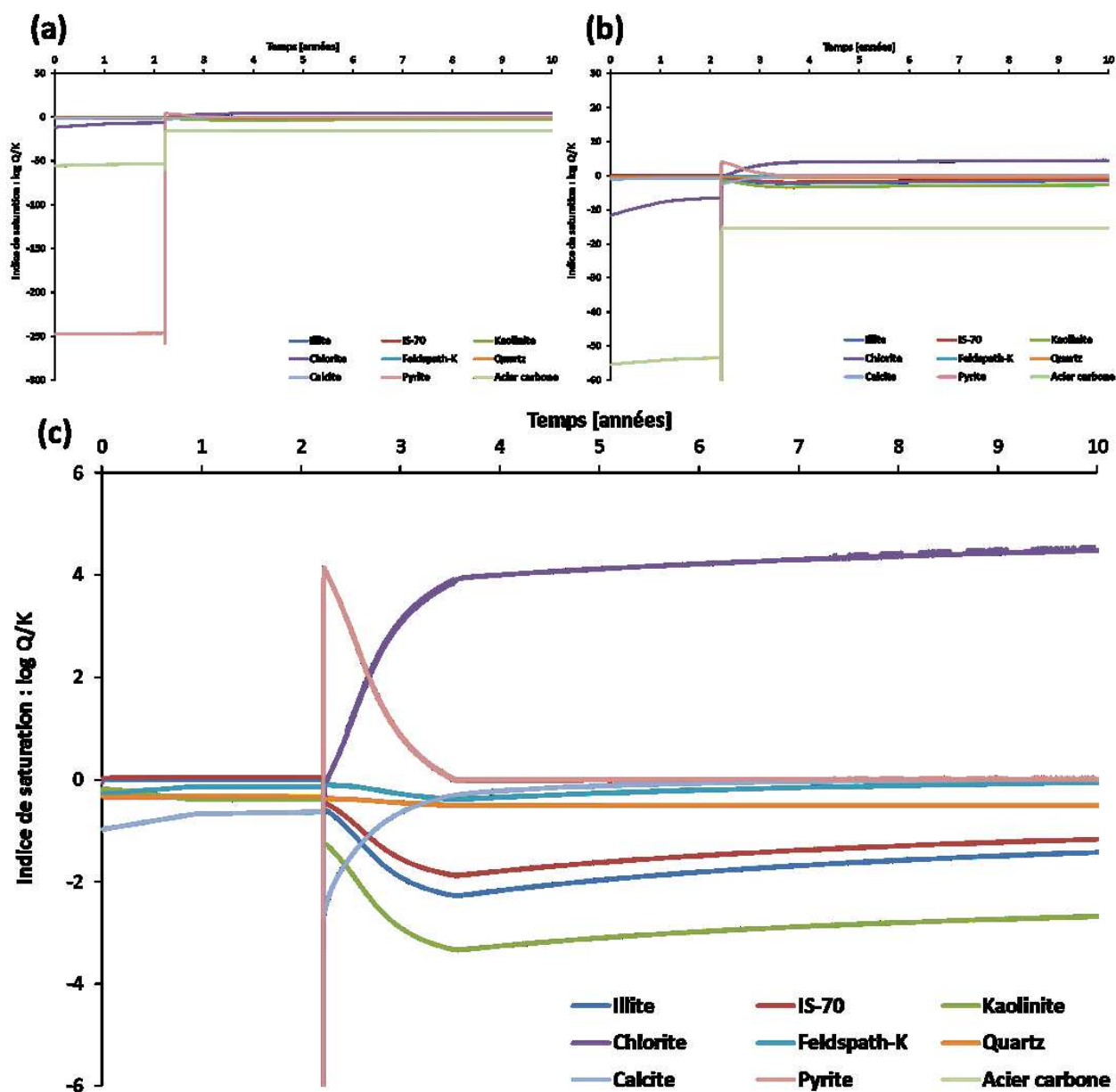


Figure IV-91 : évolution des indices de saturation ( $\log Q/K$ ) des minéraux réactants au cours du temps (a -> c) de plus en plus centré sur  $\log Q/K = 0$

Pour les minéraux produits, lorsque  $\log Q/K=0$ , le minéral atteint l'équilibre avec la solution du système et précipite. La Figure IV-92 montre que l'hématite précipite jusqu'à la rupture mentionnée précédemment et elle est remplacée par la magnétite. En effet, la magnétite est un minéral caractéristique de conditions réductrices contrairement à l'hématite qui se forme en milieu oxydant. Les interstratifiés I/S à 90% d'illite (IS-90) atteignent également l'équilibre en début de simulation jusqu'après 2 ans où leur  $\log Q/K$  chute.

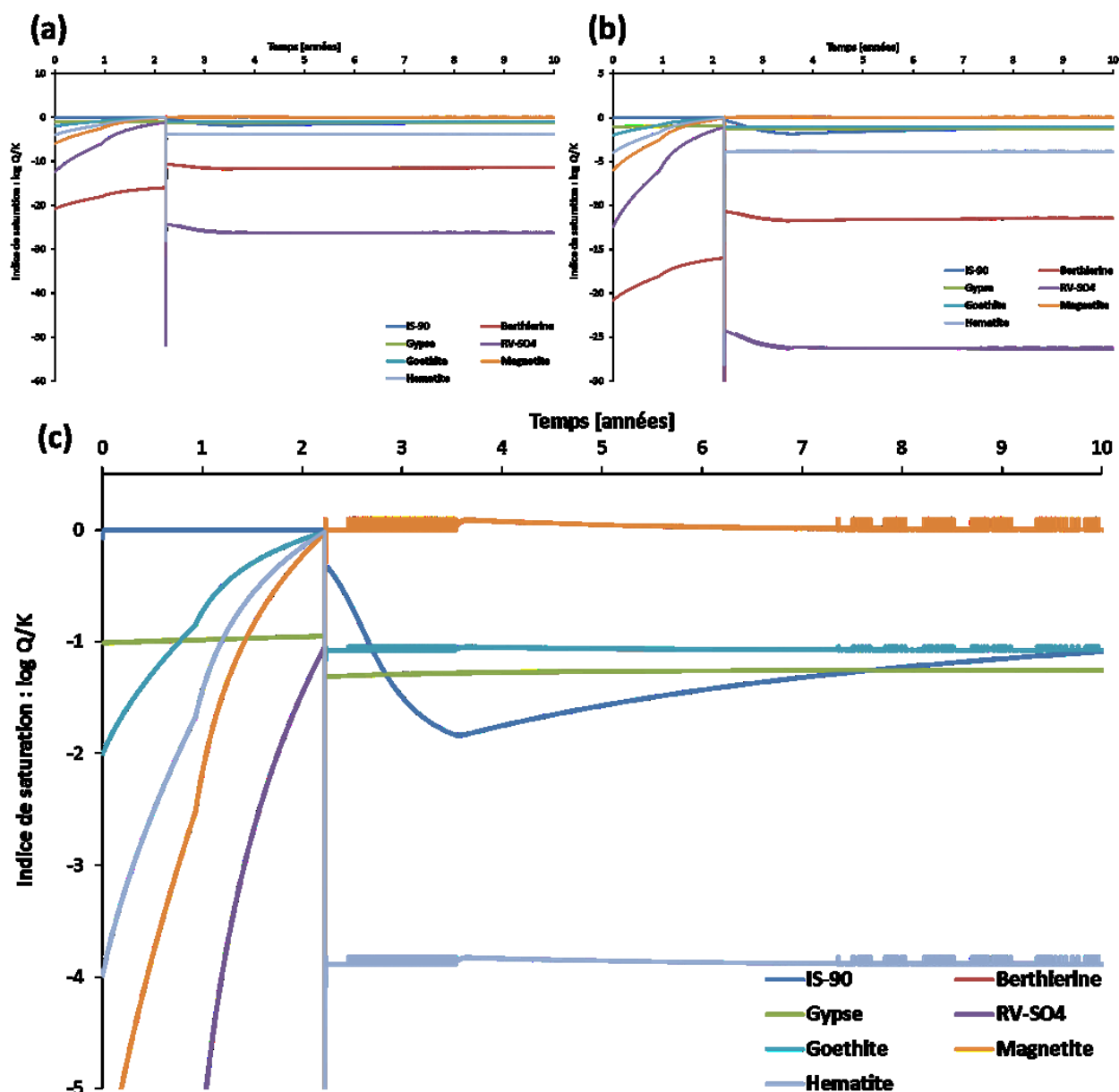


Figure IV-92 : évolution des indices de saturation ( $\log Q/K$ ) des minéraux produits au cours du temps

### 2.3.3 LE BILAN DE MASSE DU SYSTEME

Durant les simulations, il est possible de connaître la quantité de minéraux réactant détruits et de minéraux produits formés afin d'effectuer un bilan de masse du système.

La Figure IV-93a indique l'évolution cumulée de la proportion de minéraux réactants détruits alors que la Figure IV-93b montre celle de minéraux produits précipités au cours de la simulation<sup>13</sup>.

<sup>13</sup> Sur la Figure IV-6b, l'axe des ordonnées (proportions) est en échelle logarithmique, les minéraux produits non formés ont des courbes égales à zéro qui n'apparaissent donc pas.



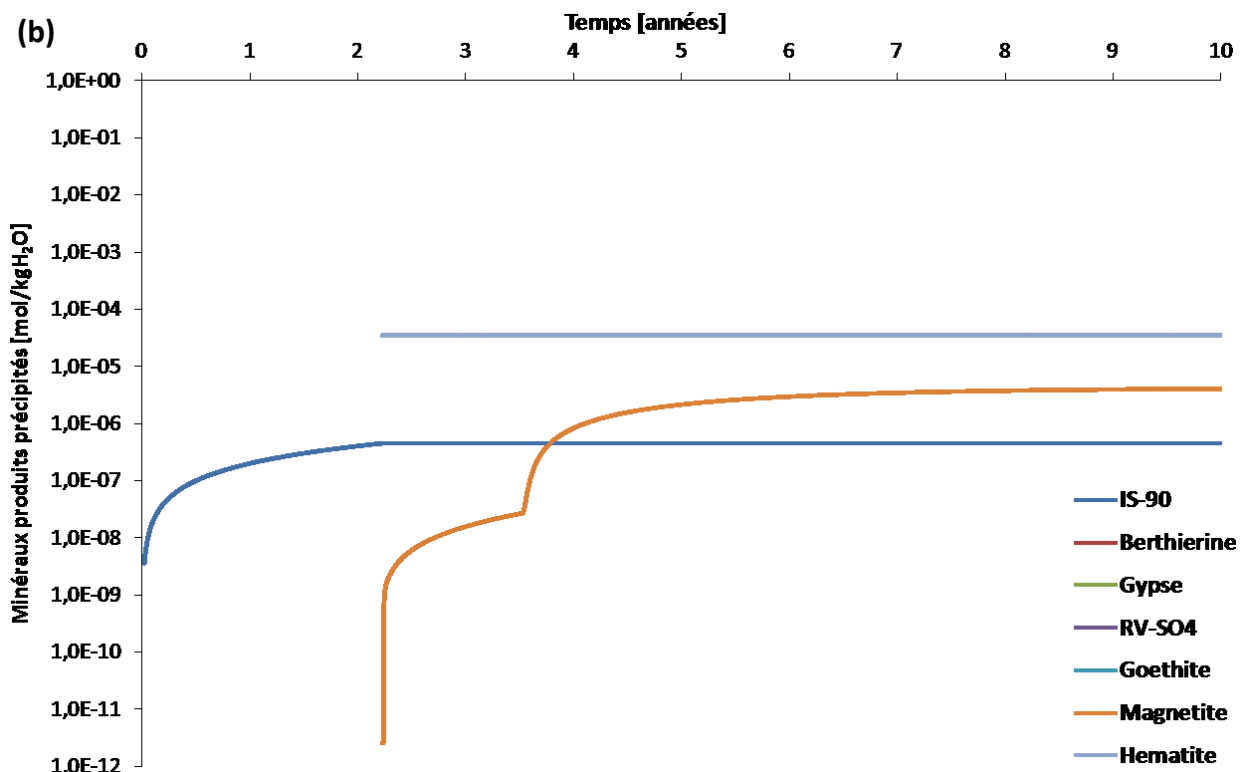
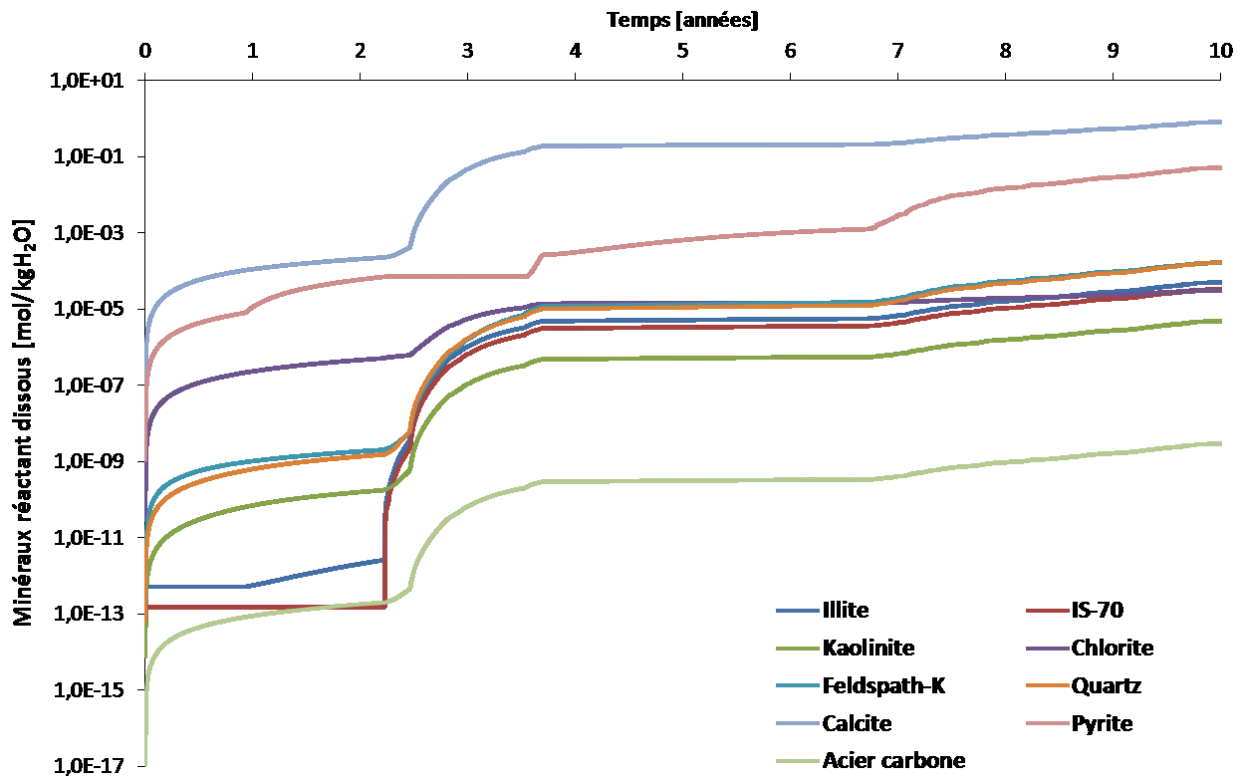


Figure IV-93 : proportions détruites de minéraux réactants (a) et proportions précipitées de minéraux produits (b) cumulées au cours du temps

Dans le **Tableau IV-23**, la quantité dissoute soustraite à la proportion initiale de minéral réactant et la proportion précipitée de minéral produit sont reportées.

