



Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Louis Pasteur
Strasbourg I

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers

Spécialité : Géochimie - Minéralogie

par : MARTY Nicolas

Modélisation couplée (transport - réaction)
des interactions fluides - argiles et de leurs
effets en retour sur les propriétés physiques
de barrières ouvragées en bentonite.

Soutenue publiquement le 10 Novembre 2006

Membres du jury

Directeur de thèse : M. B. Fritz
Rapporteur interne : M. F. Chabaux
Rapporteur externe : M. M. Cathelinau
Rapporteur externe : M. L. Trotignon
Examineur: M. B. Grambow
Examineur : M. N. Michau



Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Louis Pasteur
Strasbourg I

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers

Spécialité : Géochimie - Minéralogie

par : MARTY Nicolas

Modélisation couplée (transport - réaction)
des interactions fluides - argiles et de leurs
effets en retour sur les propriétés physiques
de barrières ouvragées en bentonite.

Soutenue publiquement le 10 Novembre 2006

Membres du jury

Directeur de thèse : M. B. Fritz
Rapporteur interne : M. F. Chabaux
Rapporteur externe : M. M. Cathelinau
Rapporteur externe : M. L. Trotignon
Examineur: M. B. Grambow
Examineur : M. N. Michau

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, M. Bertrand FRITZ qui m'a proposé ce sujet de thèse et a accepté de le diriger. Il a su me faire profiter de son expérience au travers de discussions au cours desquelles il m'a fait partager sa vision toujours claire des différents aspects de la géochimie et de la modélisation. Ses qualités scientifiques et pédagogiques sont pour beaucoup dans l'aboutissement de ces travaux.

J'exprime toute ma gratitude à l'Andra pour avoir financé mes travaux de thèse. Je suis infiniment reconnaissant à M. Nicolas MICHAU (mon référent Andra) pour s'être autant investi dans mes travaux de recherche. Je regrette qu'il ne puisse pas apparaître comme co-directeur de thèse sur la couverture de ce mémoire, une place qu'il aurait plus que largement mérité.

Je tiens également à souligner la contribution importante de M. Alain CLEMENT dont les précieux conseils en matière de modélisation géochimique ont été primordiaux pour la conception des simulations numériques. Sa patience, sa rigueur et son organisation sont des qualités exceptionnelles que l'on ne trouve que chez de rares personnes.

Je remercie chaleureusement M. German MONTES-H qui fut pendant deux ans en post-doctorat au CGS sur un sujet proche de ma thématique. Sa présence au cours de la réalisation de mon doctorat et son amitié ont été enrichissantes d'un point de vue scientifique et humain.

Je souhaite exprimer ma gratitude aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail et leurs précieuses remarques. J'exprime plus particulièrement mes remerciements à M. Laurent TROTIGNON qui m'a divulgué de précieux conseils pour l'amélioration de ce mémoire.

Je dédie ce travail à Véronique, avec qui je partage ma vie, pour avoir accepté tant de sacrifices durant ces dernières années.

Mes remerciements vont bien entendu à ma famille, ma belle-famille et mes amis qui ont su m'entourer au cours de ces années d'une inestimable affection. Je passe une dédicace spéciale à Nicolas OUDARD qui comme moi s'est expatrié en Alsace. Je tiens également à remercier Matthieu GRANET qui laisse des souvenirs de rigolade et de méchouillade, sans oublier Nicolas PERDRIAL, compagnon de souffrances. Je profite de ces quelques lignes pour saluer la patience de Raja HADJAMOR avec qui j'ai partagé le bureau et qui m'a supporté pendant ces trois années.

Je remercie aussi toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au sein du CGS, qu'elles soient titulaires, stagiaires ou thésards, et qui ont contribué au bon déroulement de mon doctorat....

Sommaire

Sommaire	3
Introduction générale.....	9
1 Chapitre I : Contexte général de l'étude.....	15
2 Chapitre II : Thermodynamique des interactions fluides minéraux	55
3 Chapitre III : Cinétique des interactions fluides minéraux	95
4 Chapitre IV : Transport réactif et effets en retour.....	145
5 Chapitre V : Modélisation des modifications minéralogiques subies par la barrière ouvragée	189
6 Chapitre VI : Modélisation des modifications des propriétés physiques de la barrière ouvragée mise en situation de stockage	241
Conclusions générales et perspectives	263
Références bibliographiques	271
Liste des figures	293
Liste des tableaux	303
Table des matières	305

Introduction générale

Dans le cadre des recherches conduites par l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) sur la faisabilité d'un stockage en formation géologique profonde pour les déchets radioactifs de haute activité ou à vie longue, les matériaux argileux gonflants, de type bentonite, sont envisagés pour constituer différents ouvrages de confinement : barrière ouvragée et bouchon d'alvéole, scellement de puits et de galerie. Dans le cas des concepts d'alvéole de combustibles usés actuellement à l'étude, les argiles vont se trouver au contact d'éléments en acier non ou faiblement allié tels que le conteneur ou le chemisage. Au cours du temps, cet acier va se corroder et relâcher du fer, transitoirement sous forme Fe^{3+} , puis Fe^{2+} , dans le fluide poral des argiles. Ces éléments vont migrer et interagir notamment avec les phases argileuses, *via* des processus de transformations minéralogiques. Le problème se pose alors (1) d'identifier les phases primaires réactives du matériau argileux et les phases néoformées, (2) d'évaluer les conséquences des interactions fer/argile sur les propriétés hydrauliques et de confinement des ouvrages (porosité, perméabilité, plasticité, gonflement, coefficient de diffusion, rétention des radionucléides), (3) de déterminer les paramètres d'environnement qui jouent un rôle important dans les processus (température, pH, Eh, concentrations en solution d'éléments majeurs et traces), afin (4) de quantifier l'extension des phénomènes à long terme, sur des échelles de temps allant jusqu'au million d'années.

L'objectif de cette thèse est de développer la modélisation du comportement des phases argileuses dans les conditions envisagées pour les stockages de déchets radioactifs. Le devenir d'une barrière ouvragée en bentonite est étudié en présence de fer libéré par la corrosion des conteneurs métalliques, et en présence du fluide caractéristique de la formation géologique, diffusant à travers l'ouvrage de confinement. L'originalité de ce travail est d'aborder, pour des argiles mises en conditions de stockage, les effets en retour de la modification chimique et minéralogique des argiles sur leurs propriétés physiques et par conséquent sur leurs caractéristiques de transport (porosité, perméabilité). Ces effets en retour sont simulés en utilisant le code couplé de transport réactif KIRMAT, développé au CGS à Strasbourg, sur la base d'un modèle géochimique ouvert à la circulation des fluides.

Le premier chapitre de thèse met en évidence les origines diverses des déchets radioactifs, même s'il est vrai que la production d'énergie électrique en constitue la principale source. Les déchets radioactifs ne présentent pas tous les mêmes dangers vis-à-vis de la santé publique, et d'une manière générale, vis-à-vis de la biosphère. Par conséquent, la France a mis en place une classification basée sur l'activité et sur la durée de vie de ces radioéléments, permettant ainsi de séparer les produits les plus dangereux. La gestion des déchets radioactifs, et les concepts de stockage étudiés par l'Andra, sont rationnels et découlent directement de la classification adoptée. La solution envisagée pour les déchets à haute activité et à vie longue est un confinement réversible en couche géologique profonde. Le laboratoire souterrain de la Meuse Haute-Marne a été spécialement construit afin d'étudier la faisabilité d'un ouvrage de stockage dans la couche d'argilite du Callovo-Oxfordien. Pour les combustibles usés, une barrière ouvragée en bentonite compactée est proposée afin d'optimiser les propriétés de confinement, on parle alors d'un concept multibarrières. La bentonite MX-80 a été retenue comme matériau de référence afin d'étudier les possibles modifications physicochimiques subies par une barrière ouvragée mise en situation de stockage. Les modifications minéralogiques de la bentonite MX-80 attendues au cours de nos simulations, lors de sa mise en contact avec le milieu géologique et avec du fer métal corrodé, sont énumérées en dernière partie de ce chapitre.

Le second chapitre rappelle les lois thermodynamiques fondamentales qui gouvernent l'évolution d'un système eau-roche. Une revue des constantes d'équilibre des phases minérales primaires (initialement présentes dans la bentonite) y est présentée. La constante d'équilibre thermodynamique de la montmorillonite constitutive de la MX-80, n'étant pas disponible dans la base de données de KIRMAT, a fait l'objet d'une estimation par le biais de la méthode développée par Vieillard (2002). La thermodynamique des réactions d'hydrolyse des phases primaires étant ainsi définie, une composition de fluide équilibré à 100°C avec l'ensemble de ces minéraux est calculée. Les constantes d'équilibre thermodynamique des phases testées en précipitation sont ensuite déterminées et laissent une possibilité d'équilibre au système géochimique en début de simulation (sans perturbations extérieures le système ne peut pas évoluer spontanément). Le concept des solutions solides est résumé en dernière partie de chapitre, avec son application à l'étude de l'échange cationique pouvant survenir dans la montmorillonite de la MX-80.

Le troisième chapitre introduit la cinétique des réactions en phases hétérogènes. Cette notion est fondamentale, puisque les lois cinétiques (couplées avec le transport de masse) vont contribuer à l'estimation du devenir de la barrière ouvragée mise en situation de stockage. Les cinétiques de précipitation et de dissolution des minéraux primaires s'appuient sur la bibliographie existante. Seules les phases secondaires sidérite et magnétite (principaux produits de corrosion du fer métal) sont traitées en cinétique de précipitation. Les vitesses de précipitation (et éventuellement de dissolution) des autres phases minérales sont contrôlées par l'apport en éléments, provenant de la dissolution des minéraux primaires et de la diffusion moléculaire. La dernière partie de ce chapitre est dédiée à l'introduction de la cinétique de corrosion du fer métal dans le code géochimique KIRMAT.

Le quatrième chapitre présente les lois régissant le phénomène de transport de masse par convection, par dispersion cinématique et par diffusion moléculaire. Cependant, compte tenu des propriétés physiques de la bentonite MX-80, seul le transport par diffusion moléculaire est considéré dans nos simulations. Une description des effets en retour des modifications minéralogiques sur la porosité de la barrière est ensuite réalisée. A partir de l'évolution de ce paramètre physique, le coefficient de cimentation et le coefficient de diffusion résultant peuvent être estimés. De même, l'évolution de la perméabilité intrinsèque de la barrière ouvragée s'appuie sur le bilan volumique, mais certaines lois choisies dans la littérature considèrent en plus la proportion d'argile gonflante et les surfaces réactives des minéraux présents dans les profils modélisés. Des lois de pression de gonflement adaptées à l'étude de la MX-80 sont aussi extraites de la littérature. Deux approches distinctes sont retenues pour simuler l'évolution de la pression. La première approche se base sur la théorie de la double couche diffuse et permet de considérer la concentration en sodium et calcium du fluide interstitiel de la barrière ouvragée. La seconde approche est beaucoup plus simple, elle s'appuie sur des relations empiriques rendant compte de la porosité et de la proportion de minéraux gonflants dans la barrière ouvragée.

Le cinquième chapitre est dédié à la modélisation des modifications chimiques et minéralogiques de la barrière ouvragée en bentonite MX-80 mise en situation de stockage. Dans un premier temps, l'interface entre la barrière ouvragée et le milieu géologique et celle entre la barrière ouvragée et le surconteneur en acier sont traitées séparément afin d'appréhender le plus précisément possible les processus d'altération de la bentonite MX-80. Les simulations sont réalisées en milieu totalement saturé en fluide avec une température

constante de 100°C. Le temps d'interaction modélisé est de 100 000 ans. Au niveau de la première interface entre la barrière ouvragée et le milieu géologique, on observe la progression d'un front d'altération caractérisé par l'illitisation partielle de la montmorillonite initiale en fonction du temps modélisé. Cette transformation est induite par la diffusion du potassium provenant du fluide géologique à travers la barrière ouvragée. Cette transformation s'accompagne d'un processus de saponification et dans une moindre proportion de vermiculitisation de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. Le second modèle proposé traite des modifications minéralogiques de la barrière ouvragée en bentonite au contact du conteneur en fer qui se corrode. Les résultats acquis par la simulation sont cohérents avec les observations expérimentales réalisées sur de l'argile en suspension en présence de fer métal (Perronnet, 2004 ; Lantenois, 2003 ; Guillaume, 2002 etc.). Schématiquement, la corrosion engendre des perturbations sur la chimie du fluide interstitiel (baisse du potentiel d'oxydoréduction ainsi qu'une augmentation du pH), ce qui crée une déstabilisation de la montmorillonite, avec une incorporation d'une partie des ions (Fe^{2+}) dans des chlorites ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}$) et des saponites (Fe^{II}). Des néoformations de magnétite, zéolites, greenalite, et chrysotile sont aussi identifiées au niveau de cette interface. Cependant, la précipitation massive de phases secondaires ne concerne que la partie de barrière ouvragée en contact avec la source de fer (moins de dix centimètres au bout de 100 000 années). Il en résulte une diminution drastique de la porosité réduisant l'influence de la corrosion sur la minéralogie de la barrière ouvragée. Le troisième type de simulation couple les systèmes précédents pour décrire d'une façon globale une barrière ouvragée altérée par le fluide du milieu géologique d'une part, et le fer d'autre part. Les transformations géochimiques calculées restent très similaires aux modélisations antérieures. Une réduction de la progression du front d'altération provenant du Callovo-Oxfordien est toutefois observée. La dernière modélisation présentée consiste à simuler l'échange cationique des argiles à l'aide d'un modèle de solution solide à deux pôles (sodique et calcique). Cette modélisation montre que les échanges se produisent uniquement au niveau des extrémités de la barrière ouvragée, et à la même vitesse de progression que les transformations minéralogiques.

Enfin, dans le sixième et dernier chapitre nous avons appliqué les lois régissant l'évolution des propriétés physiques de la barrière ouvragée en bentonite MX-80. L'étude des modifications de propriétés de transport de la barrière ouvragée (coefficient de cimentation, coefficient de diffusion effectif, et perméabilités) y est abordée. Les pressions de gonflement, estimées à partir des modifications chimiques et minéralogiques, diminuent principalement à

cause de l'illitisation de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80 suite à la diffusion moléculaire du fluide caractéristique de la formation géologique.

Le document s'achève par une conclusion générale sur l'ensemble de ces travaux de thèse et les perspectives qu'ils ouvrent tant au niveau de la modélisation de stockage de déchets radioactifs, que sur le couplage géochimie-transport.

Chapitre I : Contexte général de l'étude

1.1 Introduction

A partir du XX^{ème} siècle, l'utilisation de la radioactivité apparaît progressivement dans de nombreux domaines : principalement dans la production d'énergie électrique, mais aussi dans le secteur de la santé, de la recherche, de l'industrie civile ou militaire. Comme la plupart des activités humaines, cette utilisation engendre la production de déchets qui, depuis la loi du 30 décembre 1991, sont pris en charge par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). Du fait de l'hétérogénéité de ces déchets rencontrés, l'Andra a mis en place un système de classification basé sur l'intensité et la durée de vie radioactive, aboutissant à une prise en charge adaptée de ces éléments.

Le devenir des déchets à haute activité et à vie longue (HAVL) est fixé par la loi Bataille (1991) qui définit trois grands axes de recherches. Le premier axe vise la réduction de la masse et de la toxicité des déchets (séparation et transmutation des radionucléides). Le second point de la loi porte sur la faisabilité d'un stockage en milieu géologique profond pour les déchets les plus dangereux. Enfin le dernier axe concerne le conditionnement et l'entreposage de longue durée en surface et subsurface.

La thèse étant incluse dans l'étude visant à définir la faisabilité d'un stockage en milieu argileux profond, une partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de la formation du Callovo-Oxfordien étudiée *via* le laboratoire souterrain de Meuse Haute-Marne, et pouvant constituer une roche hôte potentielle à un futur stockage. Dans les projets étudiés par l'Andra, l'utilisation de barrières ouvragées en bentonite est préconisée afin d'améliorer le confinement des alvéoles de combustibles usés. La bentonite du Wyoming (MX-80) a été choisie en tant que support des études menées sur l'évolution des propriétés d'une barrière ouvragée mise en situation de stockage. Dans le but de quantifier les modifications éventuelles, une présentation succincte des caractéristiques initiales de la bentonite MX-80 est réalisée (porosité, perméabilité intrinsèque et pression de gonflement). Une étude de la phénoménologie des mécanismes d'altération des conteneurs et surconteneurs en acier (produits de corrosion) est ensuite présentée afin d'aboutir à une vision représentative de l'évolution possible du système de stockage. De même, pour vérifier ultérieurement la

cohérence des simulations numériques, les transformations minéralogiques attendues sur l'argile de référence sous l'influence du milieu géologique sont synthétisées. Enfin, le rôle de la modélisation dans la compréhension des processus physicochimiques est abordé en dernière partie de ce chapitre.

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter le contexte de cette thèse s'intégrant dans une série de travaux menés afin de trouver une réponse à la problématique de gestion des déchets radioactifs. Il doit aussi fournir une vision globale de l'évolution possible des propriétés d'une barrière ouvragée dans un concept de stockage tel qu'il est prévu actuellement.

1.2 Les déchets radioactifs

Les déchets contiennent des éléments radioactifs émettant des rayonnements pouvant provoquer de graves lésions. Ils sont de ce fait dangereux pour l'homme (et pour les autres êtres vivants), que celui-ci se trouve à portée d'atteinte d'une source de rayonnements extérieurs (risque d'irradiation), ou qu'il soit atteint après avoir ingéré ou inhalé des radioéléments (risque de contamination).

1.2.1 Origine des déchets radioactifs

L'activité humaine entraîne chaque jour la production de nombreux déchets. Il s'agit de « *tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, de toute substance, matériau, produit, et plus généralement de tout bien meuble, abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon* » (Ademe, 2002). La nature de ces déchets varie selon les secteurs d'activité et/ou le milieu dont ils proviennent. Parmi tous ces déchets, une infime partie est radioactive. Selon l'Agence de l'Energie Nucléaire de l'OCDE, sont considérés comme déchets radioactifs « *tous matériaux contenant des radioéléments en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles et pour lequel aucun usage n'est prévu* ».

Les nombreuses utilisations des propriétés de la radioactivité produisent, depuis le début du XX^e siècle, des déchets radioactifs. Ils sont issus pour l'essentiel des centrales de production d'électricité, des usines de traitement des combustibles usés et des autres installations nucléaires civiles ou militaires qui se sont développées au cours de ces dernières

décennies. Les laboratoires de recherche et les services de médecine nucléaire contribuent aussi, à un degré moindre, à la production de déchets radioactifs, tout comme certaines industries utilisant des matières radioactives (tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Répartition des déchets radioactifs issus de l'activité civile française (source Andra).

Origine des déchets radioactifs	Proportion (%)
Production électrique (centrales nucléaires, usines du cycle du combustible, installations de recherches)	95
Domaine de la santé	2.5
Secteur agroalimentaire, industriels, et recherche universitaire	2.5

De la mine à la centrale électrique, chaque étape de la chaîne du combustible fournit son lot de déchets. Malgré une forte proportion issue de la production électrique, l'origine de ces déchets radioactifs reste très variée. De quelque nature que ce soit (résidus miniers, outils de laboratoire exposés, paratonnerres), les déchets radioactifs sont classés et traités selon les niveaux de radioactivité et les durées de vie propres à chaque élément.

1.2.2 Intensité et durée de vie des éléments radioactifs

Le niveau de rayonnement conditionne l'importance des protections à mettre en place autour des éléments radioactifs. Il est communément admis de considérer trois types de doses de radioactivité :

- la dose d'activité mesure le taux de désintégrations d'une source radioactive, c'est-à-dire le nombre de rayons émis par seconde. L'unité de mesure est le becquerel (Bq) et caractérise l'activité de la source,
- la dose de dépôt d'énergie fait intervenir le milieu traversé et des facteurs géométriques : la position de la source et du milieu. L'unité de dose absorbée est le gray (Gy), dose absorbée dans une masse de matière d'un kilogramme à laquelle les rayonnements ionisants communiquent en moyenne de façon uniforme une énergie de un joule ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$),
- la dose du « vivant » est la quantité d'énergie absorbée par les tissus vivants soumis à des radiations. C'est la dose la plus difficile à évaluer. Un radionucléide ayant pénétré dans l'organisme peut soit se répartir de façon homogène dans tout l'organisme (tritium, ^{24}Na , ^{36}Cl) ou soit se concentrer dans un ou plusieurs organes cibles (^{131}I dans la thyroïde). L'élimination de l'activité incorporée s'effectue par la combinaison de la

décroissance radioactive du radionucléide et de l'élimination biologique propre à l'organe cible. La dose s'exprime en millisieverts (mSv).

Le deuxième paramètre qui permet de faire une classification des déchets radioactifs est la période radioactive encore appelée « demi-vie ». C'est un paramètre particulier des matériaux radioactifs. La période radioactive permet de définir la durée de dangerosité potentielle du matériau. Les déchets radioactifs évoluent avec le temps et leur danger potentiel diminue progressivement. Le nombre dN de désintégrations spontanées qui se produisent dans une quantité donnée de matière pendant un temps infiniment petit est proportionnel au nombre d'atomes radioactifs (N) et au temps (t) selon la relation :

$$dN = -\lambda \cdot N \cdot dt \quad \text{Eq. 1}$$

où λ fait référence à la constante radioactive, propre à chaque élément (an^{-1}).

Par intégration, la décroissance de la radioactivité est donnée par la formule suivante :

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad \text{Eq. 2}$$

où N_t est nombre d'atomes radioactifs présents au temps t , et N_0 est le nombre d'atomes initial.

L'activité radioactive d'une source diminue avec le temps, étant donné qu'un nombre grandissant d'atomes radioactifs se sont fractionnés et sont devenus des atomes stables. La période radioactive (P) est le temps nécessaire pour que l'activité radioactive soit réduite de moitié. Cette durée varie d'un atome à l'autre et se définit par la formule :

$$P = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad \text{Eq. 3}$$

Elle peut aller de quelques microsecondes à plusieurs millions d'années. La radioactivité est divisée par deux après une période (tableau 1.2), par quatre après deux périodes, par huit après trois périodes etc.

Tableau 1.2 : Décroissance de la radioactivité en fonction du nombre de périodes écoulées.

Nombre de périodes écoulées	Radioactivité (%)
0	100
1	50
2	25
3	12.5
4	6.25

Cette particularité permet de distinguer les déchets de vie courte et de vie longue. Le technétium, utilisé en médecine pour les analyses en scintigraphie a une période de 6 heures. En 48 heures, c'est-à-dire au bout de 8 fois sa période, son activité est passée de 37 millions de becquerels à 0.2 becquerels, soit une activité inférieure à celle d'un litre d'eau de pluie. Un déchet à vie longue a une période pouvant atteindre des milliers voire des millions ou des milliards d'années, comme le carbone 14 dont la période est de 5730 ans ou l'uranium 238 dont la période est de 4.5 milliards d'années.

1.2.3 Classification des déchets radioactifs

Il existe différentes classifications, la première sépare les déchets radioactifs en trois catégories A, B et C. Les déchets A sont les plus nombreux mais les moins radioactifs. Les déchets B regroupent plusieurs familles de déchets issus du retraitement de combustibles usés, du fonctionnement d'installations de recherches (civiles ou militaires), et du démantèlement des installations nucléaires. Les déchets C sont des matières non valorisables contenues dans le combustible usé issu des centrales de production d'électricité, et après retraitement de celui-ci (déchets vitrifiés).

Afin d'optimiser la gestion des déchets radioactifs, l'Andra a adopté une classification des déchets selon le niveau d'activité (haute, moyenne et faible activité : HA, MA et FA) et la période des éléments radioactifs (temps au bout duquel la radioactivité est divisée par deux). Pour des périodes inférieures à 30 ans on distingue les déchets à vie courte (VC), et pour des périodes supérieures à ce laps de temps, on parle de vie longue (VL). C'est ainsi que l'on distingue dans la classification française :

- les déchets de haute activité et moyenne activité à vie longue (HA et MA-VL), ce sont les déchets B, C, et les combustibles usés. Des colis de déchets sont entreposés à La Hague en puits ventilés permettant leur refroidissement. Le devenir, à long terme, de ces colis est étudié dans le cadre de la loi Bataille du 30 décembre 1991,
- les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) proviennent de déchets solides de maintenance, de boues cimentées, et de résines. Les centres de stockage se situent dans la Manche (fermeture en juin 1994) et l'Aube (début d'exploitation en janvier 1992),

- les déchets de très faible activité (TFA) sont constitués de gravats, ferrailles issues de démantèlements, et de déchets industriels spéciaux. Un centre de stockage se situe à Morvilliers (Aube), et est ouvert depuis août 2003,
- les déchets radifères et les déchets graphites sont classés parmi les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL). Les matériaux en graphites sont issus des « chemises graphites » provenant de l'exploitation de l'ancienne filière des réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG). Les résidus radifères proviennent du traitement industriel de la monazite, dans le but d'en extraire des terres rares et de l'yttrium, entrant dans la fabrication de micro-HIFI-vidéo et catalyseurs pour automobile.

Le tableau 1.3 présente schématiquement les différents projets de gestions étudiés par l'Andra. En attendant une décision pour le stockage futur à long terme, ces déchets sont entreposés directement sur les sites de production.

Tableau 1.3 : Solutions à l'étude pour la gestion à long terme des déchets radioactifs (document Andra).

		Quelques exemples de déchets	Solutions envisagées	Echéance
FA-VL	Déchets radifères	<ul style="list-style-type: none"> • « Naturel renforcé » issu d'industries non nucléaires • Produits d'assainissement de sites pollués • Objets divers 	<ul style="list-style-type: none"> • Projet de site en sub-surface à l'étude 	Mise en service ~2010
	Déchets graphite	<ul style="list-style-type: none"> • Chemises de graphite et empilements 	<ul style="list-style-type: none"> • Analyse de faisabilité d'un stockage dans les mêmes formations que celles retenues pour les radifères 	Mise en service ~2010
	Déchets FMA-VC tritiés	<ul style="list-style-type: none"> • Déchets solides induits par la fabrication d'armes de la force de dissuasion 	<ul style="list-style-type: none"> • Etudes en cours 	
	Déchets MA-VL	<ul style="list-style-type: none"> • Gaines de combustible • Boues de traitement d'effluents bitumés • Déchets solides cimentés 	<ul style="list-style-type: none"> • Loi du 30 décembre 1991 organisant les recherches selon 3 voies 	Evaluation des recherches en 2006
	Déchets HA	<ul style="list-style-type: none"> • Produits de fission et actinides mineurs vitrifiés 		

1.2.4 Quelques ordres de grandeur

Pour bien saisir les données du problème, il est important d'avoir une idée des quantités et des volumes concernés. Si l'on prend le cas de la France, la production annuelle de déchets de toute nature est de l'ordre de trois tonnes par habitant, dont 500 kg de déchets ménagers, 100 kg de déchets chimiques toxiques et moins de 1 kg de déchets radioactifs. Par catégorie, les déchets A représentent 930 g par an et par habitant, les déchets B représentent

6,6 g par an et par habitant, et les déchets C représentent 3,3 g par an et par habitant.

En volume, toujours pour la France, l'Andra estime que les déchets, produits par les différentes sources industrielles existantes, représentent 1 à 2 millions de m³ pour les déchets de très faible activité, 1.3 millions de m³ pour les déchets de faible et moyenne activité à vie courte, 160 000 m³ pour les déchets de faible et moyenne activité à vie longue, et 5 000 m³ pour les déchets vitrifiés à haute activité. On constate que 97% de la radioactivité est contenue dans moins de 1% des déchets.

1.3 Axes de recherches

La loi Bataille précise le calendrier et les modalités du dispositif de recherche entre 1991 et 2006. A son terme, le gouvernement a adressé au parlement un rapport global d'évaluation des recherches. Ce rapport a été présenté par la Commission Nationale d'Evaluation (CNE). Les études ont été suivies en parallèle par l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN), qui dépend des ministères de l'industrie, de la santé et de l'environnement, dont le rôle est de contrôler la bonne prise en compte des impératifs de sûreté. Cette loi a défini trois axes de recherches.

1.3.1 Réduction de masse et de toxicité

L'enjeu de ce premier axe de recherches est de développer des technologies visant à réduire la masse et la toxicité des déchets. Cet axe de recherche concerne les études sur la séparation et la transmutation des déchets radioactifs. Il a été confié au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA).

Après son séjour dans un réacteur, un combustible utilisé contient encore une quantité importante de matières valorisables. Les réactions nucléaires produisent de l'énergie mais aussi d'autres éléments que l'on appelle produits de fission et les actinides mineurs. Ces éléments rendent le combustible utilisé extrêmement radioactif. Le combustible est retraité de manière à :

- récupérer les matières énergétiquement valorisables,
- séparer ces matières des autres éléments radioactifs qui constituent les déchets,
- conditionner les déchets sous une forme inerte et sûre en les incorporant dans du verre, le procédé de vitrification est mis en œuvre dans l'usine Cogema de La Hague.

L'étape de séparation a pour but d'extraire les éléments radioactifs à vie longue du combustible usé. Les principaux éléments concernés sont le plutonium, déjà recyclé, ainsi que les actinides mineurs (américium, curium, et neptunium). Les performances de la séparation sont très satisfaisantes (environ 99.9 % pour actinides mineurs américium et curium) et permettent de diminuer au maximum par 100 la radiotoxicité après 500 ans des verres allégés de ces éléments. De part leurs concentrations moindres en radioéléments, les verres ainsi produits possèdent une température inférieure à ceux n'ayant pas subi de traitement.

La transmutation entend éliminer les déchets radioactifs à vie longue en les transformant en éléments non radioactifs ou à vie plus courte. De nouveaux combustibles ont été conçus pour optimiser les performances de la transmutation dans les réacteurs à neutrons rapides. Cependant, les produits de fission (césium, iode, technétium etc.), pour des raisons techniques, ne se prêtent pas au processus de transmutation et sont destinés à être conditionnés de façon pérenne dans les déchets vitrifiés.

1.3.2 Stockages en formations géologiques profondes

Le second point de la loi Bataille vise à étudier la faisabilité du stockage en formations géologiques profondes. C'est l'Andra qui a pour mission de concevoir, de réaliser et d'exploiter des centres de stockage dédiés aux déchets radioactifs.

La nécessité d'isoler certains déchets radioactifs pendant de très longues périodes de temps oblige le dispositif de stockage à conserver toute son efficacité durant de telles durées. Les environnements géologiques profonds ont été peu modifiés depuis plusieurs millions d'années. Le stockage en formation géologique profonde doit donc permettre un confinement des déchets jusqu'à ce qu'ils reviennent à un niveau de radioactivité acceptable. A la différence des déchets chimiques, les dangers potentiels des colis radioactifs diminuent progressivement avec le temps. A ce jour, deux options sont à l'étude : le stockage en milieu granitique profond et le stockage en milieu argileux profond. De ces deux projets, le second est le plus abouti avec la construction d'un laboratoire souterrain de recherches dans la Meuse Haute-Marne, à Bure. En 2000, une mission de concertation dite « granite » a été chargée d'identifier des sites susceptibles d'accueillir un second laboratoire, sans y réussir. Lors de la

remise de ces conclusions, les pouvoirs publics ont toutefois confirmé leur attachement à la réalisation de cette seconde installation.

Les principes de conception d'un ouvrage en profondeur tendent vers un stockage réversible. L'exigence de réversibilité est de conserver la possibilité de retirer les colis de l'installation après les y avoir mis, et ce pendant un certain temps, jusqu'à une éventuelle fermeture définitive. Aujourd'hui, en France, l'Andra définit la réversibilité suivant des étapes successives présentant des «niveaux de réversibilité» décroissants. Schématiquement, chaque étape consiste à effectuer une opération technique de fermeture qui rendra la reprise des colis plus difficile qu'à l'étape précédente. Ceci permet de passer graduellement d'un état où il est facile d'accéder aux colis à un état où le stockage est définitivement fermé. La décision de fermeture est ainsi rendue plus flexible et le passage d'une étape à une autre se fait en fonction de critères bien définis.

1.3.3 Conditionnement et entreposage de longue durée

Le conditionnement et l'entreposage de longue durée en surface ou en subsurface est envisagé comme solution temporaire de stockage. Les études sur le conditionnement des déchets et l'entreposage de longue durée ont été confiées au CEA : de nombreuses recherches ont été réalisées depuis plus de trente ans sur le verre utilisé pour conditionner les colis de déchets très radioactifs. Actuellement, de nouvelles recherches sont effectuées sur des matières en céramiques.

L'entreposage consiste en la « *détention des déchets radioactifs dans une installation appropriée avec l'intention de les retirer dans un quelconque futur* ». C'est donc une mesure temporaire, mais qui pourrait se prolonger dans la durée, à condition que la société soit impliquée de manière continue pour surveiller et maintenir l'installation. L'avantage éthique de cette option, comme celle du stockage réversible, est qu'elle permet aux générations futures de conserver leur autonomie de choix. Il peut cependant paraître inéquitable que ces dernières aient à supporter des coûts (surveillance des installations, conditionnement etc.) pour des activités dont elles n'auront pas tiré profit.

1.4 Le laboratoire souterrain de la Meuse Haute-Marne

La solution à long terme consiste à placer les déchets dans des formations géologiques profondes et stables n'ayant subi pour ainsi dire aucune modification (chimie, tectonique etc.) pendant des millions d'années. Le laboratoire souterrain de la Meuse Haute-Marne permet d'étudier la pérennité d'un stockage en profondeur.