**Tableau IV-23 : bilan de masse des minéraux réactants et produits (mol/kgH<sub>2</sub>O) à l'état initial, t=2 ans, t=6 ans et t=10 ans de simulation**

	Illite	IS-70	Kaolinite	Chlorite	Feldspath-K	Quartz	Calcite	Pyrite	Acier carbone
t = 0	0,9100	1,8700	0,8600	0,1700	0,3200	5,9200	3,5500	0,3700	0,5200
t = 2 ans	0,9100	1,8700	0,8600	0,1700	0,3200	5,9200	3,5498	0,3699	0,5200
t = 6 ans	0,9100	1,8700	0,8600	0,1700	0,3200	5,9200	3,3402	0,3689	0,5200
t = 10 ans	0,9099	1,8700	0,8600	0,1700	0,3198	5,9198	2,5159	0,3165	0,5200

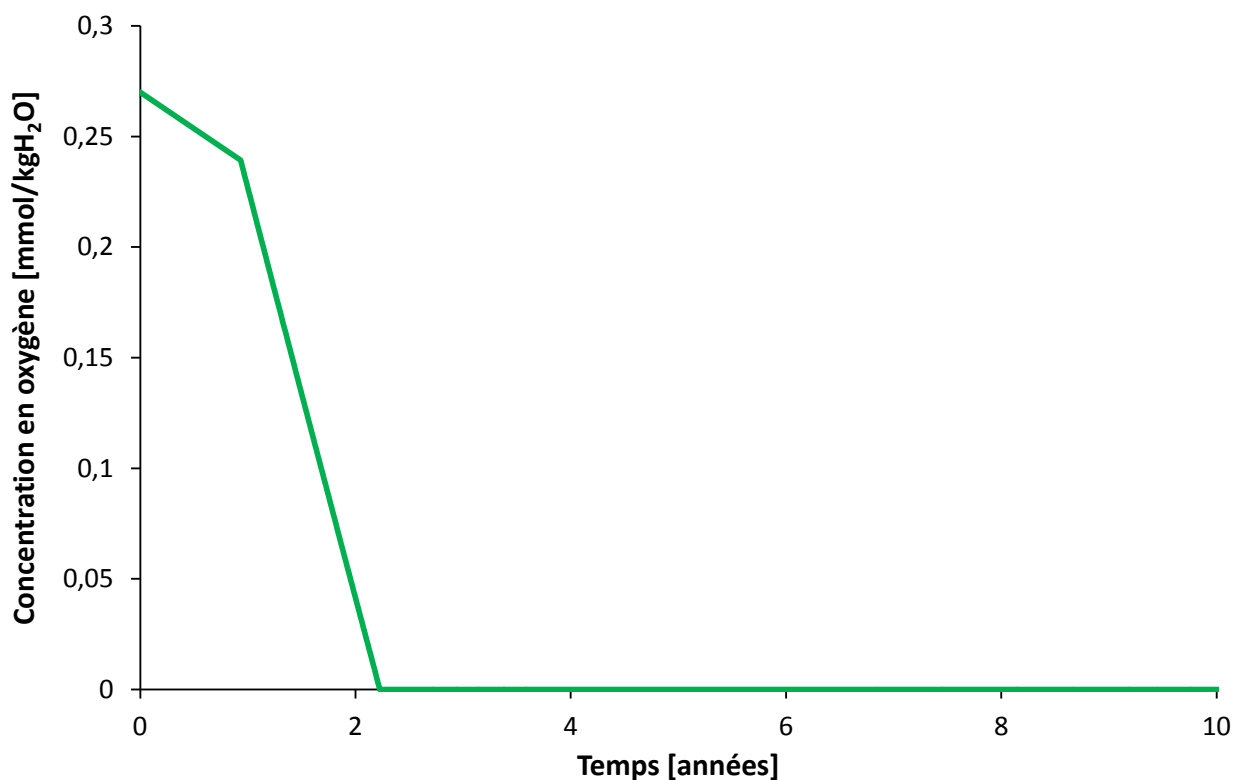
  

	IS-90	Berthierine	Gypse	RV-SO4	Goethite	Magnetite	Hematite
t = 0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
t = 2 ans	4,08E-07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
t = 6 ans	4,52E-07	0,00	0,00	0,00	0,00	2,97E-06	3,50E-05
t = 10 ans	4,52E-07	0,00	0,00	0,00	0,00	4,08E-06	3,50E-05

### 2.3.4 L'EVOLUTION DE L'OXYGENE

Lors du montage de l'expérience, le creusement du forage et la remise en place de l'argilite en contact des pastilles d'acier ont engendré le piégeage d'oxygène dans la porosité de la roche (environ 45% de porosité) mais aussi à l'interface avec les pastilles.

La **Figure IV-94** montre que l'oxygène piégé dans le système est totalement consommé entre  $t = 1,0 \cdot 10^{-8}$  années et  $t = 1,0 \cdot 10^{-5}$  années. Il est alors possible de dire que lorsque la concentration en oxygène devient nulle, cela entraîne la chute brutale du potentiel d'oxydoréduction et les ruptures dans les indices de saturation ( $\log Q/K$ ) des minéraux qui ont été mis en évidence. C'est à ce moment que prend fin le transitoire oxydant et que le système passe en conditions anoxiques et réductrices.



**Figure IV-94 : évolution de la concentration en oxygène au cours du temps**

## 2.4 DISCUSSION

Les évolutions de saturation des minéraux réactants et produits sont résumées par la séquence minéralogique représentée à la **Figure IV-95**. Il apparaît que seuls trois des minéraux produits susceptibles de se former par rapport aux résultats expérimentaux précipitent. Hors, l'hématite et la magnétite sont les deux oxydes de fer qui n'ont été observés que localement sur les échantillons au contraire de la goéthite. Pour cela, **Appelo et Postma (2005)** informent que l'hématite cristallise dans un domaine de stabilité plus élevé que la goéthite expliquant sa précipitation préférentielle dans un système thermodynamiquement contrôlé.

De plus, la dissolution de la calcite observée expérimentalement dans l'argilite perturbée due à une acidification du milieu n'est pas reproduite dans la simulation. L'importante constante intrinsèque de cinétique de dissolution appliquée à la calcite lui permet d'être plus détruite que les autres minéraux, mais la chute de pH n'est pas simulée.



**Figure IV-95 : séquence minéralogique des minéraux réactants et produits du système**

En revanche, même si la totalité des minéraux réactants se dissolvent à un moment de la simulation, les quantités détruites, autres que la calcite, sont faibles. Cela est d'autant plus contradictoire avec les résultats analytiques pour l'acier carbone dont la quantité détruite par la simulation est négligeable ( $1,0 \cdot 10^{-9}$  mol/kgH<sub>2</sub>O) alors qu'en moyenne 200µm d'acier corrodé sont observés sur les disques d'acier carbone, soit environ  $3,42 \cdot 10^{-2}$  mol/kgH<sub>2</sub>O. L'oxygène piégé n'est donc pas un facteur favorisant la corrosion de l'acier mais sert plutôt à la précipitation de l'hématite.

En outre, il est envisageable que les observations telles que la dissolution de la calcite et des feuillets smectitiques des interstratifiés I/S soient dues à la présence de bactéries sulfato-réductrices et ferri-réductrices dans le milieu (**Urios et al., 2012**). Comme elles ne peuvent être prises en compte dans ces simulations, les phénomènes dont elles sont responsables ne peuvent être numériquement reproduits.

D'autre part, cette simulation numérique est comparable avec celles présentées dans la littérature sur plusieurs points. En effet, même si les minéraux réactants sont dissous, le système est stable notamment la calcite et la pyrite comme l'indique aussi **De Combarieu et al. (2007)**.

En ce qui concerne les oxydes de fer, la précipitation de magnétite est récurrente (**Montes et al., 2005c ; Bildstein et al., 2006 ; De Combarieu et al., 2007 ; Pena et al., 2008 ; Savage et al., 2010 ; Marty et al., 2010**). En revanche, la précipitation de phases argileuses riches en fer comme la berthierine ne se produit pas dans cette simulation contrairement à ce que ces auteurs peuvent indiquer. Cela est peut être dû à la température de simulation considérée qui est seulement de 15°C pour la simulation de cette étude alors que la plupart des simulations de la littérature sont faites entre 25°C et 250°C. Or, les cinétiques de dissolution et les constantes thermodynamiques sont dépendantes de la température.

Enfin, cette simulation numérique sous-entend la consommation de l'oxygène piégé lors de la fermeture du système et ainsi la fin du transitoire oxydant. Cette prédiction est en accord avec les résultats expérimentaux sur la corrosion des aciers carbone qui indiquent que le transitoire oxydant dure entre 2 et 6 ans (**Figure IV-96**). Cela laisse penser que le code de calcul KINDIS(P) peut être utilisé pour des systèmes subissant une période de transitoire oxydant. Cependant, la complexité de contrôle sur l'oxygène et son évolution dans le temps le rend peu adapté à ces systèmes.

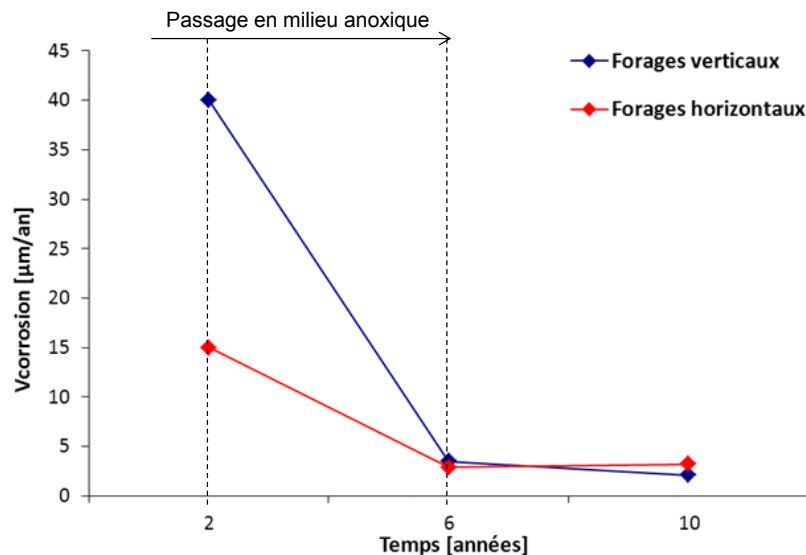


Figure IV-96 : vitesses de corrosion mesurées sur les aciers carbone en fonction des temps de contact dans les forages CR

Il serait donc intéressant de refaire des simulations en considérant essentiellement l'évolution du transitoire oxydant à travers la consommation de l'oxygène par le système dans sa globalité (forage et roche encaissante) avec un code de calcul permettant un meilleur contrôle de l'oxygène.

### 3 SIMULATIONS DE L'EVOLUTION POSSIBLE DU TRANSITOIRE OXYDANT

Comme dit précédemment, de l'oxygène a été piégé lors de la mise en place des échantillons dans le forage entraînant des conditions oxydantes dans le système. Or, la littérature indique que les vitesses de corrosion des aciers carbone en environnement argileux oxydant sont plus rapides qu'en milieu réducteur. Ainsi la durée du transitoire oxydant joue un rôle majeur sur l'intensité de l'altération des matériaux métalliques dans le forage. D'après les résultats de vitesses de corrosion (**Chapitre 3**), le transitoire oxydant semble avoir duré entre 2 et 6 ans. L'objectif général de cette partie est d'être capable de reproduire l'évolution de la concentration en oxygène notamment au voisinage des interfaces acier/argilite.

En ce qui concerne la réactivité de l'argilite vis-à-vis du transitoire oxydant, les analyses ont mis en évidence que la pyrite, unique phase pouvant être oxydée dans le cortège minéralogique, n'a pas été perturbée. D'autre part, un développement hétérogène de la corrosion d'une face à l'autre d'un même disque d'acier est souligné.

Donc trois facteurs peuvent être pris en compte pour la diminution de la teneur en oxygène dans le système :

- la diffusion de l'oxygène dans le massif argileux par gradient de concentration,

- la corrosion hétérogène de l'acier,
- la respiration bactérienne ne pouvant être prise en compte dans les calculs suivants et les interprétations des résultats devront en tenir compte.

Les simulations tenteront premièrement de modéliser, en fonction des caractéristiques pétro-physiques de la roche, une éventuelle diffusion de l'oxygène depuis la galerie vers le fond du forage qui pourrait maintenir des conditions oxydantes pendant une longue période au niveau des disques d'acier carbone. Puis, les simulations s'attacheront à voir si potentiellement les conditions d'oxydoréduction de part et d'autre d'un même disque d'acier ont pu évoluer de façons différentes pendant la durée d'interaction.

### 3.1 PARAMETRES DE SIMULATION

Afin d'expliquer l'évolution du transitoire oxydant et de la concentration en oxygène dans le système, trois cas sont testés. De plus, étant donné la non réactivité de la pyrite dans les échantillons, l'ensemble des simulations considère que la roche est inerte vis-à-vis du transitoire oxydant.

#### 3.1.1 EVOLUTION DE L'OXYGENE SUR LA TOTALITE DU FORAGE AVEC RECHARGE POSSIBLE EN OXYGENE ET SANS LES PASTILLES D'ACIER CARBONE

L'évolution de la concentration en oxygène sur la totalité de la longueur du forage est simulée selon la géométrie de maillage en 2D (**Figure IV-97**) afin de voir si une recharge en oxygène est imposée dans le fond du forage en lien avec une éventuelle diffusion depuis l'entrée du forage. Des mailles rectangulaires d'1 cm verticalement et 2 cm horizontalement sont imposées sur l'ensemble du système, avec un affinement du maillage vertical tous les 5 mm au sein du forage et dans le champ proche (mini EDZ). D'une part, une concentration en oxygène de  $0,27 \cdot 10^{-3}$  mol/kgH<sub>2</sub>O est imposée en équilibre avec la fugacité en oxygène dans la solution interstitielle du forage représentant ainsi l'oxygène piégé après la remise en place des pastilles d'acier et de l'argilite. D'autre part, la concentration en oxygène est maintenue constante à l'entrée du forage représentant la galerie en contact. Une porosité de 10 % est imposée dans l'encaissant et de 45 % dans le forage. Les coefficients de diffusion effectifs choisis pour l'encaissant et la zone du forage sont respectivement de  $1 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (**Bencenouci, 2010**) et  $5 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (non mesurée et arbitraire selon les mêmes ordres de grandeurs que la porosité). Les pastilles ne sont pas disposées dans cette simulation numérique et seule la diffusion pilote le transport de l'oxygène.

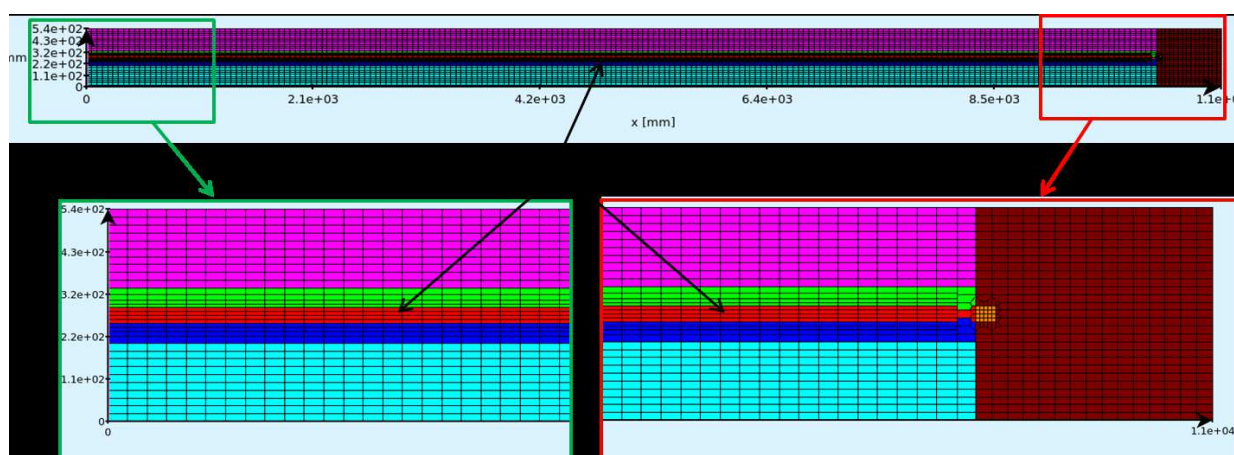


Figure IV-97 : géométrie et maillage choisis pour la simulation numérique de la diffusion de l'oxygène dans le forage et grossissements de la géométrie de la tête de forage en contact avec la paroi et du fond de forage

### 3.1.2 EVOLUTION DE L'OXYGENE SUR LE DERNIER METRE DU FORAGE SANS RECHARGE POSSIBLE EN OXYGENE ET SANS LES PASTILLES D'ACIER CARBONE

L'évolution de la concentration en oxygène est simulée dans le dernier mètre du forage (où sont placés les disques d'acier carbone) sans recharge en oxygène depuis la tête du dispositif. Il est ainsi possible de comparer l'évolution de l'oxygène en fond de forage avec celle simulée dans le cas précédent (paragraphe 3.1.1.). Les disques d'acier ne sont toujours pas pris en compte dans la simulation numérique, seule la diffusion pilote le transport de l'oxygène. Les conditions chimiques et physiques initiales sont identiques à la simulation précédente.

La géométrie du domaine et des zones ainsi que le maillage sont détaillés dans la Figure IV-98. Le maillage est affiné à 1 mm dans le forage et sa bordure dans l'encaissant (en rouge, bleu et vert), et à 2 mm dans le reste du domaine.

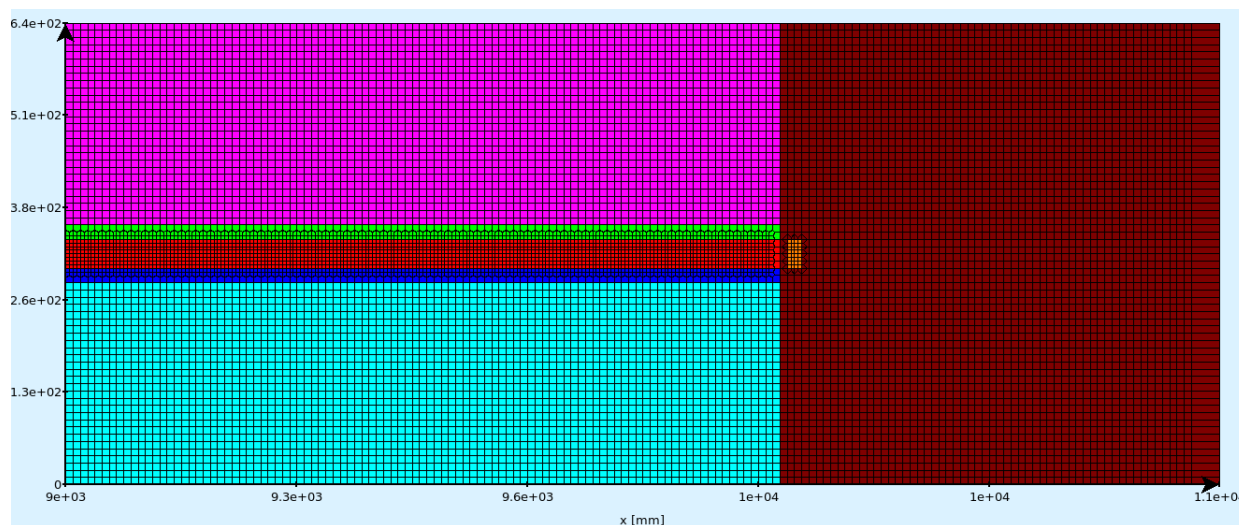


Figure IV-98 : géométrie et maillage choisis pour la simulation numérique de la diffusion de l'oxygène dans le dernier mètre du forage

### 3.1.3 EVOLUTION DE L'OXYGENE SUR LE DERNIER METRE DU FORAGE AVEC LES PASTILLES D'ACIER CARBONE

L'influence de la corrosion des pastilles d'acier carbone sur la consommation en oxygène est simulée sur le dernier mètre du forage. La géométrie du domaine et des zones ainsi que le maillage pour les matériaux argileux sont identiques au cas précédent (paragraphe 3.1.2.). Cinq zones sont ajoutées pour représenter les pastilles d'acier carbone mesurant 40 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur. Des mailles carrées de 200  $\mu\text{m}$  de côtés sont imposées dans les zones d'acier carbone aux emplacements suivants :

- CC1 : 10,02 m
- CC2 : 9,82 m
- CC3 : 9,71 m
- CC4 : 9,62 m
- CC5 : 9,35 m

Chimiquement les disques d'acier carbone sont simulés comme du fer métal ( $\text{Fe}^0$ ) uniquement avec une quantité de fer de 0,52 mol/kg $\text{H}_2\text{O}$ . La géométrie et le maillage sont présentés dans la Figure IV-99.

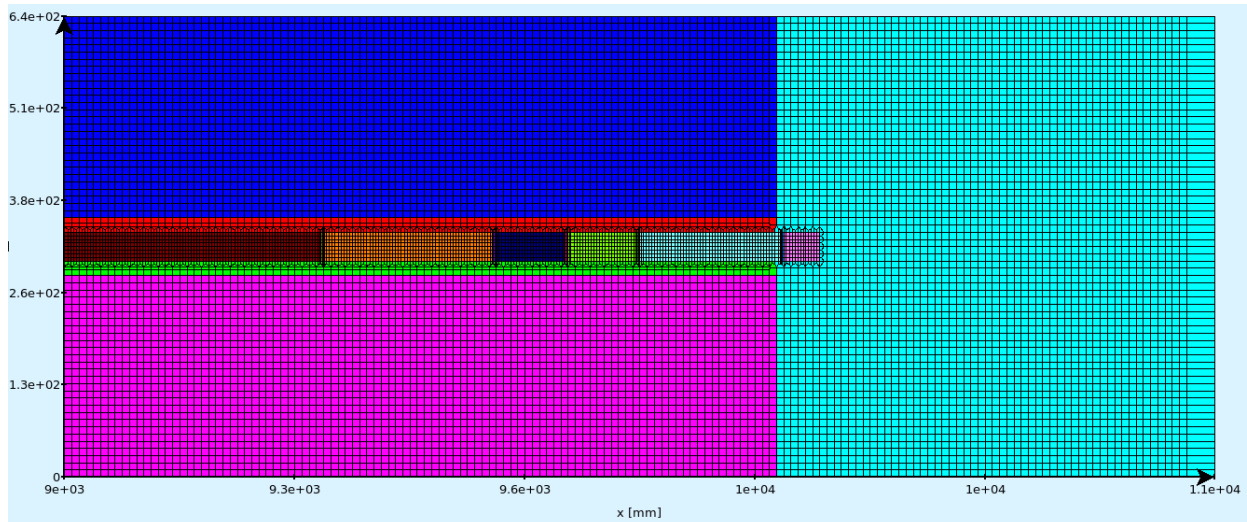


Figure IV-99 : géométrie et maillage choisis pour la simulation numérique de l'évolution de la concentration en oxygène dans le dernier mètre du forage en fonction de la diffusion de l'élément vers l'encaissant et de la corrosion des disques d'acier

## 3.2 RESULTATS DES SIMULATIONS

### 3.2.1 EVOLUTION DE L'OXYGENE SUR LA TOTALITE DU FORAGE AVEC RECHARGE POSSIBLE EN OXYGENE ET SANS LES PASTILLES D'ACIER CARBONE

La Figure IV-100 montre que la disparition de l'oxygène dans le forage peut être pilotée principalement par la diffusion liée au gradient de concentration entre le forage et l'encaissant. Cependant, s'il y a infiltration d'oxygène dans le forage depuis la galerie cela ne semble pas influencer l'évolution de l'oxygène notamment en fond de forage car la concentration après 10 ans est la même dans le forage et autour du forage ( $[O_2]=50-60 \cdot 10^{-6} \text{ mol/kgH}_2\text{O}$ ).

Néanmoins, l'oxygène initialement piégé dans le système n'a pas totalement disparu et permet de dire que pour atteindre l'anoxie, l'oxygène devra être consommé par les pastilles d'acier pour que le milieu devienne anoxique et les conditions réductrices (**paragraphe 3.2.3.**)



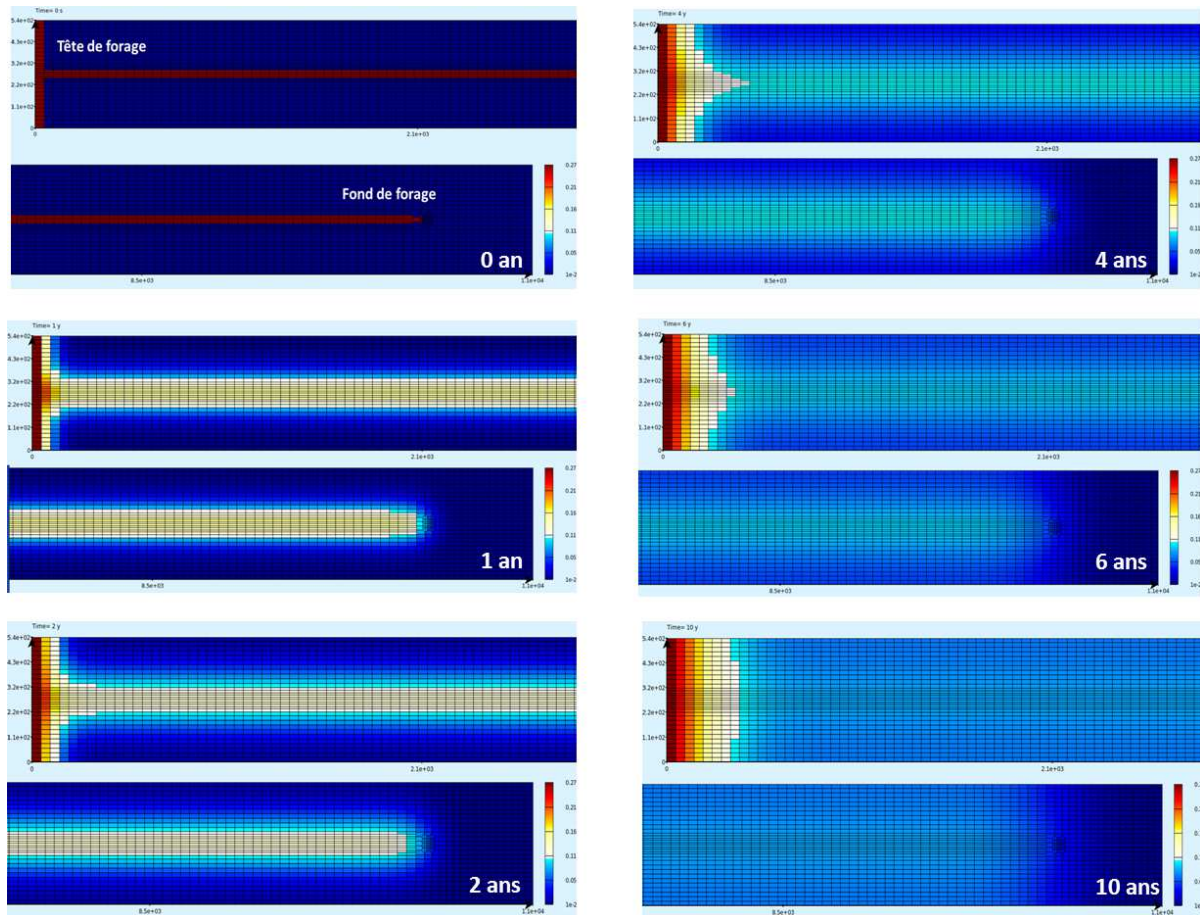


Figure IV-100 : évolution de la concentration en oxygène dans le forage entre 0 et 10 ans : visualisation des évolutions en tête et en fond de forage

L'évolution de la concentration en oxygène en fonction du temps à 20 cm du fond du forage, dans la zone où sont placées les pastilles d'acier est illustrée par la Figure IV-101.

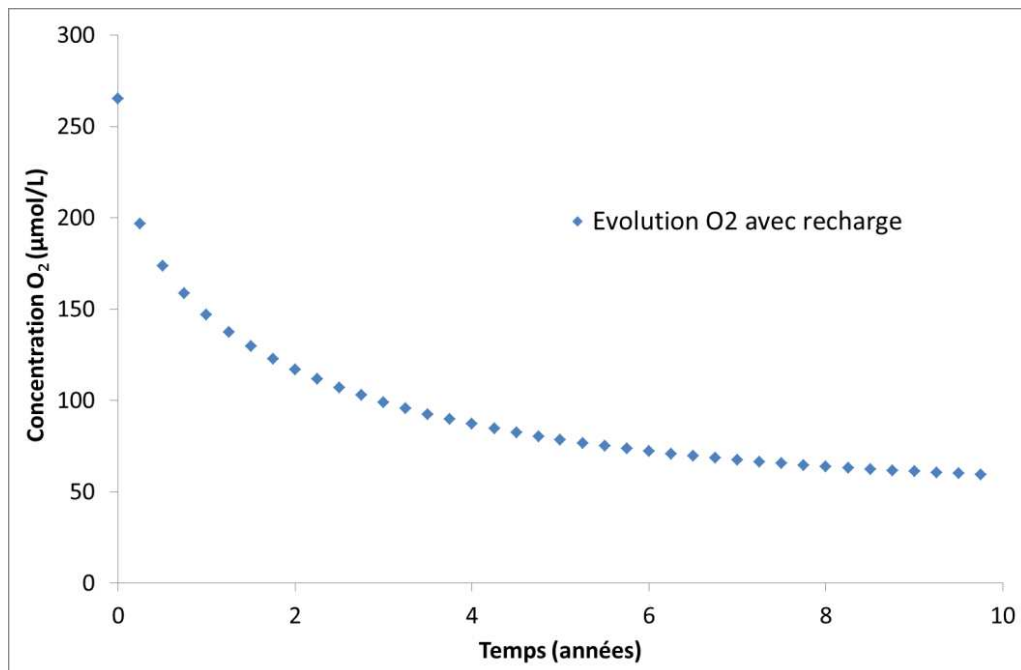


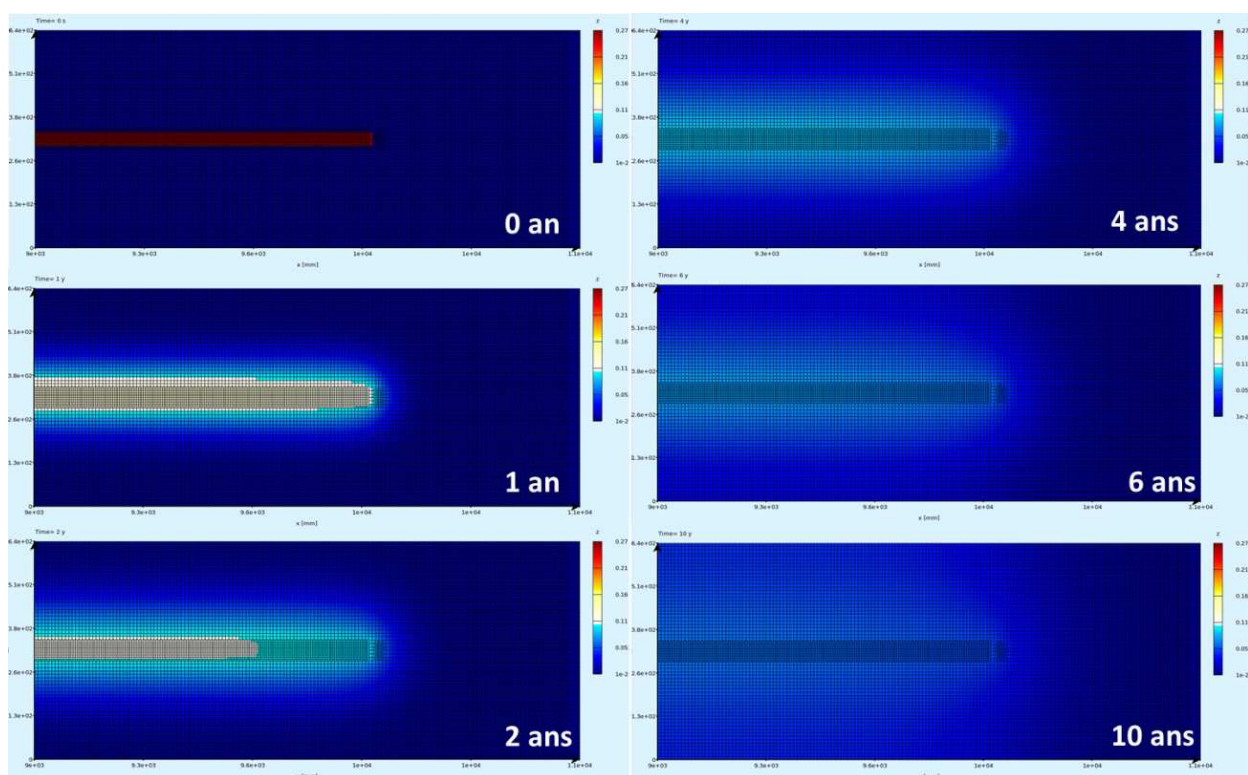
Figure IV-101 : évolution de la concentration en oxygène à 20 cm du fond du forage avec possibilité de recharge en oxygène en fonction du temps



Ainsi, il apparaît que la majeure partie (environ 77 %) de la concentration initiale en oxygène a diffusé du forage vers la roche encaissante après 10 ans mais aussi qu'une partie de l'oxygène subsiste dans le milieu. La diffusion n'explique donc pas à elle seule le passage en milieu anoxique.

### 3.2.2 EVOLUTION DE L'OXYGENE SUR LE DERNIER METRE DU FORAGE SANS RECHARGE POSSIBLE EN OXYGENE ET SANS LES PASTILLES D'ACIER CARBONE

Le fond du forage est rapidement exposé à la chute de la concentration en oxygène dans la porosité du matériau (**Figure IV-102**). Il apparaît qu'entre 2 et 4 ans la concentration en oxygène est fortement réduite. La diffusion de l'oxygène est régulière autour de l'ouvrage. Il est également à noter que l'encaissant ne présente pas une concentration importante en oxygène après 10 ans permettant de faire le lien avec une diffusion pluri-décimétrique engendrant un effet de dilution de l'élément.



**Figure IV-102 : évolution de la concentration en oxygène dans le dernier mètre du forage entre 0 et 10 ans : sans recharge en tête de forage**

Comme dans le cas précédent (**paragraphe 3.2.1.**), le point de prélèvement simulé est placé à 20 cm du fond du forage afin de suivre l'évolution de la concentration en oxygène dans le temps (**Figure IV-103**). Après 10 ans d'interactions simulées, la concentration a fortement diminué (environ 80 %) pour atteindre  $[O_2]=53.10^{-6}$  mol/kgH<sub>2</sub>O ce qui est semblable à la simulation précédente. Cela confirme que même sans recharge en oxygène en tête de forage, la diffusion seule ne peut pas expliquer le passage en milieu anoxique.