1.4.1 L'ouvrage et son architecture

Le laboratoire souterrain de la Meuse Haute-Marne se situe à environ 500 mètres de profondeur dans une couche argileuse du Callovo-Oxfordien atteignant une épaisseur comprise entre 110 et 150 mètres. L'ouvrage permet l'étude de la barrière géologique qui est, de par sa taille, le principal constituant du confinement multibarrières (Andra, 2005a). Le site se trouve hors de l'influence des grandes failles régionales (failles de la Marne à l'ouest, fossé de Gondrecourt-le-château au sud-est). La faible perméabilité de la couche d'argilite, et la région sismiquement inerte, expliquent l'intérêt porté par l'Andra à cette formation géologique comme milieu potentiel de stockage. Depuis peu, les travaux d'excavation des galeries d'expérimentation ont commencé à une profondeur de 445 mètres et devraient enrichir les connaissances acquises sur le Callovo-Oxfordien et, d'une manière générale, sur la faisabilité du stockage en profondeur.

Dans les projets retenus par l'Andra, la sûreté du stockage est assurée par une architecture multibarrières (figure 1.1) dont le rôle est d'isoler les radionucléides de la biosphère pendant plusieurs dizaines de milliers d'années. Le milieu géologique peut être séparé des conteneurs et surconteneur en acier enfermant les combustibles usés par de la bentonite. Le concept est basé sur la complémentarité de trois barrières pour se prémunir de la défaillance de l'une d'entre elles. Sont identifiés comme barrières jouant un rôle dans le confinement :

- le milieu géologique,
- la barrière ouvragée composée de bentonite,
- le conteneur et le surconteneur en acier renfermant les combustibles usés.

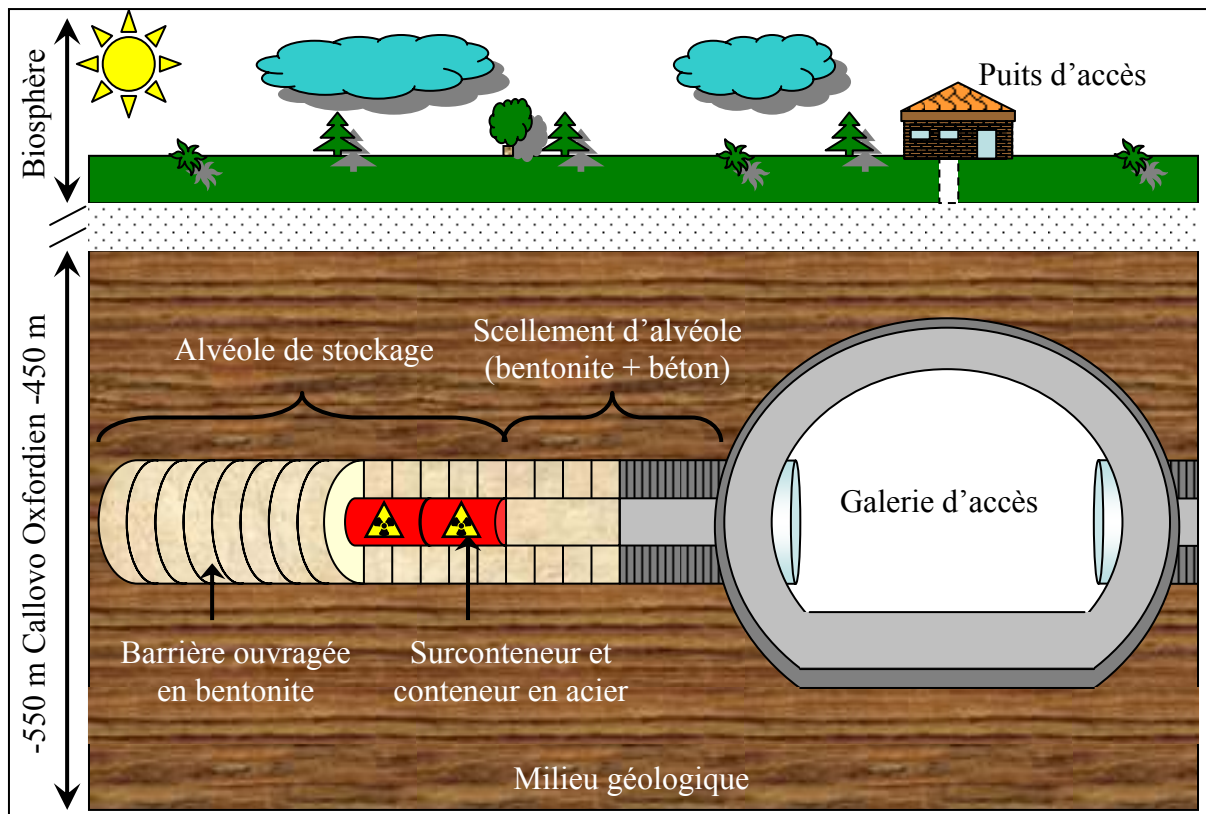


Figure 1.1 : Représentation schématique de l'architecture du confinement multibarrières.

1.4.2 Caractéristiques de l'argilite du Callovo-Oxfordien

Le taux de sédimentation de la couche du Callovo-Oxfordien a été globalement faible et continu. Ceci laisse à penser que la barrière géologique est relativement homogène avec *a priori* aucune lacune de sédimentation (Andra, 2005a).

La minéralogie de l'argilite a été déterminée par différentes techniques analytiques complémentaires : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et à transmission, analyses chimiques du type « roche totale ». La quantification des proportions des minéraux composant la roche découle d'une modélisation des diffractogrammes de rayons X et est calibrée par l'analyse chimique de la roche (Jacquot, 2002). La série argileuse a globalement un faciès de marnes indurées comprenant des carbonates (calcite dominante) formant un ciment fin (micrite), des argiles et des aluminosilicates détritiques plus grossiers (quartz et feldspaths) en proportions assez constantes sur toute l'épaisseur de la couche. 60% de la masse de la série est formée par des minéraux argileux. La grande proportion en aluminosilicates confère au milieu géologique une faible perméabilité intrinsèque limitant ainsi la propagation d'éléments radioactifs vers la

biosphère. La présence d'argiles avec de grandes capacités d'échange cationique fait du milieu géologique un contexte favorable à la rétention des radionucléides.

Compte tenu de la profondeur, la couche du Callovo-Oxfordien est saturée en fluide. Malgré sa faible perméabilité, l'argilite est à l'origine d'un liquide interstitiel interagissant avec les barrières ouvragées. La caractérisation de ce fluide (pH, Eh, température, pression, concentration en éléments) constitue une base de données indispensable à la modélisation permettant d'estimer le devenir du système de stockage. Cette composition du fluide nous a été fournie par l'Andra, et est présentée dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Composition chimique du fluide interstitiel du milieu géologique (Fluide de référence de l'Andra).

Paramètres chimiques à 25°C	
Eh (mV)	-185
pH	7.30
pCO ₂ (atm)	3.09×10^{-3}
Concentration	mmol.kg⁻¹ H₂O
Na	30.2
K	7.7
Ca	15.0
Mg	14.0
Si	9.4×10^{-2}
Cl	30.0
S	3.4
Al	8.6×10^{-6}
Fe	9.4×10^{-2}
Sr	1.1
Alcalinité	meq.kg⁻¹ H₂O
	1.3

La composition a été déterminée sur la base d'analyses minéralogiques, sur la base d'extractions de fluide de l'argilite du Callovo-Oxfordien et à partir de modélisations géochimiques (Jacquot, 2002 ; Gaucher *et al.* 2006). Les paramètres chimiques du fluide sont ajustés par des équilibres avec les phases minérales observées dans la série du Callovo-Oxfordien. La concentration en chlorure (obtenue par lixiviation de carotte) et la pression partielle de CO₂ sont quant à elles déterminées expérimentalement par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). A partir de la modélisation des propriétés d'échange ionique de l'argilite du Callovo-Oxfordien et d'expériences d'extraction, Motellier *et al.* (2003) estiment la composition du fluide interstitiel du milieu géologique. La

composition fournie par les auteurs diffère de celle calculée par Jacquot (2002) et Gaucher *et al.* (2006). Il demeure donc des incertitudes sur la chimie du fluide du Callovo-Oxfordien.

Il n'existe pas d'analyse chimique du fluide interstitiel de la roche du milieu géologique, du fait de la difficulté d'extraire un fluide à partir d'échantillons de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Cependant, l'achèvement récent des galeries d'expérimentation dans le laboratoire souterrain du site de Bure devrait permettre des analyses *in situ*, comblant ainsi cette lacune expérimentale.

1.5 La barrière ouvragée

Il existe deux types de barrières ouvragées : celles en matériaux cimentaires pour les déchets B, et celles en argiles pour les combustibles usés (CU). Notre étude porte uniquement sur la pérennité des barrières ouvragées en bentonites compactées mises en situation de stockage.

1.5.1 Fonction de la barrière ouvragée en bentonite

Le terme bentonite désigne ici les roches à dominante argileuse et à usage industriel, elles sont essentiellement composées de smectite et plus particulièrement de montmorillonite. Les bentonites sont utilisées dans de nombreuses industries, dans l'agriculture et pour de nombreuses applications environnementales. La barrière ouvragée en bentonite a pour rôle de servir d'interface entre les déchets et la barrière géologique. Ses propriétés de confinement sont redondantes avec celles de la barrière géologique, selon le principe de multiplier les protections autour des déchets radioactifs. De plus, elle doit préserver au maximum l'intégrité de la barrière géologique des perturbations engendrées par la présence du colis mais aussi par le creusement et la mise en place de la structure du stockage.

D'une manière générale, les bentonites possèdent une forte proportion en argiles gonflantes (smectite). A cause de la présence significative de montmorillonite, elles sont caractérisées par de faibles conductivités hydrauliques, par la propriété de gonfler au contact de fluides (assurant ainsi l'étanchéité du site de stockage), et par d'importantes capacités d'adsorption de radioéléments, générées par les fortes capacités d'échange cationique et les grandes surfaces réactives. Le comportement plastique d'une bentonite doit permettre

d'accommoder les contraintes mécaniques (déformation et fissuration) du site de stockage engendrées par :

- la variation d'un gradient de température (après la mise en place des déchets radioactifs),
- les variations de pression de fluide,
- les contraintes tectoniques, inévitables durant une longue période de confinement.

Une barrière ouvragée en bentonite compactée assure donc le rôle de barrière physique en limitant la circulation de fluides pouvant être la source de la migration de radionucléides, et en scellant le site de stockage par ses capacités de gonflement. De même, la forte capacité d'échange cationique et la grande surface réactive font du matériau une barrière chimique capable de ralentir la diffusion de radionucléides cationiques.

1.5.2 Présentation du matériau de référence

L'argile MX-80 a été choisie comme argile de référence méthodologique en tant que support des études dirigées par l'Andra. L'analyse minéralogique du lot de bentonite MX-80 a été réalisée aux laboratoires du LEM et du CREGU à Nancy. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le rapport de Sauzéat *et al.* (2000). La partie suivante reprend essentiellement des analyses minéralogiques mais aussi texturales issues de ce rapport, et retenues afin de réaliser les modélisations. La caractérisation de la MX-80 avec la prise en compte de ses minéraux accessoires est un préalable indispensable à toute simulation numérique.

1.5.2.1 Minéralogie

Une large fraction de la MX-80 est constituée d'une smectite de type montmorillonite : cette phase argileuse est très homogène en taille et en aspect. Les minéraux accessoires restants ont été observés au microscope électronique à balayage. L'analyse semi quantitative résultante permet de déterminer les phases annexes présentes dans le produit de départ (figure 1.2). Ainsi Sauzéat *et al.* (2000) ont déterminé la présence de carbonates, de phosphates Ca-Na, de pyrites, d'oxydes de fer et fer-titane, de feldspaths plagioclases Na-Ca, de biotites, de blende, de feldspaths potassiques, de quartz, de sulfates et de zircons. Gailhanou (2005) a également mené une caractérisation très poussée des minéraux, jusqu'à l'échelle nanométrique, de manière à connaître les nanostructures des minéraux et leurs compositions chimiques à l'échelle de quelques feuillets élémentaires.

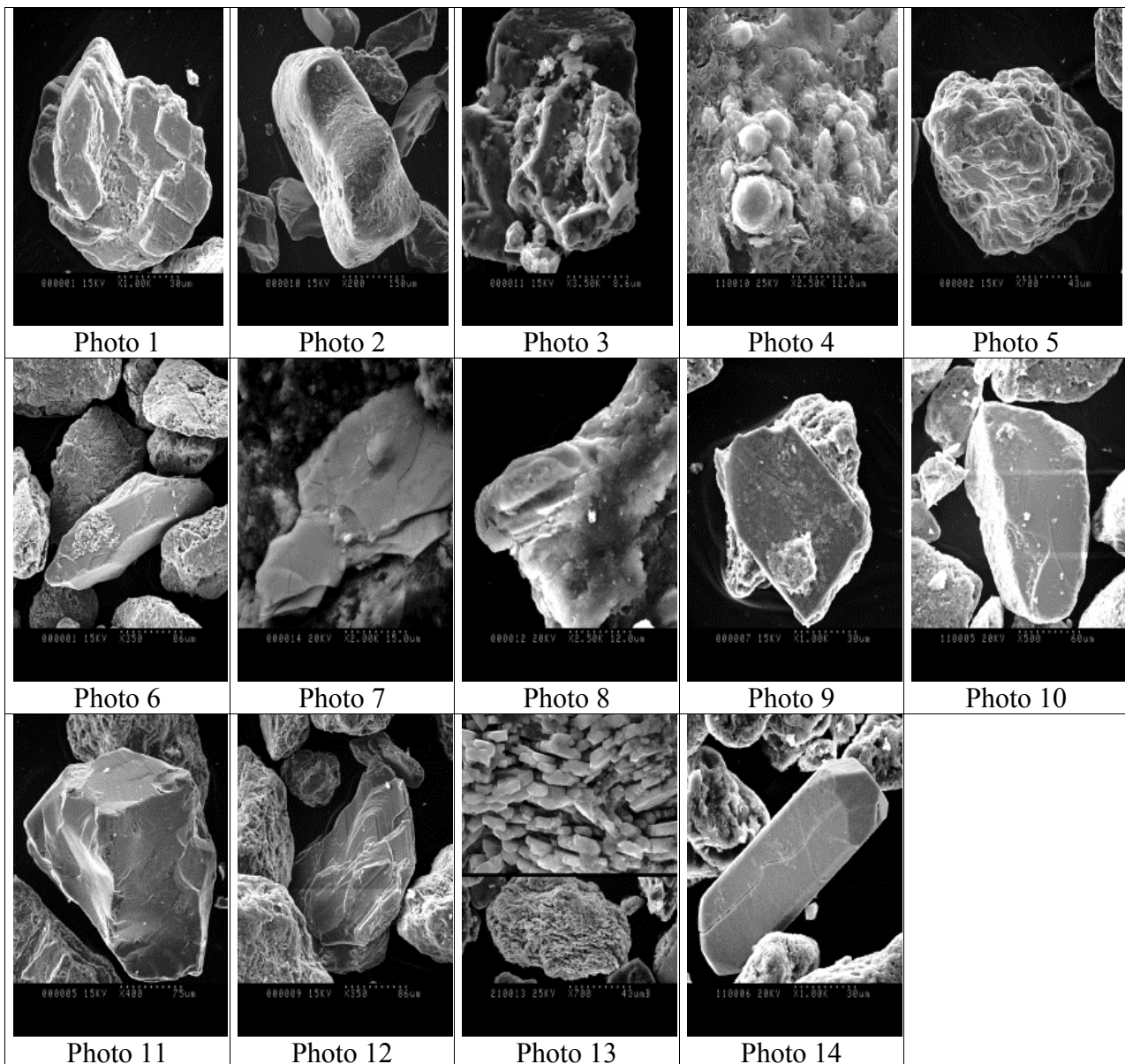


Figure 1.2 : Phases annexes présentes dans la bentonite MX-80. Les photographies sont issues de Sauzéat *et al.* (2000). Les auteurs ont déterminé la présence de carbonates (ankérite, photo 1) et calcite, de phosphates Ca-Na (photo 2), de pyrites (photo 3) et pyrites framboïdales (photo 4), d'oxydes de fer (photo 5) et fer-titane, de feldspaths plagioclases Na-Ca (photo 6), de biotites (photo 7) et biotites ferrifères (annite), de blende (photo 8), de feldspaths potassiques (photo 9) et orthose (photo 10), de quartz (photo 11), de sulfates de Ca (anhydrite, photo 12) et de Ba-Sr (baritine-celestine, photo 13) et de zircons (photo 14).

Cependant, ces phases minérales accessoires identifiées au sein de la bentonite MX-80 ne sont pas toutes présentes en quantité significative. La figure 1.3 donne une répartition globale de la fraction volumique (de la phase solide) des phases minérales observées dans la MX-80, et considérées par la suite dans nos modélisations. Par conséquent, la modélisation qui en résulte ne se veut pas être une description exacte de la réalité mais en être une

représentation simplifiée qui constitue un guide pour la compréhension de l'évolution du système à long terme.

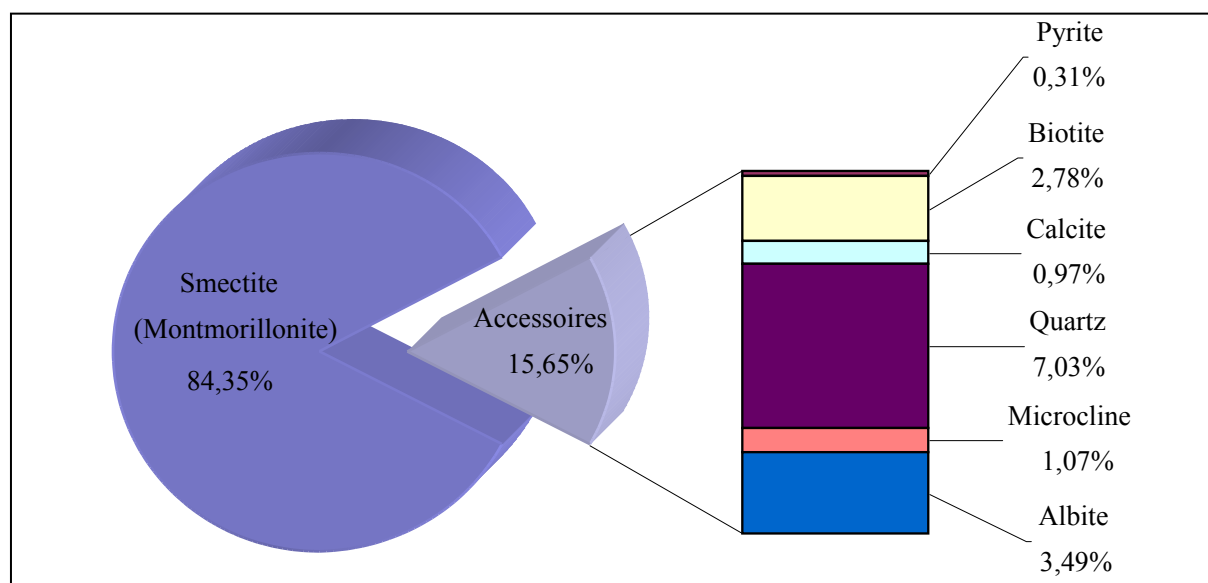
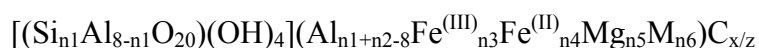


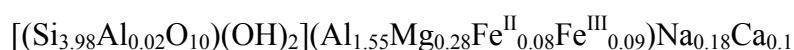
Figure 1.3 : Fractions volumiques des minéraux présents majoritairement dans la bentonite MX-80 estimées à partir des travaux de Sauzéat *et al.* (2000).

Le matériau de référence est donc constitué d'une large proportion de montmorillonite et d'environ 15% de phases accessoires comprenant la pyrite, la biotite, la calcite, le quartz, le microcline et l'albite. Les phases minérales accessoires considérées ont des formules stœchiométriques parfaitement identifiées. Seule la fraction argileuse a dû faire l'objet d'études particulières afin d'en déterminer la formule structurale. La formule chimique générale correspondant à une maille cristalline de smectite est :



où les crochets [] désignent des éléments en coordination tétraédrique, les parenthèses () représentent des éléments en coordination octaédrique, M symbolise un élément autre que Al, Fe, Mg, et x est la charge négative de structure, compensée par des cations C de charge z, x étant compris entre 0,5 et 1,4.

Une formule stœchiométrique d'une demi-maille de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80 a été proposée par Guillaume (2002) et Guillaume *et al.* (2001) :



La formule chimique générale de la montmorillonite sodicalcique fournie par l'auteur est considérée comme représentative de la fraction argileuse initiale de la MX-80. Cependant,

Gailhanou (2005) considère que la composition de la smectite de la MX-80 ne correspond pas à celle d'une montmorillonite, et qu'il s'agit d'un mélange d'une beidellite et d'une beidellite-montmorillonite. L'auteur propose la formule structurale moyenne de la smectite :



Il existe donc des incertitudes sur la nature exacte de la smectite de la MX-80.

1.5.2.2 Porosité du matériau de référence

La porosité totale d'une roche (ω_T) est définie comme étant le rapport entre le volume de fluide (ou volume de vide en milieu non saturé) contenu et le volume total de roche :

$$\omega_T = \frac{\text{volume total de fluide}}{\text{volume total de la roche}} \quad \text{Eq. 4}$$

D'autres types de porosité peuvent aussi être identifiés en fonction du rôle joué dans le transport de masse. Ainsi, on peut distinguer, la porosité cinématique ω_C (ou efficace) qui est définie comme une fraction de la porosité totale contenant l'eau libre pouvant circuler :

$$\omega_C = \frac{\text{volume d'eau circulant}}{\text{volume total de la roche}} \quad \text{Eq. 5}$$

Cette porosité est dite connectée et intervient dans le transport de masse par convection et diffusion moléculaire. On différencie aussi la porosité de diffusion ω_D comme la fraction de liquide contenue dans les bras morts du réseau poreux ou absorbée à la surface des minéraux :

$$\omega_D = \frac{\text{volume d'eau immobile}}{\text{volume total de la roche}} \quad \text{Eq. 6}$$

Cette porosité est aussi dite connectée, mais ne participe au transport de masse que par diffusion moléculaire. La porosité résiduelle est un autre type de porosité issue de pores non connectés au reste du réseau (inclusions fluides par exemple). Si l'on fait abstraction de cette dernière, on trouve généralement la relation :

$$\omega_T = \omega_C + \omega_D \quad \text{Eq. 7}$$

Ces définitions ont été établies pour des roches, ne contenant pas, ou en faible proportion, de minéraux argileux. Or ces derniers s'organisent généralement en feuillets, et

peuvent posséder un volume interfoliaire qui, dans certains cas, a la capacité de s'hydrater et engendrer un gonflement. Ce volume n'est pas mesuré car il n'est pas accessible aux molécules sondes utilisées pour caractériser la MX-80 à l'état sec, il est de ce fait souvent considéré comme appartenant à la phase solide. On trouve alors parfois dans la littérature l'utilisation du terme porosité totale pour désigner la porosité totale hors volumes interfoliaires. Afin de couper court à toute ambiguïté, nous considérerons la définition fournie par Sauzéat *et al.* (2000). *La porosité totale des minéraux argileux représente l'ensemble des porosités identifiées au sein du solide (figure 1.4) quelles que soient leurs localisations. Dans le cas des minéraux argileux cela inclut les volumes interfoliaires, microporeux, mésoporeux et macroporeux.*

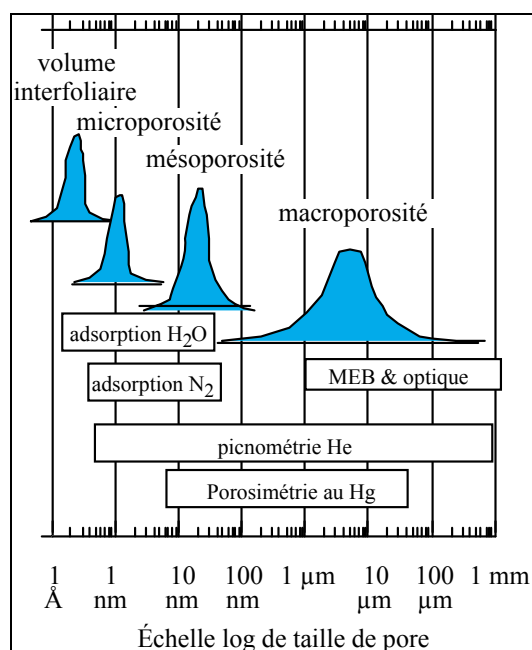


Figure 1.4: Représentation schématique des subdivisions de la porosité et des techniques analytiques qui permettent d'y accéder (Sauzéat *et al.*, 2000).

Selon Sauzéat *et al.* (2000), deux densités de la phase solide des minéraux argileux peuvent être prises en compte selon l'objet de l'étude. *Si l'objet de l'étude est le solide sec, le solide peut être défini par l'empilement de plusieurs feuillets : la particule. Dans ce cas, l'espace interfoliaire vide est considéré comme faisant partie intégrante de la phase solide, la hauteur du volume de référence est alors $9,8 \text{ \AA}$. La densité est alors de $2,67 \text{ g.cm}^{-3}$ (figure 1.5).* La porosité interfoliaire identifiée au sein de la porosité totale résulte de l'organisation

du réseau cristallin des montmorillonites, et est considérée comme partie intégrante de la phase solide.

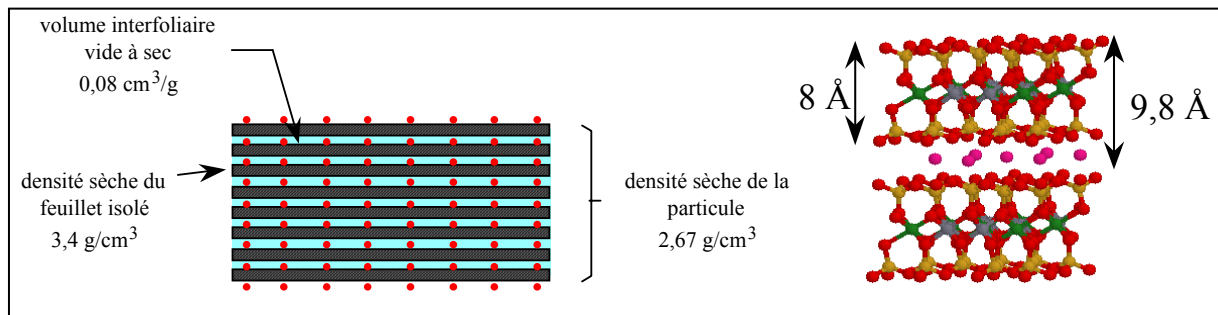


Figure 1.5 : Représentation d'une particule d'argile et d'une maille d'argile avec les cotes (Sauzéat *et al.*, 2000).

Dans le cas où l'objet de l'étude est le solide hydraté, l'espace interfoliaire devient accessible et doit être compté comme faisant partie du milieu extérieur (Sauzéat *et al.*, 2000). Le volume de la phase est alors égal au volume des feuillets auquel on rajoute le volume des cations compensateurs (sodium et calcium) anhydres. La densité de la phase solide est dans ce cas estimée à 3.2 g.cm^{-3} (figure 1.5).

Deux porosités distinctes sont alors identifiées en fonction de la densité de la phase solide considérée :

- la porosité considérant une densité de solide incorporant les volumes interfoliaires,
- la porosité totale où l'interfoliaire est considéré comme faisant partie de l'extérieur.

Pour des raisons de commodité, nous noterons ω la porosité hors volume interfoliaire, et ω_T la porosité totale.

La figure 1.6 présente l'évolution théorique de la porosité totale (ω_T), et de la porosité où le volume interfoliaire est considéré comme appartenant à la phase solide (ω), en fonction de densité apparente sèche de la bentonite MX-80. Lorsque la densité sèche apparente est nulle, il n'y a plus de minéraux, et la porosité est égale à 100% quelque soit le type considéré (ω_T ou ω). La porosité totale (ω_T) est nulle lorsque la densité sèche apparente est égale à la densité sèche du feuillet isolé avec les cations compensateurs anhydres (3.2 g.cm^{-3}). De même, la porosité considérant l'interfoliaire comme partie intégrante du solide (ω) est nulle lorsque la densité sèche apparente est égale à la densité sèche de la particule (2.67 g.cm^{-3}). Il est bien évident que les évolutions présentées ne sont que purement théoriques, puisque les

taux de compactations nécessaires pour obtenir une porosité nulle ne peuvent pas être atteints expérimentalement.

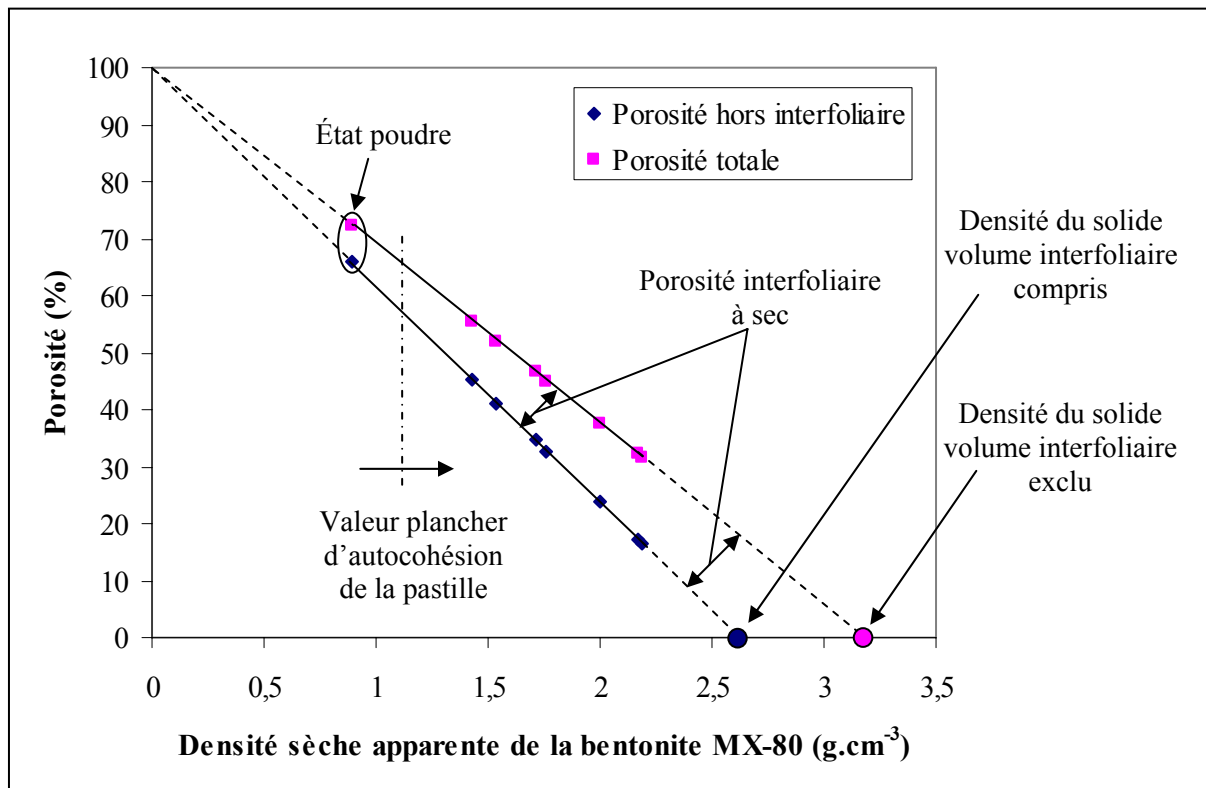


Figure 1.6 : Evolution théorique de la porosité en fonction de la densité apparente de la bentonite MX-80, le graphique a été tracé à partir des calculs de Sauzéat *et al.* (2000).

Les variations du volume poreux total, induites par les différents taux de compaction, se traduisent uniquement par des réductions du volume macroporeux (Sauzéat *et al.*, 2000). L'augmentation de la densité apparente s'accompagne d'un déplacement de la macroporosité vers les plus petites tailles de pore ainsi que d'une baisse significative de la porosité représentée. Toutefois, les auteurs n'observent pas d'évolutions particulières du volume mésoporeux, microporeux et de l'espace interfoliaire.

1.5.2.3 Perméabilité intrinsèque du matériau de référence

La perméabilité intrinsèque correspond à la section efficace à l'écoulement. Elle se rapporte au milieu poreux indépendamment des caractéristiques du fluide qui sont fonction de sa nature et de la température considérée. La perméabilité intrinsèque est donnée par la relation :

$$k = \frac{K \cdot \mu}{\rho \cdot g} \quad (\text{m}^2) \quad \text{Eq. 8}$$

où K est la conductivité hydraulique (m.s^{-1}), μ fait référence à la viscosité dynamique du fluide ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}=\text{N.s.m}^{-2}$), ρ est la masse volumique du fluide (kg.m^{-3}), et g est l'accélération de la gravité (m.s^{-2}).