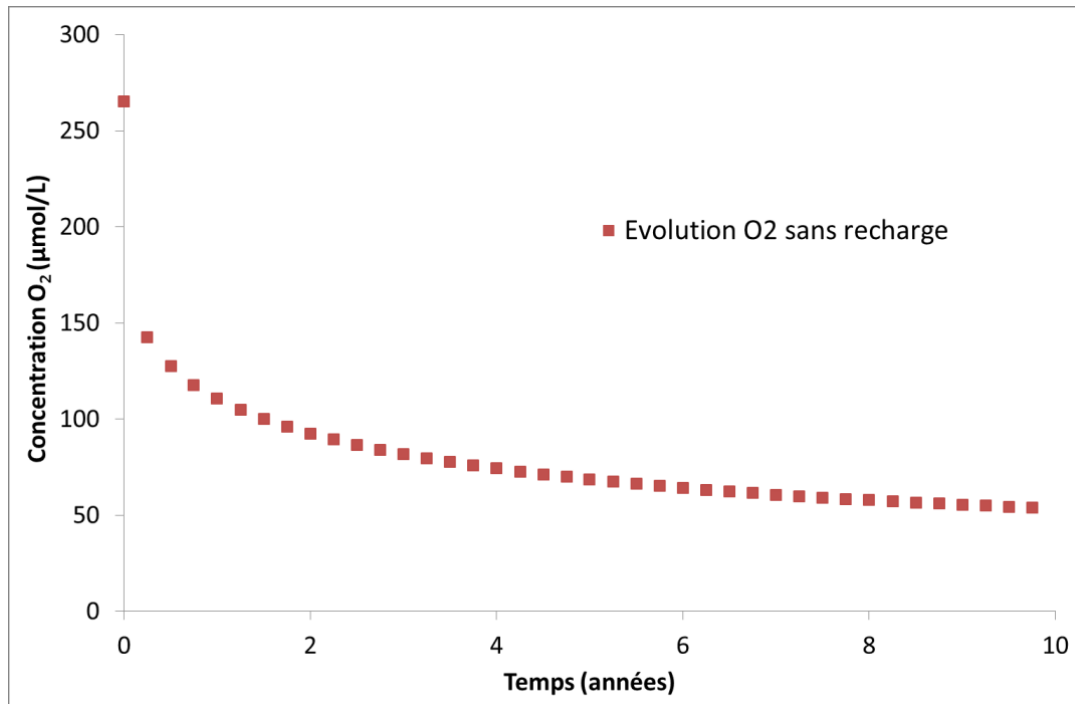


Figure IV-103 : évolution de la concentration en oxygène à 20 cm du fond du forage sans possibilité de recharge en oxygène, en fonction du temps

### 3.2.3 EVOLUTION DE L'OXYGENE SUR LE DERNIER METRE DU FORAGE AVEC LES PASTILLES D'ACIER CARBONE

Le rôle prépondérant des disques d'acier carbone et notamment de leur corrosion sur l'évolution de la concentration en oxygène est mis en évidence (Figure IV-104). Il apparaît également qu'en fonction de l'emplacement des disques d'acier carbone, l'évolution de la concentration en oxygène est sensiblement différente dans le dernier mètre du forage. Après 4 ans au niveau de la pastille CC3, l'oxygène a quasiment disparu. En effet, le positionnement très proche des pastilles CC2 et CC4 crée une zone où l'oxygène est plus rapidement consommé que dans le reste du forage. Après 10 ans, la concentration en oxygène est très faible sur l'ensemble du dernier mètre, voire nulle au niveau du disque d'acier carbone CC3.

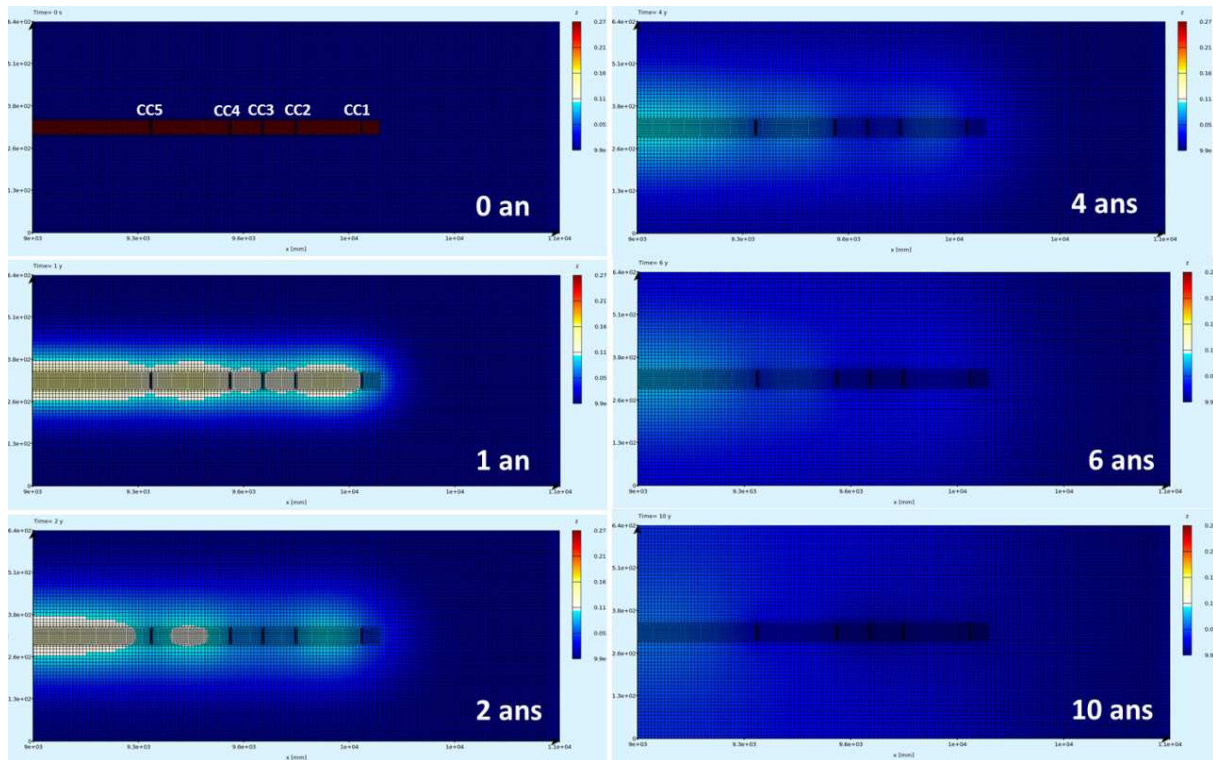


Figure IV-104 : évolution de la concentration en oxygène dans le dernier mètre du forage entre 0 et 10 ans : sous l'effet corrélé de la corrosion des pastilles d'acier

Le point de prélèvement simulé qui est placé à 20 cm du fond du forage correspond au positionnement du disque d'acier carbone CC2 et permet de retracer l'évolution de l'oxygène (Figure IV-105). Il apparaît alors qu'après 10 ans d'interaction, la concentration en oxygène est quasiment nulle dans le fond du forage. La corrosion des pastilles d'acier carbone possède une cinétique de dissolution assez rapide faisant très vite chuter la concentration en oxygène.

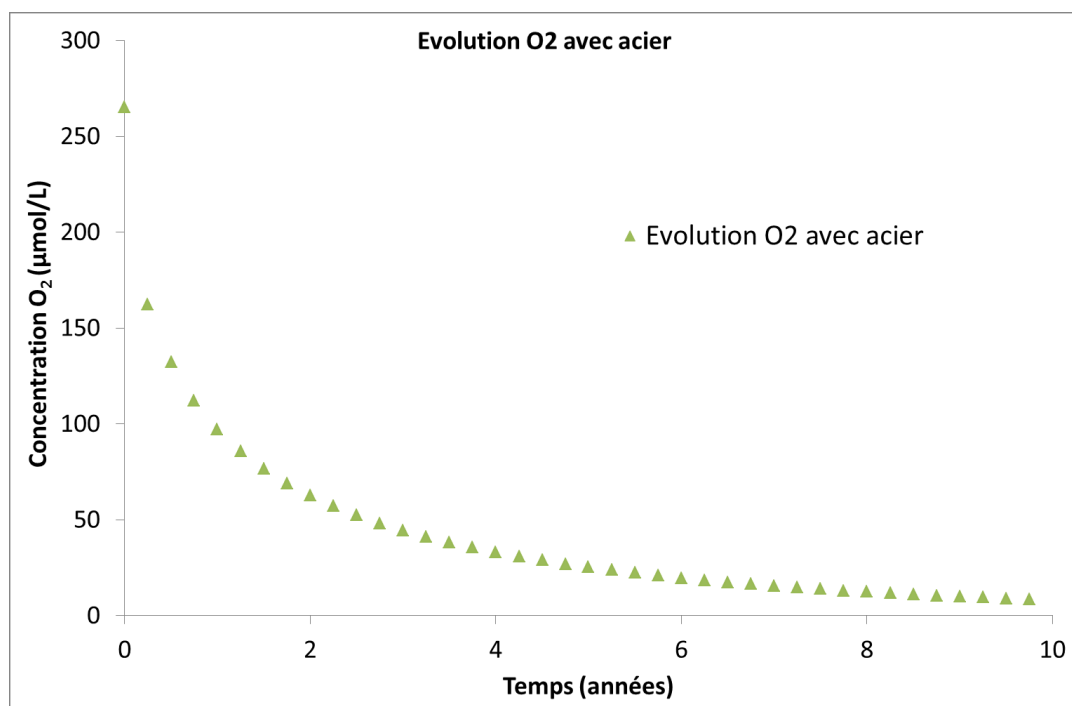


Figure IV-105 : évolution de la concentration en oxygène à 20 cm du fond du forage sous l'influence de la corrosion des disques d'acier carbone sans possibilité de recharge en oxygène et en fonction du temps

### 3.3 DISCUSSION

D'après ces simulations, malgré le maintien de la fugacité atmosphérique en tête de forage cela n'a pas d'influence sur l'évolution de l'oxygène après 10 ans. En effet, avec recharge ou non en oxygène, la concentration au fond du forage est similaire avec  $[O_2]=50-60.10^{-6}$  mol/kgH<sub>2</sub>O. Or, la littérature informe qu'une solution peut être considérée comme oxygène, suboxygène ou anoxygène en fonction de sa concentration en oxygène. Pour qu'une solution devienne suboxygène la quantité d'oxygène doit être inférieure à  $10.10^{-6}$  mol/kgH<sub>2</sub>O alors le milieu reste oxygène après 10 ans si la corrosion des pastilles d'acier carbone n'est pas prise en compte.

La **Figure IV-106** permet de comparer l'évolution de l'oxygène au fond du forage dans les trois systèmes simulés. Les courbes des deux systèmes sans acier carbone montrent que s'il n'y pas d'influence de la recharge possible en oxygène après 10 ans, elle existe quand même en début de simulation. En effet, aux temps courts, l'oxygène évolue moins vite au fond du forage lorsqu'une recharge est prise en compte. Cependant, la courbe représentant ce système rejoint finalement la courbe du système sans recharge en oxygène vers 6 ans pour avoir ensuite des concentrations comparables. Cela laisse penser que l'importante porosité du matériau dans le forage joue un rôle dans la diffusion de l'oxygène dans les 4 à 6 premières années.

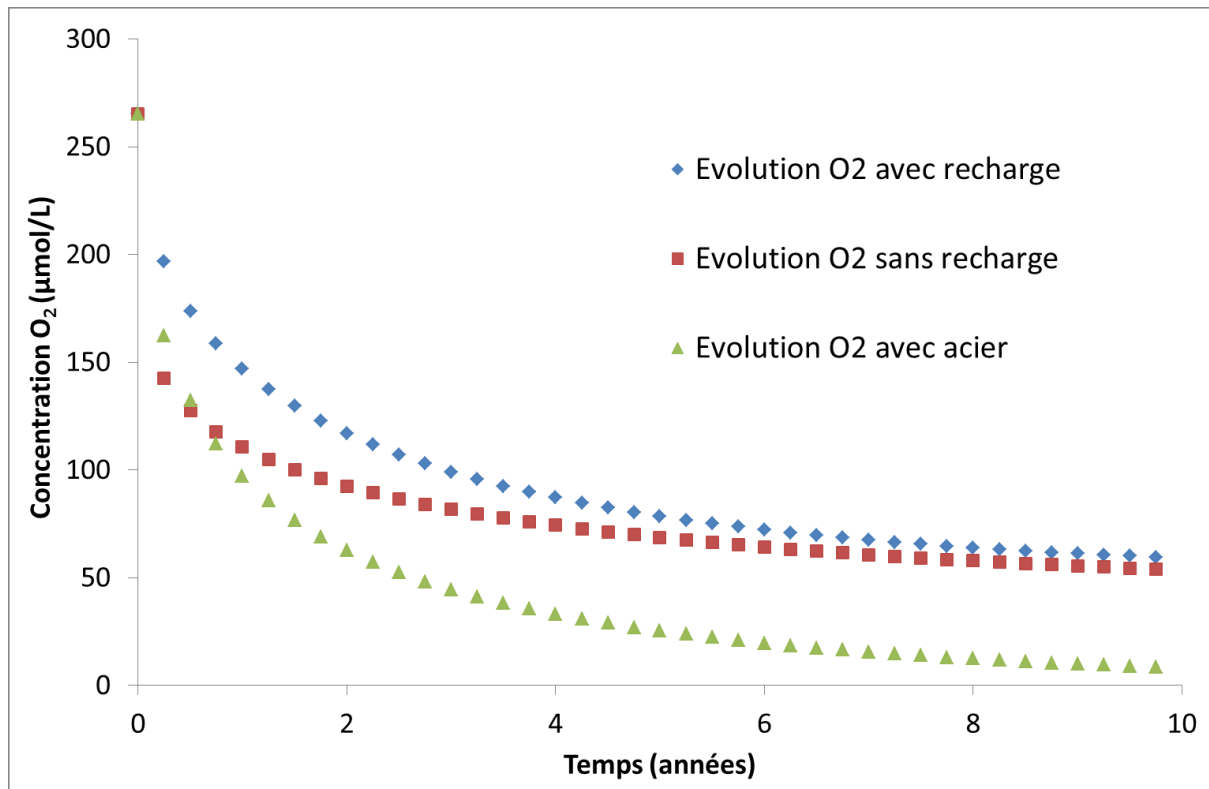


Figure IV-106 : comparaison pour les trois systèmes des courbes simulées de l'évolution de la concentration en oxygène à 20 cm du fond du forage en fonction du temps

La diminution de l'oxygène est donc majoritairement pilotée par une diffusion liée au gradient de concentration entre le matériau du forage et celui de l'encaissant mais suffit pas à expliquer un passage du système en conditions réductrices. Selon la courbe de l'évolution de l'oxygène dans un système avec les pastilles d'acier carbone (**Figure IV-106**) la diminution est plus importante après un an. De plus, il apparaît qu'au bout de deux ans, plus de 80 % de l'oxygène disponible est consommé mais que les oxygènes sont maintenues. En se reportant aux données expérimentales et plus particulièrement aux vitesses de corrosion des aciers carbone (**Figure IV-107**), il semble que le milieu ne soit passé d'un environnement oxygène à anoxygène qu'entre 2 et 6 ans.

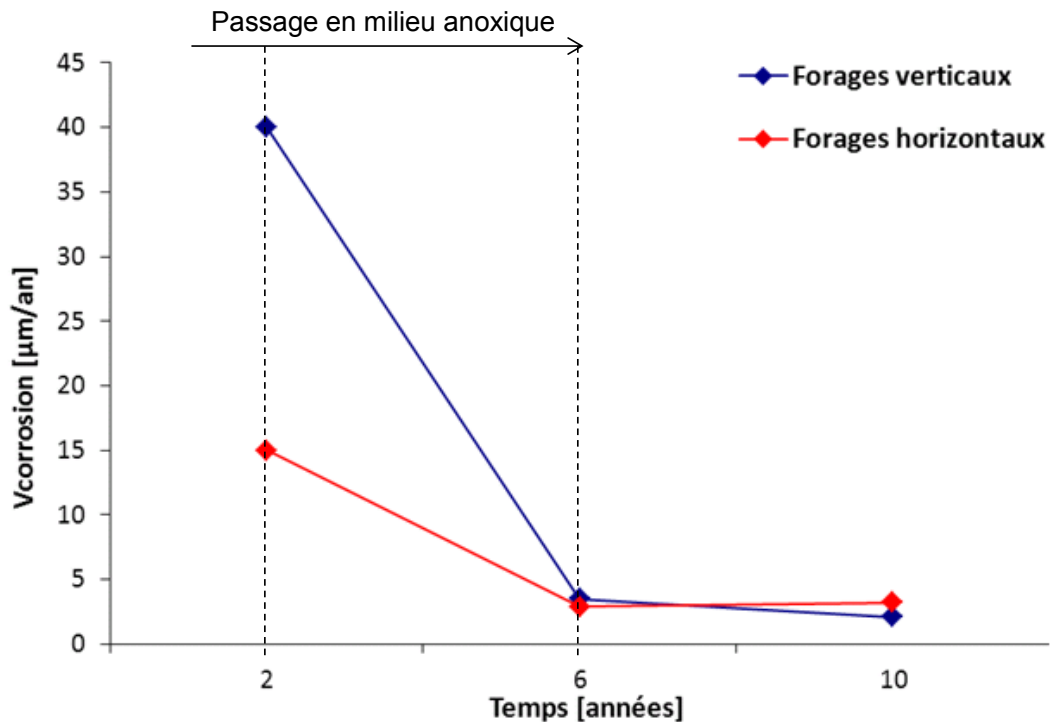


Figure IV-107 : vitesses de corrosion mesurées sur les aciers carbone en fonction des temps de contact dans les forages CR

Dans cette même simulation avec les disques d'acier carbone, le point à 20 cm du fond du forage n'est pas le plus marqué par la baisse de la concentration en oxygène après 6 ans. En effet, en revenant sur la représentation 2D (Figure IV-104), il apparaît clairement que certaines zones sont plus exposées que d'autres à la réduction de la concentration en oxygène. C'est notamment le cas pour la zone du disque CC3 où la concentration en oxygène arrive à  $12.10^{-6}$  mol/kgH<sub>2</sub>O après 10 ans, soit très proche d'un passage en environnement suboxique. Il est alors possible de considérer que la corrosion des disques d'acier carbone induit localement des environnements anoxiques.

Les caractérisations mettent en évidence des figures de corrosion très hétérogènes pour un même échantillon d'une face à l'autre. Hors, la représentation 2D (Figure IV-104) montre que la localisation des pastilles d'acier carbone sur le dernier mètre du forage et la distance entre elles sont deux paramètres essentiels sur l'évolution de la concentration en oxygène dans le système. Le fait que les pastilles CC2, CC3 et CC4 soient très rapprochées est à l'origine d'un puits de consommation de l'oxygène. Entre 2 et 6 ans, cette zone passe en environnement suboxique voire anoxique. Plus particulièrement, le disque d'acier carbone CC2 subit sur chacune de ses faces des conditions d'oxydation différentes. Sur la face dirigée vers le disque CC3, la proximité avec celui-ci accélère la consommation de l'oxygène. Alors que sur la face vers la pastille CC1 qui est plus éloignée, les conditions oxydantes persistent plus longtemps.

## 4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Andra, 2005e. Le transitoire Redox dans un stockage et dans le Callovo-Oxfordien en champ proche - Site de Meuse/Haute-Marne. Note Technique andra C.NT.ASIT.03-127B
- Alkattan M., Oelkers E., Dandurand J., Schott J., 1998. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80 °C, Chemical Geology, 151, 199-214

- Appelo C.A.J.**, Postma D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2<sup>nd</sup> edition. 649 pages
- Bensenouci F.**, 2010. Apport des traceurs naturels à la compréhension des transferts au sein des formations argileuses compactées. Thèse, Université Paris-Sud 11, Orsay
- Berman R.**, Brown T., 1985. Heat capacity of minerals in system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ : representation, estimation and high temperature extrapolation. *Contrib Mineral Petrol*, 89, 168-183
- Borah D.**, Senapati K., 2006. Adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto pyrite. *Fuel*, 85, 1929-1934
- Creoz A.**, Bildstein O., Jullien M., Raynal J., Trotignon L., Pokrovsky O., 2011. Mixed-layer illite-smectite reactivity in acidified solutions: Implications for clayey caprock stability in CO<sub>2</sub> geological storage, *Applied Clay Science*, 53, 402-408
- De Windt L.**, Marsal F., Tinsseau E., Pellegrini D., 2008. Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France) *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, S295-S305
- Foct F.**, 2006. Projet Stockage HAVL - Étude de la corrosion d'un acier au carbone et de deux aciers inoxydables dans l'argile de Tournemire: expertise après 6 ans d'exposition. Rapport EDF R&D HT-29/05/067/A
- Holland T.**, 1989. Dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: A review and a predictive model. *American Mineralogist*, 74, 5-13
- Johnson J.W.**, Oelkers E.H., Helgeson H.C., 1992. SUPCRT92 : a software package for calculating the standard modal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. *Computers and Geosciences*, 18/7, 899-947
- Kohler S.**, Dufaud F., Oelkers E., 2003. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67- 19, 3583-3594
- Lowson R.**, Comarmond J., Rajaratnam G., Brown P., 2005. The kinetics of the dissolution of chlorite as a function of pH and at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69- 7, 1687-1699
- Lowson R.**, Comarmond J., Rajaratnam G., Brown P., 2007. The kinetics of chlorite dissolution. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 71, 1431-1447
- Marty N.**, 2006. Modélisation couplée (transport-réaction) des interactions fluides-argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physiques de barrières ouvragées en bentonite. Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg, 314 pages
- Montes-H G.**, Fritz B., Clement A., Michau N. 2005, a. Modelling of transport and reaction in an engineered barrier for radioactive waste confinement. *Applied Clay Science*, 29, 155-171
- Ptáček P.**, Kubátová D., Havlica J., Brandštetr J., Šoukal F., Opravil T., 2010. The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis. *Powder Technology*, 204, 222-227
- Pokrovsky O.**, Golubev S., Schott J., 2005. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 8C and 0 to 50 atm pCO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 217, 239- 255
- Robinson G.**, Haas J., 1983. Heat capacity, relative enthalpy, and calorimetric entropy of silicate minerals: an empirical method of prediction. *American Mineralogist*, 68, 541-553
- Tremosa J.**, 2010. Influence of osmotic processes on the excess-hydraulic head measured in the Toarcian/ Domerian argillaceous formation of Tournemire. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6
- Urios L.**, Marsal F., Pellegrini D., Magot M., 2012. Microbial diversity of the 180 million-year-old Toarcian argillite from Tournemire, France. *Applied Geochemistry*, 27, 1442-1450.
- Vieillard P.**, 2000. A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale. *Clays and Clay Minerals*, 48, 459-473.
- Vieillard P.**, 2002. A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of phyllosilicates (10 Å and 14 Å) based on the electronegativity scale. *Clays and Clay Minerals*, 50, 352-363.



## **Chapitre 5 : Comportement physico-chimique d'un acier inoxydable au contact de l'argilite de Tournemire**





# 1 INTRODUCTION

L'analyse du comportement physico-chimique d'un acier inoxydable en contact de l'argilite de Tournemire est réalisée dans ce chapitre. Comme au **Chapitre 3**, cette étude consiste en l'utilisation des mêmes outils de caractérisation chimique, minéralogique et structurale. Les échantillons traités dans ce chapitre sont répartis comme suit :

- forage horizontal CR6 où l'acier inoxydable est en interaction avec de l'argilite de Tournemire recompactée :
  - échantillon d'acier inoxydable austénitique CI4,
  - échantillon d'acier inoxydable réfractaire CR4,
- forage vertical CR8 où l'acier inoxydable réfractaire ZR2 est en contact avec des morceaux de carotte naturelle d'argilite de Tournemire :

La description des modifications subies par l'argilite de Tournemire au contact de l'acier inoxydable est faite selon deux axes. Le premier porte sur l'évolution de l'acier inoxydable après 10 ans en contact avec de l'argilite de Tournemire au travers de la corrosion d'un disque d'acier inoxydable, de la propagation de la perturbation dans l'argilite et des produits de corrosion qui ont pu se former. Le deuxième axe aborde l'évolution des phases minérales constituant l'argilite telles que la calcite, la pyrite et les minéraux argileux.

## 2 L'EVOLUTION DU FER METAL DE L'ACIER INOXYDABLE A L'ARGILITE

### 2.1 LA DIFFUSION DE LA PERTURBATION

Les disques d'aciers inoxydables ne présentent qu'une faible corrosion par piqûres à leur surface illustrée à la **Figure V-108**. Sur le disque d'acier inoxydable ZR2, de l'argilite est encore adhérente par endroit car l'échantillon était encore assez humide. En effet, cet échantillon provient du forage vertical CR8 dans lequel il y a des circulations d'eau. L'argilite a alors tendance à coller à l'acier surtout qu'il s'agit d'argilite recompactée mise afin de servir de jointure entre la carotte d'argilite naturelle et le disque d'acier (comme pour les aciers carbone ZC3 et ZC4 du **Chapitre 3**) lors de la mise en place de l'expérience.



Figure V-108 : disques d'acier inoxydable CI4 (forage horizontal CR6) et ZR2 (forage vertical CR8)

D'autre part, les transepts d'échantillons ne présentent pas d'altération macroscopique (Figure V-109). Il n'y aurait donc pas eu de perturbation de l'argilite au contact des aciers inoxydables à cette échelle.



Figure V-109 : photographie d'un contact acier inoxydable / argilite

Enfin, les cartographies MEB-EDS (Figure V-110) du fer, du soufre, du calcium, de l'oxygène et du silicium ne permettent pas l'identification d'une zonation dans l'argilite, ou une concentration en fer plus importante au niveau de l'interface argilite/acier inoxydable que dans le reste de l'argilite. Il n'y a donc pas de corrosion de l'acier inoxydable, ni de diffusion d'altération dans l'argilite au contact.

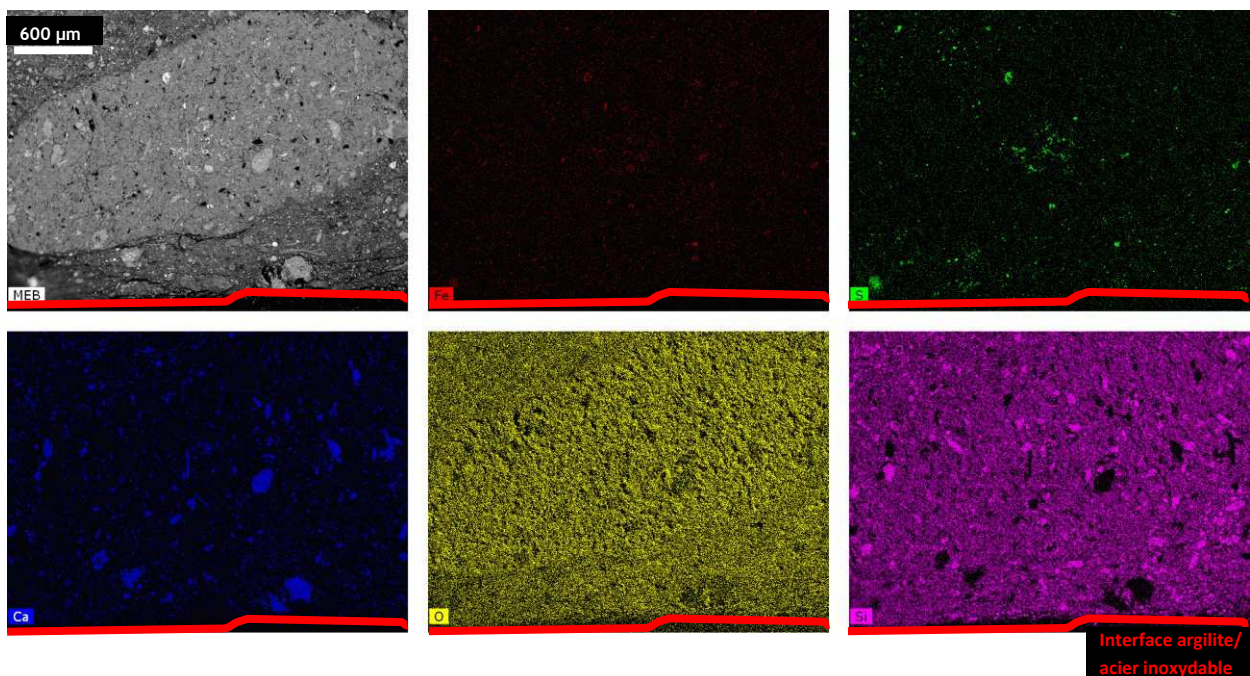


Figure V-110 : image MEB d'un contact argilite/acier inoxydable associée à une cartographie du fer, du calcium, du silicium, de l'oxygène et du soufre

## 2.2 LA CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION

La surface des disques d'acier inoxydable ne présentant qu'une très faible corrosion alors la quantité de fer libérée dans le système est très faible et s'il y eu précipitation de produits de corrosion, ils sont indétectables par DRX. En effet, aucun pic de goethite (4,18 Å et 2,69 Å) n'est présent sur les diffractogrammes (Figure V-111) du profil d'argilite au contact de l'acier inoxydable à la « zone saine ».

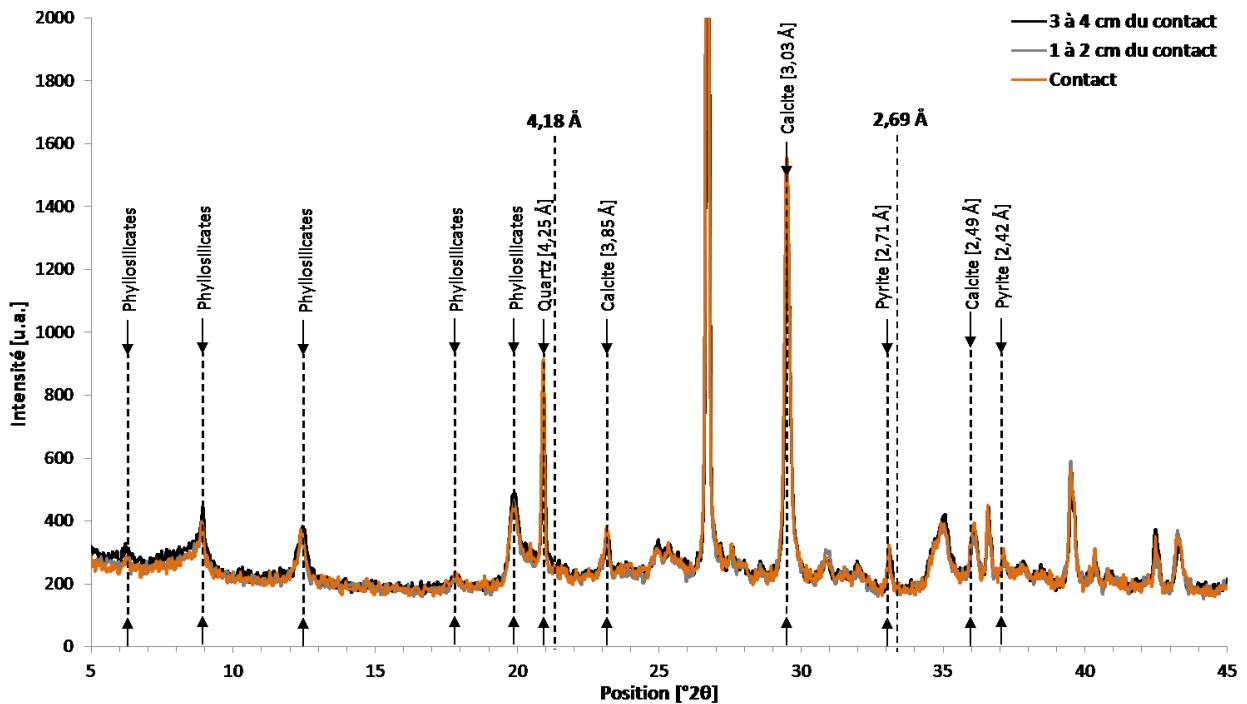


Figure V-111 : identification des produits de corrosion sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier inoxydable vers la « zone saine » de l'échantillon CI4 du forage horizontal CR6

Cette absence de produit de corrosion est confirmée par les analyses de thermogravimétrie. Entre 160 et 280 °C, les courbes DTG (Figure V-112) ne montrent aucune différence de quantité d'oxydes de fer présents dans les différents échantillons d'argilite du profil du contact avec l'acier inoxydable à la « zone saine ».

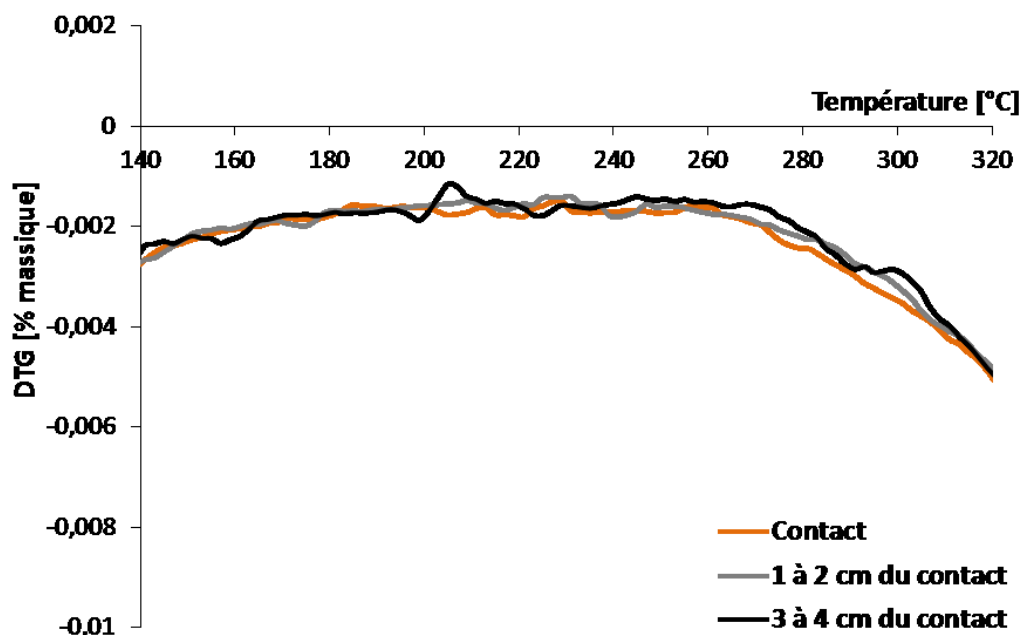


Figure V-112 : comparaison des courbes DTG pour les trois parties (rouge, mélange et grise) constituant l'argilite perturbée au contact avec l'acier

Les courbes ATG (Figure V-113) permettent de déterminer le pourcentage de masse perdue par l'échantillon au cours de l'analyse et de quantifier les oxydes de fer présents. La variation de masse des échantillons étant de 0,2 %. Il y aurait donc eu une très faible formation d'oxydes de fer dans l'argilite au contact de l'acier inoxydable.