La figure 1.7 représente les variations de la perméabilité intrinsèque avec la porosité, obtenues par différents auteurs (Villar, 2002 ; Push, 2001 ; Börgesson & Hernelind, 1999 ; Lajudie *et al.*, 1994 ; Imbert *et al.*, 2004) sur des échantillons de MX-80 saturés en fluide. Lorsque la porosité du matériau est faible, la perméabilité intrinsèque calculée par Vaunat (2004) est plus grande (un ordre de grandeur) que celle obtenue à partir d'une suspension colloïdale.

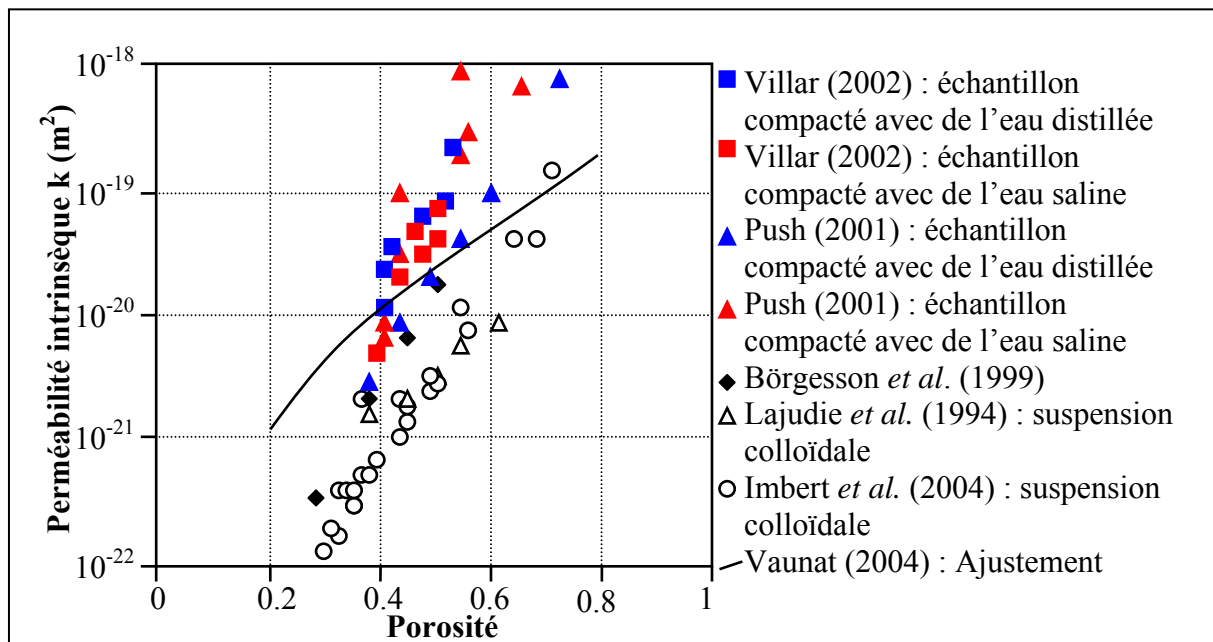


Figure 1.7 : Perméabilité intrinsèque de la bentonite MX-80 en fonction de la porosité ω (d'après Vaunat, 2004 dans Andra, 2005b).

Les résultats expérimentaux sont très hétérogènes. La perméabilité intrinsèque dépend de nombreux paramètres tels que :

- le mode de compactage. Un compactage uniaxial favorise l'orientation des particules argileuses, ce qui tendrait à supposer une anisotropie de perméabilité (Andra, 2005b),
- le taux de compactation. De nombreuses études montrent que la perméabilité dépend de la densité sèche initiale de la bentonite (ou de la porosité, figure 1.7),
- l'histoire hydromécanique en général. Les perméabilités obtenues par le compactage d'une poudre saturée en fluide sont plus fortes que celles déterminées à partir d'une suspension colloïdale (figure 1.7),

- le gonflement de l'argile. Il permet d'une part de cicatrifier d'éventuels chemins préférentiels d'écoulement de fluide, et d'autre part, de modifier significativement la macroporosité du matériau, si celui-ci est placé dans un volume restreint (Devineau *et al.*, 2006),
- la chimie du fluide interstitiel. La concentration, la nature et la charge des éléments présents en solution influent sur la perméabilité. Les perméabilités les plus faibles sont obtenues avec de l'eau distillée (Pusch, 2001),
- le type de bentonite. La nature et la proportion de smectite varient d'un type de bentonite à l'autre (MX-80, FoCa etc). L'ajout de sable dans le matériau (formation de mélange sable/bentonite) augmente aussi la perméabilité (Komine, 2004a).

1.5.2.4 Gonflement et pression de gonflement

Un certain nombre d'argiles, pour lesquelles les liaisons interfeuillettes sont très faibles, ont la propriété de fixer les molécules d'eau (Bultel, 2001) entre deux feuillets voisins (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite, vermiculite etc.). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, il s'agit alors d'un gonflement intraparticulaire ou interfoliaire. Il intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse mais dont l'effet macroscopique peut présenter une ampleur très importante. En dehors de ce cas particulier, qui définit les argiles dites "gonflantes", le gonflement est interparticulaire, c'est-à-dire que l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles. Ce gonflement interparticulaire, contrairement au gonflement interfoliaire, a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles.

Le feuillet élémentaire de montmorillonite est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches siliceuses (figure 1.5). Il y a substitution préférentielle d' Al^{3+} , remplacé par un ion Mg^{2+} , dans les couches d'alumine. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions Ca^{2+} (montmorillonite calcique) ou par des ions Na^+ (montmorillonite sodique). La substitution isomorphe donne donc naissance aux divers types de montmorillonite, et crée une charge nette permanente équilibrée par des cations, de telle sorte que l'eau peut s'infiltrer entre les feuillets, produisant un échange réversible de cations et lui donnant des propriétés notables de plasticité. L'absorption d'eau permet d'augmenter la distance interfoliaire. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau absorbées entre les feuillets. Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105 °C pendant 24 heures, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å

témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. Cette eau n'est donc pas facilement mobilisable. Attirée fortement à la surface du solide, elle fait corps avec lui et appartient physiquement et mécaniquement à la même phase. La pression de gonflement apparaît quand l'extension de l'interfoliaire est limitée par l'espace disponible.

Le gonflement et la pression de gonflement résultante d'une restriction de volume sont complexes et dépendent tous deux de plusieurs paramètres :

- la proportion de smectite présente dans la bentonite,
- la nature de la smectite (saponite, montmorillonite etc.),
- la nature des cations compensateurs,
- la quantité d'eau hydratant la bentonite,
- la force ionique de la solution permettant l'hydratation de l'argile,
- la température (ayant un effet sur la viscosité du fluide).

L'ampleur du phénomène de gonflement dépend donc en partie de la nature des bentonites et de la compaction initiale du matériau. La figure 1.8 permet de comparer les performances de la bentonite MX-80 à deux autres bentonites (Montigel et K-bentonite) en fonction de la masse volumique sèche initiale du matériau (Madsen, 1998).

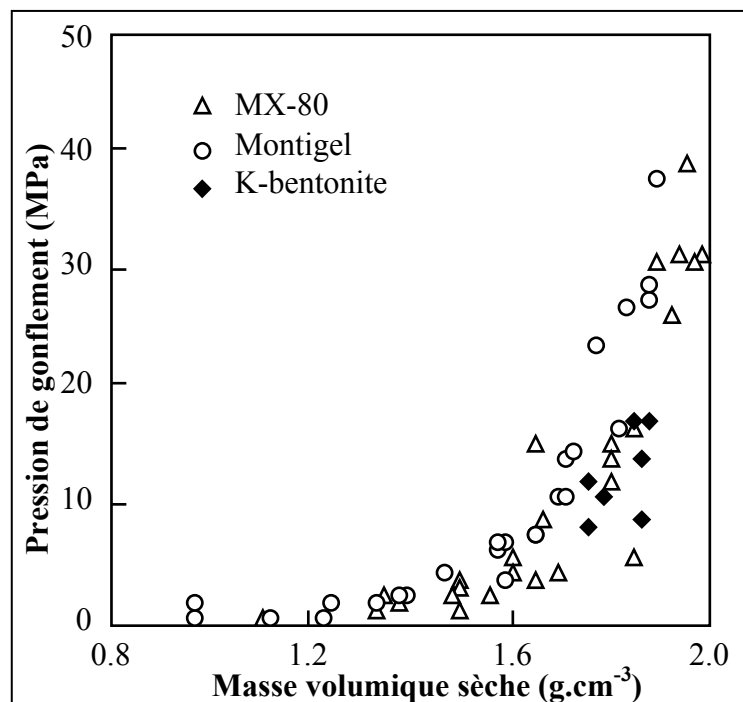


Figure 1.8 : Évolution de la pression de gonflement en fonction de la masse volumique sèche du matériau argileux (d'après Madsen, 1998 issu de Andra, 2005b).

Les pressions de gonflement de la bentonite MX-80 dépendent essentiellement de la masse volumique initiale du matériau. Madsen (1998) mesure des variations comprises entre 0.1 et 40 MPa en fonction du taux de compaction (figure 1.8). Pour la même bentonite, Pusch (1980) trouve des pressions de gonflement plus importantes allant jusqu'à 80 MPa pour une masse volumique sèche de 1.9 g.cm^{-3} .

1.5.3 Mise en place de la barrière ouvragée

Dans le projet de stockage retenu par l'Andra, la barrière ouvragée est disposée sous forme d'anneaux de bentonite compactée autour des colis de combustibles usés. La photographie de la figure 1.9 présente le produit d'un test de compaction réalisé sur de la bentonite MX-80, la fabrication de cet anneau n'autorise pas des masses volumiques supérieures à 1.78 g.cm^{-3} (Andra, 2005b).



Figure 1.9 : Anneau de bentonite MX-80 compactée (Andra, 2005b). L'anneau possède un diamètre de 1.65 m.

Afin de mettre en place la barrière ouvragée, un espace disponible est nécessaire entre la paroi de l'alvéole de stockage et les anneaux de bentonite, et entre les anneaux de bentonite et les colis de déchets radioactifs. Le gonflement de la bentonite lors de l'hydratation de la barrière va reprendre ce jeu fonctionnel, entraînant une augmentation de la porosité totale initiale de la barrière ouvragée (figure 1.10). La porosité totale après gonflement peut être calculée en considérant la porosité initiale de la barrière ouvragée (ω_T), le volume de bentonite compactée avant hydratation ($V_{\text{compactée}}$), et le volume de jeu fonctionnel (V_{Esp}).

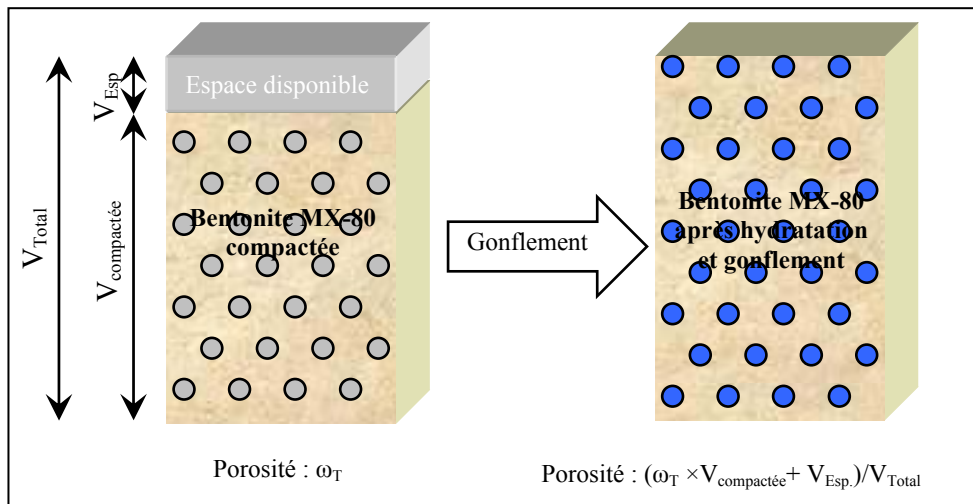


Figure 1.10 : Nouvelle porosité totale après comblement de l'espace disponible. $V_{Total} = V_{compactée} + V_{Esp}$ représente le volume de l'alvéole de stockage, V_{Esp} est le volume disponible permettant la mise en place des anneaux de bentonite, et $V_{compactée}$ est le volume des anneaux avant gonflement.

En admettant que le système de stockage est cylindrique (figure 1.11), le rapport de volumes est égal au rapport de surfaces. Il est alors possible de calculer la nouvelle porosité.

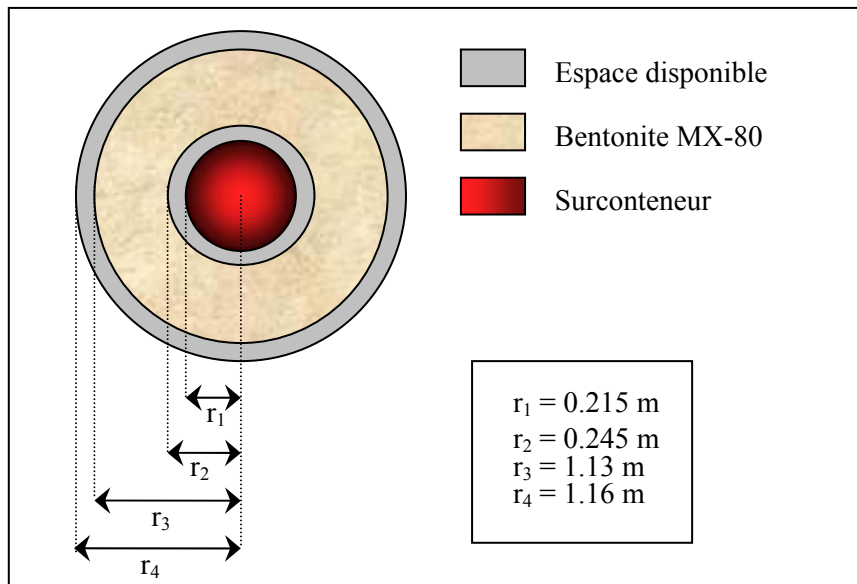


Figure 1.11 : Alvéole de stockage avant gonflement. Un jeu fonctionnel de 3 cm de part et d'autre de l'anneau compacté est prévu.

La porosité totale obtenue après gonflement et reprise du jeu fonctionnel est présentée dans la figure 1.12 a. On peut ainsi tracer en parallèle un autre graphique (figure 1.12 b) où les

densités sèches apparentes équivalentes sont calculées en tenant compte de la relation entre la porosité totale et la densité de la bentonite (figure 1.6).

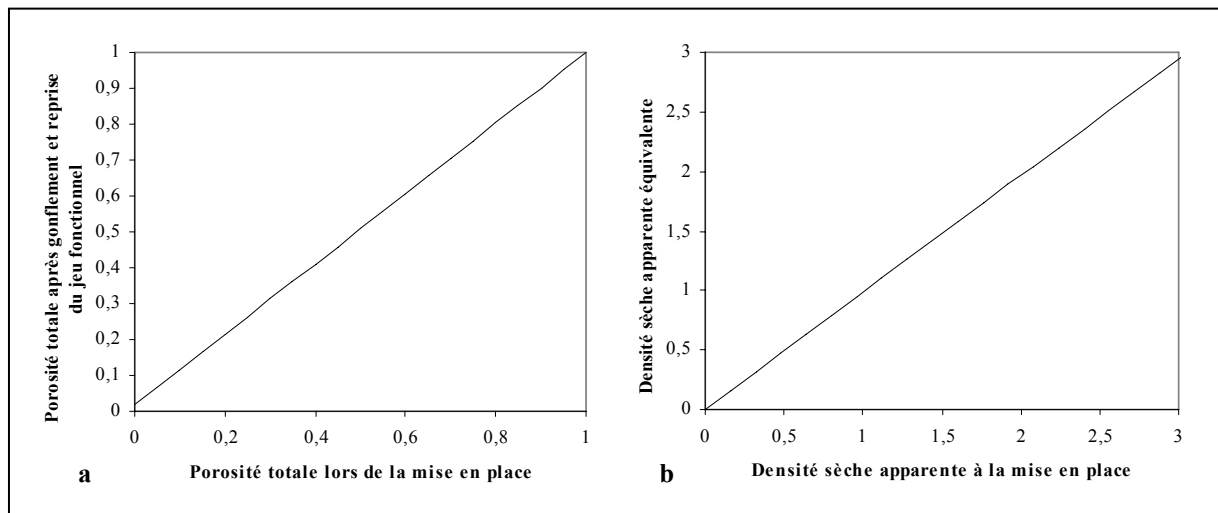


Figure 1.12 : Evolution de la porosité totale lors de la reprise d'un jeu fonctionnel estimé à 3 cm de part et d'autre de l'anneau compacté (a), et calcul des densités sèches apparentes correspondantes (b).

Les graphiques ainsi obtenus ne montrent aucun changement significatif de la porosité totale après hydratation et gonflement de la barrière ouvragée mise en place dans une alvéole de stockage. Le code géochimique KIRMAT ne fonctionne que pour des milieux totalement saturés en fluide. Par conséquent, les simulations obtenues considèrent que la barrière ouvragée est totalement hydratée et a repris le jeu fonctionnel. Selon Hökmark (2004) l'hydratation totale de la barrière ouvragée doit se faire en à peine 3 à 4 ans dans les projets de stockage suédois dirigés par SKB. Pour les concepts français, Andra (2005b) estime que la saturation complète du milieu survient 80 ans après la fermeture de l'alvéole de stockage. Les modélisations débutent à partir de ce laps de temps, nécessaire pour que le liquide interstitiel sature complètement la barrière ouvragée.

1.6 Les conteneurs et surconteneurs en acier

Les conteneurs permettent d'assurer la sûreté de la manutention des colis lors de leur entreposage (Andra, 2005c). Le rôle du surconteneur est de compléter les performances de confinement en empêchant l'eau d'accéder aux colis sur des périodes de 1 000 à 10 000 ans, c'est-à-dire jusqu'à la fin du transitoire thermique (de 100°C à 25°C).

1.6.1 Choix des matériaux

Les conteneurs et les surconteneurs jouent donc des rôles distincts dans la gestion des déchets radioactifs : le conteneur joue un rôle important au niveau de l'entreposage alors que le rôle du surconteneur est de permettre des périodes de rétention de radionucléides plus importantes et de faire écran aux radiations émises par le colis.

Le choix des matériaux entrant dans la composition des parois en acier est de ce fait conditionné par les performances de confinement recherchées (Neff, 2003). Deux catégories de matériaux sont étudiées :

- les matériaux passivables permettent la conception des conteneurs en aciers inoxydables. La vitesse de corrosion faible (quelques dixièmes de μm par an) explique l'intérêt porté à ce type de matériaux dans le cadre de l'entreposage et du stockage des déchets radioactifs. Cependant, le mode de corrosion par piqûres et crevasses rend plus difficile la prévision des vitesses de corrosion en situation de stockage.
- les matériaux consommables comme les aciers non ou faiblement alliés ont été choisis pour la réalisation des surconteneurs. La vitesse de corrosion de ce type de matériaux est plus élevée (quelques μm par an en milieu géologique profond) que pour les aciers inox, mais possède l'avantage de se produire de manière uniforme au niveau des surfaces exposées au processus.

1.6.2 Les colis de déchets radioactifs mis en situation de stockage

Durant toute la période de confinement, un certain nombre de paramètres physicochimiques vont varier (disponibilité en oxygène, température, vitesse de corrosion etc.). Leur connaissance est indispensable à toute modélisation se voulant représentative de l'évolution du stockage.

1.6.2.1 Evolution après fermeture du système de stockage

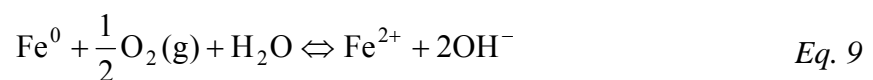
L'architecture du stockage a été conçue pour que la température maximale soit inférieure à 100°C . La température variant dans le temps (retour à 30°C au bout de 1 000 ans) et dans l'espace, modifiera les propriétés de la barrière ouvragée. De même, la libération de fer résultant du processus de corrosion des métaux changera les caractéristiques physicochimiques de la barrière ouvragée. Deux phases devraient se distinguer dans le processus d'altération des parois métalliques des colis de déchets radioactifs :

- une phase courte dite aérée. Elle aura lieu lorsque l'alvéole de stockage ne sera pas encore totalement saturée en fluide. La corrosion se réalisera alors par l'oxydation des composés métalliques. La majeure partie de l'oxygène nécessaire au processus doit provenir de la ventilation du site de stockage. Lors de la fermeture de l'installation, les eaux souterraines profondes étant connues pour être anoxiques, tout l'oxygène piégé sera consommé par la corrosion des conteneurs et surconteneurs en acier.
- une phase anoxique pourra être observée à l'issue cette première phase. Après fermeture des alvéoles de stockage, une saturation en fluide sera rendue possible par les charges hydrauliques imposées par les aquifères encaissant de la couche hôte du stockage. La corrosion des métaux aura donc lieu en milieu réduit.

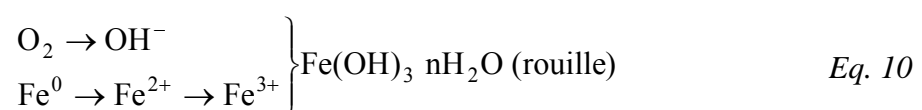
La corrosion libérera du fer dans un premier temps sous forme ferrique (conditions oxydantes), puis rapidement sous forme ferreuse (conditions réductrices). Selon Idemitsu *et al.* (2002), ces conditions réduites devraient diminuer la migration des radionucléides sensibles aux conditions redox (uranium, technétium) en diminuant leurs solubilités. Les auteurs ont réalisé des expériences en conditions anoxiques confirmant l'existence du milieu réducteur : la coloration de la bentonite change au contact de l'air (passage du vert à l'orange). Ce changement de couleur peut être attribué au passage de conditions réductrices à oxydantes. Les résultats montrent une concentration en fer importante proche de la zone de contact fer/argile et faible à l'extérieur, avec un profil se déplaçant en fonction du temps.

1.6.2.2 Corrosion durant la phase dite aérée

La corrosion du fer par l'oxygène s'observe lorsque le fer est au contact de l'oxygène. En présence d'eau et d'oxygène, la réaction de corrosion du fer peut être décrite par la réaction :

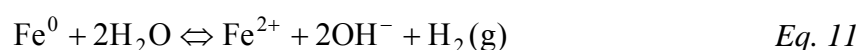


Durant la phase aérée, les ions ferreux libérés par la réaction partielle d'oxydation du fer (Eq. 9) réagissent en présence d'oxygène pour former divers produits de corrosion (oxyhydroxydes). Les étapes peuvent être schématisées par la relation suivante :



1.6.2.3 Corrosion durant la phase anoxique

L'objectif de cette thèse est de développer la modélisation du comportement à long terme (10^3 à 10^5 années) des phases argileuses dans les conditions envisagées pour le stockage de déchets radioactifs. Dans ces conditions, la phase dite aérée est négligeable devant la période anoxique. En première approximation, les modélisations de barrières ouvragées sont donc réalisées en prenant comme hypothèse que le milieu initial est réducteur et saturé en fluide. La mise en solution du fer métal s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène avec la libération de fer ferreux :



La réaction de corrosion va donc avoir une influence directe sur le pH de la solution qui augmente par libération d'ions hydroxydes. La présence de fer métal en déséquilibre thermodynamique crée à l'interface avec l'argile gonflante de la barrière ouvragée une réduction de l'eau.

1.7 Produits d'altération attendus durant les simulations

Dans les conditions d'oxydoréduction attendues durant toute la période de confinement, l'acier faiblement ou non allié est thermodynamiquement instable en présence d'eau. Les conteneurs et surconteneurs vont s'altérer et libérer ainsi du fer incorporable dans des phases minérales secondaires appelées produits de corrosion. De même, les barrières ouvragées mises au contact des parois métalliques corrodées vont subir des transformations minéralogiques. Ces barrières à base de matériaux argileux gonflants de type bentonite MX-80 sont aussi perturbées par la présence du fluide interstitiel du milieu géologique, avec lequel, elles sont en déséquilibre thermodynamique. L'acquisition de la phénoménologie de ces transformations est une étape indispensable à la validation des modèles géochimiques.

1.7.1 Interface barrière ouvragée/conteneur en acier

A partir du fer libéré (Eq. 9 et Eq. 11) et des conditions physicochimiques du système considéré, des composés solides peuvent précipiter. Les produits d'altérations vont varier en fonction de la disponibilité de l'oxygène dans le système de stockage, mais aussi en fonction d'autres espèces telles que Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , etc.

1.7.1.1 Modifications minéralogiques engendrées par la corrosion du fer métal en condition oxydante

En première approximation, on considère que la phase oxydante initiale est négligeable au regard du devenir à long terme des barrières ouvragées. Le développement abondant des produits de corrosion dans de telles conditions est de ce fait relativement succinct. La prédiction de la nature des phases susceptibles de se former en condition dite aérée s'appuie sur des études expérimentales à court terme, et sur des analogues archéologiques pour les transformations à plus long terme.

L'évolution du fer structural des matériaux argileux présents dans les barrières ouvragées doit être limitée puisque les phases minérales ont déjà subi une oxydation partielle durant leur exploitation et leur entreposage. L'altération des conteneurs et surconteneurs en acier libère du fer ferreux (forme soluble) qui, sous la contrainte du potentiel redox du système, est oxydé en fer ferrique. Sous sa forme ferrique, le fer est peu soluble, et précipite en oxyhydroxydes ou oxydes. Les principaux oxyhydroxydes attendus durant la première phase sont la ferrihydrite, le lepidocrocite et la goëthite. A plus forte température (>35°C), l'hématite (Fe₂O₃) est la seule phase stable (Andra, 2005b). Les parois métalliques des conteneurs s'oxydent alors conformément au bilan réactionnel :



Neff (2005), lors de son étude sur les produits de corrosion d'analogues archéologiques (fers anciens non ou faiblement alliés), a mis en place une terminologie spécifique au système corrodé. Quatre zones sont plus ou moins bien délimitées (figure 1.13).

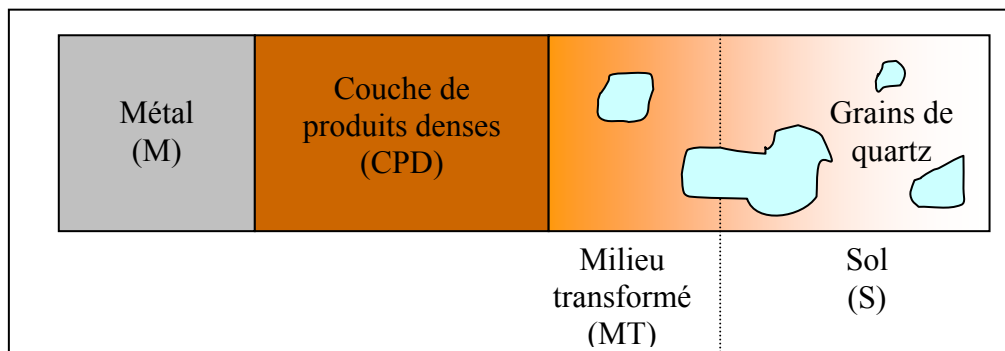


Figure 1.13 : Terminologie adoptée par Neff (2005) à la vue transversale du système de corrosion.

L'auteur distingue le substrat métallique non corrodé (M), une série appelée couche de produits denses (CPD) composée de produits de corrosion (oxydes, hydroxydes par exemple), le milieu transformé (MT) dans lequel le fer a migré et dont la limite avec le sol (S) « sain » est plus ou moins diffuse. Neff (2005) identifie principalement de la goëthite au contact avec le métal au niveau de la CPD. L'auteur y observe des marbrures de magnétite orientées parallèlement à l'interface M/CPD.

1.7.1.2 Modifications minéralogiques engendrées par la corrosion du fer métal en condition réductrice

Une distinction entre les produits de corrosion proprement dits et les transformations minéralogiques subies par les barrières ouvragées peut être établie. Les premiers résultent directement de l'altération des surconteneurs et conteneurs en acier. Ils se forment préférentiellement à la surface des parois métalliques. Les seconds sont issus de la transformation des phases minérales initialement présentes dans le système barrière ouvragée.

Les modélisations étant réalisées en milieu anoxique, des produits de corrosion intégrant dans leurs formules structurales du fer réduit (Fe^{II}) sont testés en précipitation. La formation de ces composés peut créer un domaine de passivité où la forme stable n'est pas le métal mais un oxyde, un hydroxyde ou un sel formant une couche plus ou moins protectrice (Chivot, 2004). Les principaux produits de corrosion identifiés en condition réductrice sont :

- la magnétite (Fe_3O_4). Elle est présente dans de nombreux minerais de fer, c'est l'un des produits de corrosion couramment rencontrés (Chivot, 2004). Cette espèce possède une valence mixte $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$. Elle peut se former directement à partir du fer libéré par la corrosion des métaux, ou à partir de l'hématite (produit de corrosion en condition oxydante). La phase minérale contenant du fer ferrique est de ce fait instable en conditions réduites, et peut se dissoudre au profit de la précipitation de magnétite. Neff (2005) propose un mécanisme de formation de la magnétite à partir de la réduction de la goëthite.
- la sidérite (FeCO_3). Bataillon *et al.* (2001) évoquent sa présence en tant que produit de corrosion. Elle se forme à partir des ions Fe^{2+} et des ions CO_3^{2-} présents en solution. Sa présence est généralement associée à la calcite, et conduit à penser que l'on se trouve en milieu réducteur. Shibata *et al.* (2002) observent la formation d'ankérite ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$) à la surface du conteneur. Une solution solide de type $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ peut donc apparaître. Les expériences menées au CEA par Papillon *et al.* (2003) indiquent

une « passivation » potentielle du fer métal par des carbonates Ca-Fe. L'observation du diagramme Eh-pH du fer en milieu carbonaté (Chivot, 2004), montre que le domaine de stabilité de la sidérite est très restreint, et dans des milieux plutôt réducteurs (figure 1.14). Le domaine de stabilité augmente toutefois avec la pression partielle de CO_2 , la concentration en fer et la température.

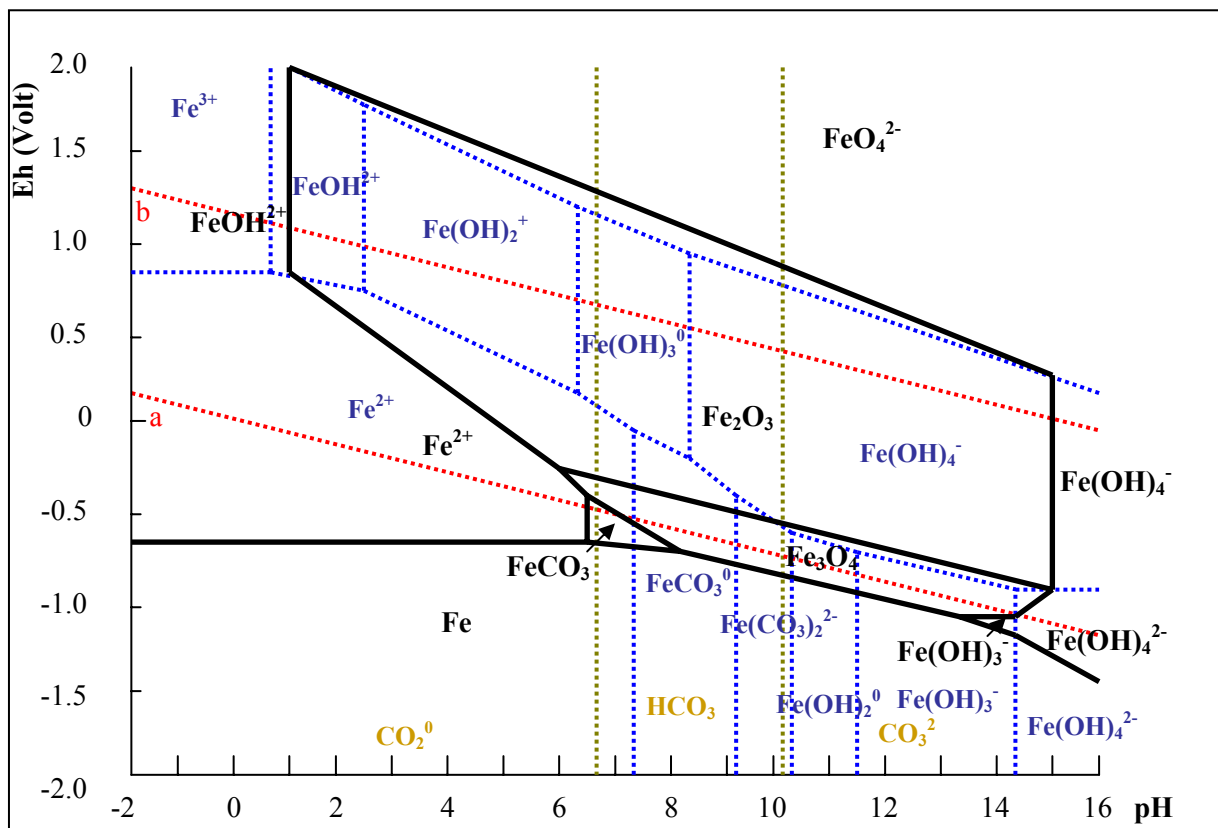


Figure 1.14 : Diagramme d'équilibre Eh-pH du système Fe-H₂O et Fe-CO₂-H₂O (Chivot, 2004) à 100°C, $\Sigma[\text{Fe}]=10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$, $\Sigma[\text{C}]=10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$, pH de neutralité : 6.13.

En réponse à l'évolution des paramètres physicochimiques du système de stockage, les phyllosilicates riches en fer vont se stabiliser. Les phases minérales initialement présentes dans la bentonite MX-80 peuvent être transformées en :

- chlorites ferrifères. Ces phases constituent une famille complexe de minéraux n'ayant pas les propriétés gonflantes des smectites. Leur formation est donc pénalisante vis-à-vis du système de stockage. Ce sont des phases communes à toutes les roches magmatiques, résultant de l'altération de nombreux silicates ferromagnésiens (biotite en particulier). Les chlorites peuvent aussi se former à partir d'autres argiles (smectites, vermiculites, saponites), ou bien cristalliser directement à partir des fluides avec un transfert du fer au moins local (Andra, 2005b). Dans de très nombreux

systèmes géothermiques, dans des domaines de température intermédiaires (100-200 °C), la transition entre smectite et chlorite est observée (Cathelineau & Izquierdo, 1988 ; Schiffman & Fridleifsson, 1991 ; Schiffmann & Staudigel, 1995 ; Inoue & Utada, 1991), et ce sont des interstratifiés smectite-chlorite, ou vermiculite-chlorite qui sont identifiés comme précurseurs de cette transition de la smectite en chlorite (Bettison-Varga & Mackinnon, 1997 ; Chau *et al.*, 1990).

- saponites. Les saponites sont les smectites trioctaédriques les plus riches en fer (Weaver & Pollard, 1973). On voit ainsi dans les sédiments de la Mer Rouge, au voisinage de l'émergence des sources hydrothermales, des smectites Fe²⁺ trioctaédriques qui se forment vers 150-200°C dans un environnement réducteur avec une occupation complète du site octaédrique par le fer II (Badaut *et al.*, 1985). Comme toutes les smectites, les saponites ont la propriété de gonfler au contact de fluide.
- zéolites. Les expériences menées par Guillaume (2002) et Guillaume *et al.* (2003, 2004) ont mis en évidence différents chemins réactionnels. Les auteurs constatent à température élevée (300°C), et à proximité d'une source de fer, une formation de chlorites, de saponites, de quartz, de feldspaths, et de zéolites.
- serpentines. Ces phases à 7 Å peuvent être des précurseurs à la formation de chlorite (Aagaard *et al.*, 2000). La cronstedtite, la greenalite et la berthierine ont été observées au cours des expériences menées sur la bentonite FoCa7 par Perronnet (2004). Lantenois (2003) met en évidence, lors de l'étude d'un système Fe⁰/smectite, la formation de magnétite, de gels Si-Al-Fe et d'un minéral à 7 Å riche en fer, du même type que la berthierine.

1.7.2 Interface barrière ouvragée/argilite du Callovo-Oxfordien

Les transformations induites dans l'argile par les éléments dissous du fluide du milieu géologique ne doivent pas être négligées. La solution provenant du Callovo-Oxfordien va interagir avec le système de stockage durant toute la période de confinement (avoisinant le million d'années). L'ensemble de ces transformations a lieu en milieu réduit, puisque le potentiel d'oxydoréduction du fluide du Callovo-Oxfordien est de -185 mV à 25°C, et que l'argilite est isolé de l'atmosphère.

1.7.2.1 Illitisation de la montmorillonite

L'évolution minéralogique de la barrière ouvragée doit logiquement tendre vers celle de la formation du Callovo-Oxfordien avec notamment la formation de minéraux

interstratifiés de type illite/smectite. Les smectites entrant dans la composition d'interstratifiés sont dioctaédriques et appartiennent à la série montmorillonite-beidellite (Blanc, 1996). Les beidellites présentent un déficit de charges en site tétraédrique, alors qu'il se localise en site octaédrique dans les montmorillonites. Dans le cadre d'un stockage de déchets radioactifs, la formation d'un interstratifié peut diminuer l'efficacité des smectites en tant que barrière physique et chimique. Elle constitue donc un facteur pénalisant vis-à-vis de la durabilité des performances recherchées (gonflement, rétention etc.). La formation d'interstratifiés illite-smectite répond à un mécanisme complexe soumis à plusieurs facteurs favorisant ou inhibant la réaction :

- la transformation des smectites en illites est favorisée par une augmentation de température (Hower *et al.*, 1976). C'est le paramètre ayant la plus grande influence sur la réaction (Andra, 2005b). Jusqu'à ~100°C et 60% d'illite, l'interstratifié est de type désordonné. Au delà de cette température, des interstratifiés ordonnés de type R1 apparaissent au dépend de la phase désordonnée. Les interstratifiés de type R3 existent à partir de 180°C. Selon Inoue & Utada (1983) des phases de type R2 peuvent apparaître entre 160 et 180°C.
- la pression semble stabiliser les montmorillonites. Eberl & Hower (1977) remarquent qu'une augmentation de pression jusqu'à 2 kbar sur des smectites dioctaédriques saturées en Na⁺ et K⁺ chauffées à 400°C et 500°C inhibe totalement l'illitisation ou la réduit dans le cas de smectite saturée en K⁺ (Andra, 2005b).
- le chimisme des feuillets 2/1 doit jouer un rôle dans le processus d'illitisation des smectites. En effet, les beidellites ont des structures plus voisines de l'illite que les montmorillonites, ce qui doit favoriser leurs transformations en interstratifiés (Andra, 2005b). La chimie de la composition interfoliaire peut favoriser ou inhiber l'illitisation. Les smectites échangées au potassium présentent une grande réactivité pour la formation d'interstratifiés. L'influence de la chimie de la solution sur le degré d'illitisation a été largement abordée dans des travaux expérimentaux (Eberl, 1978 ; Roberson & Lahan, 1981 ; Huang *et al.*, 1993 ; Mosser-Ruck *et al.*, 2001). Ces études ont toutes révélé que la disponibilité en potassium est un facteur déterminant de l'illitisation, tandis que les cations Na⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ inhibent la dissolution des feuillets de smectite.
- la perméabilité semble jouer un rôle dans le processus d'illitisation. La succession des transformations minéralogiques est relativement homogène dans les argilites très imperméables, alors qu'elle apparaît avec une certaine hétérogénéité dans les systèmes

ions sulfate constituent un facteur limitant dans la précipitation des deux espèces minérales). En effet, du fait de la présence de sulfates dans le fluide interstitiel du milieu géologique, si le pH n'est pas trop élevé avec une concentration en fer suffisante, la formation de pyrite ou de pyrrhotite est alors réalisable (Criaud *et al.*, 1989). En observant un diagramme d'équilibre Eh-pH à 25°C du système Fe-S-H₂O (figure 1.15) fourni par Chivot (2004), on constate que l'apparition de pyrite est tout à fait envisageable puisque le fluide du Callovo-Oxfordien (tableau 1.4) se situe dans le domaine de stabilité de la phase minérale.

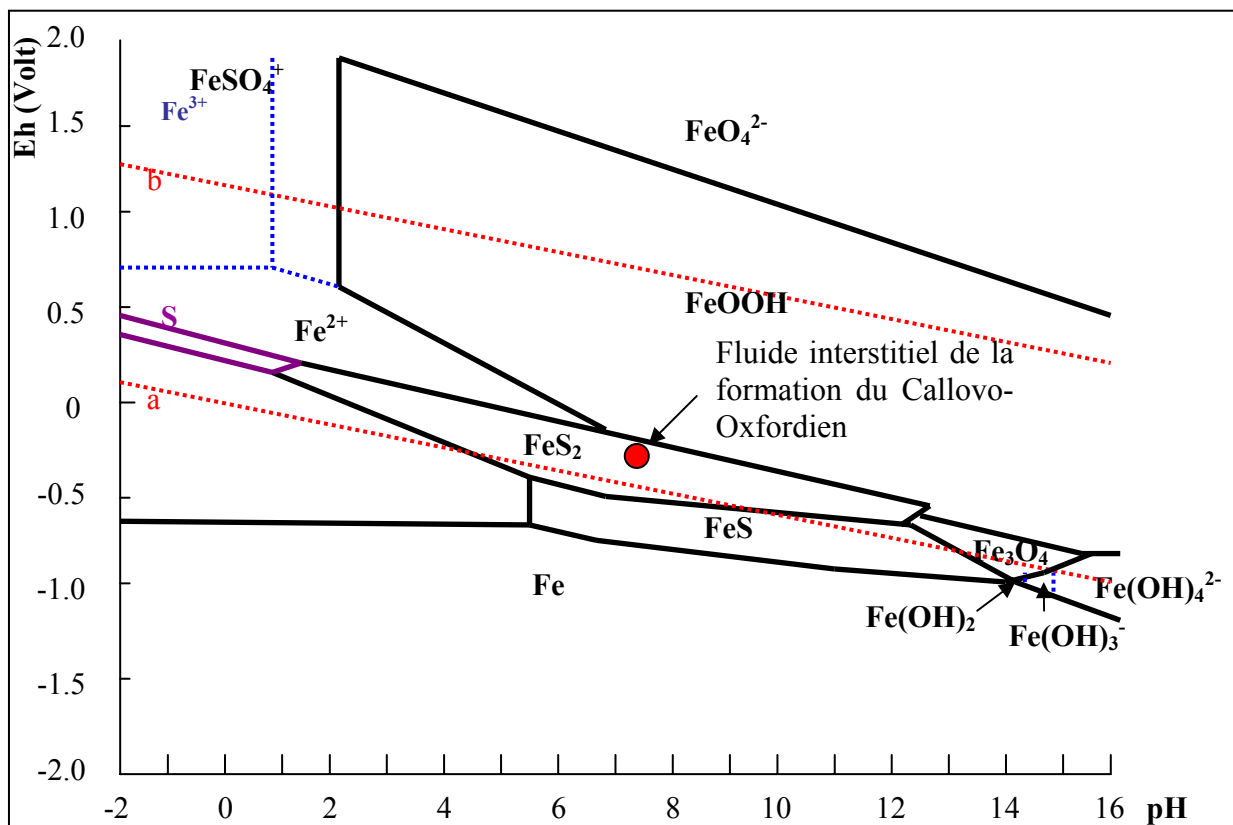


Figure 1.15 : Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-S-H₂O (Chivot, 2004) à 25°C, $\Sigma[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$, $\Sigma[\text{S}] = 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$, pH de neutralité : 7.00.

Pour des températures plus élevées envisagées lors du stockage de déchets radioactifs, la composition du fluide caractéristique du milieu géologique reste dans le domaine de stabilité de la pyrite (Chivot, 2002).

1.7.3 Synthèse

Les paragraphes précédents permettent d'établir un schéma réactionnel du comportement de la barrière ouvragée mise en situation de stockage. Les transformations

minéralogiques majeures pouvant survenir dans la barrière ouvragée sont schématisées dans la figure 1.16.

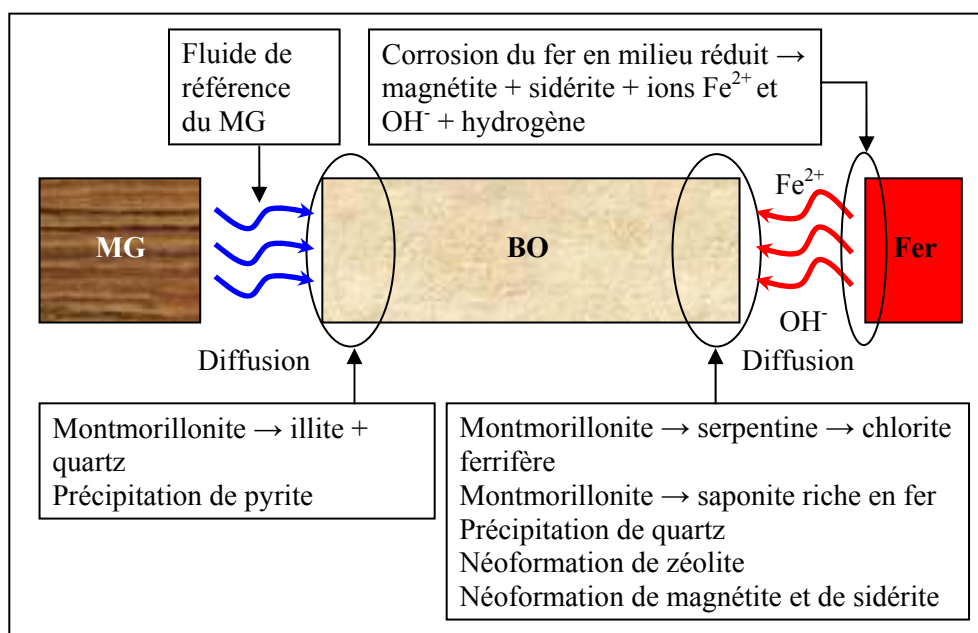


Figure 1.16 : Schéma réactionnel des transformations minéralogiques majeures pouvant survenir dans la bentonite MX-80. MG fait référence au milieu géologique, et BO à la barrière ouvragée.

Les simulations numériques doivent reproduire ce schéma réactionnel, ou du moins s'en rapprocher le plus possible. Il est à noter que le rôle des bactéries dans les processus d'oxydoréduction, et celui des panaches alcalins provenant des bétons présents dans l'ouvrage de stockage ne sont pas positionnés dans ce travail de thèse.

1.8 Rôle et importance des simulations numériques

Compte tenu de la durée de confinement nécessaire pour que les déchets de haute activité et à vie longue (HA-VL) retrouvent un niveau de radioactivité jugé acceptable par la réglementation, l'étude de la pérennité du site de stockage ne peut se faire que par le biais d'extrapolation de résultats expérimentaux à l'aide de codes de calcul adaptés au domaine étudié. La modélisation est un outil indispensable pour répondre aux différentes interrogations portant sur le devenir à long terme de la barrière ouvragée. Un modèle est mis en œuvre de façon à déterminer quantitativement :

- la proportion de phases transformées et/ou néoformées, au niveau de chaque interface (colis de déchets radioactifs/ barrière ouvragée, barrière ouvragée/milieu géologique),

- l'extension de chaque perturbation et son mode de propagation (front/zonation, panache diffusif),
- l'effet des perturbations physico-chimiques sur les propriétés de confinement (porosité, perméabilité, coefficient de diffusion, pression de gonflement),
- les évolutions au niveau des fluides, notamment Eh, pH, p H_2 et p CO_2 .

Chaque simulation s'appuie sur des études expérimentales, acquises sur le court terme, afin de valider les résultats obtenus. De cette façon, on peut construire un schéma réactionnel permettant de décrire l'évolution du matériau argileux étudié dans les conditions de stockage. Cette démarche constitue une aide à la compréhension des processus physicochimiques sur le long terme au niveau de la barrière ouvragée. Les modèles peuvent tester les hypothèses que l'on fait sur le schéma réactionnel, concernant la bentonite initiale, et concernant les minéralisations secondaires susceptibles de se former dans le milieu. Ainsi, il est possible de tester si le matériau argileux évolue vers des processus comme l'illitisation, la chloritisation, la zéolitisation etc.

Lorsque le schéma réactionnel est établi, la modélisation permet de faire des études de sensibilité du milieu sur différents paramètres comme la température, la composition du fluide ou les conditions redox du système. Ces études de sensibilité peuvent se faire hors des conditions réalisées expérimentalement en laboratoire afin d'étendre le schéma réactionnel déjà établi, dans l'espace et dans le temps ou d'en évaluer la robustesse. Elles permettent aussi de déterminer l'importance des différents paramètres sur le comportement du matériau argileux (e.g. concentration en potassium dans le fluide interstitiel du milieu géologique, chapitre V), et donner des indications concernant la hiérarchie des phénomènes dans la barrière ouvragée.

1.9 Conclusion

L'Andra s'est vue confiée la gestion des déchets radioactifs produits en France par différents secteurs d'activité. Le gouvernement lui a confié l'étude sur la faisabilité d'un stockage en milieu géologique profond afin de répondre à la problématique de l'accumulation de matières radioactives non valorisables. L'agence développe une série d'études visant à élaborer un ouvrage souterrain possédant une capacité de confinement nécessaire à la rétention de radionucléides. A cause des périodes radioactives extrêmement longues, l'étude

du devenir du système de confinement n'est réalisable que par le biais de modélisations *via* des logiciels informatiques.

L'évolution des propriétés physicochimiques du système de stockage est relativement complexe. De nombreux paramètres vont être modifiés dans le temps et dans l'espace (température, saturation en fluide, vitesse de corrosion, disponibilité en oxygène etc.). Le choix de la bentonite MX-80 comme argile de référence est justifié par le fait que la bentonite a fait l'objet de nombreuses études et possède une minéralogie simple (comparativement à d'autres matériaux argileux). Les connaissances acquises expérimentalement sur les schémas réactionnels de l'évolution des barrières ouvragées en bentonite mises en situation de stockage doivent permettre d'ajuster et de valider les modèles d'altération de la barrière ouvragée (chapitre V) d'un point de vue géochimique. Ces schémas traitent des évolutions minéralogiques possibles dans les parties les plus exposées, correspondant aux interfaces milieu géologique/barrière ouvragée et barrière ouvragée/parois métalliques.

Les études expérimentales montrent que des modifications minéralogiques vont survenir et affecter la capacité de gonflement et de rétention de la barrière ouvragée. Il convient donc de modéliser ces processus réactionnels avant de les relier aux évolutions des propriétés physiques des argiles (porosité, perméabilité et pression de gonflement). Le premier outil, permettant de définir qualitativement ces transformations, nous est fourni par la thermodynamique des équilibres, présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre II : Thermodynamique des interactions fluides minéraux

2.1 Introduction

La thermodynamique des équilibres chimiques et électrochimiques régit la nature des états vers lesquels tend le système considéré. Le solvant, les espèces chimiques en solution et les minéraux constitutifs de la roche définissent un système eau-roche. La nature et la quantité des constituants du système étant connues, si l'on fixe la température et la pression, on définit un système thermodynamique au sein duquel on peut calculer le potentiel chimique de chacun des constituants. L'estimation du rapport entre le produit ionique d'activité et la constante d'équilibre thermodynamique pour chaque minéral permet de définir son état de saturation par rapport à la solution, donnée indispensable pour appliquer les équations de cinétique de dissolution et de précipitation.

La première partie de ce chapitre a pour vocation de rappeler les principes thermodynamiques fondamentaux intégrés dans le code de calcul KIRMAT, et d'une manière générale à la plupart des logiciels géochimiques : potentiel chimique, variation d'enthalpie libre en fonction de l'avancement d'une réaction considérée, états stationnaires. La notion d'oxydoréduction est ensuite abordée avec une présentation de l'équation de Nernst, du potentiel d'oxydoréduction, et de l'introduction de l'oxydoréduction dans les simulations numériques.

L'écriture des réactions en phase homogène à partir des espèces aqueuses de base permet de calculer la spéciation des espèces chimiques dans le fluide interstitiel du système eau-roche. Combinée avec la connaissance des constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse, cette étape est indispensable à la détermination des états de saturation des minéraux présents dans un système eau-roche. Les propriétés thermodynamiques des argiles sont difficiles à prendre en compte. Elles sont fonction de la nature des argiles (composition) et de la nature des cations présents en position interfoliaire (Ca, Na, K, Mg etc.) dont la composition varie au contact des solutions aqueuses. L'état d'hydratation de la phase argileuse et la formation ou non d'une interstratification influent aussi sur les caractéristiques thermodynamiques. Les valeurs des constantes d'équilibre retenues pour les minéraux

primaires à 100°C sont présentées dans ce chapitre, et permettent d'établir un fluide thermodynamiquement équilibré avec la barrière ouvragée. Cette solution autorise l'ajustement des constantes d'équilibre des minéraux testés en précipitation, en laissant aux phases primaires cette possibilité d'équilibre thermodynamique. Le concept de solution solide est présenté avec son application à l'échange cationique (aux ions sodium et calcium) de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. Les volumes molaires des minéraux considérés dans les simulations sont abordés dans la dernière partie de ce chapitre.

2.2 Fondements thermodynamiques

Les modèles de simulation des interactions fluide-roche s'articulent autour de quelques fondements thermodynamiques.

2.2.1 Potentiel chimique

Le potentiel chimique représente, pour une mole de constituant et dans un état donné du système, la quantité d'énergie qui peut être utilisée lors d'une transformation, en négligeant les énergies thermiques et mécaniques. Dans un système donné, le potentiel chimique μ_i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) d'un élément chimique i est relié à l'activité de cet élément (a_i) par l'expression :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad \text{Eq. 14}$$

où R et T représentent respectivement la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et la température absolue (K), μ_i^0 fait référence au potentiel chimique de référence de l'élément ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

L'activité a_i est déterminée par :

$$a_i = n_i \cdot \gamma_i \quad \text{Eq. 15}$$

où γ_i représente le coefficient d'activité de i , et n_i est la concentration de i ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ d'eau).

Pour des forces ioniques (I) inférieures à 0.2, ce coefficient d'activité peut être calculé par la formule de Debye-Hückel étendue :

$$\log \gamma_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a_i^0 \cdot B \cdot \sqrt{I}} + C_i \cdot I \quad \text{Eq. 16}$$

où A et B représentent les constantes de Debye-Hückel caractéristiques du solvant et de la température, a_i^0 est un paramètre rendant compte de la taille de l'ion i en solution, z_i représente la charge de l'ion, C_i est une constante qui corrige l'écart à la loi de Debye-Hückel, et I est la force ionique de la solution.

La force ionique I de la solution est liée à la molalité n_i des espèces en solution par :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot n_i \quad \text{Eq. 17}$$

Pour les solutions fortement concentrées ($I > 0.2$) le coefficient d'activité est calculé à l'aide des modèles de Pitzer (1973).

2.2.2 Variation d'enthalpie libre

Posons une réaction réversible du type $aA + bB \xrightleftharpoons[\leftarrow 2]{\rightarrow 1} cC + dD$. La variation d'enthalpie libre par unité d'avancement de la réaction à P et T constantes est $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ et s'exprime généralement en $J \cdot mol^{-1}$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \underbrace{c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D}_{\text{Produits}} - \underbrace{a \cdot \mu_A - b \cdot \mu_B}_{\text{Réactifs}} \quad \text{Eq. 18}$$

la variable ξ rendant compte du degré d'avancement de la réaction s'exprime en moles, alors que les coefficients stœchiométriques a, b, c et d sont sans dimension.

En utilisant l'expression du potentiel chimique de chaque constituant, on obtient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \underbrace{c \cdot \mu_C^0 + d \cdot \mu_D^0 - a \cdot \mu_A^0 - b \cdot \mu_B^0}_{\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_T^0} + R \cdot T \cdot \ln \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad \text{Eq. 19}$$

Soit :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_T^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad \text{Eq. 20}$$

En représentant $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ par ΔG_T et $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_T^0$ par ΔG_T^0 , on a :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad \text{Eq. 21}$$

La variation d'enthalpie libre ΔG_T est donnée pour une unité d'avancement de la réaction se produisant à concentration constante des réactifs et des produits dans un système ouvert en état stationnaire. L'expression $\Delta G_T^0 = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_T^0$ est la variation d'enthalpie libre standard par unité d'avancement de la réaction lorsque, à la température T sous P=1 bar, tous les constituants sont à l'activité de 1 mol.kg⁻¹. En général, la température T choisie pour la variation d'enthalpie libre standard est 298.15 K (25 °C), on la note alors ΔG^0 . Le sens de l'évolution d'une réaction dans le système considéré est donné par le signe de la variation d'enthalpie libre, si :

- $\Delta G_T < 0$, la réaction évolue dans le sens direct (A et B → C et D),
- $\Delta G_T > 0$, la réaction évolue dans le sens inverse (A et B ← C et D),
- $\Delta G_T = 0$, un état d'équilibre est atteint, la réaction n'évolue plus.

2.2.3 Etats stationnaires

Les états stationnaires sont des états pour lesquels la composition du système reste fixe avec le temps. Ils peuvent être atteints lorsqu'un système fermé se trouve à l'équilibre chimique ($\Delta G_T = 0$), ou lorsqu'un système ouvert voit les variations de concentrations engendrées par les réactions chimiques (dissolution et/ou précipitation de minéraux) compensées par le transport de masse ($\Delta G_T = \text{cte}$).

2.2.3.1 Equilibre chimique et loi d'action de masse

Les transferts de masse s'opérant au cours d'une réaction réversible sont quantifiés à partir de la loi d'action de masse. Dans un système fermé, à température et pression constantes, considérons l'équilibre de la réaction ($\Delta G_T = 0$), on a :

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad \text{Eq. 22}$$

Etant à l'équilibre, la variation d'enthalpie libre standard par unité d'avancement de réaction (ΔG_T^0) est une constante à la température T caractéristique de la réaction :

$$-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} = \ln \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} = \text{cte} \quad \text{Eq. 23}$$

On peut définir $K_{(T)}^1$ la constante d'équilibre de la réaction chimique considérée dans le sens direct, exprimée en fonction des activités à la température T :

$$K_{(T)}^1 = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} = e^{-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}} \quad \text{Eq. 24}$$

On a alors :

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{(T)}^1 \quad \text{Eq. 25}$$

D'où :

$$\Delta G_T = -R \cdot T \cdot \ln K_{(T)}^1 + R \cdot T \cdot \ln \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad \text{Eq. 26}$$

Soit $Q_{(T)}^1$ le produit ionique d'activité de la réaction, défini par :

$$Q_{(T)}^1 = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \quad \text{Eq. 27}$$

D'où :

$$\Delta G_T = -R \cdot T \cdot \ln K_{(T)}^1 + R \cdot T \cdot \ln Q_{(T)}^1 \quad \text{Eq. 28}$$

Soit :

$$\Delta G_T = R \cdot T \cdot \ln \frac{Q_{(T)}^1}{K_{(T)}^1} \quad \text{Eq. 29}$$

L'équilibre de la phase en solution se traduit par :

$$\frac{Q_{(T)}^1}{K_{(T)}^1} = 1 \quad \text{Eq. 30}$$

Le rapport Q/K représente ce que l'on appelle le taux de saturation d'un minéral. Considérons une réaction dans le sens direct, il existe suivant la valeur de ce rapport, trois cas de figure possibles :

- $Q=K$, un état d'équilibre est atteint, la réaction n'évolue plus,
- $Q<K$, la réaction est sous-saturée, elle tente d'atteindre l'équilibre en dissolvant tout ou partie de A et B pour former les espèces C et D,
- $Q>K$, la solution est sursaturée vis-à-vis de A et B, les deux espèces sont stables mais la solution ne l'est pas, elle tend à revenir à l'équilibre en précipitant ces phases.

2.2.3.2 Etat stationnaire de non équilibre chimique

Si un système est ouvert, il se peut que les concentrations des constituants n'évoluent plus au cours du temps. Les variations de concentration résultantes des phénomènes de dissolutions et/ou les précipitations de phases minérales, sont compensées par les échanges de matière avec l'extérieur.

Dans ce cas, l'équilibre chimique n'est pas atteint ($\Delta G_T \neq 0$), et la variation d'enthalpie par unité d'avancement reste constante au cours du temps ($\Delta G_T = \text{cte}$).

2.3 L'oxydoréduction

L'oxydoréduction correspond à un transfert d'électron d'un atome ou d'une molécule à un autre. La molécule ayant donné l'électron est appelée réducteur, alors que la molécule ayant capté l'électron est appelée oxydant (Stum & Morgan, 1981).

2.3.1 Equation de Nernst

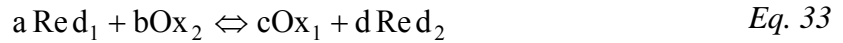
Les réducteurs et les oxydants fonctionnent par couples (oxydant/réducteur ou couple redox) :



Et :



Les demi-réactions sont encore appelées demi-piles, et doivent s'associer et former une pile complète. Dans ce cas, la réaction d'oxydoréduction générale s'écrit :



On a alors, d'après les équations précédentes (Eq. 25 et Eq. 26) :

$$\Delta G_T = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{(a_{\text{Ox}_1})^c \cdot (a_{\text{Red}_2})^d}{(a_{\text{Red}_1})^a \cdot (a_{\text{Ox}_2})^b} \quad \text{Eq. 34}$$

On peut aussi exprimer cette relation en fonction de la force électromotrice correspondante à la réaction d'oxydoréduction :

$$E_T = -\frac{\Delta G_T}{n \cdot F} \quad \text{Eq. 35}$$

où F est la constante de faraday ($F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

D'où :

$$E_T = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_{\text{Ox}_1})^c \cdot (a_{\text{Red}_2})^d}{(a_{\text{Red}_1})^a \cdot (a_{\text{Ox}_2})^b} \quad \text{Eq. 36}$$

Avec E^0 définie comme étant la force électromotrice de la pile dans les conditions standard $[\text{Ox}_1]=[\text{Red}_1]=[\text{Ox}_2]=[\text{Red}_2]= 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ à une température de 298 K :

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} \quad \text{Eq. 37}$$

Cette relation est l'équation de Nernst.

2.3.2 Potentiel d'oxydoréduction

Pour comparer entre eux divers couples redox et ainsi prévoir le sens spontané du transfert des électrons lors d'une réaction d'oxydoréduction, il faut situer chaque couple par rapport à un couple de référence. Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) traduit l'état

d'oxydation ou de réduction d'un milieu. Il est défini comme étant la différence de potentiel entre une électrode inattaquable plongeant dans ce milieu et l'électrode à hydrogène de référence.

Il s'agit d'une électrode à gaz dont le couple redox est :



Dans les conditions standard, $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ et $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$, le potentiel standard de cette électrode, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$, à 298 K, est par définition égal à zéro.

En définissant le potentiel électronique caractérisant l'activité en électron (a_{e^-}) dans la solution :

$$\text{pe} = -\log a_{\text{e}^-} \quad \text{Eq. 39}$$

Le potentiel d'oxydoréduction (Eh en V) est alors directement proportionnel, pour une température donnée, au potentiel électronique :

$$\text{Eh} = \frac{2.303 \cdot \text{R} \cdot \text{T}}{\text{F}} \cdot \text{pe} \quad \text{Eq. 40}$$

2.3.3 L'oxydoréduction dans les codes géochimiques

Dans le but de considérer les réactions d'oxydoréduction deux stratégies ont été adoptées par différents auteurs. Ces stratégies sont rappelées par Andra (2005b) :

- Wolery & Daveler (1992), pour le code EQ3/6, considèrent les réactions d'oxydoréduction complètes avec de ce fait, un nombre pair de demi-piles. Les calculs acquièrent en retour une certaine robustesse numérique. Cependant, les modèles géochimiques provenant de ce code ne sont pas toujours adaptés aux conditions naturelles car le choix des piles d'oxydoréduction, fait à *priori* dans le modèle, ne correspond pas forcément à tous les cas naturels.
- Fritz (1981) et Madé *et al.* (1994b) introduisent les électrons comme une espèce aqueuse supplémentaire pour le code KINDIS. Les électrons sont définis par une activité qui dépend directement du potentiel rédox (Eq. 39 et Eq. 40). Cette approche semble plus réaliste mais peut introduire des instabilités numériques.

Le code de transport couplé KIRMAT (Gérard, 1996 ; Gérard *et al.*, 1998) est issu d'une évolution du code géochimique KINDIS par ajout de la fonction transport de masse. La seconde méthode est par conséquent employée dans nos simulations.

2.4 Réactions en phase homogène et espèces aqueuses de base

L'estimation de la spéciation des éléments présents en solution conditionne le taux de saturation des phases minérales introduites dans un système thermodynamique, et constitue donc un socle indispensable à tout modèle géochimique.

2.4.1 Réactions en phase homogène

A partir de la composition chimique des fluides rentrée initialement dans le fichier paramètre du logiciel, KIRMAT effectue un calcul de spéciation chimique à la température choisie par l'utilisateur. Les éléments présents en solution sont répartis sous forme d'espèces aqueuses en considérant le système comme idéal (Gérard, 1996).

Deux types d'espèces aqueuses se distinguent :

- les espèces aqueuses de base conduisant à l'écriture des réactions d'hydrolyse des minéraux considérés dans la base de données de KIRMAT,
- les espèces aqueuses complexes résultant de la combinaison des espèces aqueuses de base.

La concentration en solution de chaque espèce aqueuse est déterminée à partir d'une base de données thermodynamiques intégrée dans un fichier spécifique au logiciel géochimique. Ce fichier, appelé AQU.DAT, contient toutes les espèces aqueuses de base ainsi que les constantes d'équilibre relatives aux réactions entre les espèces de base et les phases complexes. Les constantes utilisées dans KIRMAT sont pour la plupart extraites de Fritz (1981). La base de données thermodynamiques permet d'approcher la molalité de chaque espèce et la force ionique en solution, et d'en déduire les coefficients d'activité.

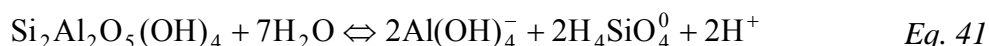
Suite à cette première approximation des coefficients d'activité, les calculs de la répartition des espèces de base et complexes sont réitérés. Il s'en suit une série d'itérations afin de faire converger la force ionique et la neutralité de la solution (algorithme de point

fixe). Lorsque la spéciation chimique des éléments en solution est fixée, l'estimation du taux de saturation des phases minérales (Q/K) est alors accessible par comparaison du produit d'activité (Q) avec les constantes d'équilibre (K) des réactions d'hydrolyse.