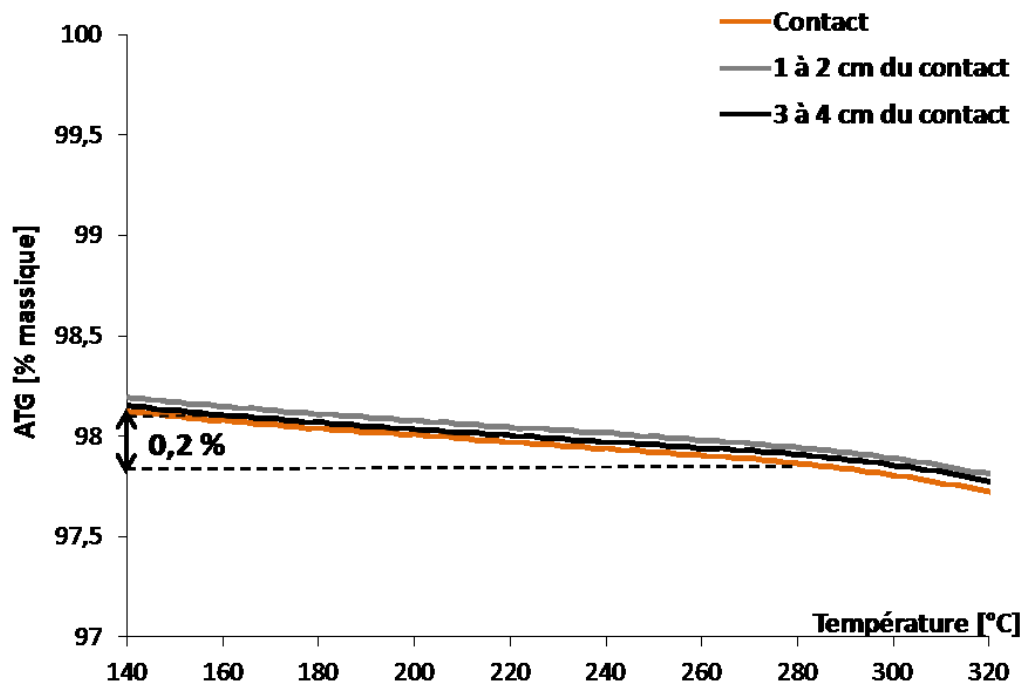


Figure V-113 : comparaison des courbes ATG et du pourcentage d'oxydes de fer présents dans les trois parties (rouge, mélange et grise) constituant l'argilite perturbée au contact avec l'acier

### 3 L'EVOLUTION MINERALOGIQUE DE L'ARGILITE

#### 3.1 LES CARBONATES

La teneur en carbonates dans l'argilite au contact de l'acier inoxydable reste identique pour l'ensemble des échantillons d'un profil. En diffraction de rayons X (Figure V-114), l'intensité des pics de la calcite (3,85 Å ; 3,03 Å et 2,49 Å) reste similaire sur l'ensemble des diffractogrammes du profil d'échantillons du contact avec l'acier à la « zone saine ».

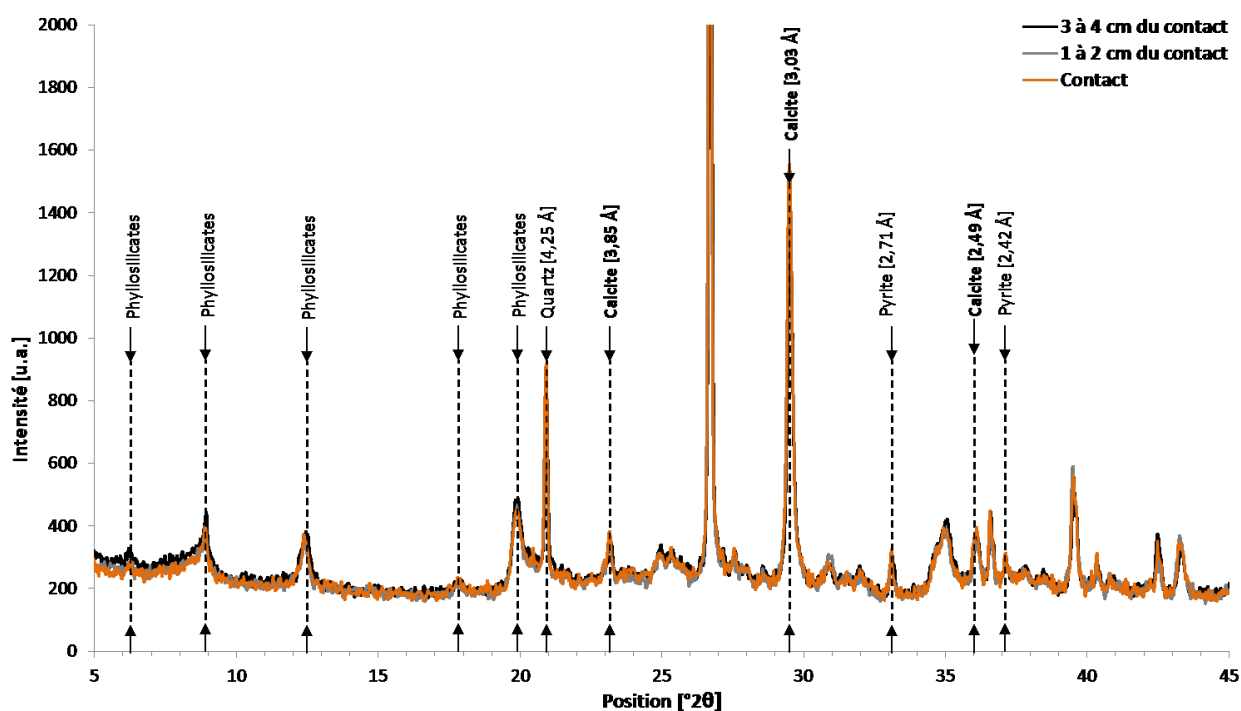


Figure V-114 : comparaison des pics de la calcite sur les diffractogrammes de poudre non orientée des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier inoxydable vers la « zone saine »

Cette constance de la teneur en carbonates est confirmée et quantifiée par les analyses de thermogravimétrie. Entre 600 °C et 775 °C, les courbes DTG (Figure V-115) montrent un pic similaire pour les trois échantillons. Les courbes ATG (Figure V-116) permettent de déterminer le pourcentage de masse perdue par l'échantillon pendant l'analyse et par conséquent de quantifier les carbonates présents dans celui-ci. La variation de masse est en moyenne de 8 % avec une valeur minimale pour l'échantillon le plus éloigné du contact. Elle permet de calculer le nombre de moles de carbonates dans chacun des échantillons (Tableau III-11). La proportion de carbonates présente dans l'argilite est considérée comme constante sur l'ensemble du profil du contact avec l'acier à la « zone saine ».

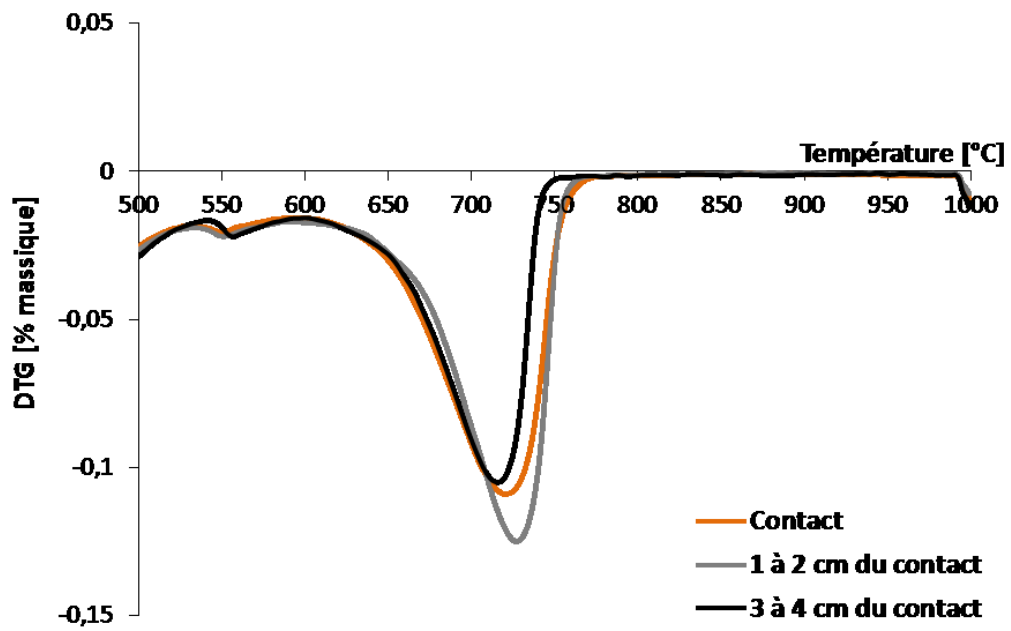


Figure V-115 : comparaison des courbes DTG d'un profil d'argilite du contact avec l'acier inoxydable vers la « zone saine »

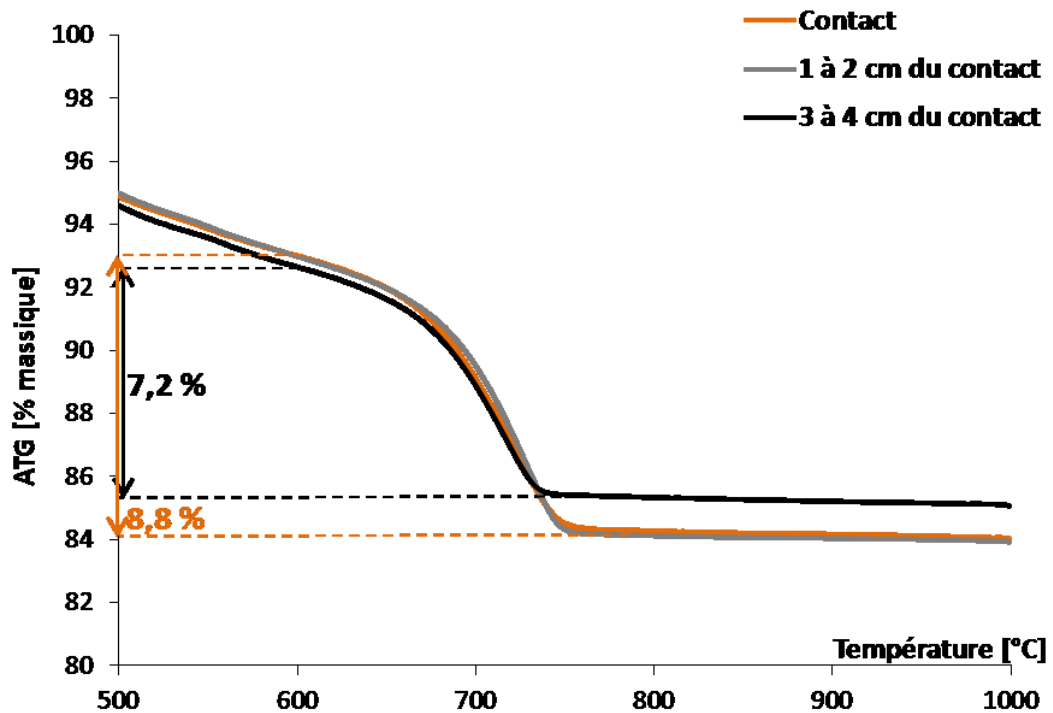


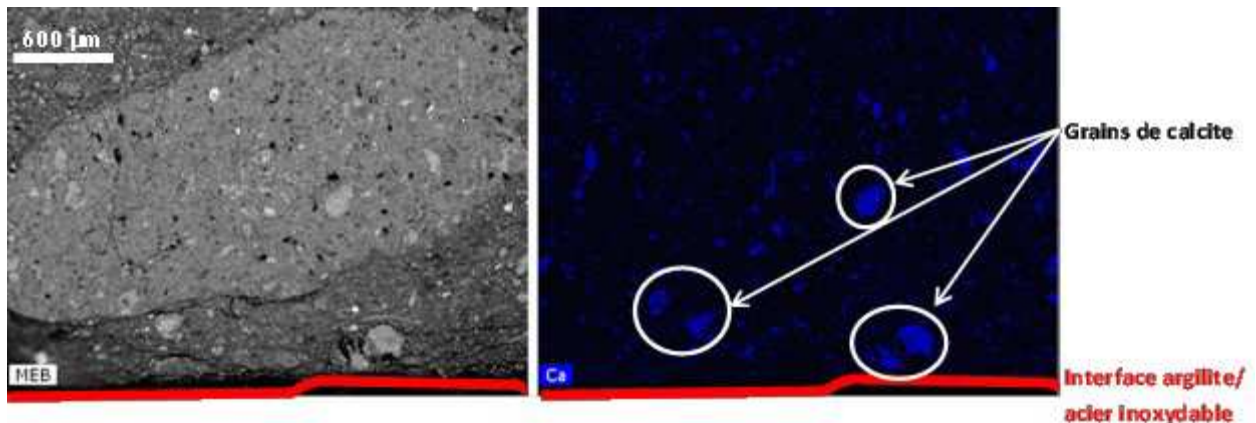
Figure V-116 : comparaison des courbes ATG et du pourcentage de carbonates présents dans les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier inoxydable vers la « zone saine »



**Tableau V-24 : nombre de moles de carbonates présents dans les échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier carbone (3 parties : rouge, mélange et grise) vers la « zone saine »**

	3 à 4 cm du contact	1 à 2 cm du contact	Contact
Masse de l'échantillon [mg]	20,48	26,22	24,05
Masse de CO2 perdue [%]	7,20	7,20	8,80
Teneur en CaCO3 [%]	16,36	16,36	20,00
Teneur en CaCO3 [mg]	1,50	2,62	2,71
Teneur en CaCO3 [moles]	1,50E-02	2,62E-02	2,71E-02
Teneur en CaCO3 [moles]/1g d'argilite	1,20	1,20	1,47

La cartographie d'éléments chimiques au MEB-EDS permet également d'observer ce phénomène en se basant sur le calcium (correspond à la calcite qui est le carbonate le plus représentatif dans l'argilite de Tournemire). Cette cartographie (**Figure V-117**) montre des grains de calcite nettement visibles sur l'ensemble de la cartographie du calcium mais aucune zone particulière de dissolution de calcite n'est observable.



**Figure V-117 : image MEB d'un contact argilite/acier inoxydable associée à une cartographie du calcium**

### 3.2 LA PYRITE

Les cartographies MEB-EDS présentées à la **Figure V-118** illustrent la persistance d'amas de pyrite framboïdales naturellement présents dans l'argilite de Tournemire. Le creusement des forages pour la mise en place de l'expérience aurait pu provoquer l'altération de la pyrite malgré leur forte réactivité (Charpentier et al., 2001).



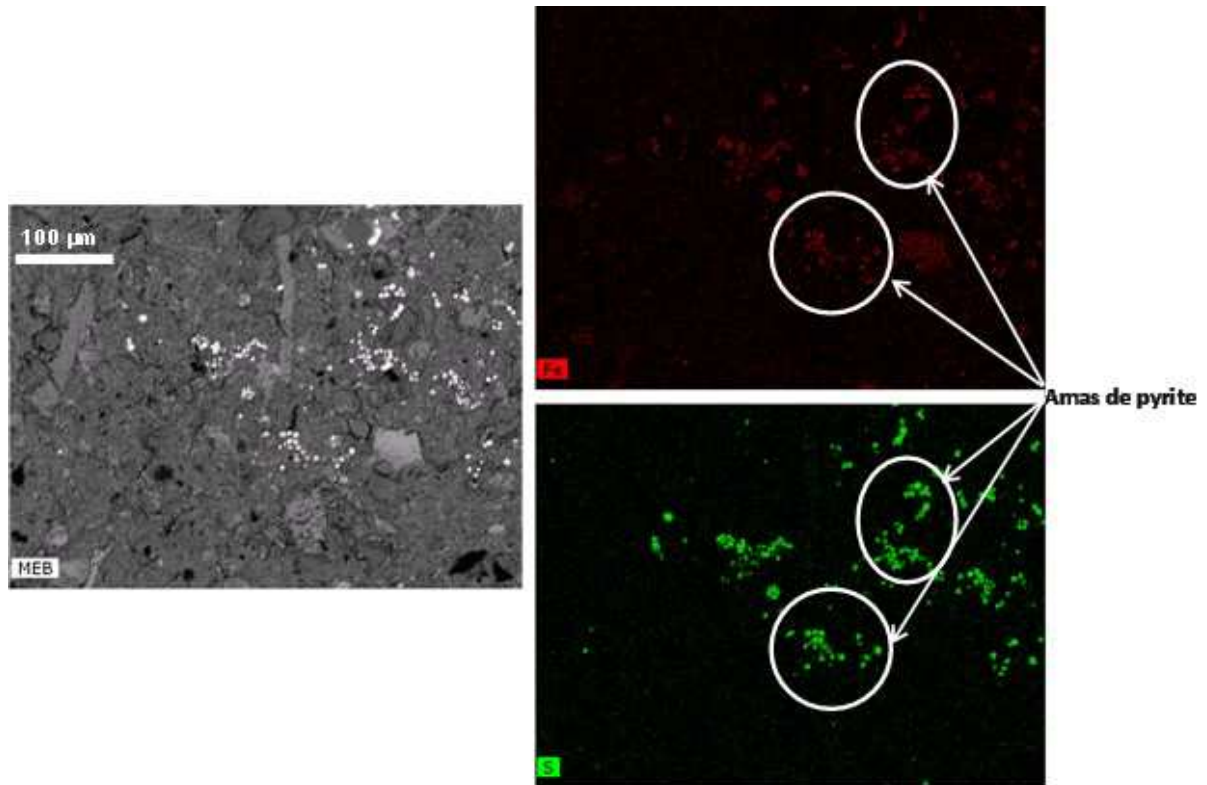


Figure V-118 : image MEB d'un contact argilite/acier inoxydable associée à une cartographie du fer et du soufre représentant les cristaux de pyrite de l'argilite de Tournemire

### 3.3 LES SULFATES DE CALCIUM

Les analyses DRX ne permettent aucune identification de sulfates de calcium dans l'argilite au contact de l'acier inoxydable. Sur la Figure V-119, les pics caractéristiques du gypse (7,63 Å et 4,28 Å), de l'anhydrite (3,49 Å et 2,84 Å) et de la bassanite (6,00 Å et 3,00 Å) n'apparaissent pas.