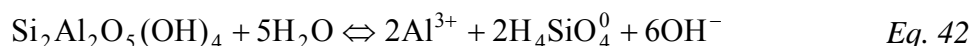
2.4.2 Espèces aqueuses de base

Les espèces aqueuses de base sont celles qui sont utilisées pour décrire les réactions d'hydrolyse des minéraux présents dans le système eau-roche (minéraux primaires) et, s'il y a lieu, les réactions de précipitation des minéraux testés dans les simulations (minéraux primaires et secondaires).

Les variations d'enthalpie libre et par conséquent les constantes d'équilibre dépendent directement des espèces considérées dans les réactions d'hydrolyse. On peut par exemple considérer deux réactions équivalentes de l'hydrolyse de la kaolinite selon la valeur du pH. En milieu basique :



Et en milieu acide :



Les deux réactions décrivent la dissolution de la kaolinite, mais ne sont pas contrôlées par les mêmes constantes thermodynamiques. Les espèces de base utilisées dans KIRMAT pour écrire les réactions d'hydrolyse des minéraux introduits dans les modélisations sont : $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Sr^{2+} , F^- , Li^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , PO_4^{3-} , $\text{B}(\text{OH})_3^0$, H_4SiO_4^0 , NO_3^- , NH_4^+ , S^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , OH^- , H^+ .

2.5 Constantes thermodynamiques des minéraux constitutifs de la bentonite MX-80

La précision dans le calcul de l'évolution des minéraux constitutifs de la bentonite MX-80 mise en situation de stockage dépend directement des valeurs attribuées aux paramètres thermodynamiques.

2.5.1 Détermination de la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse de la montmorillonite

Du fait de la variabilité de la composition des argiles naturelles et du peu de données expérimentales, Vieillard (2000, 2002) a élaboré un modèle permettant de calculer les grandeurs thermodynamiques de tout minéral à partir de sa structure cristalline à l'échelle moléculaire. Ces travaux se limitent aux smectites hydratées d'une part et aux micas et chlorites d'autre part. Ce modèle, mis au point pour tous les types d'oxydes complexes, se base sur le fait que les minéraux naturels contiennent en général de l'oxygène comme anion principal. Les cations sont entourés par les atomes d'oxygènes, ces derniers ont donc pour voisins différents cations de charges variables. Cet arrangement ordonné d'atomes d'oxygène et de cations différents, qui caractérise la structure cristalline du minéral à l'échelle moléculaire, est reproduit à l'infini en trois dimensions pour représenter le minéral sous la forme macroscopique. Vieillard (2000, 2002) a développé une méthode permettant d'estimer l'énergie libre de formation des composés non stœchiométriques à 25°C. Dans ce modèle, l'énergie nécessaire à la formation d'un minéral est proportionnelle au nombre des oxydes entrant dans sa composition, d'une part, et à la différence d'électronégativité entre les cations autour d'un atome d'oxygène commun, d'autre part. Plus grande est la différence d'électronégativité entre les cations autour de l'oxygène, plus forte sera l'énergie de formation du composé. La méthode permet d'estimer l'énergie libre molaire standard de formation des phases minérales non stœchiométriques à partir de leurs compositions.

Après avoir écrit la réaction d'hydrolyse de la montmorillonite, et connaissant toutes les énergies libres de formation à 25°C des produits et des réactifs de la réaction, il est possible de calculer la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse de la montmorillonite à 25°C. Il reste cependant à déterminer un jeu complet de constantes thermodynamiques pour la réaction considérée à des températures comprises entre 0°C et 300°C.

Sali (2003) a déterminé par la méthode de décomposition en somme d'oxydes et d'hydroxydes la constante d'équilibre thermodynamique de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80 pour une gamme de températures comprises entre 0°C et 300°C. La méthode employée est destinée à être appliquée à des composés non stœchiométriques dont on ignore *a priori* les propriétés thermodynamiques spécifiques à leurs compositions. L'énergie libre de formation d'un composé non stœchiométrique est fonction de sa

composition. Tardy et Garrels (1974, 1976, 1977) proposent une méthode pour calculer l'énergie libre molaire standard de formation des minéraux en fonction de leur composition spécifique. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les compositions des minéraux peuvent être décrites comme une somme d'oxydes et d'hydroxydes, et que l'énergie libre molaire standard de formation d'un minéral est égale à la somme pondérée des énergies libres molaires standard de formation des oxydes et hydroxydes qui la composent. On appelle alors « polyèdre » toute fraction oxyde ou hydroxyde de la molécule permettant de décrire la composition d'un minéral.

A 25°C, la valeur de la constante d'équilibre de la montmorillonite estimée par la méthode développée par Vieillard (2000, 2002) est différente de 2.5 unités logarithmiques de celle déterminée par Sali (2003) d'après Tardy et Garrels (1974, 1976, 1977). Les constantes d'équilibres calculées sont présentées dans la figure 2.1. L'approche de Vieillard (2000, 2002) semble plus rigoureuse puisqu'elle reprend la méthode de décomposition en somme d'oxydes et d'hydroxydes utilisée par Tardy et Garrels (1974, 1976, 1977), et tient compte de la différence d'électronégativité entre les cations autour d'un atome d'oxygène commun.

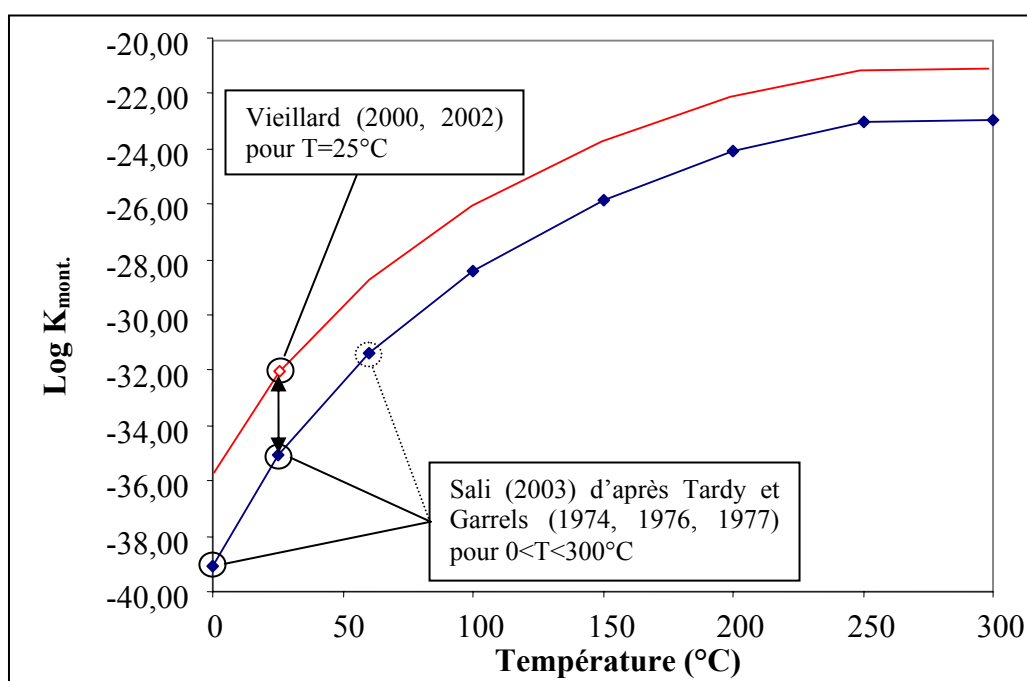


Figure 2.1 : Valeurs de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction d'hydrolyse de la montmorillonite de la MX-80. Légende : (♦) méthode de décomposition en polyèdres (Sali 2003 d'après Tardy et Garrels 1974, 1976, 1977), (◊) méthode développée par Vieillard (2000, 2002) à 25°C, la courbe rouge représente l'extrapolation pour les autres températures.

Un jeu de données thermodynamiques entre 0°C et 300°C relatif à la réaction d'hydrolyse de la montmorillonite est calculé en corrigeant de 2.5 unités logarithmiques les constantes d'équilibres estimées par Sali (2003) d'après Tardy et Garrels (1974, 1976, 1977). A 100°C, température choisie pour les modélisations, la constante d'équilibre de la montmorillonite considérée dans les simulations est :

$$\log K_{\text{mont.}(100^{\circ}\text{C})}^1 = -25.99$$

La valeur utilisée dans nos modèles suppose que la méthode développée par Tardy et Garrels (1974, 1976, 1977) déstabilise les montmorillonites (figure 2.1).

Il est à noter que Gailhanou (2005) a déterminé expérimentalement les propriétés thermodynamiques de la smectite constitutive de la bentonite MX-80, à partir de plusieurs méthodes calorimétriques, sur une gamme de température comprise entre 0 K et 500 K. Cependant, une partie des données acquises est encore en cours de dépouillement, et la constante thermodynamique de la smectite ne sera accessible qu'en mars 2007.

2.5.2 Constantes thermodynamiques des phases minérales accessoires

Les phases minérales accessoires ont des propriétés thermodynamiques connues avec des constantes d'équilibres, relatives aux réactions d'hydrolyse, référencées dans la base de donnée MIN.DAT du code de calcul KIRMAT. Les constantes d'hydrolyse à 100°C utilisées dans nos simulations sont reportées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Données thermodynamiques des minéraux accessoires de la bentonite MX-80.

Minéral	Formule structurale	Log K 100°C
Pyrite	FeS ₂	-67.895
Biotite	KMg _{1.5} Fe ^{II} _{1.5} SiAlO ₁₀ (OH) ₂	5.910
Calcite	CaCO ₃	-9.390
Quartz	SiO ₂	-3.095
Microcline	KAlSi ₃ O ₈	-18.104
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	-16.037

Le jeu de constantes thermodynamiques acquis sur les minéraux primaires permet de calculer une composition de fluide équilibré à 100°C avec la bentonite MX-80.

2.6 Composition du fluide thermodynamiquement équilibré à 100°C avec la bentonite MX-80

KIRMAT ne fonctionnant qu'avec des milieux totalement saturés, l'hypothèse d'un fluide saturant la bentonite MX-80 est utilisée. Un fluide remplissant totalement la porosité de la roche donne les conditions de réactivité maximale dans le système considéré.

Déterminer la composition d'un fluide saturant initialement la barrière ouvragée est assez complexe. Certains auteurs comme Montes *et al.* (2005a, 2005b) utilisent des fluides en total déséquilibre thermodynamique initial avec le système en considérant l'eau pure de condensation. L'utilisation d'une solution initialement équilibrée avec la bentonite MX-80 comme fluide interstitiel permet :

- de stabiliser numériquement les simulations géochimiques. Si l'on ferme le système à toutes perturbations extérieures, aucune évolution du système barrière ouvragée / fluide interstitiel n'est à prévoir.
- d'apprécier avec plus de précision les modifications minéralogiques induites par les interactions avec le milieu géologique et par la corrosion des parois métalliques des surconteneurs en évitant de modéliser les perturbations générées initialement par un fluide en total déséquilibre avec l'argile.

L'hypothèse d'un fluide interstitiel composé par une solution en équilibre chimique avec la barrière ouvragée peut se justifier par l'hydratation partielle des anneaux de bentonite, avant leur mise en place, avec une rapide évolution du système vers l'équilibre. La composition de la solution est ajustée à l'aide d'une succession de tests d'équilibre réalisés avec le code de calcul KIRMAT (tableau 2.2). La concentration en calcium et le pH sont fixés afin d'avoir un équilibre thermodynamique avec la calcite. Les concentrations en magnésium, sodium, potassium, silicium et fer sont respectivement contraintes par les équilibres thermodynamiques avec la montmorillonite, l'albite, le microcline, le quartz et la biotite. La concentration en soufre total et le potentiel d'oxydoréduction sont déterminés pour l'équilibre avec la pyrite. La molalité en chlorure permet d'assurer la neutralité de la solution. Les anneaux de bentonites compactés étant stockés en surface ou dans les galeries, la fugacité en CO₂ atmosphérique est utilisée pour réaliser le test d'équilibre entre le fluide saturant la

barrière ouvragée et la bentonite MX-80. La fugacité en H₂ est quant à elle directement recalculée par KIRMAT en fonction de la valeur choisie pour le potentiel redox et pour le pH.

Tableau 2.2 : Fluide interstitiel initial de la bentonite MX-80.

Paramètres chimiques à 100°C	
Eh (mV)	-434.36
pH	8.04
fCO ₂ (atm)	3.16×10 ⁻⁴
fH ₂ (atm)	4.46 × 10 ⁻⁵
Concentration	mmol.kg⁻¹ H₂O
Na	1.77
K	1.52×10 ⁻²
Ca	5.62×10 ⁻¹
Mg	1.01×10 ⁻³
Si	9.25×10 ⁻¹
Cl	4.62
S	4.47×10 ⁻³
Al	1.20×10 ⁻¹
Fe	2.56×10 ⁻⁶
Alcalinité	meq.kg⁻¹ H₂O
	0.17

Les états de saturation de la solution interstitielle, vis-à-vis de la montmorillonite et des minéraux accessoires de la bentonite MX-80 sont présentés dans le tableau 2.3. Le fluide ainsi déterminé et les phases minérales primaires sont en équilibre quasi parfait à 100°C au vu des constantes d'équilibre considérées.

Tableau 2.3 : Test d'équilibre des réactions d'hydrolyses réalisé entre les minéraux constitutifs bentonite MX-80 et son fluide interstitiel pour une température de 100°C.

Minéral	log Q	log K	log (Q/K)
Pyrite	-67.895	-67.895	0.000
Calcite	-9.390	-9.390	0.000
Quartz	-3.095	-3.095	0.000
Microcline	-18.104	-18.104	0.000
Albite	-16.038	-16.037	-0.001
Biotite	5.910	5.910	0.000
Smectite MX-80	-25.991	-25.990	-0.001

Bien que le fluide saturant la barrière ouvragée soit nettement réduit, il reste dans le diagramme de stabilité de l'eau (pointillés rouges de la figure 2.2).

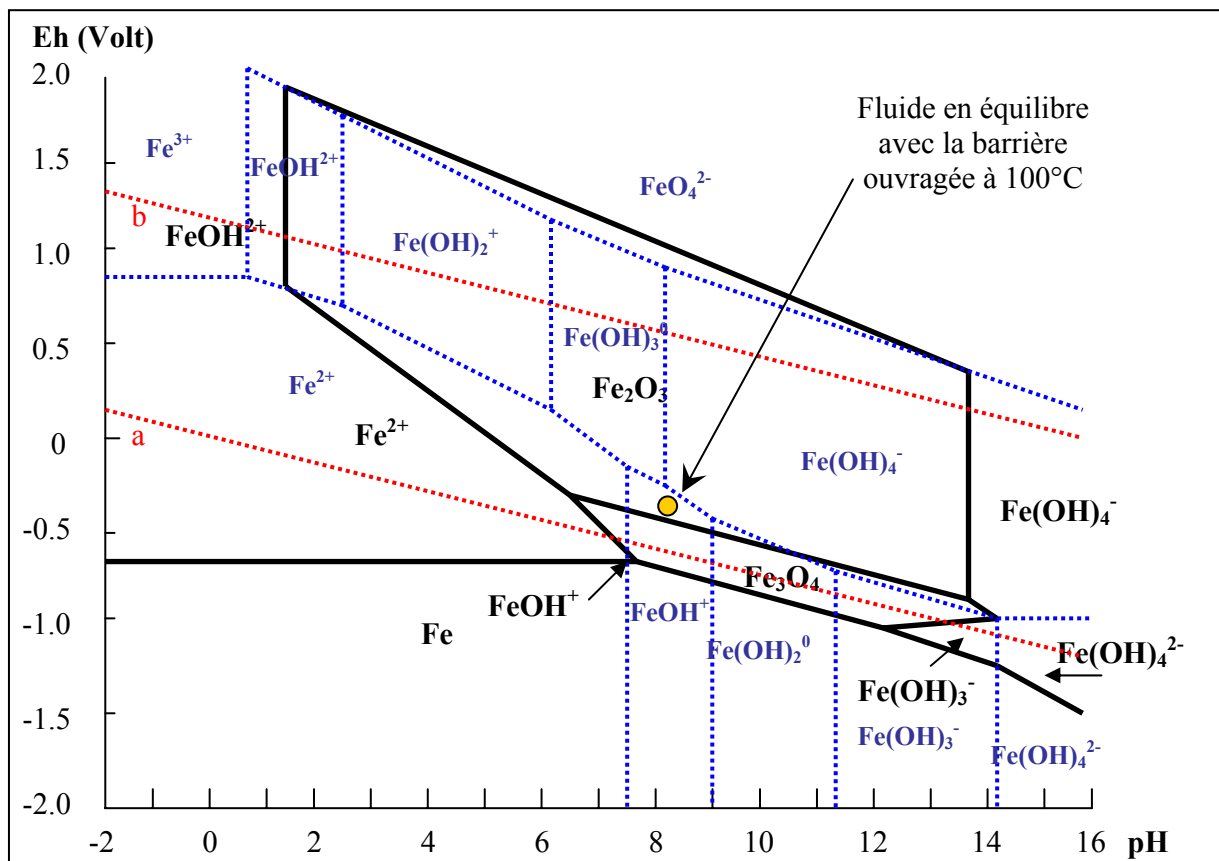


Figure 2.2 : Diagramme d'équilibre Eh-pH du système Fe-H₂O (Chivot, 2004) à 100°C, $\Sigma[\text{Fe}] = 10^{-6} \text{ mol.kg}^{-1}$, pH de neutralité : 6.13.

Comme le montre le diagramme d'équilibre Eh-pH, le fer réduit se retrouve principalement sous forme d'ions FeOH^+ , alors que la spéciation du soufre est principalement sous la forme de SO_4^{2-} (figure 2.3).

Après fermeture des alvéoles de stockage et suite à la première phase de corrosion des conteneurs en acier, la disponibilité en oxygène dans le système doit être quasi nulle. Le fluide initialement équilibré avec la bentonite MX-80 doit donc être réduit et évoluer parallèlement à la limite de stabilité de l'eau (limite inférieure produisant de l'hydrogène gazeux). La réaction de transformation de l'anion sulfate (SO_4^{2-}) en un composé plus réduit tel que le sulfure (HS^-) (réaction d'oxydoréduction) ne peut avoir lieu que si l'hydrogène est produit en grande quantité. La spéciation possible du fer est nettement plus complexe : Fe^{2+} , FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$, et $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ peuvent apparaître en fonction des conditions de pH. Cependant, quelle que soit l'évolution après fermeture du système, le fer ferreux en solution

est largement majoritaire. La forme ferrique peut être considérée comme négligeable dans les conditions d'oxydoréduction attendues durant l'évolution du système de stockage.

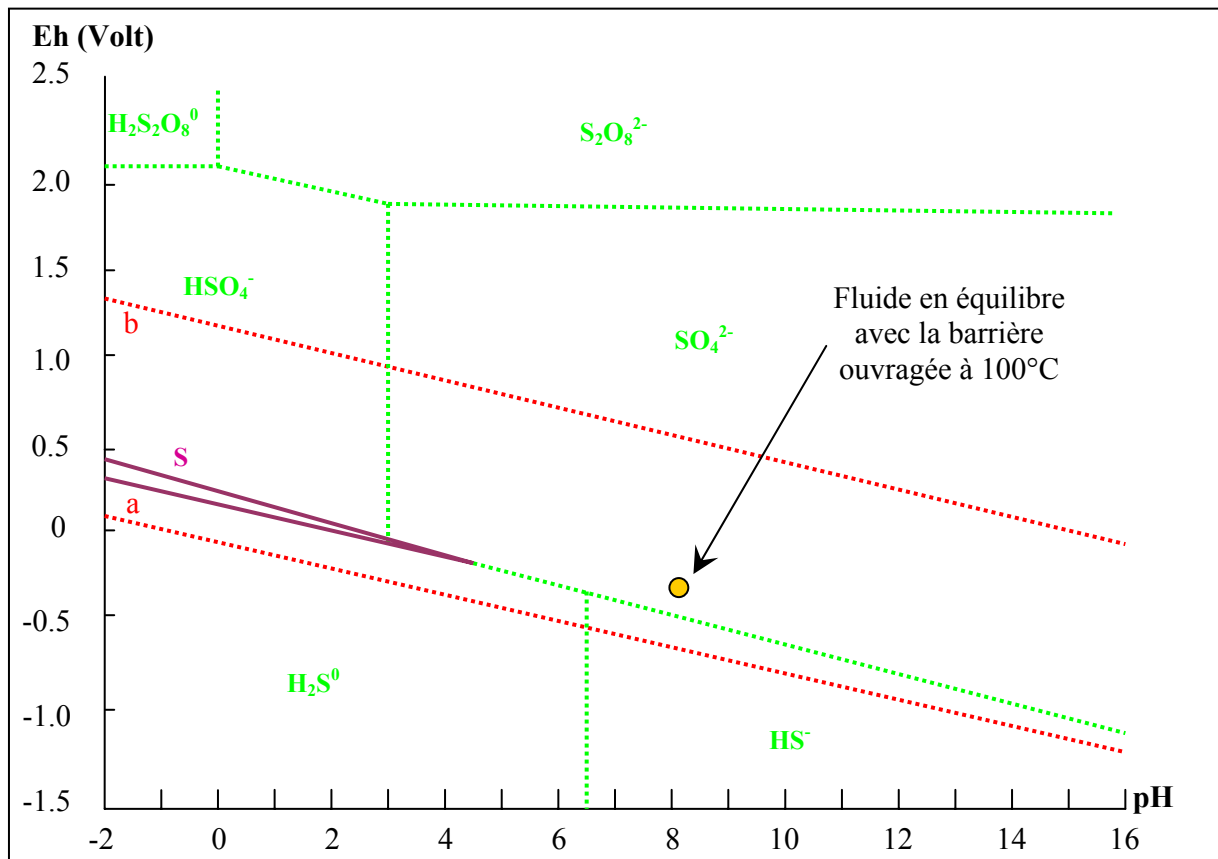


Figure 2.3 : Diagramme d'équilibre Eh-pH du système S-H₂O (Chivot, 2004) à 100°C, $\Sigma[S]=10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$, pH de neutralité : 6.13.

Les simulations supposent qu'il existe un équilibre initial à 100°C entre la bentonite MX-80 et son fluide interstitiel. L'équilibre thermodynamique entre le fluide interstitiel et les phases primaires de la bentonite MX-80 ne peut exister que si les phases testées en précipitation sont sous-saturées, ou en équilibre thermodynamique, par rapport à ce fluide saturant initialement la barrière ouvragée.

2.7 Constantes thermodynamiques des phases minérales testées en précipitation

Pour ce qui concerne les constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyses des minéraux secondaires testés en précipitation, deux cas peuvent se présenter :

- ces minéraux ne sont pas sursaturés par rapport à la solution équilibrée à 100°C avec la bentonite MX-80,

- les phases secondaires sont initialement sursaturées vis-à-vis de cette solution et les constantes d'équilibre sont corrigées pour intégrer cette sursaturation comme une variation de solubilité (2.7.2).

2.7.1 Minéraux secondaires sous-saturés par rapport à la solution équilibrée à 100°C avec la bentonite MX-80

Les phases minérales possédant des propriétés thermodynamiques connues sont référencées dans la base de données MIN.DAT du code de calcul KIRMAT. Certaines phases d'intérêts pour nos simulations ne sont pas référencées dans MIN.DAT. La base de données du code géochimique EQ3/6 est alors employée afin de compléter ces lacunes thermodynamiques. Les composés non stœchiométriques voient leurs constantes thermodynamiques calculées par la méthode de Vieillard (2000, 2002). Les constantes d'hydrolyses à 100°C utilisées dans nos simulations sont reportées dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Données thermodynamiques des minéraux secondaires.

Minéral	Formule structurale	Log K 100°C
Goethite ^[1]	Fe ^{III} O(OH)	8.827
Magnetite ^[4]	Fe ^{III} ₂ Fe ^{II} O ₄	26.910
Hematite ^[1]	Fe ^{III} ₂ O ₃	20.044
Halite ^[1]	NaCl	1.560
Siderite ^[1]	Fe ^{II} CO ₃	-11.950
Anhydrite ^[1]	CaSO ₄	-5.360
Brucite ^[1]	Mg(OH) ₂	-11.610
Gypsum ^[1]	CaSO ₄ .2H ₂ O	-5.010
Amorph. Silica ^[1]	SiO ₂	-2.201
Cristobalite ^[1]	SiO ₂	-2.700
Thenardite ^[1]	Na ₂ SO ₄	-0.870
Jarosite ^[1]	KFe ^{III} ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-15.600
Chabazite Na ^[2]	[Si ₈ Al ₄ O ₂₄]Na _{3.5} Ca _{0.25} 13H ₂ O	-50.900
Chrysotile ^[3]	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	24.500
Chamosite-7A ^[3]	Fe ^{II} ₂ Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄	-11.000
Greenalite ^[3]	Fe ^{II} ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	17.430
Cronstedtite ^[3]	Fe ^{II} ₂ Fe ^{III} ₂ SiO ₅ (OH) ₄	12.180
Chlorite FeAl ^[2]	[Si ₂ Al ₂ O ₁₀ (OH) ₂](Fe ^{II} Al ₂)(Fe ^{II} ₃)(OH) ₆	-28.050
Chlorite MgAl ^[2]	[Si ₂ Al ₂ O ₁₀ (OH) ₂](MgAl ₂)(Mg ₃)(OH) ₆	-11.740
Smectite Na ^[2]	[(Si _{3.96} Al _{0.04} O ₁₀)(OH) ₂](Al _{1.52} Fe ^{III} _{0.18} Mg _{0.27})Na _{0.4}	-25.210
Smectite Ca ^[2]	[(Si _{3.96} Al _{0.04} O ₁₀)(OH) ₂](Al _{1.52} Fe ^{III} _{0.18} Mg _{0.27})Ca _{0.2}	-25.180
Saponite Fe ^{II} ^[2]	[(Si _{3.67} Al _{0.33} O ₁₀)(OH) ₂](Fe ^{II} ₃)Na _{0.33}	6.930
Nontronite-A ^[2]	[(Si _{3.84} Al _{0.94} O ₁₀)(OH) ₂](Fe ^{III} _{0.9} Mg _{0.33} Ca _{0.105} Na _{0.05} K _{0.2})	-19.520

^[1] Base de données de KIRMAT, ^[2] Méthode développée par Vieillard (2000, 2002), ^[3] Base de données de EQ3/6, ^[4] Chivot (2004) pour la réaction : Fe^{III}Fe^{II}O₄ + 8H⁺ + 2e⁻ ⇌ 4H₂O + 3Fe²⁺.

2.7.2 Minéraux secondaires sursaturés par rapport à la solution équilibrée à 100°C avec la bentonite MX-80

Précédemment, un fluide équilibré à 100°C avec l'ensemble des minéraux constitutifs de la bentonite a été défini. Un simple test d'équilibre réalisé à l'aide de KIRMAT met en évidence que ce fluide est sursaturé vis-à-vis de quelques minéraux secondaires. Les phases minérales concernées sont présentées dans le tableau 2.5 avec leurs produits d'activité dans le fluide équilibré, les valeurs des constantes issues de la base de données du logiciel ou estimées par la méthode de détermination de Vieillard (2000, 2002), et les valeurs considérées au cours de nos modélisations.

Tableau 2.5 : Données thermodynamiques retenues pour les minéraux secondaires sursaturés par rapport à la solution équilibrée à 100°C avec la bentonite MX-80.

Minéral	log Q	log K	log (Q/K)	log K retenu	Δ log K
Kaolinite	-30.208	-31.870 ^[1]	1.662	-30.200	1.670
Illite	-34.062	-35.234 ^[1]	1.172	-34.000	1.234
Laumontite	-23.708	-26.380 ^[1]	2.672	-23.700	2.680
Vermiculite	6.574	5.510 ^[2]	1.064	6.600	1.090
Phillipsite Na	-70.378	-71.540 ^[2]	1.162	-70.350	1.190
Saponite MgFe ^{II}	2.792	-1.810 ^[2]	4.602	2.800	4.61
Saponite	4.072	1.720 ^[2]	2.352	4.100	2.38

^[1] Base de données de KIRMAT,

^[2] Méthode de détermination de Vieillard (2000, 2002).

Le tableau 2.6 présente les formules structurales des minéraux secondaires sursaturés par rapport à la solution équilibrée à 100°C avec la bentonite MX-80.

Tableau 2.6 : Formules structurales des minéraux secondaires sursaturés par rapport à la solution équilibrée à 100°C avec la bentonite MX-80.

Minéral	Formule structurale
Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Illite	$[(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10})(\text{OH})_2](\text{Al}_{1.8}\text{Mg}_{0.25})\text{K}_{0.6}$
Laumontite	$\text{SiAl}_2\text{CaO}_{16}\text{H}_8$
Vermiculite	$[(\text{Si}_{3.19}\text{Al}_{0.81}\text{O}_{10})(\text{OH})_2](\text{Al}_{0.08}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.295}\text{Mg}_{2.61}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.015})\text{Mg}_{0.218}$
Phillipsite Na	$[\text{Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{32}]\text{Na}_5\text{Ca}_{0.5}12\text{H}_2\text{O}$
Saponite MgFe ^{II}	$[(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{10})(\text{OH})_2](\text{Al}_{0.33}\text{Fe}^{\text{II}}_{1.15}\text{Mg}_{1.355})\text{Mg}_{0.165}$
Saponite	$[(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10})(\text{OH})_2](\text{Al}_{0.25}\text{Fe}^{\text{II}}_{1.25}\text{Mg}_{1.5})\text{Ca}_{0.05}\text{Na}_{0.15}$

Les constantes d'équilibre de ces quelques minéraux secondaires (tableau 2.5) sont corrigées pour intégrer cette sursaturation comme une différence de solubilité. La possibilité

d'un équilibre à 100°C entre la bentonite MX-80 et son fluide interstitiel s'appuie sur les travaux de Guillaume (2002) qui, à 80°C pendant 9 mois, quel que soit le système expérimental considéré, n'observe aucune variation significative de la minéralogie et de la cristallographie des argiles des échantillons. La correction des constantes d'équilibre laisse ainsi à la barrière ouvragée une possibilité d'équilibre thermodynamique initial, le système géochimique est donc dans un état initial qui ne peut pas évoluer de manière spontanée. Cette considération autorise une estimation de l'effet des seules perturbations engendrées par le fluide provenant du milieu géologique et par la corrosion du fer métal. Il est à noter que les modifications apportées restent toutes dans une barre d'erreur acceptable au regard des différences pouvant être obtenues à partir des méthodes de détermination utilisées par Tardy et Garrels (1974, 1976, 1977) et par Vieillard (2000, 2002). Vieillard (2000) estime l'enthalpie libre de formation d'une montmorillonite avec une précision de $\pm 0,25\%$. Ceci se traduit alors par une erreur sur le produit de solubilité ($\log K$ à 25°C) de ± 2.3 unités logarithmiques. Les écarts entre les constantes thermodynamiques non modifiées et celles considérées dans nos simulations (tableau 2.5) peuvent sembler importants, cependant ils ne reflètent en réalité que des variations minimales de l'enthalpie libre de formation des minéraux considérés.

2.8 Solution solide

Lorsqu'une phase minérale voit sa composition chimique évoluer par substitution d'éléments chimiques dans au moins un site, elle se comporte comme une solution solide entre deux ou plusieurs pôles minéraux, composés définis (Fritz, 1981). La partie suivante présente les propriétés thermodynamiques spécifiques, et l'application du concept de solution solide au traitement de l'échange cationique fréquemment rencontré dans les phases argileuses.

2.8.1 Généralités

Dans les milieux naturels, la plupart des minéraux sont considérés comme des composés définis, de formule chimique connue et stable. Cependant, en réalité, un minéral peut avoir une composition variable intermédiaire entre celles de plusieurs constituants ayant des compositions définies, appelés pôles de solution solide. Les sites équivalents des réseaux cristallins peuvent être le lieu de substitutions qui surviennent lors de la formation du minéral

ou qui sont induites par des phénomènes d'altération ou de diagenèse. Les substitutions possibles qui se produisent dans les réseaux cristallins sont souvent limitées :

- si les atomes ou les ions qui remplacent les éléments initialement présents sont plus gros, il y a déformation du réseau cristallin,
- si les charges électriques ne sont pas équivalentes.

Cela permet de définir un intervalle de composition de la solution solide. Une phase minérale M assimilée à une solution solide peut être décrite comme un assemblage de n pôles purs. Soit p_i un pôle pur de la solution solide, et X_i sa fraction molaire dans la solution solide. L'activité d'un pôle d'une solution solide est égale à sa fraction molaire que multiplie son coefficient d'activité λ_i . Dans ces conditions, le potentiel chimique du pôle p_i dans la solution solide s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(\lambda_i \cdot X_i) \quad \text{Eq. 43}$$

L'équilibre thermodynamique entre la solution solide et la phase aqueuse se traduit par l'égalité des potentiels chimiques de chacun de ses pôles avec les constituants de la phase aqueuse. Pour chaque pôle de la solution solide, la loi d'action de masse se traduit par la relation généralisée de la loi d'action de masse (Fritz, 1981) :

$$Q_{m_i} = \lambda_i X_i \cdot K_{p_i} \Leftrightarrow \frac{Q_{p_i}}{K_{p_i}} = \lambda_i \cdot X_i \quad \text{Eq. 44}$$

où Q_{p_i} est le produit ionique d'activité de la réaction d'hydrolyse du pôle p_i , K_{p_i} est la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction d'hydrolyse, X_i est la fraction molaire, λ_i est le coefficient d'activité.

La formation du pôle p_i dans la solution solide se réalise pour une valeur du produit ionique d'activité inférieure à celle nécessaire pour la formation du minéral p_i pur puisque par définition $X_i \leq 1$. Ceci traduit l'effet stabilisant de la solution solide par rapport aux pôles purs.

Une solution solide est dite idéale si les coefficients d'activité λ_i des pôles p_i sont égaux à 1 ($\lambda_i = 1$). Dans ce cas, la somme des fractions molaires des pôles constitutifs d'une solution solide étant égale à 1, la condition générale d'équilibre thermodynamique entre la solution solide idéale définie par n pôles purs et la phase aqueuse s'écrit (Fritz, 1981) :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_{p_i}}{K_{p_i}} = 1 \quad \text{Eq. 45}$$

Le choix des pôles détermine une gamme de compositions possibles pour la solution solide qui se forme à l'équilibre thermodynamique avec une phase aqueuse de composition connue. Les équations montrent que plus un pôle de la solution solide est proche de l'équilibre thermodynamique par rapport à la phase aqueuse, plus sa fraction molaire dans la solution solide qui se forme à l'équilibre avec la phase aqueuse est importante. On peut ainsi prévoir la composition de la solution solide qui se forme à l'équilibre thermodynamique avec une phase aqueuse de composition connue. En général, on se limite à une hypothèse de solution solide idéale en première approximation faute de connaître les comportements non idéaux (Blanc, 1996).

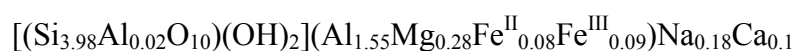
2.8.2 L'échange sodicalcique par le biais d'une solution solide bipolaire et idéale de montmorillonite

Il existe dans les argiles des cations en positions échangeables. Les lois régissant les solutions solides peuvent alors s'appliquer en considérant un pôle de solution solide par cation échangeable.

2.8.2.1 Solution solide et échange cationique

Les minéraux argileux sont organisés en feuillets avec un déficit de charge électrique des couches tétraédriques et octaédriques compensé par des cations adsorbés dans les sites interfoliaires. Les argiles possèdent de ce fait une capacité d'échange cationique (C.E.C) exprimée généralement en milliéquivalents/100 g d'échantillon sec. Cet échange concerne un très grand nombre de cations, les principaux étant Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} .

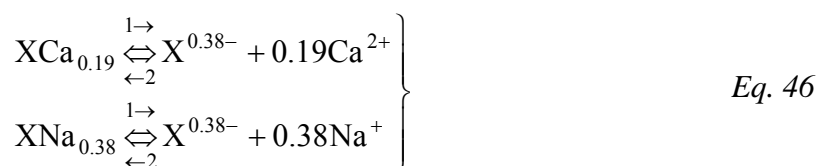
La bentonite MX-80 du Wyoming est constituée par une large proportion de montmorillonite dont une formule structurale a été proposée par Guillaume (2002). La phase argileuse est une montmorillonite à faible charge avec deux cations (sodium et calcium) en position échangeable. La formule d'une demi-maille est :



Cette montmorillonite peut être décomposée en deux pôles : l'un avec uniquement du sodium en position échangeable, et l'autre purement calcique. Ces deux pôles de solution solide permettent la prise en compte de l'échange sodium calcium réalisé au sein d'une montmorillonite. Les formules structurales proposées pour ces pôles respectent l'organisation générale de la smectite définie précédemment :

- $[(\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{10})(\text{OH})_2](\text{Al}_{1.55}\text{Mg}_{0.28}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.08}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.09})\text{Ca}_{0.19}$ pour le pôle calcique,
- $[(\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{10})(\text{OH})_2](\text{Al}_{1.55}\text{Mg}_{0.28}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.08}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.09})\text{Na}_{0.38}$ pour le pôle sodique.

En notant X la partie chargée négativement (déficit de charge), on a :



Soit $K_{\text{Ca(T)}}^1$ et $K_{\text{Na(T)}}^1$ les constantes d'équilibre des réactions respectives considérées à la température T. A l'équilibre thermodynamique, on a :

$$k_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}(\text{T})} = \frac{K_{\text{Na(T)}}^1}{K_{\text{Ca(T)}}^1} \quad \text{Eq. 47}$$

où $k_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}(\text{T})}$ est la constante d'échange des ions sodiums calciums à la température T.

A la température T, si l'on définit $K_{\text{Pôle Na(T)}}^1$ et $K_{\text{Pôle Ca(T)}}^1$ comme les constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse des pôles sodique et calcique de la solution solide de montmorillonite, on a :

$$k_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}(\text{T})} = \frac{K_{\text{Na(T)}}^1}{K_{\text{Ca(T)}}^1} = \frac{K_{\text{Pôle Na(T)}}^1}{K_{\text{Pôle Ca(T)}}^1} \quad \text{Eq. 48}$$

2.8.2.2 Répartitions des pôles sodique et calcique de la solution solide

La proportion des deux pôles de la solution solide doit respecter la composition initiale de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. Les fractions molaires sont calculées par les équations :

$$X_{\text{Na}} = \frac{Z_{\text{Na}} \cdot X_{\text{Na}}}{Z_{\text{Na}} \cdot X_{\text{Na}} + Z_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{Ca}}} \quad \text{Eq. 49}$$

Et :

$$X_{Ca} = 1 - X_{Na} \quad \text{Eq. 50}$$

où X_{Na} et X_{Ca} sont respectivement les fractions molaires du pôle sodique et calcique dans la solution solide, x_{Na} et x_{Ca} sont le nombre de moles de sodium et calcium dans la formule structurale ($x_{Na} = 0.18$ et $x_{Ca} = 0.1$) proposée par Guillaume (2002), z_{Na} fait référence à la charge de l'ion sodium et z_{Ca} à la charge de l'ion calcium.

Le tableau 2.7 présente les fractions molaires ainsi calculées et les fractions volumiques résultantes dans la bentonite MX-80.

Tableau 2.7 : Distribution des pôles sodique et calcique de la solution solide idéale de montmorillonite.

Pôle	Fraction molaire	Fraction volumique
Sodique	0.4737	0.3996
Calcique	0.5263	0.4439
Total	1	0.8435

Les fractions volumiques sont calculées en considérant les volumes molaires des deux pôles comme identiques.

2.8.2.3 Détermination des constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse des pôles sodique et calcique de la solution solide

Les simulations considèrent une solution saturant initialement la bentonite MX-80. Cette solution est thermodynamiquement équilibrée à 100°C avec l'ensemble des minéraux constitutifs de la barrière ouvragée, et plus particulièrement avec la montmorillonite. Dans ces conditions, les produits d'activité de pôles de la solution solide peuvent être calculés à l'aide du code géochimique KIRMAT. On a :

$$\log Q_{\text{Pôle Na}(100^\circ\text{C})}^1 = -26.209$$

Et :

$$\log Q_{\text{Pôle Ca}(100^\circ\text{C})}^1 = -25.795$$

où $Q_{\text{Pôle Na}(100^\circ\text{C})}^1$ et $Q_{\text{Pôle Ca}(100^\circ\text{C})}^1$ représentent respectivement le produit d'activité du pôle sodique et calcique dans la solution équilibrée à 100°C avec la bentonite MX-80.

La formule générale de la montmorillonite (Guillaume, 2002) est à l'équilibre à 100°C avec le liquide interstitiel de la bentonite MX-80, il doit donc en être de même avec la solution solide de montmorillonite. En considérant la solution solide comme idéale ($\lambda_i = 1$), les constantes d'équilibre peuvent être calculées à l'aide de l'équation précédente (Eq. 44). On a :

$$\log K_{\text{Pôle Na}(100^\circ\text{C})}^1 = \log Q_{\text{Pôle Na}(100^\circ\text{C})}^1 - \log X_{\text{Na}} \quad \text{Eq. 51}$$

Soit :

$$\log K_{\text{Pôle Na}(100^\circ\text{C})}^1 = -25.884$$

où $K_{\text{Pôle Na}(100^\circ\text{C})}^1$ fait référence à la constante d'équilibre à 100°C du pôle sodique de la solution solide.

Et :

$$\log K_{\text{Pôle Ca}(100^\circ\text{C})}^1 = \log Q_{\text{Pôle Ca}(100^\circ\text{C})}^1 - \log X_{\text{Ca}} \quad \text{Eq. 52}$$

D'où :

$$\log K_{\text{Pôle Ca}(100^\circ\text{C})}^1 = -25.516$$

où $K_{\text{Pôle Ca}(100^\circ\text{C})}^1$ est à la constante d'équilibre à 100°C du pôle calcique de la solution solide.

2.8.2.4 Constante d'échange sodium calcium de la montmorillonite

La constante d'échange $k_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}(100^\circ\text{C})}$ à 100°C peut s'exprimer par la relation :

$$k_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}(100^\circ\text{C})} = \frac{K_{\text{Pôle Na}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{Pôle Ca}(100^\circ\text{C})}^1} \quad \text{Eq. 53}$$

Soit :

$$\begin{aligned} \log k_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}(100^\circ\text{C})} &= \log K_{\text{Pôle Na}(100^\circ\text{C})}^1 - \log K_{\text{Pôle Ca}(100^\circ\text{C})}^1 \\ &= -0.368 \end{aligned} \quad \text{Eq. 54}$$

Le logarithme de la constante d'échange ainsi obtenue est proche de celui déterminé par Fritz (1981) qui trouve une valeur de -0.502 à la température de 100°C. Le logarithme de

la constante d'échange à 100°C de la base de données de PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999) est moins élevé avec une valeur de -1.053.

2.8.2.5 Diagramme reliant les degrés de saturation des deux pôles et traitement de la solution solide idéale de montmorillonite

Soit Ω_{Ca} et Ω_{Na} respectivement les taux de saturation du pôle calcique et sodique de la solution solide idéale de montmorillonite placée dans un fluide interstitiel. Une solution à l'équilibre avec un minéral possédant une composition fixe et identique à l'un des pôles de la solution solide (pôle Ca ou Na) voit son degré de saturation égal à 1. Dans un diagramme $\Omega_{Na}=f(\Omega_{Ca})$, il est alors représenté par un point situé sur la droite (E_{Ca}) si la composition du minéral est identique à celle du pôle calcique, ou sur la droite (E_{Na}) si le minéral a la même composition que le pôle sodique. Les équilibres entre le fluide et la solution solide permettent de tracer les autres limites du diagramme $\Omega_{Na}=f(\Omega_{Ca})$ présenté dans la figure 2.4. La solution solide binaire idéale de montmorillonite présente initialement et équilibrée à 100°C dans le système barrière ouvragée voit les taux de sursaturation de chacun des pôles égaux à leur fraction molaire. Initialement la phase possède une composition I ($X_{Ca} = 0.5263$, $X_{Na} = 0.4737$), et la condition d'équilibre peut être exprimée sous la forme :

$$\left. \begin{array}{l} \Omega_{Ca} = X_{Ca} \\ \Omega_{Na} = X_{Na} \end{array} \right\} \quad Eq. 55$$

Dans un diagramme $\Omega_{Na}=f(\Omega_{Ca})$, on peut représenter le taux de saturation des pôles d'une solution solide idéale à l'équilibre ($\sum_{i=1}^n \Omega_i = 1$) avec la solution dans laquelle elle est placée. Ce qui se traduit dans la solution solide binaire et idéale de montmorillonite par la relation :

$$\Omega_{Na} = 1 - \Omega_{Ca} \quad Eq. 56$$

La résultante de cette fonction est une droite que nous nommons (S_T).

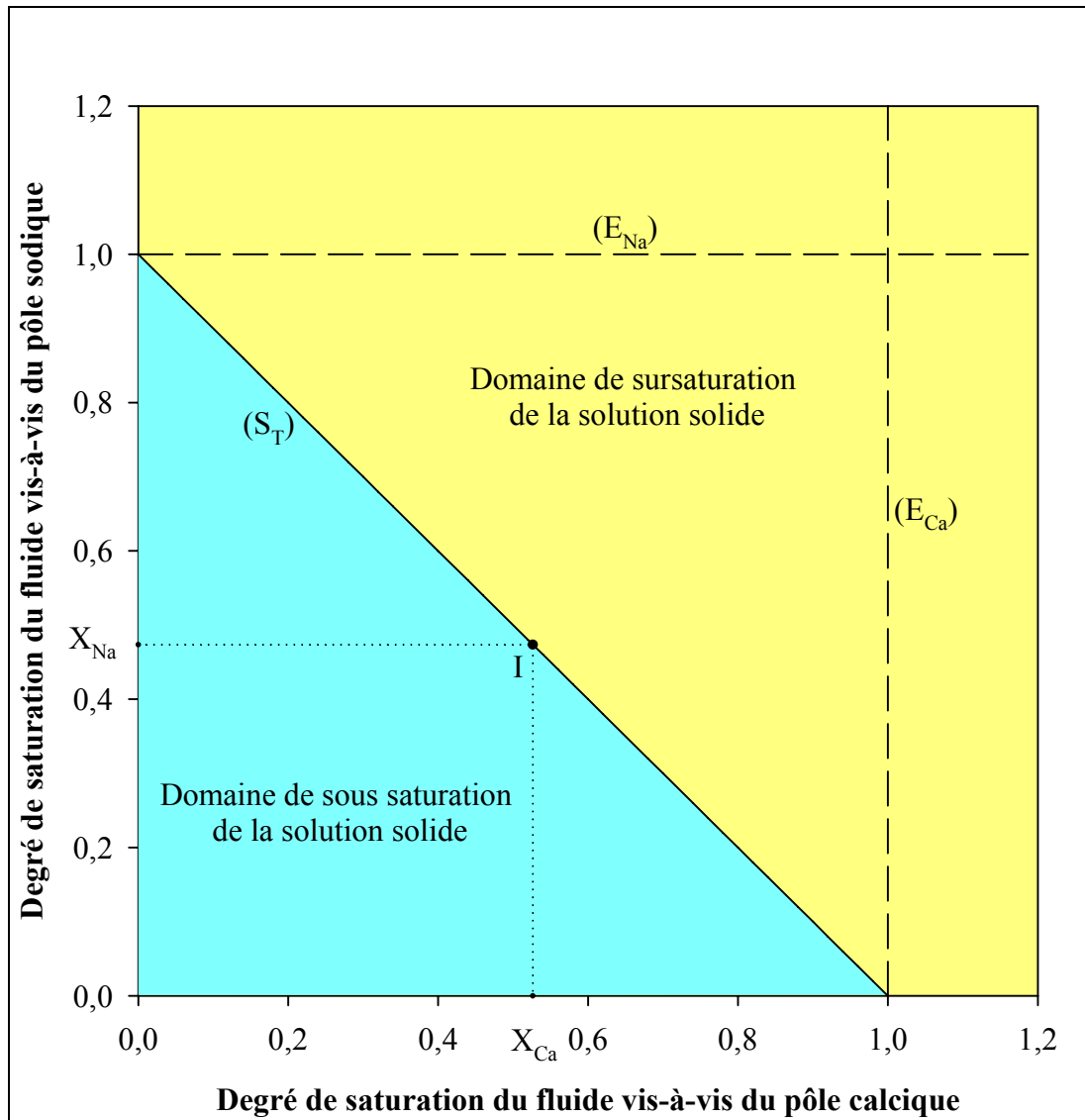


Figure 2.4 : Diagramme $\Omega_{Na}=f(\Omega_{Ca})$ appliqué à une solution solide idéale de montmorillonite constituée d'un pôle calcique et d'un pôle sodique. Le point I représente la solution solide initiale, de composition donnée ($X_{Ca} = 0.5263$, $X_{Na} = 0.4737$). (E_{Ca}) est la droite de saturation du fluide vis-à-vis du pôle calcique, (E_{Na}) est la droite de saturation du fluide vis-à-vis du pôle sodique, (S_T) est la droite d'équilibre thermodynamique du fluide vis-à-vis de la solution solide.

La droite (S_T) du diagramme $\Omega_{Na}=f(\Omega_{Ca})$ (figure 2.4) représente toutes les possibilités de saturation des pôles afin que le fluide interstitiel soit en équilibre thermodynamique avec la solution solide. Initialement la solution solide de montmorillonite possède une composition I ($X_{Ca} = 0.5263$, $X_{Na} = 0.4737$) mais la fraction molaire des pôles sodique et calcique peut changer tout en vérifiant la relation suivante valable pour un équilibre thermodynamique avec la solution aqueuse :

$$X_{Na} = 1 - X_{Ca} \quad \text{Eq. 57}$$

Durant l'évolution du système fluide-roche, il se peut que la relation (Eq. 57) ait tendance à ne plus être vérifiée (par exemple suite au transport de masse). Au dessus de la droite (S_T) de la figure 2.4, le fluide interstitiel est sursaturé par rapport à la solution solide de montmorillonite. De même, en dessous de cette droite le liquide interstitiel est sous-saturé vis-à-vis de la phase complexe. Le traitement de la solution solide à l'équilibre thermodynamique ne permet pas l'évolution vers les domaines de sursaturation et de sous-saturation du liquide interstitiel. Deux cas de figure peuvent alors se présenter :

- le liquide interstitiel a tendance à se sursaturer vis-à-vis de la solution solide. Dans ce cas de figure, le système va conserver l'équilibre thermodynamique en précipitant une certaine quantité de chacun des pôles. Le liquide interstitiel va alors s'appauvrir en éléments chimiques mis en jeu lors la réaction de précipitation. Ceci a pour effet de conserver l'équilibre thermodynamique entre le liquide interstitiel et la solution solide.
- le liquide interstitiel a tendance à se sous-saturer vis-à-vis de la solution solide. A l'inverse, une certaine quantité de chacun des pôles est instantanément dissoute. Ceci a pour effet d'enrichir le liquide interstitiel en éléments chimiques, et de le maintenir en équilibre thermodynamique avec la solution solide.

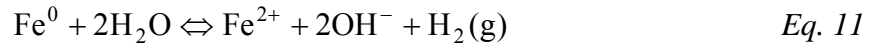
Le traitement d'une solution solide à l'équilibre, et dont le liquide interstitiel a tendance à se sursaturer, est limité par la porosité qui doit impérativement être supérieure à zéro. La précipitation de la solution solide nécessite un espace permettant l'extension volumique de la phase minérale. Le maintien de l'équilibre thermodynamique implique aussi que la solution solide ne peut compenser la tendance à la sous-saturation que tant que la quantité des deux pôles (sodique et calcique) est supérieure à 0. En effet, au minimum deux pôles doivent être présents afin de considérer une solution solide. Si la solution solide possède plus de deux pôles, le modèle sait supprimer un pôle dont la quantité (et donc la fraction molaire) tend vers zéro.

2.9 Thermodynamique de la corrosion

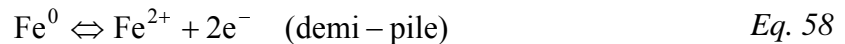
L'introduction de la réaction de corrosion des surconteneurs en acier dans les simulations nécessite une description thermodynamique du processus.

2.9.1 Réaction de corrosion en milieu réduit

Seule la phase de corrosion du fer en milieu réducteur est considérée pour la prévision du comportement à long terme d'une barrière ouvragée mise en situation de stockage. Dans ces conditions, le métal se dissocie par corrosion aqueuse conformément à la réaction :



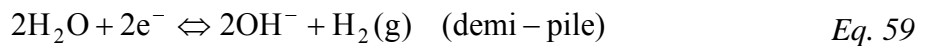
Cette réaction est constituée par deux demi-piles. La première concerne le fer :



dont le potentiel standard à 25°C est :

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -440 \text{ mV}$$

Pour la seconde demi-pile, dans le cas d'une corrosion sans oxygène disponible, le rôle d'accepteur d'électrons est joué par l'eau selon le mécanisme :



dont le potentiel standard à 25°C est :

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -830 \text{ mV}$$

Ces demi-piles sont gouvernées par les lois thermodynamiques classiques décrites précédemment. D'une manière générale, dans les milieux naturels, un système de corrosion est très éloigné de son équilibre thermodynamique. Un diagramme de Pourbaix montrerait que le fer ne peut être à l'équilibre thermodynamique dans le domaine de stabilité de l'eau. L'introduction de la réaction de corrosion du surconteneur en milieu réduit dans KIRMAT est présentée dans le paragraphe 2.9.4.

2.9.2 Le fer ferreux en solution

Le fer est principalement soluble sous sa forme ferreuse dans les solutions aqueuses non fortement acides. En présence d'oxygène, le fer ferreux est oxydé pour former du fer ferrique, rapidement incorporé dans des phases solides. En milieu réduit, la concentration en fer ferreux augmente avec la diminution du potentiel d'oxydoréduction. La température

élevée des conteneurs de déchets radioactifs peut influencer sur le fer ferreux présent en solution. Chivot (2004) explique que l'élévation de la température du milieu (figure 2.5) a pour effet de :

- déplacer globalement tous les domaines de prédominance des espèces vers des pH plus acides,
- diminuer le domaine d'existence majoritaire de l'espèce Fe^{2+} ,
- élargir le domaine de prédominance de l'espèce neutre $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$.

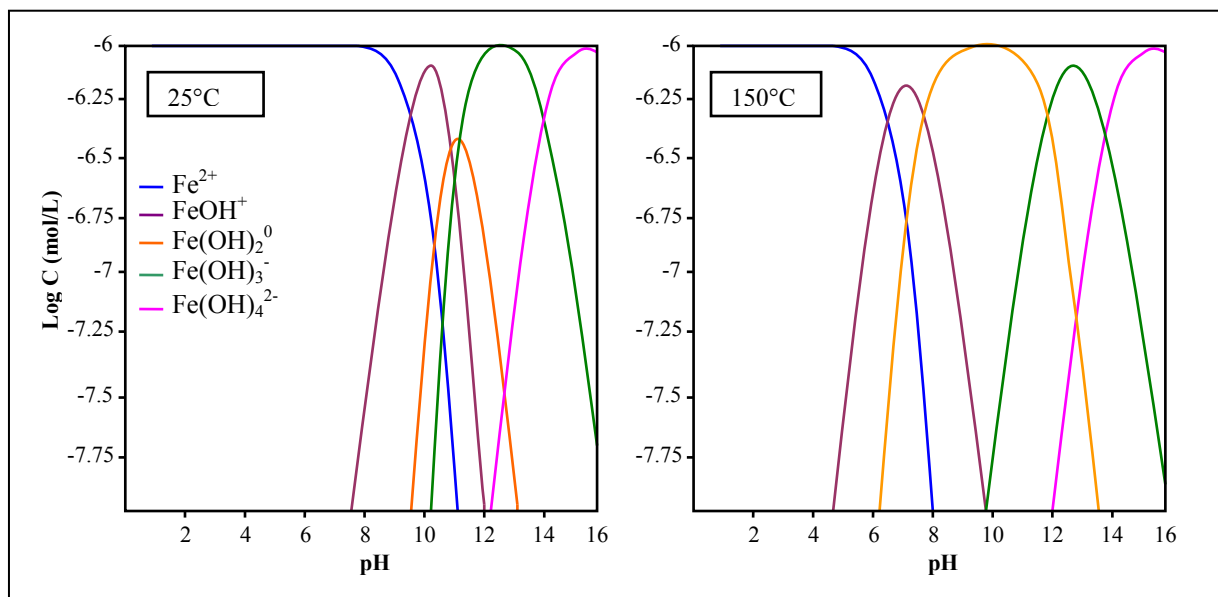
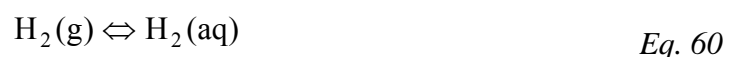


Figure 2.5 : Diagrammes de répartition des espèces hydrolysées du fer ferreux (Fe^{II}) à 25°C et 150°C en fonction du pH (Chivot, 2004).

2.9.3 Prise en compte de l'hydrogène dans le modèle

En milieu réducteur, la corrosion du fer libère de l'hydrogène (Eq. 11). Ainsi la réaction d'hydrolyse du fer métal peut être limitée par la désaturation en fluide de la zone concernée (surtout si le milieu est peu perméable engendrant une accumulation de ce gaz : cas des barrières ouvragées). KIRMAT, ne fonctionnant qu'en milieu totalement saturé en fluide, ne peut pas prendre en compte cette hypothèse de désaturation et d'évolution triphasique (solide, liquide et gaz). Le logiciel considère la présence de cette phase gazeuse que sous la forme d'une pression partielle si celle-ci est connue. Toutefois, afin de simuler au mieux le processus de corrosion, l'hydrogène est intégré à nos modélisations sous sa forme dissoute. La mise en solution de l'hydrogène gazeux obéit à la relation :



La concentration en hydrogène dissous $[H_2(aq)]$ (mol.kg^{-1} d' H_2O) est alors directement proportionnelle à la pression partielle p_{H_2} (atm) de l'hydrogène gazeux. A une température T constante, la loi de Henry rend compte que :

$$[H_2(aq)] = K_{H_2}^{\text{Henry}} \cdot p_{H_2} \text{ (g)} \quad \text{Eq. 61}$$

où $K_{H_2}^{\text{Henry}}$ fait référence à la constante de Henry ($\text{mol.kg}^{-1}.\text{atm}^{-1}$).

L'application de la loi de Henry (Eq. 61) nécessite que le code géochimique KIRMAT calcule la fugacité en hydrogène gazeux, et ceci malgré l'hypothèse d'un milieu totalement saturé en fluide. L'hydrogène aqueux résultant de l'application de la loi peut interagir avec les espèces chimiques présentes en solution. La forme aqueuse de l'hydrogène peut diffuser et participer notamment à la réduction des ions sulfates dans la barrière ouvragée (Cai *et al.*, 2003). Cependant, compte tenu de la valeur extrêmement faible de la constante de Henry relative à la mise en solution de l'hydrogène, le processus peut avoir une influence significative sur le système modélisé que si l'hydrogène gazeux est produit en grande quantité. Le transfert de l'hydrogène gazeux n'étant pas simulé par le calcul, un volume gazeux en milieu non saturé va s'accumuler au voisinage du fer corrodé en milieu réduit (absence de transport de masse pour les gaz et constante de Henry faible). Il est alors possible que cette accumulation rapproche la réaction de corrosion du fer (Eq. 11) de son équilibre thermodynamique. Ce phénomène peut avoir des répercussions sur la vitesse de corrosion des surconteneurs en acier (voir chapitre III). En admettant que la réaction puisse atteindre un équilibre thermodynamique, il est possible de calculer la fugacité en hydrogène nécessaire à cet équilibre en fonction du pH et en fonction de la concentration en ions Fe^{2+} (tableau 2.8). La constante d'équilibre thermodynamique à 100°C de la réaction d'hydrolyse du fer métal (Eq. 11) est issue de la base de données de KIRMAT ($10^{-11.68}$).

Tableau 2.8 : Fugacités en hydrogène à 100°C obtenues à partir de la réaction d'hydrolyse du fer métal en fonction des conditions de pH et de la concentration en Fe^{2+} .

pH	Concentration en Fe^{2+} ($\text{mol.kg}^{-1} H_2O$)							
	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
7	0.844	1.844	2.844	3.844	4.844	5.844	6.844	7.844
8	-1.156	-0.156	0.844	1.844	2.844	3.844	4.844	5.844
9	-3.156	-2.156	-1.156	-0.156	0.844	1.844	2.844	3.844
10	-5.156	-4.156	-3.156	-2.156	-1.156	-0.156	0.844	1.844
11	-7.156	-6.156	-5.156	-4.156	-3.156	-2.156	-1.156	-0.156
12	-9.156	-8.156	-7.156	-6.156	-5.156	-4.156	-3.156	-2.156

log (fugacité en H_2) (atm)

La fugacité de l'hydrogène varie fortement en fonction du pH et de la concentration en Fe^{2+} . Cette fugacité dépend aussi de la température considérée, le même exercice réalisé à 25°C met en évidence des fugacités en hydrogène supérieures d'environ trois ordres de grandeur par rapport aux valeurs calculées à 100°C (tableau 2.8). Le principal produit de corrosion du fer en milieu réduit est la magnétite (Andra, 2005c). Le pH et la concentration en Fe^{2+} dans solution au contact du métal peut être fixée par l'équilibre thermodynamique de ce produit de corrosion. Chivot (2004) calcule les diagrammes de solubilité de la magnétite entre 25°C et 150°C dans l'eau pure en fonction du pH (figure 2.6). A 100°C et en condition basique ($9 < \text{pH} < 10$), une solution est à l'équilibre thermodynamique avec la magnétite pour des concentration en Fe^{2+} de $10^{-8} \text{ mol.kg}^{-1}$ d' H_2O (figure 2.6). Si l'on se réfère au tableau 2.8 la fugacité en hydrogène est alors comprise entre $10^{0.844} \text{ atm}$ et $10^{2.844} \text{ atm}$.

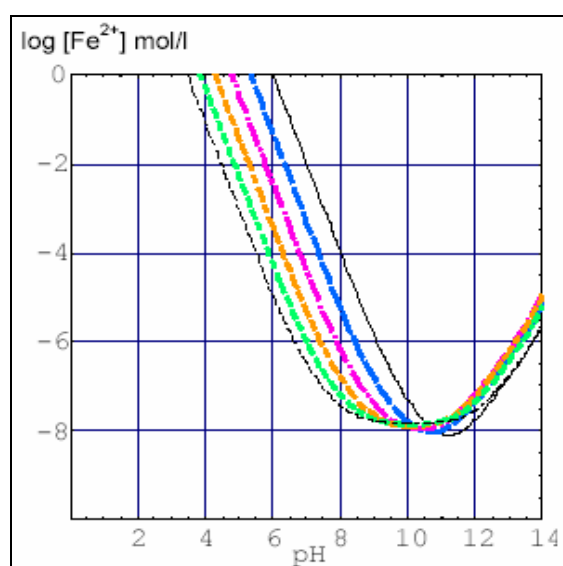
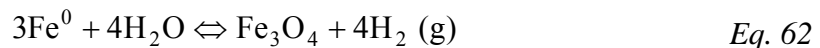


Figure 2.6 : Diagrammes de solubilité de la magnétite Fe_3O_4 entre 25°C et 150°C dans l'eau pure en fonction du pH (d'après Chivot, 2004). Légende : (noir) 25°C, (bleu) 50°C, (mauve) 75°C, (orange) 100°C, (vert) 125°C et (noir) 150°C

La précipitation à 25°C de nanoparticules de magnétite a été réalisée par Faivre *et al.* (2004) en condition de pH contrôlée (~ 10.5), et avec une concentration en oxygène dissous quasi nulle. Les auteurs ont mis en évidence que la cinétique de précipitation de la phase minérale est relativement lente, et que la phase n'apparaît que pour des concentrations totales en fer supérieures à $0.009 \text{ mol.kg}^{-1}$. Il est donc probable que la concentration en Fe^{2+} dans un fluide en contact avec du fer corrodé en milieu réduit soit en réalité nettement supérieure à

celle nécessaire à l'équilibre thermodynamique de la magnétite. Dans ce cas, considérant la réaction d'hydrolyse du fer (*Eq. 11*), la pression exercée par l'hydrogène pourrait être beaucoup plus faible (tableau 2.8). La pression d'hydrogène pouvant être calculée au sein de l'alvéole de stockage dépend directement du mode traitement (thermodynamique ou cinétique) choisi pour les produits de corrosion.

Certains auteurs considèrent l'équilibre thermodynamique entre le fer et la magnétite grâce à la relation :



Se référant à la loi d'action de masse et considérant l'équilibre fer-magnétite à 25°C, Platts *et al.* (1994) estiment que la pression exercée par l'hydrogène est d'environ 790 atm. A 25°C, la constante de la réaction calculée à partir de la base de données de KIRMAT est de $10^{12.28}$. Ceci permet de calculer une fugacité en hydrogène de 1174 atm indépendamment des conditions de pH et de la concentration en fer. A titre de comparaison, les grandeurs thermodynamiques à 25°C issues de Chivot (2004) permettent d'estimer une constante égale à $10^{11.42}$. La valeur calculée de la pression d'hydrogène est alors de 718 atm. L'évaluation de la pression en hydrogène est extrêmement sensible aux incertitudes associées aux données thermodynamiques. Considérant la constante de la réaction à 100°C extraite de la base de données de KIRMAT ($10^{11.74}$), la fugacité en hydrogène est de 862 atm. Il apparaît donc qu'une augmentation de la température entraîne une diminution de la pression en hydrogène nécessaire à l'équilibre thermodynamique de la réaction de corrosion des surconteneurs. Le blocage de la réaction de corrosion par l'hydrogène semble cependant peu probable puisqu'il faudrait des pressions d'hydrogène très nettement supérieures à la pression lithostatique (Andra, 2005c). De plus l'hydrogène est un gaz très mobile qui diffuse dans le système.

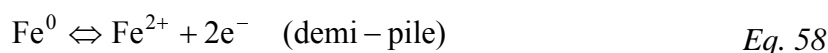
Les estimations de la fugacité en hydrogène établies à partir de l'hydrolyse du fer et de l'équilibre fer/magnétite donnent des résultats qui peuvent sembler contradictoires. Elles doivent être considérées avec beaucoup de prudence. En effet la réaction d'hydrolyse du métal (*Eq. 11*) ne tient pas compte de l'effet du potentiel d'oxydoréduction sur la réaction de corrosion. Les différents états de corrosion du fer métal en présence de fluide (corrosion, passivation ou immunité) varient en fonction des conditions de pH et d'oxydoréduction (Chivot, 1995 ; 1998). La réaction d'équilibre fer/magnétite (*Eq. 62*) ne rend pas compte des

effets de la concentration en fer, du pH et du potentiel d'oxydoréduction. Le diagramme de solubilité de la magnétite (figure 2.6) met en évidence que le pH et la concentration en fer ont une incidence sur l'équilibre thermodynamique du minéral. La pression en hydrogène (résultant de la corrosion du surconteneur) pouvant être calculée dépend donc des schémas réactionnels considérés au cours des simulations.