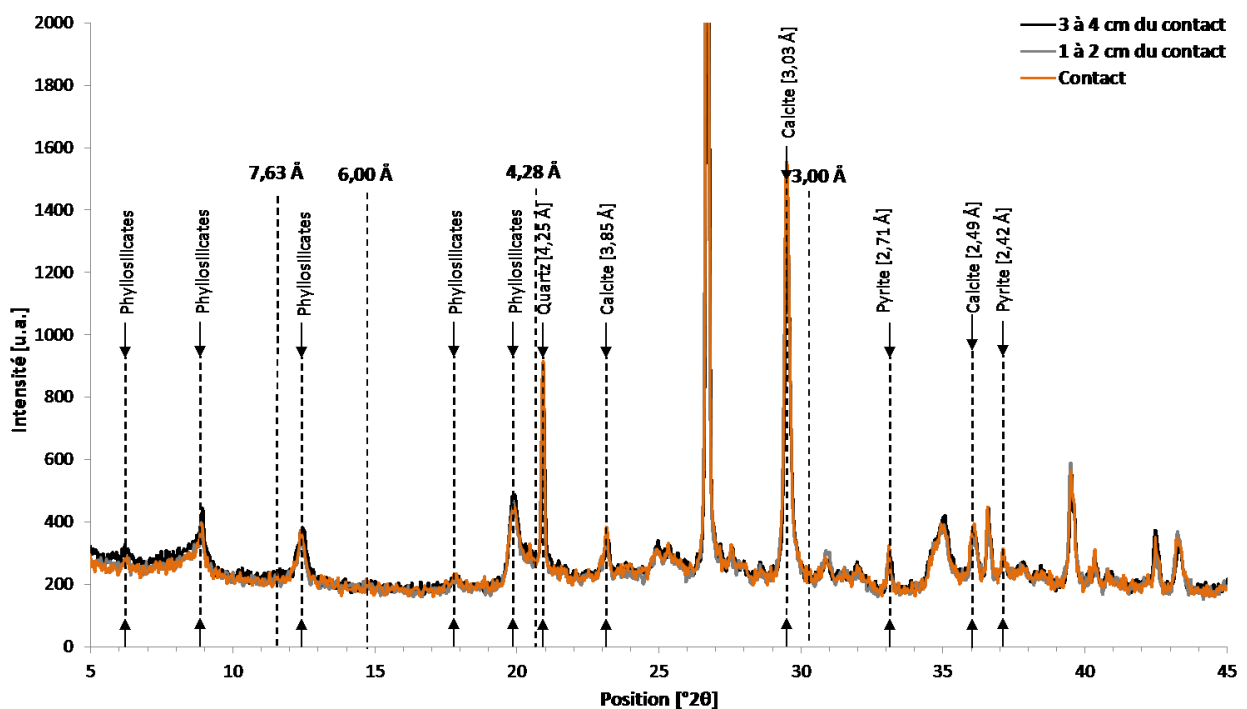


Figure V-119 : comparaison des pics des sulfates de calcium sur les diffractogrammes de poudre non orientée

### 3.4 LES PHASES ARGILEUSES

Les minéraux argileux connus pour constituer l'argilite sont la chlorite (4 %), la kaolinite (10 %), l'illite (16 %) et les interstratifiés illite/smectite ordonnés R=1 (30 %) (Bensenouci, 2010).

La Figure V-120 présente les diffractogrammes de la fraction <2 µm sur lame orientée naturelle des échantillons du contact C14 issu du forage horizontal CR6 sur une plage d'angle de 5 à 15 °2θ. Ces diffractogrammes sont normalisés sur le pic de l'illite à environ 10,05 Å. Normalement, ce pic se poursuit vers les petits angles par un épaulement représentatif des interstratifiés I/S de l'argilite de Tournemire. Plus l'échantillon est proche du contact, plus les diffractogrammes montrent un pic à 10,05 Å étroit et un épaulement vers les petits angles d'une intensité plus faible (flèche rouge sur la Figure V-120).

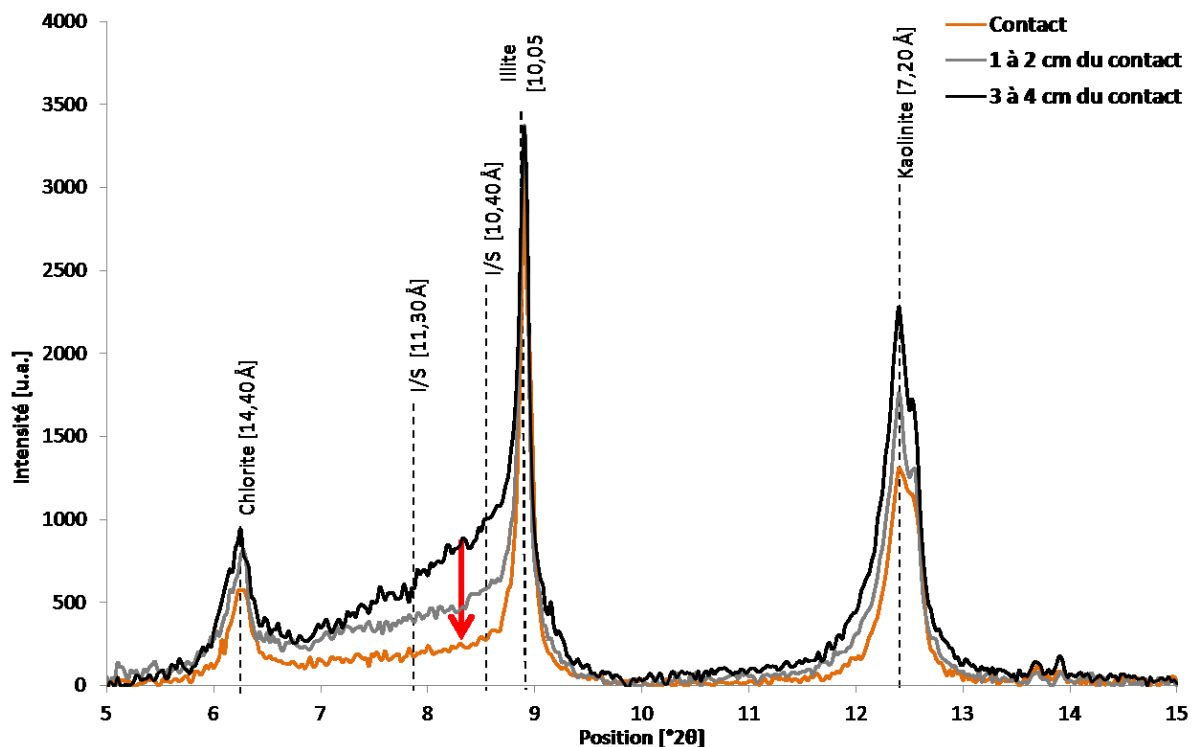


Figure V-120 : diffractogrammes de fraction <2 µm sur lame orientée naturelle des échantillons d'un profil d'argilite du contact avec l'acier inoxydable vers la « zone saine » : évolution des pics des interstratifiés I/S et de l'illite

La Figure V-121 regroupe les décompositions des diffractogrammes présentés précédemment à la Figure V-120 afin d'identifier les phases argileuses.

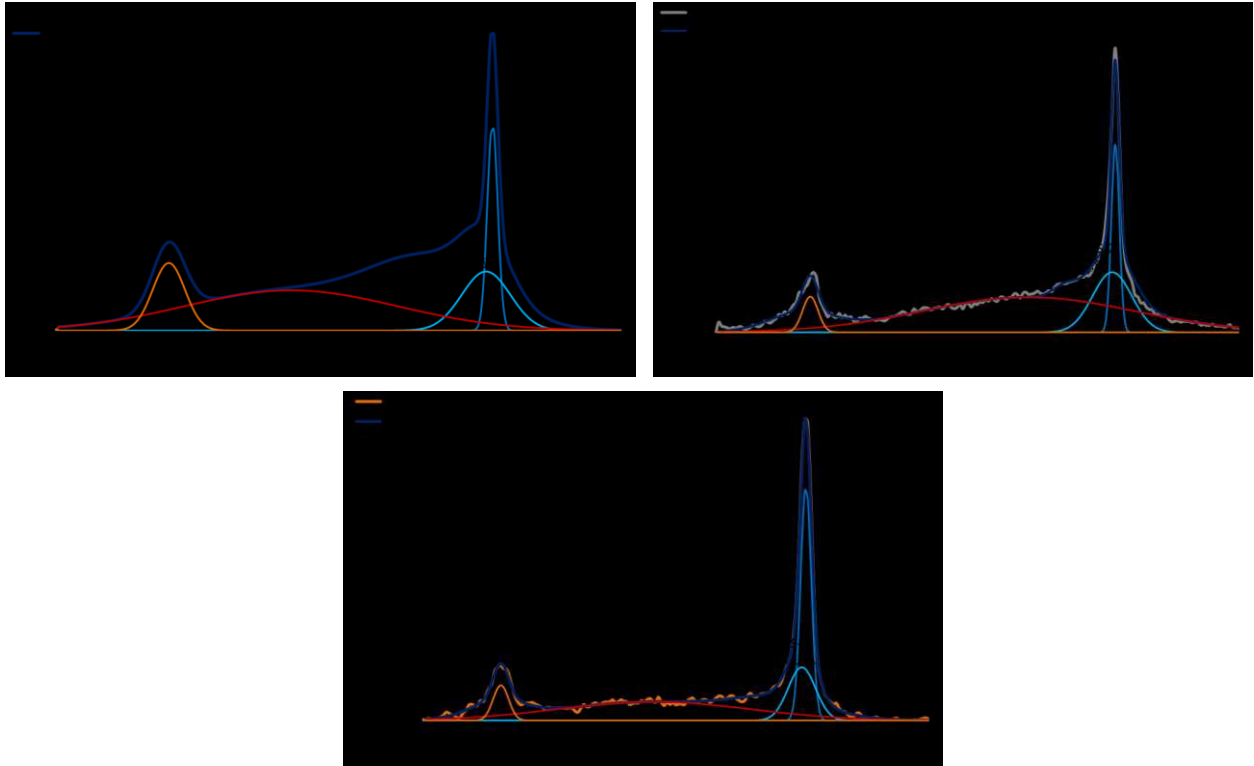


Figure V-121 : décompositions des diffractogrammes de fraction  $<2\ \mu\text{m}>$  sur lame orientée naturelle des échantillons d'argilite recomposée (a), entre 1 et 2 cm du contact (b), de contact (c)

Le Tableau V-25 résume les positions [ $^{\circ}2\theta$  et  $\text{\AA}$ ], les proportions [%] et les largeurs à mi-hauteur (FWHM) [ $^{\circ}2\theta$ ] de ces minéraux argileux. Il permet de confirmer la diminution de la proportion d'interstratifiés I/S (I/S-2) l'échantillon d'argilite perturbée au contact avec l'acier carbone. Cela peut être dû à une dissolution des feuillets smectitiques de ces interstratifiés I/S. En effet, une acidification de l'argilite peut avoir entraîné la dissolution des feuillets smectitiques.

Tableau V-25 : positions [ $\text{\AA}$  et  $^{\circ}2\theta$ ], proportions [%] et largeurs à mi-hauteur (FWHM) [ $^{\circ}2\theta$ ] des phases minérales mises en évidence par les décompositions de la Figure III-77

	Phase	Chlorite	I/S-1	I/S-2	Illite
Argilite recomposée	Position [ $\text{\AA}$ ]	14,18	12,20	9,98	9,92
	Position [ $^{\circ}2\theta$ ]	6,23	7,25	8,86	8,91
	Proportion [%]	17%	15%	15%	53%
	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ ]	0,31	2,07	0,47	0,10
1 à 2 cm du contact	Phase	Chlorite	I/S-1	I/S-2	Illite
	Position [ $\text{\AA}$ ]	14,15	10,43	9,96	9,93
	Position [ $^{\circ}2\theta$ ]	6,25	8,48	8,88	8,90
	Proportion [%]	12%	5%	21%	62%
Contact	Phase	Chlorite	I/S-1	I/S-2	Illite
	Position [ $\text{\AA}$ ]	14,14	11,66	10,18	9,93
	Position [ $^{\circ}2\theta$ ]	6,25	7,59	8,69	8,91
	Proportion [%]	13%	6%	7%	74%
	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ ]	0,16	1,98	0,87	0,11

## **4 CONCLUSION**

L'étude physico-chimique de l'argilite au contact des aciers inoxydables permet de mettre en évidence l'influence même faible de la corrosion localisée de l'acier inoxydable sur l'argilite. Tout d'abord, aucune coloration indicatrice d'une perturbation n'est observable. Aucune diffusion du fer n'a eu lieu dans l'argilite au contact de l'acier inoxydable.

D'autre part, même si les conditions sont oxydantes, la corrosion de l'acier inoxydable est extrêmement faible et ne permet pas une production suffisante d'oxydes de fer pouvant être détectés par les techniques analytiques. Toutefois, la dissolution des feuillets smectitiques des interstratifiés I/S montrent l'existence d'une perturbation de l'argilite au contact avec l'acier inoxydable. Elle pourrait être due à la composition chimique de ces aciers. Le mélange des particules d'oxydes de chrome et de nickel composant la couche de passivation de l'acier inoxydable avec l'argilite peut entraîner des modifications du fluide interstitiel du matériau et notamment une acidification du milieu.

La corrosion de l'acier inoxydable est très peu importante mais déstabilise les feuillets smectitiques des interstratifiés I/S et ainsi diminue les capacités de gonflement et de rétention du matériau argileux. Des mesures de porosité n'ont pas été effectuées sur ces échantillons mais il est possible de supposer que l'absence de produits de corrosion n'a pas permis le colmatage de la porosité de l'argilite recompactée au contact des disques d'acier inoxydable. Ainsi la diminution des propriétés de rétention de l'argilite n'est pas compensée par le colmatage de la porosité comme dans le cas d'un contact de l'argilite de Tournemire avec l'acier carbone.

## **5 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Bensenouci F.**, 2010. Apport des traceurs naturels à la compréhension des transferts au sein des formations argileuses compactées. Thèse, Université Paris-Sud 11, Orsay.
- Charpentier D.**, Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Bruno G., 2001. Evolution minéralogique des argilites en zone sous-saturées oxydées : exemple des parois du tunnel de Tournemire (Aveyron, France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 332, 334-345.



## Conclusion générale - Perspectives



# **1 CONCLUSION GENERALE**

Le principal objectif de ce travail était d'identifier et de caractériser les transformations physico-chimiques subies par l'argilite de Tournemire au contact du fer métal (aciers carbone et inoxydables) en contexte naturel. Cela a été possible à partir du travail expérimental avec des caractérisations effectuées de manière complémentaire les unes par rapport aux autres mais aussi par les simulations numériques géochimique et chimie-transport.

Deux types d'essais expérimentaux peuvent être distingués :

- les disques d'acier carbone et inoxydables sont placés dans un forage vertical (CR8) dans le radier du tunnel de la Station Expérimentale de Tournemire qui correspond à une zone d'argilite endommagée par le creusement du tunnel notamment et soumise à des circulations d'eau. Ils sont en contact avec un morceau de carotte d'argilite de Tournemire naturelle dont la jonction avec le disque d'acier est assurée par de la poudre d'argilite de Tournemire recompactée,
- les disques d'acier carbone et inoxydables sont placés dans les trois derniers mètres d'un forage horizontal (CR6) de 10 m de long qui correspond à une zone éloignée de toute perturbation due à l'activité du tunnel et qui ne subit pas de circulation d'eau. Ils sont en contact avec de la poudre d'argilite de Tournemire recompactée.

Les caractérisations étaient focalisées sur l'évolution du fer métal des disques d'acier (notamment l'acier carbone), des transformations minéralogiques et de la microstructure du matériau argileux. Pour leur part, les simulations numériques géochimiques avaient pour but principal de reproduire les résultats analytiques précédemment obtenus mais aussi de comprendre l'évolution du transitoire oxydant par des simulations chimie-transport centrées sur l'oxygène.

Grâce à ces travaux, il est possible de répondre aux questions soulevées et listées au terme de la synthèse bibliographique.

## **Quels sont les mécanismes réactifs qui entrent en jeu ?**

Les disques d'acier carbone subissent une forte corrosion à la fois généralisée et localisée qui permet la libération de fer en grande quantité dans le milieu. La corrosion localisée entraîne également une acidification et crée des microenvironnements de conditions pH-Eh différentes du reste du système. L'acier corrodé est enrichi en soufre par la précipitation de rouilles vertes sulfatées.

Les disques d'acier inoxydables (réfractaire et austénitique) sont marqués par une très faible corrosion localisée par piqûres qui ont entraîné de faibles modifications physico-chimiques du système.

L'argilite naturelle de Tournemire n'est que très peu perturbée car aucun contact direct avec les aciers n'a eu lieu et seule une légère coloration rougeâtre est apparue en surface.