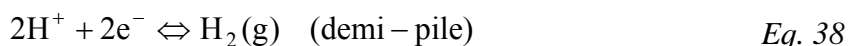
La pression en hydrogène peut également dépendre de la nature des phases minérales présentes dans le système géochimique. Trotignon *et al.* (1998) ont modélisé l'évolution géochimique sur 1000 ans d'une barrière ouvragée en bentonite soumise simultanément à une eau souterraine granitique, sur la surface externe, et à un flux permanent de fer produit par la corrosion d'un surconteneur. La simulation proposée par les auteurs montre que la pression partielle en hydrogène dans la barrière argileuse pourrait rester faible pendant une longue période à cause des interactions avec des minéraux tampons (goëthite/magnétite et sidérite/magnétite). Une réduction partielle de la goëthite, initialement présente dans l'argile FoCa7, a été mise en évidence dans des expériences de corrosion à 25°C (Papillon *et al.* 1999).

2.9.4 Simulation de la corrosion du fer métal en milieu réduit

L'altération du fer métal est introduite sous la forme d'une demi-pile :



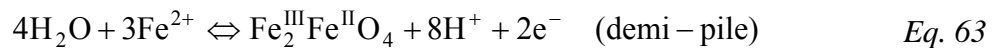
Rappelons que KIRMAT est capable de calculer l'activité des électrons en solution. Cette approche permet de ne pas imposer des couples pairs de demi-piles formant des réactions d'oxydoréduction complètes. Le logiciel peut fonctionner avec un nombre impair de demi-piles qui doivent se combiner pour former des réactions d'oxydoréduction complètes (un minimum de deux demi-piles doit cependant être considéré). La demi-réaction (Eq. 58) peut ainsi s'associer avec la demi-pile conduisant à la formation de l'hydrogène gazeux :



La combinaison de ces deux demi-réactions (Eq. 38 et Eq. 58) avec la réaction de dissociation de l'eau ($\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$) forme la réaction d'hydrolyse du fer (Eq. 11). La combinaison de ces équations rend compte des effets de la concentration en fer, de la fugacité

en hydrogène, du pH, et du potentiel d'oxydoréduction sur la réaction de corrosion du fer métal.

Les produits de corrosion du fer en milieu réduit doivent également être considérés (chapitre I). Compte tenu des conditions d'oxydoréduction extrêmement réductrices attendues après la fermeture de l'alvéole de stockage, la teneur en Fe^{3+} est très faible. Les incertitudes numériques survenant lors des calculs de cette espèce aqueuse sont globalement minimales mais sensibles si l'on se réfère aux très faibles concentrations de fer ferrique. De ce fait, la précipitation de la magnétite est aussi introduite sous la forme d'une demi-pile :



La demi-pile ainsi définie doit s'associer avec les autres demi-piles présentes dans le système, et notamment avec celle conduisant à la formation de l'hydrogène gazeux (Eq. 38). La mise en parallèle des deux demi-réactions (Eq. 38 et Eq. 63) met en évidence qu'une augmentation de la pression partielle en hydrogène déplace l'équilibre de la demi-réaction de précipitation de la magnétite vers la gauche. Ce processus favorise l'augmentation de la concentration en fer au voisinage du surconteneur, ce qui limite la production de l'hydrogène gazeux par la corrosion du fer en milieu réduit (tableau 2.8). Dans nos simulations, les réactions de corrosion du fer et de précipitation de la magnétite sont donc extrêmement liées.

La formation de sidérite, identifiée par Bataillon (1997) et par Papillon *et al.* (2003) comme un produit de corrosion, est contrôlée par la relation :



L'équilibre thermodynamique de la sidérite peut aussi interagir avec la réaction de corrosion du fer en participant au contrôle de la concentration en ions Fe^{2+} présents au voisinage du métal. De plus, l'équilibre des carbonates, en relation directe avec le pH, peut être modifié par la précipitation ou la dissolution de cette phase minérale.

L'ensemble des demi-réactions et des réactions, présenté dans ce paragraphe et considéré dans les simulations, permet de définir un système de corrosion qui reflète un certain nombre d'hypothèses : effets du pH, du potentiel d'oxydoréduction, de la concentration en fer et de la pression en hydrogène. Les mécanismes de corrosion sont

supposés identiques aux équations réactionnelles qui rendent compte des équilibres thermodynamiques. Ces phénomènes peuvent être remis en cause par les expériences de Smart *et al.* (2001) qui n'observent pas de changement de vitesses de corrosion avec des pressions en hydrogène comprises entre 1 bars et 100 bars. Les auteurs considèrent qu'aux incertitudes expérimentales près, la cinétique de corrosion est indépendante de la surpression d'hydrogène. Dans des eaux cimentaires, plus ou moins chargées en chlorures, une diminution d'un facteur 4 de la vitesse de corrosion moyenne d'un acier non allié a été observée, en augmentant la pression d'hydrogène d'un facteur 100 (1 à 100 bars) (Naish *et al.*, 1991).

2.10 Volumes molaires des minéraux considérés dans les simulations

Les volumes molaires des minéraux non argileux sont donnés dans la plupart des tables thermodynamiques. La base de données MIN.DAT fournit ainsi les volumes molaires des minéraux bien caractérisés : quartz, calcite etc. Les volumes molaires des phyllosilicates se calculent généralement à partir des paramètres de maille. Grâce à la caractérisation de la bentonite MX-80, il est possible d'estimer le volume molaire de la montmorillonite présente initialement dans la barrière ouvragée. En considérant la formule structurale fournie par Guillaume (2002), la masse molaire de la montmorillonite est égale à 372.59 g.mol⁻¹ (pour une demi-maille). Selon Sauzéat *et al.* (2000) la densité sèche d'une particule d'argile est de 2.67 g.cm⁻³ (figure 1.5). La masse molaire et la densité sèche de la particule ne tiennent pas compte de l'eau interfoliaire, qui représente environ 10% de la masse du solide à température ambiante (Sauzéat *et al.*, 2000). Le volume molaire est alors calculé à partir de ces paramètres et grâce à la relation :

$$\text{densité sèche} = \frac{\text{masse molaire}}{\text{volume molaire}} \quad \text{Eq. 65}$$

On trouve ainsi un volume molaire de 139.55 cm³.mol⁻¹ pour une demi-maille de montmorillonite constitutive de la MX-80. Pour cette même demi-maille, et à partir des paramètres de maille sans tenir compte de l'eau interfoliaire, Sali (2003) détermine un volume molaire de 150.00 cm³.mol⁻¹. Les deux méthodes d'estimations étant valables, la moyenne de ces deux volumes molaires (145.00 cm³.mol⁻¹) est alors employée dans nos simulations. Ce même volume molaire est appliqué aux pôles des solutions solides décrites précédemment

(pôles sodique et calcique). Le tableau 2.9 présente les valeurs retenues pour les phases minérales considérées dans nos simulations.

Tableau 2.9 : Volumes molaires des minéraux considérés dans les simulations

Minéral	Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	Minéral	Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)
Pyrite	23.94	Chamosite-7A	106.20
Calcite	36.93	Greenalite	115.00
Quartz	22.69	Cronstedtite	130.00
Microcline	108.69	Chlorite FeAl	208.30
Albite	100.07	Chlorite MgAl	208.30
Biotite	152.00	Smectite Na	150.00*
Smectite MX-80	145.00	Smectite Ca	150.00*
Goethite	20.82	Saponite Fe ^{II}	181.50
Magnetite	44.52	Nontronite-A	150.00*
Hematite	30.27	Kaolinite	99.52
Halite	27.02	Illite	150.00
Siderite	29.38	Laumontite	100.00*
Anhydrite	45.94	Vermiculite	150.00*
Brucite	24.64	Phillipsite Na	302.37
Gypsum	74.31	Saponite MgFe ^{II}	190.80
Amorph. Silica	29.00	Saponite	194.60
Cristobalite	25.74	Pôle Ca	145.00
Thenardite	53.34	Pôle Na	145.00
Jarosite	153.90	Chabazite Na	248.26
Chrysotile	108.50	Fer métal	7.1

(*) Volumes molaires estimés d'après la formule structurale et sans tenir compte de l'eau en site interfoliaire.

Ces volumes molaires interviennent dans le calcul de l'évolution de la porosité de la barrière ouvragée mise en situation de stockage. Il est à noter que les volumes molaires des smectites et des vermiculites varient en fonction de l'hydratation de la phase minérale (Andra, 2005b). En effet, l'hydratation des cations présents dans les sites interfoliaires augmente la distance entre deux feuillets d'argile gonflante (chapitre I). Le calcul du volume molaire de la montmorillonite montre clairement que l'espace interfoliaire des argiles est considéré comme partie intégrante de la phase solide (densité sèche de la particule de 2.67 g.cm⁻³). C'est donc la porosité hors interfoliaire (ω), définie dans le premier chapitre de thèse, qui doit être employée dans nos simulations (figure 1.6). Cette considération permet :

- de précipiter des phases minérales jusqu'à fermeture complète de la porosité. En effet, le volume interfoliaire à sec (le volume minimum) étant inclus dans la phase solide, il ne se pose pas le problème de savoir jusqu'à quel point on peut fermer la porosité (un volume interfoliaire existant nécessairement dans certaines phases argileuses).

- d'utiliser les lois rendant compte des propriétés physiques des argiles (perméabilité, pression de gonflement). Ces lois ont toutes été établies en assimilant l'interfoliaire comme faisant partie de la phase solide.

2.11 Conclusion

La thermodynamique constitue le fondement théorique de tout modèle géochimique d'interactions fluide-roche. La validité d'une simulation dépend directement de la cohérence des constantes thermodynamiques régissant les réactions considérées au sein du système modélisé. Ces réactions chimiques sont d'une part celles qui se produisent dans la solution entre les différentes espèces aqueuses (réactions en phase homogène), et d'autre part celles qui se produisent entre la solution, les minéraux, et dans une moindre mesure les gaz (réactions en phases hétérogènes).

Compte tenu de la complexité des systèmes naturels, un certain nombre de simplifications sont nécessaires à la modélisation informatique des systèmes géochimiques. La toute première nous est imposée par le code de calcul KIRMAT qui, comme la plupart des codes géochimiques, ne peut traiter que les milieux totalement saturés en fluide. Une autre simplification concerne les variations éventuelles de pression non prises en compte dans nos simulations. A température constante, un système eau-roche ne peut évoluer dans ces modélisations que s'il se produit des réactions chimiques entre ses constituants. Enfin un certain nombre d'approximations est réalisé sur le choix restreint des phases minérales considérées dans le système, et sur les constantes thermodynamiques correspondantes. Les constantes thermodynamiques de certaines réactions d'hydrolyse ne sont pas toutes d'origine expérimentale. Le cas particulier des argiles résulte de cette lacune expérimentale. En effet, ces phases ont la propriété de modifier leur formule structurale en fonction des conditions physico-chimiques environnementales (l'échange ionique et le taux d'hydratation étant de parfaits exemples). Il est par conséquent impossible de mesurer une constante d'équilibre pour chaque formule structurale. Les argiles testées en précipitation durant les simulations sont considérées comme représentatives d'une catégorie de particules et possèdent des formules structurales fixes. Les constantes thermodynamiques associées ont fait l'objet d'une estimation par le biais de méthodes comme celles développées par Vieillard (2000, 2002) pour pallier à l'absence de données expérimentales.

Toutefois, l'utilisation du concept de solution solide permet de considérer les phases minérales dans lesquelles la proportion des espèces chimiques peut varier continûment. La composition chimique fluctue entre celles de plusieurs composés définis distincts, pôles de la solution solide. Cependant, la solubilité d'un élément est plus basse dans le cas d'une solution solide que dans celui d'une phase pure. Travailler avec des phases pures mieux caractérisées est donc une démarche majoritaire plus robuste dans le contexte des études d'impact et de sûreté. Néanmoins, l'outil doit permettre de traiter l'échange ionique pouvant être réalisé au sein de phases argileuses telles que la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. Dans ce travail de thèse, les solutions solides se limitent au traitement de l'échange sodium-calcium fréquemment rencontré dans les montmorillonites.

La thermodynamique fournit les états vers lesquels tend le système. Cette évolution se fait indépendamment de toute notion temporelle. La dimension temporelle est contrôlée dans le code géochimique par le transport de masse (quantité de matière apportée ou exportée par unité de temps) et par les vitesses de dissolution et de précipitation des espèces minérales considérées durant les simulations. Ces dernières sont abordées dans le chapitre suivant.

Chapitre III : Cinétique des interactions fluides minéraux

3.1 Introduction

Lorsque l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint entre les minéraux et le fluide interstitiel, la composition de la roche peut évoluer sous l'action de la solution aqueuse. Comme cela a été décrit précédemment, deux types de réactions peuvent alors se produire :

- les réactions en phase homogène, essentiellement les réactions réversibles et rapides qui s'opèrent dans le fluide entre les espèces aqueuses,
- les réactions en phases hétérogènes, et plus particulièrement les réactions à l'interface eau-roche comme la dissolution et la précipitation des minéraux.

Les réactions homogènes en phase aqueuse sont très rapides à l'échelle des temps géologiques, contrairement aux réactions hétérogènes entre le fluide et la roche. Par conséquent, la cinétique du système est régie uniquement par les réactions entre la solution aqueuse et les minéraux, et les réactions entre les espèces aqueuses sont supposées instantanées, comme les réactions éventuelles entre une phase gazeuse et la solution.

Les lois cinétiques classiques, intégrées au code de calcul KIRMAT, décrivent les vitesses de dissolution et de précipitation des minéraux, et permettent de décrire en fonction du temps l'évolution du système fluide-barrière ouvragée vers un nouvel équilibre thermodynamique. Une présentation succincte des lois cinétiques est réalisée dans la section suivante. Afin d'estimer au mieux le devenir à long terme de la barrière ouvragée, les lois cinétiques retenues pour les minéraux primaires (constitutifs de la bentonite MX-80) et de quelques minéraux secondaires (testés en précipitation) s'appuient sur la bibliographie et les publications les plus récentes. Ces données expérimentales de calage sur le court terme sont utilisées pour les modélisations à long terme. Certaines expressions cinétiques fournies par la littérature, n'étant pas toutes directement applicables au code géochimique, ont dû être adaptées afin de les introduire dans les modélisations du comportement de la barrière ouvragée mise en situation de stockage. Les vitesses de corrosion des conteneurs et des surconteneurs en acier, et leur intégration dans le code KIRMAT sont abordées en toute dernière partie de ce chapitre.

3.2 Rappels cinétiques

Les lois cinétiques des réactions de dissolution et de précipitation prises en compte dans KIRMAT découlent de la théorie de l'état transitoire (T.S.T.) (Lasaga, 1981 ; Aagaard & Helgeson, 1982). Il est à noter que des modèles cinétiques plus rigoureux ont été développés en incorporant la spéciation de la surface du minéral dans le formalisme cinétique (e.g. Pokrovsky & Schott, 2004). Les équations proposées par ces auteurs reflètent mieux les vitesses de dissolution obtenues expérimentalement que la loi découlant de la théorie de l'état transitoire (T.S.T.) (Lasaga, 1981 ; Aagaard & Helgeson, 1982), notamment lorsque la réaction se déroule dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. Cependant, en raison de la base de donnée cinétique limitée à quelques minéraux, ce formalisme cinétique n'a pas été employé durant ce travail de thèse.

3.2.1 Cinétique de dissolution

La vitesse de dissolution d'un minéral est fonction de la température du système, du pH de la solution, et de l'affinité chimique de la réaction. Selon Murphy & Helgeson (1987), pour un domaine de pH considéré, la loi de cinétique globale est de la forme :

$$V_d = k_d(T) \cdot S \cdot a_{H^+}^n \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-A_f^1(T)}{R \cdot T}\right) \right] \quad \text{Eq. 66}$$

où V_d est la vitesse de dissolution du minéral ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$), $k_d(T)$ est la constante intrinsèque de dissolution ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) à la température T , 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, T est la température (K), R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et $A_f^1(T)$ est l'affinité chimique ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) de la réaction de dissolution du minéral à une température T .

L'affinité chimique de la réaction de dissolution est fonction de la température T , de la constante des gaz parfaits R , du produit ionique d'activité $Q_{(T)}^1$ pour la réaction de dissolution déterminé à la température T , et de la constante d'équilibre thermodynamique $K_{(T)}^1$ de cette même réaction :

$$A_f^1(T) = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{Q_{(T)}^1}{K_{(T)}^1}\right) \quad \text{Eq. 67}$$

Dans le code de calcul KIRMAT, la cinétique de dissolution d'un minéral est considérée, pour un domaine de pH et une température donnée, par la relation :

$$V_d = k_d(T) \cdot S \cdot a_{H^+}^n \cdot \left[1 - \frac{Q_{(T)}^1}{K_{(T)}^1} \right] \quad \text{Eq. 68}$$

où la vitesse de dissolution du minéral V_d est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{an}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$, et la constante intrinsèque de dissolution $k_d(T)$ valable à une température T est en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

En normalisant l'expression $k_d(T) \cdot S \cdot a_{H^+}^n$ à 1, dans la précédente équation (Eq. 68), la loi de cinétique globale devient :

$$V_d = 1 - \exp\left(\frac{-A_f^1(T)}{R \cdot T}\right) \quad \text{Eq. 69}$$

L'application graphique de cette équation ($V_d = f(A_f^1(T))$) donne la courbe suivante (figure 3.1).

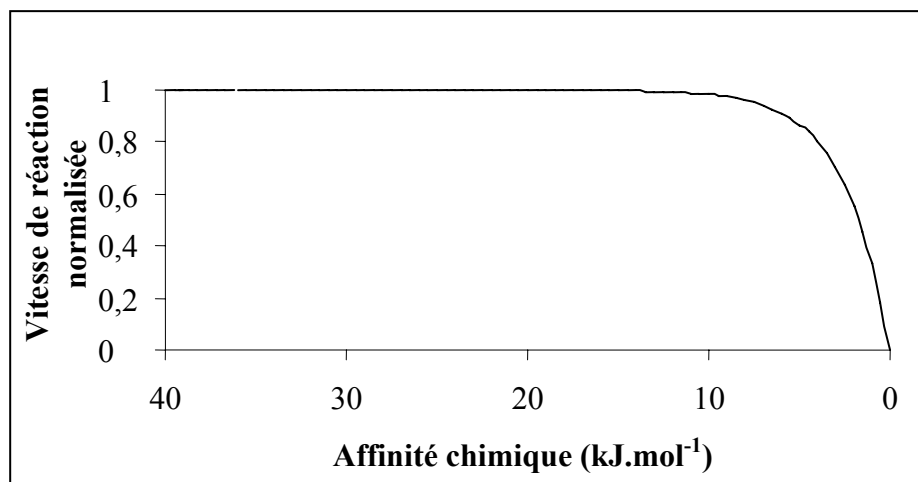


Figure 3.1 : Vitesse de dissolution normalisée à 25°C en fonction de l'affinité chimique.

Les vitesses de dissolution sont indépendantes de l'affinité chimique lorsqu'on se place de loin de l'équilibre, et diminuent rapidement si l'on se rapproche de celui-ci (entre 0 et 10 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Lorsqu'on atteint l'équilibre de la réaction, l'affinité chimique est égale à 0, et la vitesse de dissolution peut être considérée comme nulle. Selon Gérard (1996), *les effets de*

l'affinité chimique sur la vitesse de dissolution sont seulement sensibles pour $\frac{A_f^1(T)}{R \cdot T} < 3$ car l'ordre de la réaction (nombre de Temkin) est toujours considéré égal à l'unité.

3.2.2 Cinétique de précipitation

Les minéraux sursaturés en solution précipitent selon une loi de vitesse générale, intégrée au code de calcul, valable pour une température donnée :

$$V_p = k_p(T) \cdot S \cdot \left[\left(\frac{Q_{(T)}^1}{K_{(T)}^1} \right)^p - 1 \right]^q \quad \text{Eq. 70}$$

où V_p est la vitesse de précipitation du minéral ($\text{mol} \cdot \text{an}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$), la constante intrinsèque de précipitation $k_p(T)$ valable à une température T est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$, p et q sont des exposants déterminés expérimentalement pour décrire la dépendance de la vitesse de précipitation du minéral considéré à l'état de sursaturation de la solution.

A température constante et pour un minéral donné ($k_p(T)$, p et q fixés) dans un système eau-roche déterminé (S connue), la vitesse de précipitation d'un minéral ne dépend que de la valeur du rapport entre le produit ionique d'activité et la constante d'équilibre thermodynamique relatifs à la réaction du minéral considéré avec la solution. La vitesse de précipitation d'un minéral est positive si et seulement si le rapport Q/K est supérieur à l'unité et un minéral précipite d'autant plus vite que la valeur de ce rapport est élevée. L'estimation des vitesses de précipitation des minéraux permet de calculer les flux d'éléments de la solution vers la roche. Néanmoins, la sursaturation du fluide est une condition nécessaire mais pas suffisante à la précipitation des minéraux. Le problème spécifique de la nucléation à partir d'une solution sursaturée n'est pas traité dans ce modèle. Ceci est en cours de développement au CGS dans la version NANOKIN de KINDIS (Noguera *et al.*, 2006a ; Noguera *et al.*, 2006b ; Fritz *et al.*, 2005). Dans KIRMAT comme dans KINDIS on suppose que ces nucléi se forment à partir d'une certaine sursaturation du fluide (fixée par l'utilisateur).

3.2.3 Effet de la température

La constante intrinsèque de dissolution ou de précipitation du minéral ($k(T)$ en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) est une fonction de la température et peut être décrite par la loi d'Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad \text{Eq. 71}$$

Le terme E_A ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) est appelé énergie d'activation de la réaction et A ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) est le facteur de fréquence. C'est l'équivalent d'une barrière de potentiel qui s'oppose à l'avancement de la réaction. Si l'on mesure la constante de vitesse $k(T)$ d'une réaction à différentes températures, on vérifie que le logarithme de la constante est une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$. La valeur de l'énergie d'activation se déduit de la pente de la droite qui est égale à $-\frac{E_A}{R}$. La valeur de $\log A$ est l'ordonnée à l'origine (figure 3.2).

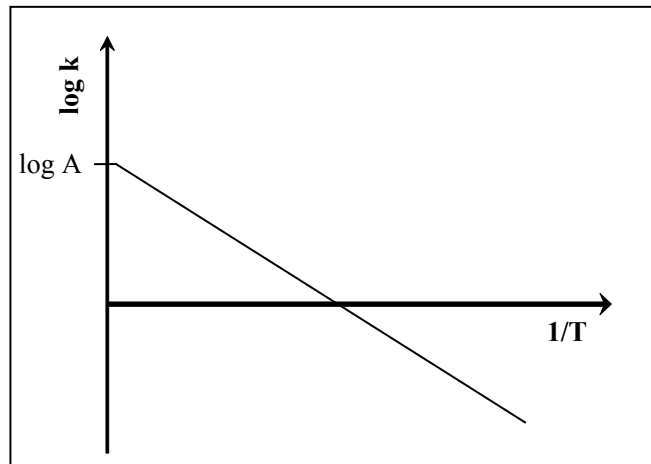


Figure 3.2 : Relation d'Arrhenius entre le facteur de fréquence A et la température.

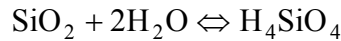
Les lois générales présentées dans la première partie de ce chapitre sont appliquées à l'étude des barrières ouvragées mises en situation de stockage.

3.2.4 Principe de microréversibilité

Le principe de microréversibilité établit une relation entre la constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction considérée et les constantes intrinsèques de dissolution et de précipitation de cette même réaction. Le principe de microréversibilité peut être utilisé lorsque certaines données cinétiques n'ont pas été déterminées expérimentalement, ce qui est souvent le cas pour les constantes cinétiques de précipitation. Ganor *et al.* (2005) ont étudié la cinétique de précipitation du quartz à 180°C et ont appliqué le principe de microréversibilité

Eq. 72

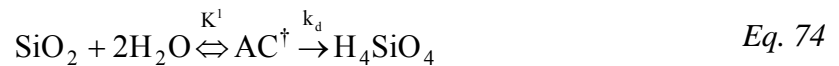
afin de calculer la cinétique de dissolution du quartz à cette même température. La réaction de dissolution ou de précipitation du quartz est exprimée par la relation :



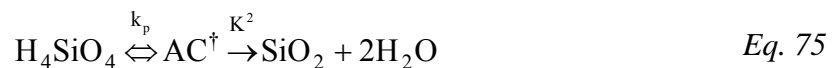
La constante d'équilibre de la réaction est égale à :

$$K_{\text{qtz}} = \frac{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad \text{Eq. 73}$$

La vitesse nette de la réaction est gouvernée par le bilan entre les vitesses de dissolution et de précipitation, respectivement, on a :



Et :



où AC^\ddagger est le complexe activé, K^1 et K^2 sont les constantes d'équilibre thermodynamique des réactions respectives, et k_d et k_p sont les coefficients de vitesse (s^{-1}) supposés constant dans l'environnement étudié.

Les vitesses ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) de dissolution et de précipitation sont :

$$V_d = k_d \cdot C_{\text{AC}^\ddagger} = k_d \cdot \frac{K^1}{\gamma_{\text{AC}^\ddagger}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = k'_d \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad \text{Eq. 76}$$

Et :

$$V_p = k_p \cdot C_{\text{AC}^\ddagger} = k_p \cdot \frac{K^2}{\gamma_{\text{AC}^\ddagger}} \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = k'_p \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad \text{Eq. 77}$$

avec C_{AC^\ddagger} et $\gamma_{\text{AC}^\ddagger}$ respectivement la concentration ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) et le coefficient d'activité du complexe activé, k'_d et k'_p respectivement les constantes intrinsèques des vitesses de dissolution et de précipitation ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).

La vitesse nette de la réaction peut être calculée par :

$$V_{\text{nette}} = k'_d \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 - k'_p \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad \text{Eq. 78}$$

A l'équilibre thermodynamique cette vitesse est nulle :

$$k'_d \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = k'_p \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad \text{Eq. 79}$$

On a alors :

$$k'_d = k'_p \cdot \frac{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = k'_p \cdot K_{\text{qtz}} \quad \text{Eq. 80}$$

L'Eq. 78 et Eq. 80 permettent d'établir la relation :

$$V_{\text{nette}} = k'_d \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{k'_d}{K_{\text{qtz}}} \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = k'_d \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot \left(1 - \frac{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot K_{\text{qtz}}} \right) \quad \text{Eq. 81}$$

Soit :

$$V_{\text{nette}} = k'_d \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot \left(1 - \frac{Q_{\text{qtz}}}{K_{\text{qtz}}} \right) \quad \text{Eq. 82}$$

où Q_{qtz} est le produit d'activité de la réaction de dissolution du quartz.

La cinétique de précipitation du quartz utilisée par Ganor *et al.* (2005) est une fonction du type :

$$V_p = k \cdot f \left(1 - \exp \left(\frac{\Delta G_r}{R \cdot T} \right) \right) \quad \text{Eq. 83}$$

Les auteurs ont appliqué le principe de microréversibilité afin de calculer la cinétique de dissolution du quartz à cette même température. Les résultats calculés par les auteurs sont cohérents avec les cinétiques de dissolution obtenues expérimentalement à 191°C par Dove (1994). La cinétique de dissolution considérée par Ganor *et al.* (2005) et par Dove (1994) est de la même forme que celle de la précipitation :

$$V_d = k \cdot f \left(1 - \exp \left(\frac{\Delta G_r}{R \cdot T} \right) \right) \quad \text{Eq. 84}$$

Cependant, le principe de microréversibilité *ne s'applique strictement qu'aux réactions élémentaires, c'est-à-dire en une seule étape, sans formation de composé*

intermédiaire (Michau, 1997). De plus, la démonstration présentée précédemment n'est applicable que si, loin de l'équilibre thermodynamique, la dépendance de la vitesse par rapport au degré de saturation est une fonction linéaire (Eq. 82 et Eq. 83). Nagy & Lasaga (1992) ont démontré que la cinétique de précipitation n'est pas une fonction linéaire. La loi générale de cinétique de précipitation utilisée dans KIRMAT (Eq. 70) fait donc intervenir deux exposants p et q rendant compte de la dépendance de la vitesse vis-à-vis du taux de saturation. L'application du principe de microréversibilité nécessite des équations cinétiques similaires, pour les réactions de précipitation et de dissolution. Dans KIRMAT la cinétique de dissolution est une fonction linéaire sur une gamme de pH défini (acide, neutre, basique). Le code géochimique utilise une cinétique de précipitation différente qui est indépendante des conditions de pH, et principalement contrôlée par la saturation de la phase minérale considérée. Le formalisme cinétique du code géochimique KIRMAT ne remplit donc pas les conditions nécessaires à l'application du principe de microréversibilité. De plus, le principe de microréversibilité peut fournir des cinétiques de dissolution ou de précipitation complètement différentes, pour une même phase minérale, en fonction de l'écriture de la réaction. A titre d'exemple, la réaction de dissolution de la kaolinite peut s'écrire de plusieurs manières (Eq. 41 et Eq. 42) en fonction de la spéciation des éléments en solution considérée. Cependant, placées dans un système géochimique, les deux réactions sont strictement équivalentes et ceci malgré des constantes d'équilibre thermodynamique différentes (chapitre II). Autrement dit, les taux de saturation de la kaolinite doivent être identiques quelque soit la spéciation des produits de la réaction utilisée. Il en va de même pour les cinétiques de dissolution et de précipitation du minéral. Or, l'application du principe de microréversibilité fournit des constantes cinétiques différentes puisque les constantes d'équilibre thermodynamique dépendent de l'écriture de la réaction. Ceci peut avoir de graves conséquences si les constantes d'équilibre thermodynamique associées varient de plusieurs ordres de grandeur en fonction des espèces de base sélectionnées pour écrire l'équation réactionnelle.

D'une manière générale, la théorie n'est donc que très rarement applicable afin de combler un manque éventuel de données expérimentales. C'est pourquoi Wolery (1992) pour son code géochimie EQ3NR et Soler & Lasaga (1998) considèrent que les vitesses de précipitation et les vitesses de dissolution sont similaires. De nombreuses études expérimentales démontrent qu'il n'y a pas de symétrie entre les vitesses de dissolution et celles de précipitation. Cette approximation est cependant utilisée en l'attente de données expérimentales.

3.3 Cinétique de dissolution des minéraux constitutifs de la bentonite MX-80

Cette partie est une revue bibliographique des vitesses de dissolution de l'ensemble des minéraux constitutifs de la bentonite MX-80 (montmorillonite, biotite, albite, microcline, quartz, calcite et pyrite), pris en compte dans l'étude de stabilité de la barrière ouvragée.

3.3.1 Montmorillonite

Huertas *et al.* (2001) ont déterminé les cinétiques de dissolution de la montmorillonite à 20°C, 40°C et 60°C dans une solution d'altération de granite pour une gamme de pH comprise entre 7.6 et 8.5. Leurs investigations ont permis d'isoler trois groupes de vitesse de dissolution à température ambiante en fonction du pH de la solution (figure 3.3).

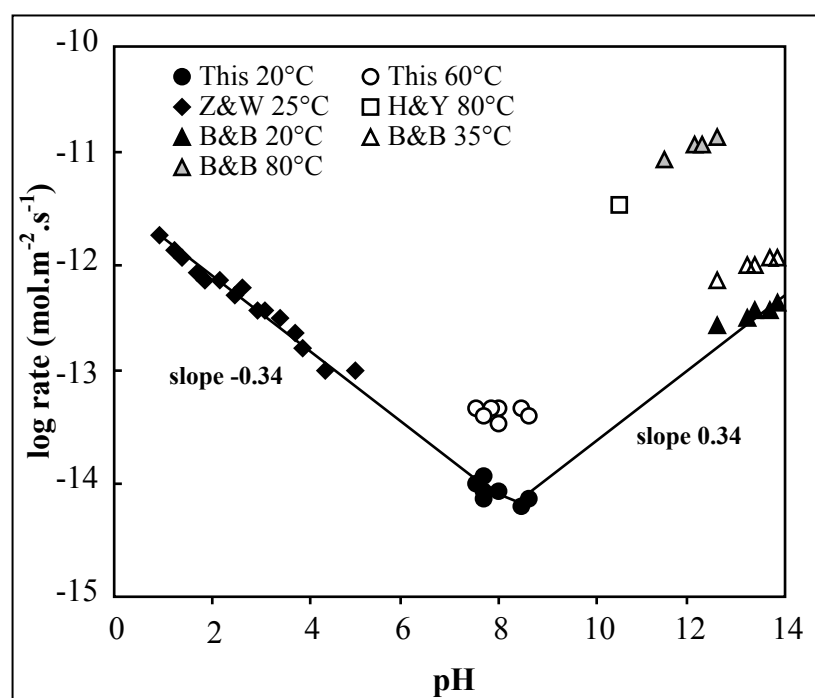


Figure 3.3 : Variation de la vitesse de dissolution de la smectite en fonction du pH (Huertas *et al.*, 2001). Les données relatives à d'autres études sont incluses (Hayashi & Yamada, 1990 ; Zysset & Schindler, 1996 ; Bauer & Berger, 1998). Les vitesses de dissolution en conditions alcalines à 20°C sont estimées à partir de Bauer & Berger (1998).