L'argilite recompactée de Tournemire est altérée au contact avec l'acier carbone avec l'apparition d'une succession de zones plus à non perturbée. La précipitation d'oxy-hydroxydes de fer est identifiée dans l'argilite perturbée. Ces néoformations ont lieu dans la porosité du matériau argileux entraînant un colmatage de celui-ci. Cette zone est également le siège d'une dissolution de la calcite et des feuillets smectitiques des interstratifiés I/S.

## **Les conditions liées au contexte de mise en place (EDZ, contexte hydraulique, argilite naturelle ou recompactée) ont-elles une influence ? Si oui, quelle est-elle ?**

Etant donné l'absence de contact direct entre l'argilite naturelle et les aciers, il est difficile de savoir si la forme de l'argilite de Tournemire (naturelle ou recompactée) joue un rôle dans la perturbation de celle-ci. Cependant d'après le fait que la porosité de l'argilite naturelle est faible et que les produits de corrosion y précipitent, il est possible que l'altération soit moindre dans l'argilite naturelle que dans l'argilite recompactée.



Alors, seul le contexte hydraulique a une influence notamment sur la nature des produits de corrosion qui précipitent dans l'argilite recompactée. En effet, dans le forage vertical CR8 soumis à la circulation de fluide, l'argilite recompactée en périphérie du disque d'acier ne contient que de la goethite et reste donc sous des conditions oxydantes. En revanche, cela ne semble avoir d'impact sur la corrosion de l'acier que sur les deux premières années d'expérience où la vitesse de corrosion est plus élevée. Ensuite, l'argilite recompactée, faisant le tour du disque, l'isole des flux d'eau et l'acier carbone subit les mêmes phénomènes de corrosion que l'acier carbone du forage horizontal CR6 (Figure III-44, Chapitre 3).

### **Le temps d'exposition a-t-il un impact sur les vitesses de corrosion des aciers et sur les transformations minéralogiques au sein de l'argilite ?**

Les vitesses de corrosion des disques d'acier carbone diminuent avec l'augmentation du temps d'exposition (Chapitre 3 - Discussion). Un temps d'exposition plus long permet le passage du système en conditions réductrices sous lesquelles les phénomènes de corrosion sont moindres.

En revanche, le temps d'exposition ne semble pas impacter les transformations minéralogiques qui sont semblables entre les échantillons de 6 ans de contact (Gaudin et al., 2009) et ceux de cette étude :

- dissolution de la calcite,
- dissolution des feuillets smectitiques des interstratifiés I/S,
- précipitation d'oxy-hydroxydes de fer.

D'autre part, les simulations numériques géochimiques (KINDIS(P)) supposent que le système retrouve un équilibre thermodynamique et cinétique de manière très rapide.

### **Quelle est l'étendue de la propagation du front d'altération au sein de l'argilite ?**

La microtomographie RX à basse résolution a permis de montrer que l'altération ne suit pas un front régulier dans l'argilite recompactée sur la totalité de la surface du disque d'acier carbone. En effet, les auréoles d'altération indiquent une corrosion hétérogène qui est appuyée par la présence de piqûres de corrosion à la surface du disque d'acier carbone (Figure III-9, Chapitre 3).

D'un point de vue plus quantitatif, environ 200  $\mu\text{m}$  d'acier carbone est corrodé de part et d'autre de la pastille et les auréoles se propagent sur un maximum de 5 mm dans l'argilite recompactée.

### **Quelle est l'évolution de la porosité et l'impact sur les propriétés de transport de l'argilite ?**

La succession de zones mise en évidence pour les transformations minéralogiques est également observable pour l'évolution de la porosité de l'acier carbone vers l'argilite recompactée non perturbée (Figure III-41, Chapitre 3).

L'acier corrodé présente une porosité d'environ 15 % contrairement à l'acier carbone sain dont la porosité est extrêmement faible. Des fissures apparaissent de temps à autres entre ces deux matériaux.

Dans l'argilite recompactée altérée au contact de l'acier carbone, la porosité est plus faible ( $\omega = 20$  à 30 %) que dans le matériau argileux sain ( $\omega = 45$  %). Les oxy-hydroxydes de fer se situent dans la porosité de l'argilite recompactée créant un colmatage du matériau. Ce phénomène peut donc provoquer une modification des propriétés de transport et notamment une entrave à la diffusion dans l'argilite recompactée perturbée.

**Quelles sont les conditions d'oxydoréduction du milieu après 10 ans d'enfouissement ?  
Quelle est l'évolution de l'oxygène dans le système ? Quelle a été la durée du transitoire oxydant ?**

D'après les vitesses de corrosion mesurées sur les pastilles d'acier carbone, des conditions oxydantes régnées lors de la mise en place de l'expérience et *a minima* jusqu'à deux ans d'interactions. Cependant, la chute de la vitesse de corrosion entre 2 et 6 ans suggère le passage en conditions réductrices au cours de cette période. Le transitoire oxydant aurait donc duré au minimum deux ans et au maximum six ans.

Les simulations numériques en chimie-transport (Hytec) axées sur l'évolution de l'oxygène montrent sa consommation par les phénomènes de corrosion, mais aussi majoritairement par diffusion liée au gradient de concentration entre le matériau du forage et celui de l'encaissant.

*Des éléments de réponse ont été apportés aux questions que posent les interactions entre le fer métal et l'argilite de Tournemire au terme de ce travail. Cela participe aux recherches initiées par l'IRSN dans l'optique d'expertise du dossier qui sera proposé par l'Andra pour la création d'un stockage des déchets radioactifs en couche géologique profonde.*

## **2 PERSPECTIVES**

Même si des éléments de réponse ont été apportés par ces travaux, certains points restent à éclaircir par des nouvelles études complémentaires.

L'absence d'analyses minéralogiques sur les échantillons à 2 ans d'expérience, ne permet pas d'avoir une chronologie précise des mécanismes réactifs agissant sur les transformations minéralogiques observées à 6 ans (Gaudin et al., 2009) et 10 ans d'expérience. L'impact d'un contact acier carbone/argilite recompactée uniquement en conditions oxydantes reste flou, de même que pour la période du transitoire oxydant. C'est en partie pour ces raisons qu'une étude sur les phénomènes du transitoire a été mis en place début 2012 dans la Station Expérimentale de Tournemire (Dauzères et al., 2012). D'autre part, des expérimentations en cellules dans des conditions proches de celles du tunnel de Tournemire pourraient permettre l'observation de l'impact du contact argilite de Tournemire / acier carbone sur de courts temps.

La dissolution de la calcite entraîne un relargage de carbonates dans le milieu. Or, mis à part la re-précipitation locale de calcite dans l'argilite recompactée perturbée, aucune nouvelle phase minérale carbonatée n'a été identifiée. De plus, l'impact des transformations physico-chimiques de l'argilite recompactée altérée sur ses propriétés de transport n'a été étudié que superficiellement. Il serait donc intéressant d'axer de nouveaux travaux sur cette problématique.

Au-delà de simulations numériques géochimiques présentées dans ces travaux, des simulations couplant chimie-transport devront compléter la comparaison avec les résultats analytiques obtenus. Des simulations prédictives sur les mêmes bases pourront également être effectuées. D'autre part, les simulations sur le transitoire oxydant pourront être parfaites en tenant compte de l'oxydation de la pyrite pour la consommation de l'oxygène en plus de la corrosion de l'acier et la diffusion dans le milieu encaissant.

Des bactéries sulfato-réductrices et ferri-réductrices ont été mises en évidence sur des échantillons issus des mêmes forages (CR6 et CR8) que la présente étude (Urios et al., 2012). Or, l'impact de leur métabolisme sur les transformations minéralogiques observées ne restent que des hypothèses qui devront être confirmées ou infirmées par de nouvelles recherches.

### **3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**Dauzères A.**, De Windt L., Marsal F., Maillet A., 2012. The OXITRAN project: Measuring and understanding the oxygen consumption in argillaceous media. 5<sup>th</sup> international meeting Clays in natural & engineered barriers for radioactive waste confinement.

**Gaudin A.**, Gaboreau S., Tinseau E., Bartier D., Petit S., Grauby O., Foct F., Beaufort D., 2009. Mineralogical reactions in the Tournemire argillite after in-situ interaction with steels. *Applied Clay Science*, 43, 196-207.

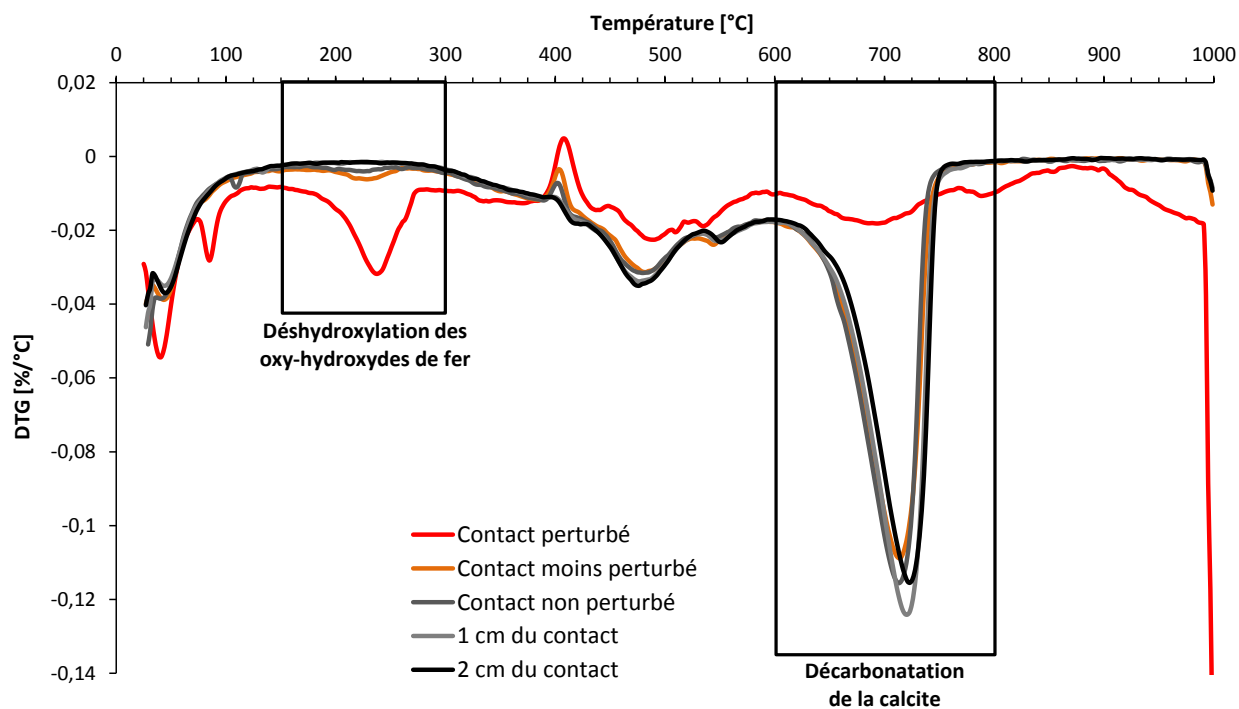
**Urios L.**, Marsal F., Pellegrini D., Magot M., 2012. Microbial diversity of the 180 million-year-old Toarcian argillite from Tournemire, France. *Applied Geochemistry*, 27, 1442-1450.

## **Annexes**

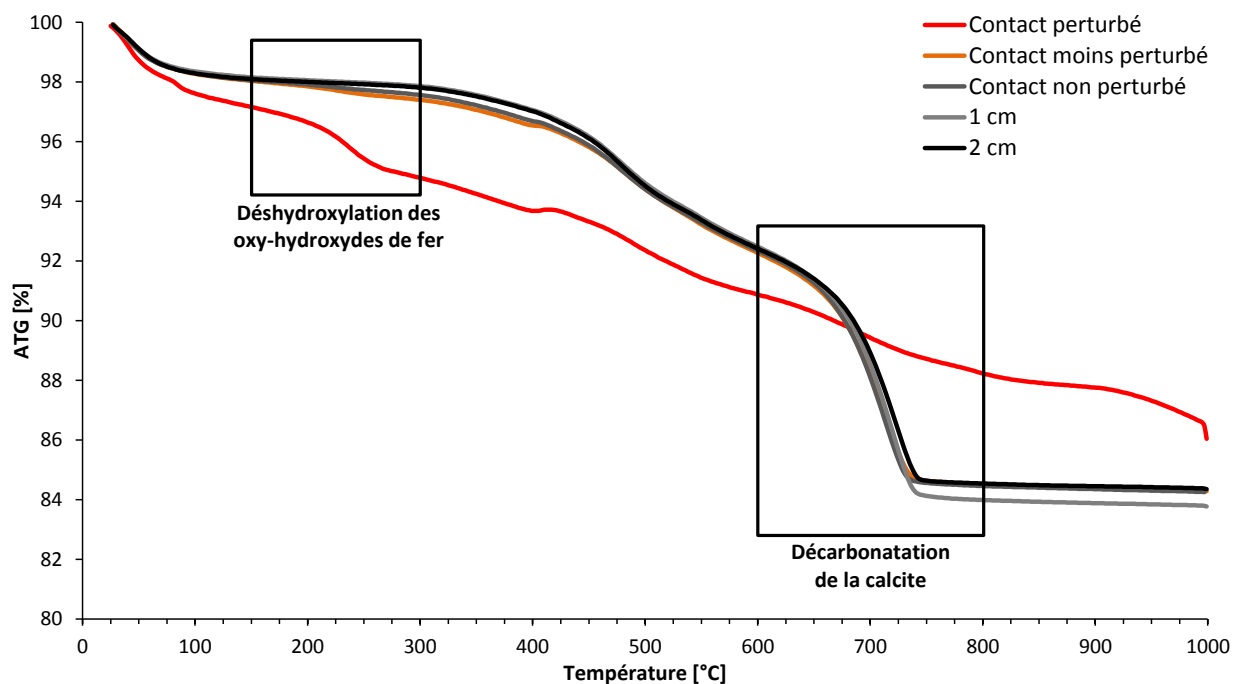


# 1 ANNEXE 1 : ANALYSES DE THERMOGRAVIMETRIE DES ECHANTILLONS DE L'INTERFACE CC3 DU FORAGE HORIZONTAL CR6

## 1.1 COURBES DTG DE 25 A 1000 °C



## 1.2 COURBES ATG DE 25 A 1000 °C





## Résumé / Abstract



## **Résumé**

Dans le cadre du concept de stockage de déchets radioactifs à vie longue en couche géologique profonde développé par l'Andra, l'IRSN mène une étude *in situ* sur la Station Expérimentale de Tournemire, en collaboration avec EDF afin de déterminer les interactions acier/argilite dans un contexte naturel. Au terme de 10 ans d'interaction, deux forages ont été sur-carottés afin de caractériser les transformations de l'argilite de Tournemire au contact d'aciers carbone et inoxydables et de comparer les phénomènes réactifs mis en évidence et ceux induits par des simulations numériques par des codes de calcul géochimique et couplant chimie-transport.

Les échantillons argilite/acier carbone montrent une importante corrosion du disque d'acier. Le fer libéré sous la forme d'auréoles et dans les fissures de la roche perturbe l'argilite au contact entraînant des modifications minéralogiques et structurales. La précipitation d'oxydes de fer ainsi qu'une dissolution de la calcite et des feuillets smectitiques des interstratifiés I/S sont identifiés. Une zonation métal/métal corrodé/argilite perturbée/argilite saine est mise en évidence et des variations de porosité sont observées marquant les interfaces entre deux zones. Les simulations géochimiques montrent que l'essentiel des modifications est rapidement initié lors de la mise en place du système et que l'oxygène piégé à la fermeture du système est consommé par la corrosion des aciers mais surtout qu'il diffuse dans le matériau encaissant par gradient de concentration.

Les échantillons argilite/acier inoxydable présentent une très faible corrosion par piqûration de l'acier. La minéralogie de l'argilite ne semble pas perturbée au contact.

## **Abstract**

Within the framework of a long lived radioactive waste storage concept in deep geological layer developed by Andra, IRSN leads an *in situ* study on the Experimental Station of Tournemire, in association with EDF to determine the interactions steel/argillite in a natural context. After 10 years of interaction, two drillings overcoring performed to characterize the processings of the Tournemire argillite in contact with carbon and stainless steels and to compare reactive phenomena highlighted and those induced by simulations tools combining chemistry and transport.

Argillite/carbon steel samples show a significant corrosion of steel disk. Iron released, in the form of rings and cracks in the rock, disrupts the argillite in contact resulting in mineralogical and structural changes. Iron oxides precipitation and a calcite and smectitic leaf of mixed-layers I/S dissolution are identified. A succession of areas: metal/metal corroded/argillite disturbed/argillite is highlighted and porosity variations are observed on the interfaces between two areas. Geochemical simulations show that major changes are initiated speedly during establishment of the system and the oxygen trapped in the closed system is consumed by the corrosion of steel but mostly it diffuses into the surrounding material through concentration gradient.

Argillite/stainless steel samples have a very low pitting corrosion of steel disk. This does not seem to affect the mineralogy of the argillite in contact.

## **Mots clés**

Argilite - Tournemire - Acier carbone - Acier inoxydable - Analyses chimiques - Analyses structurales - Simulations numériques - Thermo-cinétique - KINDIS(P) - Chimie-transport - Hytec

## **Key words**

Argillite -Tournemire - Carbon steel - Stainless steel - Chemical analysis - Structural analysis - Numerical simulation - Thermo-kinetic - KINDIS(P) - Chemistry and Transport - Hytec