A température ambiante et loin de l'équilibre de la réaction de dissolution, le logarithme de la vitesse de dissolution de la montmorillonite (mol.s⁻¹) varie linéairement avec

le pH et dépend de l'activité des protons (conditions acides) ou de l'activité des hydroxydes (condition basiques) dans la solution :

$$\left. \begin{aligned} V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})} &= 10^{-11.39} \cdot S_{\text{mont.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{0.34} & \text{pH} < 8 \\ V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})} &= 10^{-14.13} \cdot S_{\text{mont.}} & 8 < \text{pH} < 8.5 \\ V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})} &= 10^{-12.31} \cdot S_{\text{mont.}} \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.34} & \text{pH} > 8.5 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 85}$$

dans ces expressions la vitesse de dissolution de la montmorillonite $V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})}$ est exprimée en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$, a_{H^+} et a_{OH^-} représentent respectivement l'activité des protons et l'activité des hydroxydes et $S_{\text{mont.}}$ est la surface réactive de la montmorillonite (m^2) en contact avec un kilogramme de solution.

Les lois régissant les vitesses de dissolution dans le code de calculs KIRMAT sont exprimées en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ en fonction de la concentration en protons dans la solution. L'expression des vitesses de dissolution de la montmorillonite fournie par Huertas *et al.* (2001) doit donc être modifiée. Les résultats étant donnés loin de l'équilibre, les vitesses de dissolution de la montmorillonite, pour un domaine de pH, peuvent s'écrire sous la forme :

$$V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})} = k_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})} \cdot S_{\text{mont.}} \cdot [\text{H}^+]^n \quad \text{Eq. 86}$$

où $k_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})}$ est la constante intrinsèque de dissolution à 20°C et n l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'ion H^+ en solution.

En développant l'équation, on obtient :

$$\text{Log}(V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})}) = \text{Log}(k_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})} \cdot S_{\text{mont.}} \cdot [\text{H}^+]^n) \quad \text{Eq. 87}$$

Soit :

$$\text{Log}(V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})}) = \text{Log}(k_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})}) + \text{Log}(S_{\text{mont.}}) + n \cdot \text{Log}([\text{H}^+]) \quad \text{Eq. 88}$$

On a, pour une surface réactive $S_{\text{mont.}}$ égale à 1 m^2 :

$$\text{Log}(V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})}) = \text{Log}(k_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})}) - n \cdot \text{pH} \quad \text{Eq. 89}$$

On peut déterminer graphiquement la constante intrinsèque de dissolution : $k_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})}$ étant égale à l'ordonnée à l'origine de la droite (dans un domaine de pH), et l'exposant n étant

représenté par la pente de la droite (pour le même domaine de pH). A 20°C et loin de l'équilibre thermodynamique de la réaction de dissolution, on a :

$$\left. \begin{aligned} V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})} &= 1.28 \times 10^{-4} \cdot S_{\text{mont.}} \cdot [\text{H}^+]^{0.34} & \text{pH} < 8 \\ V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})} &= 2.34 \times 10^{-7} \cdot S_{\text{mont.}} & 8 < \text{pH} < 8.5 \\ V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})} &= 2.50 \times 10^{-10} \cdot S_{\text{mont.}} \cdot [\text{H}^+]^{-0.34} & \text{pH} > 8.5 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 90}$$

où la vitesse de dissolution de la montmorillonite $V_{d\text{mont.}(20^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 20°C.

Les modélisations étant effectuées à 100°C, les constantes intrinsèques de dissolution doivent être corrigées en utilisant la loi d'Arrhenius. Les études menées par Huertas *et al.* (2001) ont permis d'estimer une énergie d'activation pour la réaction de dissolution à pH~8 de $30.5 \pm 1.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A titre de comparaison, l'énergie d'activation pour la dissolution des smectites fournie par Bauer & Berger (1998) est aussi indépendante du pH, et est de $52.0 \pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. *Lorsque la réaction de surface est beaucoup moins rapide que le transport en solution, c'est elle qui contrôle la dissolution et qui est l'étape limitante du processus* (Chairat, 2005). *En général, les énergies d'activation du processus global de dissolution reportées dans ces cas sont assez importantes* (entre 30 et 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Schott & Petit, 1987 ; Guy & Schott, 1989). L'énergie d'activation estimée par Huertas *et al.* (2001) est utilisée afin de déterminer les constantes intrinsèques de dissolution à 100°C sur l'ensemble de la gamme de pH. Les facteurs de fréquence calculés à partir de la loi d'Arrhenius (Eq. 71), des constantes de dissolution et de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de la montmorillonite, sont présentés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Facteurs de fréquence (A) calculés afin de corriger les constantes de dissolution des minéraux en fonction de la température.

Minéral	Facteur de fréquence ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$)		
	Acide	Neutre	Basique
Montmorillonite	6.90×10^{-5}	3.54×10^1	6.44×10^{-2}
Biotite	1.71×10^3	2.37×10^1	4.83×10^{-2}
Microcline	3.95×10^2	2.49×10^1	1.25×10^{-2}
Quartz	7.08×10^7	1.78×10^7	4.47×10^4
Calcite	3.38×10^9	1.69×10^5	1.69×10^5

A 100°C, le contrôle cinétique de la réaction de dissolution de la montmorillonite se fait par les expressions :

$$\left. \begin{aligned}
 V_{d\text{mont.}(100^\circ\text{C})} &= 1.89 \times 10^{-3} \cdot S_{\text{mont.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{0.34} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} < 8 \\
 V_{d\text{mont.}(100^\circ\text{C})} &= 3.43 \times 10^{-6} \cdot S_{\text{mont.}} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & 8 < \text{pH} < 8.5 \\
 V_{d\text{mont.}(100^\circ\text{C})} &= 3.67 \times 10^{-9} \cdot S_{\text{mont.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{-0.34} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} > 8.5
 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 91}$$

où la vitesse de dissolution de la montmorillonite $V_{d\text{mont.}(100^\circ\text{C})}$ est exprimée en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 100°C , $Q_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité relatif à la réaction de dissolution de la montmorillonite à 100°C , $K_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de la même réaction.

3.3.2 Biotite

Malmström & Banwart (1997), Kalinowski & Schweda (1995) ainsi que Acker & Bricker (1992) ont étudié la cinétique de dissolution de la biotite à basses températures. Les résultats obtenus loin de l'équilibre par les différents auteurs sont reportés dans la figure 3.4.

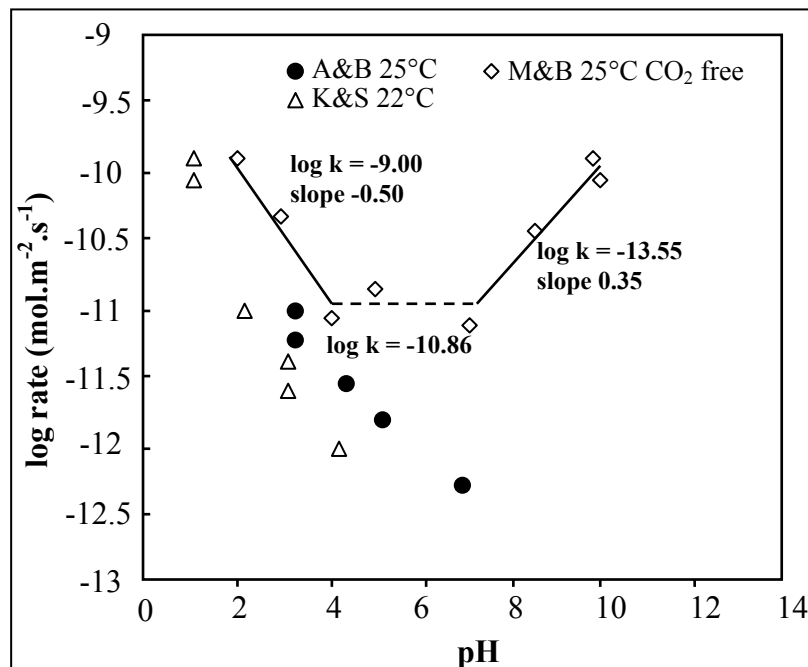


Figure 3.4 : Variation de la vitesse de dissolution de la biotite en fonction du pH. Les données relatives aux études de Malmström & Banwart (1997), Kalinowski & Schweda (1995) ainsi que Acker & Bricker (1992) sont incluses.

Les constantes intrinsèques de dissolution et les pentes des droites de la figure ont été obtenues à partir des travaux de Malmström & Banwart (1997). La vitesse de dissolution de la biotite ainsi déterminée est plus élevée que celle fournie par les autres auteurs, mais possède l'avantage de couvrir une gamme de pH relativement importante (pH 2 à 10).

Loin de l'équilibre à 25°C, on a :

$$\left. \begin{aligned} V_{d\text{biot.}(25^\circ\text{C})} &= 3.15 \times 10^{-2} \cdot S_{\text{biot.}} \cdot [\text{H}^+]^{0.50} & \text{pH} < 4 \\ V_{d\text{biot.}(25^\circ\text{C})} &= 4.35 \times 10^{-4} \cdot S_{\text{biot.}} & 4 < \text{pH} < 7 \\ V_{d\text{biot.}(25^\circ\text{C})} &= 8.89 \times 10^{-10} \cdot S_{\text{biot.}} \cdot [\text{H}^+]^{-0.35} & \text{pH} > 7 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 92}$$

où la vitesse de dissolution de la biotite $V_{d\text{biot.}(25^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 25°C, et $S_{\text{biot.}}$ représente la surface réactive de la biotite (m^2) en contact avec un kilogramme de solution.

Les constantes intrinsèques de dissolution à 25°C extraites de Malmström & Banwart (1997) sont corrigées pour une température de 100°C en utilisant la loi d'Arrhenius. White *et al.* (1999) déterminent une énergie d'activation de la biotite, à partir de la concentration en potassium, égale à 27 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est retenue pour le calcul de la vitesse de dissolution de la biotite à 100°C sur l'ensemble de gamme de pH. Les facteurs de fréquence calculés à partir de la loi d'Arrhenius (Eq. 71), des constantes de dissolution et de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de la biotite, sont présentés dans le tableau 3.1. A 100°C, le contrôle cinétique de la réaction de dissolution de la biotite se fait par les expressions :

$$\left. \begin{aligned} V_{d\text{biot.}(100^\circ\text{C})} &= 2.82 \times 10^{-1} \cdot S_{\text{biot.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{0.50} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} < 4 \\ V_{d\text{biot.}(100^\circ\text{C})} &= 3.90 \times 10^{-3} \cdot S_{\text{biot.}} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & 4 < \text{pH} < 7 \\ V_{d\text{biot.}(100^\circ\text{C})} &= 7.96 \times 10^{-6} \cdot S_{\text{biot.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{-0.35} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} > 7 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 93}$$

où la vitesse de dissolution de la biotite $V_{d\text{biot.}(100^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 100°C, $Q_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité relatif à la réaction de dissolution de la biotite à 100°C, $K_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de la même réaction.

3.3.3 Albite

Les vitesses de dissolution de l'albite en à 100°C, 200°C et 300°C ont été étudiées expérimentalement par Hellmann (1994) sur une large gamme de pH. Les valeurs ainsi déterminées sont reportées dans la figure 3.5, et sont utilisées dans nos modélisations.

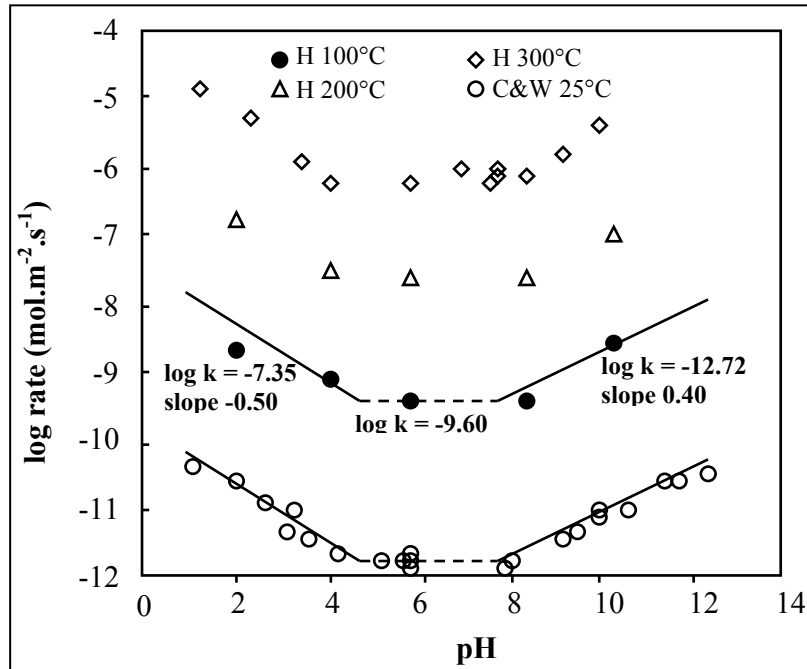


Figure 3.5 : Variation de la vitesse de dissolution de l'albite en fonction du pH et de la température. Les données relatives aux études de Hellmann (1994) ainsi que Chou & Wollast (1984 ; 1985) sont incluses.

A 100°C, loin de l'équilibre, on a :

$$\left. \begin{aligned} V_{\text{d alb.}(100^\circ\text{C})} &= 1.40 \cdot S_{\text{alb.}} \cdot [\text{H}^+]^{0.50} & \text{pH} < 4.5 \\ V_{\text{d alb.}(100^\circ\text{C})} &= 7.89 \times 10^{-3} \cdot S_{\text{alb.}} & 4.5 < \text{pH} < 7.8 \\ V_{\text{d alb.}(100^\circ\text{C})} &= 5.97 \times 10^{-6} \cdot S_{\text{alb.}} \cdot [\text{H}^+]^{-0.40} & \text{pH} > 7.8 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 94}$$

où la vitesse de dissolution de l'albite $V_{\text{d alb.}(100^\circ\text{C})}$ est en mol.an^{-1} à 100°C et $S_{\text{alb.}}$ est la surface réactive de l'albite (m^2) en contact avec un kilogramme de solution.

A 100°C, le contrôle cinétique de la réaction de dissolution de la biotite se fait par les expressions :

$$\left. \begin{aligned}
 V_{\text{d.alb.}(100^\circ\text{C})} &= 1.40 \cdot S_{\text{alb.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{0.50} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{alb.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{alb.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} < 4.5 \\
 V_{\text{d.alb.}(100^\circ\text{C})} &= 7.89 \times 10^{-3} \cdot S_{\text{alb.}} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{alb.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{alb.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & 4.5 < \text{pH} < 7.8 \\
 V_{\text{d.alb.}(100^\circ\text{C})} &= 5.97 \times 10^{-6} \cdot S_{\text{alb.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{-0.40} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{alb.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{alb.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} > 7.8
 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 95}$$

où la vitesse de dissolution de l'albite $V_{\text{d.alb.}(100^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 100°C , $Q_{\text{alb.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité relatif à la réaction de dissolution de l'albite à 100°C , $K_{\text{alb.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de la même réaction.

3.3.4 Microcline

Les données relatives à la dissolution du microcline sont rares. Cependant, Knauss & Copenhaver (1995), van Hees *et al.* (2002), Rafal'Skiy *et al.* (1990), et Stillings *et al.* (1995) ont réalisé quelques expérimentations. Les résultats publiés sont reportés dans la figure 3.6.

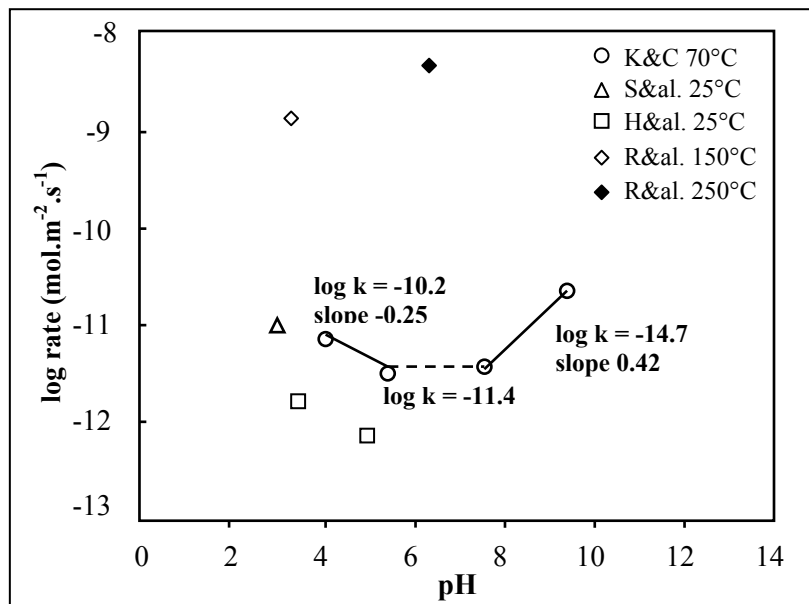


Figure 3.6 : Variation de la vitesse de dissolution du microcline en fonction du pH et de la température. Les données relatives aux études de Knauss & Copenhaver (1995), van Hees *et al.* (2002), Rafal'Skiy *et al.* (1990), ainsi que Stillings *et al.* (1996) sont incluses.

Les vitesses fournies par Knauss et Copenhaver (1995) permettent de d'estimer une cinétique de dissolution du microcline loin de l'équilibre à 70°C en fonction du pH :

$$\left. \begin{aligned} V_{d\text{mic.}(70^\circ\text{C})} &= 1.99 \times 10^{-3} \cdot S_{\text{mic.}} \cdot [\text{H}^+]^{0.25} & \text{pH} < 5.4 \\ V_{d\text{mic.}(70^\circ\text{C})} &= 1.26 \times 10^{-4} \cdot S_{\text{mic.}} & 5.4 < \text{pH} < 7.8 \\ V_{d\text{mic.}(70^\circ\text{C})} &= 6.29 \times 10^{-8} \cdot S_{\text{mic.}} \cdot [\text{H}^+]^{-0.42} & \text{pH} > 7.8 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 96}$$

où la vitesse de dissolution du microcline $V_{d\text{mic.}(70^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 70°C et $S_{\text{mic.}}$ est la surface réactive du microcline (m^2) en contact avec un kilogramme de solution.

Une énergie d'activation pour la réaction de dissolution de $34.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius et les vitesses en milieu acide à 25°C et 70°C , respectivement mesurées par van Hees *et al.* (2002) et Knauss & Copenhaver (1995). Cette énergie d'activation est utilisée pour recalculer les constantes intrinsèques de dissolution à 100°C du microcline sur l'ensemble de la gamme de pH. Les facteurs de fréquence calculés à partir de la loi d'Arrhenius (Eq. 71), des constantes de dissolution et de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du microcline, sont présentés dans le tableau 3.1. A 100°C , le contrôle cinétique de la réaction de dissolution du microcline se fait par les expressions :

$$\left. \begin{aligned} V_{d\text{mic.}(100^\circ\text{C})} &= 5.31 \times 10^{-3} \cdot S_{\text{mic.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{0.25} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} < 5.4 \\ V_{d\text{mic.}(100^\circ\text{C})} &= 3.35 \times 10^{-4} \cdot S_{\text{mic.}} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & 5.4 < \text{pH} < 7.8 \\ V_{d\text{mic.}(100^\circ\text{C})} &= 1.68 \times 10^{-7} \cdot S_{\text{mic.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{-0.42} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} > 7.8 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 97}$$

où la vitesse de dissolution du microcline $V_{d\text{mic.}(100^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 100°C , $Q_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité relatif à la réaction de dissolution du microcline à 100°C , $K_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de la même réaction.

3.3.5 Quartz

Dove (1994) a effectué une revue bibliographique extrêmement complète sur la dissolution du quartz. Les résultats qu'elle fournit permettent de tracer la figure 3.7.

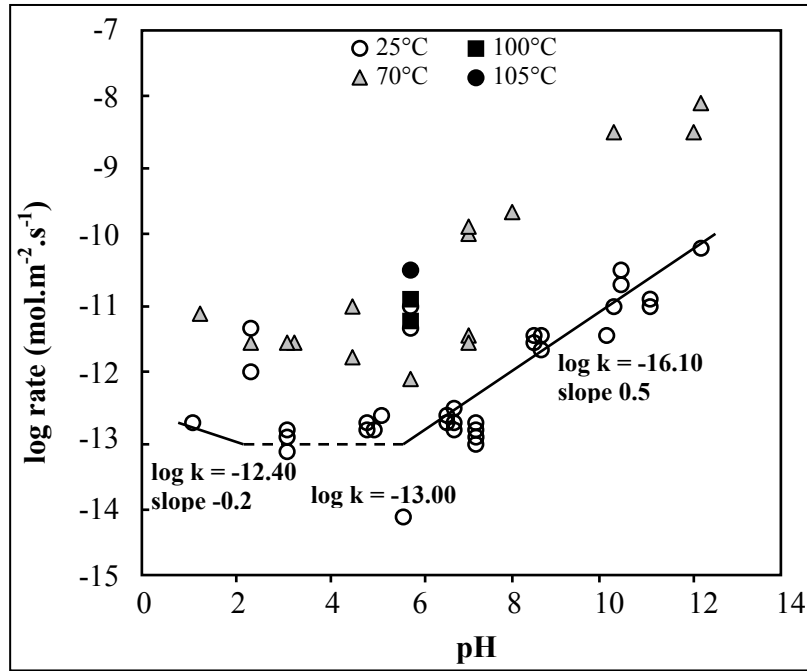


Figure 3.7 : Variation de la vitesse de dissolution du quartz en fonction du pH et de la température. Les points expérimentaux sont donnés par la revue bibliographique de Dove (1994).

A 25°C et loin de l'équilibre, on a :

$$\left. \begin{aligned} V_{d\text{qtz}(25^\circ\text{C})} &= 1.26 \times 10^{-5} \cdot S_{\text{qtz}} \cdot [\text{H}^+]^{0.20} & \text{pH} < 2 \\ V_{d\text{qtz}(25^\circ\text{C})} &= 3.15 \times 10^{-6} \cdot S_{\text{qtz}} & 2 < \text{pH} < 5.5 \\ V_{d\text{qtz}(25^\circ\text{C})} &= 7.92 \times 10^{-9} \cdot S_{\text{qtz}} \cdot [\text{H}^+]^{-0.50} & \text{pH} > 5.5 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 98}$$

où la vitesse de dissolution du quartz $V_{d\text{qtz}(25^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ à 25°C et S_{qtz} est la surface réactive du quartz (m^2) en contact avec un kilogramme de solution.

Jacquot (2000) calcule une énergie d'activation pour la réaction de dissolution de 83.69 kJ.mol^{-1} , cette valeur est retenue pour déterminer la vitesse de dissolution du quartz à 100°C sur l'ensemble de la gamme de pH. Les facteurs de fréquence calculés à partir de la loi d'Arrhenius (Eq. 71), des constantes de dissolution et de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du quartz, sont présentés dans le tableau 3.1. A 100°C, le contrôle cinétique de la réaction de dissolution du quartz se fait par les expressions :

$$\left. \begin{aligned}
 V_{d\text{qtz}(100^\circ\text{C})} &= 1.33 \times 10^{-4} \cdot S_{\text{qtz}} \cdot a_{\text{H}^+}^{0.20} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{qtz}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{qtz}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} < 2 \\
 V_{d\text{qtz}(100^\circ\text{C})} &= 3.34 \times 10^{-5} \cdot S_{\text{qtz}} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{qtz}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{qtz}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & 2 < \text{pH} < 5.5 \\
 V_{d\text{qtz}(100^\circ\text{C})} &= 8.40 \times 10^{-8} \cdot S_{\text{qtz}} \cdot a_{\text{H}^+}^{-0.50} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{qtz}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{qtz}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} > 5.5
 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 99}$$

où la vitesse de dissolution du quartz $V_{d\text{qtz}(100^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 100°C , $Q_{\text{qtz}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité relatif à la réaction de dissolution du quartz à 100°C , $K_{\text{qtz}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de la même réaction.

3.3.6 Calcite

Arvidson *et al.* (2003) ont réalisé une comparaison des vitesses publiées relatives à la dissolution de la calcite. Les travaux de Busenberg & Plummer (1986) issus de Arvidson *et al.* (2003) sont utilisés pour tracer la figure 3.8.

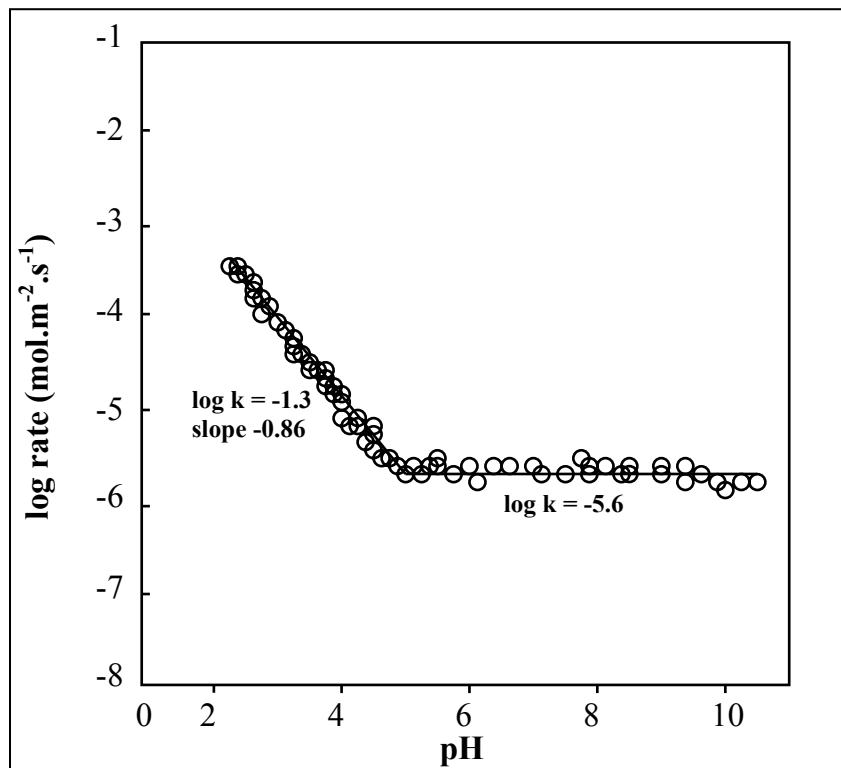


Figure 3.8 : Variation de la vitesse de dissolution de la calcite à 25°C en fonction du pH. Les points expérimentaux sont tirés de Busenberg & Plummer (1986) dans Arvidson *et al.* (2003).

A 25°C et loin de l'équilibre, on a :

$$\left. \begin{aligned} V_{d\text{cal.}(25^\circ\text{C})} &= 1.58 \times 10^6 \cdot S_{\text{cal.}} \cdot [\text{H}^+]^{0.86} & \text{pH} < 4.5 \\ V_{d\text{cal.}(25^\circ\text{C})} &= 7.91 \times 10^1 \cdot S_{\text{cal.}} & \text{pH} > 4.5 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 100}$$

où la vitesse de dissolution de la calcite $V_{d\text{cal.}(25^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 25°C et $S_{\text{cal.}}$ fait référence à la surface réactive de la calcite (m^2) en contact avec un kilogramme de solution.

Alkattan *et al.* (1998) ont estimé une énergie d'activation pour la réaction de dissolution de la calcite égale à $19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est retenue pour déterminer la vitesse de dissolution de la calcite à 100°C sur l'ensemble de la gamme de pH. Les facteurs de fréquence calculés à partir de la loi d'Arrhenius (Eq. 71), des constantes de dissolution et de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution calcite, sont présentés dans tableau 3.1. A 100°C, le contrôle cinétique de la réaction de dissolution de la calcite se fait par les expressions :

$$\left. \begin{aligned} V_{d\text{cal.}(100^\circ\text{C})} &= 2.70 \times 10^6 \cdot S_{\text{cal.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{0.86} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{cal.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{cal.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} < 4.5 \\ V_{d\text{cal.}(100^\circ\text{C})} &= 1.35 \times 10^2 \cdot S_{\text{cal.}} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{cal.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{cal.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} > 4.5 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 101}$$

où la vitesse de dissolution de la calcite $V_{d\text{cal.}(100^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 100°C, $Q_{\text{cal.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité relatif à la réaction de dissolution de la calcite à 100°C, $K_{\text{cal.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de la même réaction.

3.3.7 Pyrite

La vitesse de dissolution de la pyrite est fonction de la quantité d'oxygène présente dans le système eau-roche. Pour décrire cette vitesse de dissolution on utilise une loi cinétique qui tient compte de la quantité d'oxygène présente dans le système eau-roche (Holmes & Crundwell, 2000) :

$$V_{d\text{pyr.}(25^\circ\text{C})} = k_{d\text{pyr.}(25^\circ\text{C})} \cdot S_{\text{pyr.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{-0.18} \cdot a_{\text{O}_{2,\text{aq}}}^{0.5} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{pyr.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{pyr.}(25^\circ\text{C})}^1} \right] \text{Eq. 102}$$

où la vitesse de dissolution de la pyrite $V_{d\text{pyr.}(25^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 25°C, $S_{\text{pyr.}}$ représente la surface réactive de la pyrite (m^2) en contact avec un kilogramme de solution, a_{H^+} l'activité en

proton, $a_{O_2, aq}$ est l'activité en oxygène dissous, $Q_{pyr.(25^\circ C)}^1$ est le produit ionique d'activité relatif à la réaction de dissolution de la pyrite à 25°C, $Q_{pyr.(25^\circ C)}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de la même réaction.

Cette loi cinétique, peu différente de la loi générale dérivant de la théorie de l'état transitoire, est valide sur une large gamme de pH ($2 < \text{pH} < 10$). Pour la réaction d'hydrolyse de la pyrite, la constante cinétique de la pyrite ($K_{d \text{ pyr.}(25^\circ C)} = 10^{-8,20} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) a été déterminée à 25°C (Williamson & Rimstidt, 1994). L'énergie d'activation (79.9 kJ.mol^{-1}) de cette réaction a été estimée (Holmes & Crundwell, 2000), ce qui permet de décrire la vitesse de dissolution de la pyrite en fonction de la température.

Le facteur de fréquence de la réaction de dissolution de la pyrite $A_{d \text{ pyr.}}$ est calculé à partir de la loi d'Arrhenius (Eq. 71), de la constante de dissolution et de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution pyrite :

$$A_{d \text{ pyr.}} = 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1} \quad \text{Eq. 103}$$

La vitesse de dissolution de la pyrite peut donc être déterminée à toute température, à condition de connaître la molalité d'oxygène dissous dans le système eau-roche que l'on veut modéliser. En fonction de la pression partielle d'oxygène dans le système, on calcule la molalité de l'oxygène dissous par l'équilibre :



La constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction est :

$$K_{O_2(g)/O_2(aq)} = \frac{a_{O_2, aq}}{P_{O_2, g}} \quad \text{Eq. 105}$$

La valeur de cette constante est calculée avec le programme SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992) en supposant que le stockage a lieu à 500 m de profondeur et que la pression de confinement correspond à la pression hydrostatique, soit 50 bars. Dans des conditions de simulation réductrices, on peut s'attendre à ce que la pyrite très sensible aux milieux oxydants, reste stable.

On intègre la valeur de l'activité en oxygène dissous calculée dans les conditions de stockage à la constante intrinsèque de dissolution de la pyrite. On a donc, à 100°C, un contrôle cinétique de la réaction de dissolution de la pyrite par les expressions :

$$\left. \begin{aligned} V_{\text{dpyr.}(100^\circ\text{C})} &= 1.88 \times 10^{-18} \cdot S_{\text{pyr.}} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{pyr.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{pyr.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} < 2 \\ V_{\text{dpyr.}(100^\circ\text{C})} &= 1.88 \times 10^{-18} \cdot S_{\text{pyr.}} \cdot a_{\text{H}^+}^{-0.18} \cdot \left[1 - \frac{Q_{\text{pyr.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{pyr.}(100^\circ\text{C})}^1} \right] & \text{pH} > 2 \end{aligned} \right\} \text{Eq. 106}$$

où la vitesse de dissolution de la pyrite $V_{\text{dpyr.}(100^\circ\text{C})}$ est en $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$ à 100°C, $Q_{\text{pyr.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité relatif à la réaction de dissolution de la pyrite à 100°C, $K_{\text{pyr.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de la même réaction.

3.4 Cinétique de précipitation des minéraux primaires

3.4.1 Montmorillonite

La bibliographie existante ne fournit pas de données expérimentales relatives à la précipitation de la montmorillonite, et le principe de microréversibilité n'est pas applicable au formalisme cinétique du code géochimique KIRMAT. Cependant, Jacquot (2000) utilise la cinétique de précipitation de l'illite, il donne pour cette phase minérale une énergie d'activation relative à la réaction de précipitation de $117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un facteur de fréquence égal à $1.3 \times 10^{10} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$. L'auteur considère que la cinétique de précipitation de la montmorillonite est identique à celle de l'illite. On peut grâce à la loi d'Arrhenius calculer la vitesse de précipitation à 100°C de la montmorillonite.

Dans le code de calcul, la vitesse de précipitation de la montmorillonite à 100°C est alors contrôlée par l'expression :

$$V_{\text{pmont.}(100^\circ\text{C})} = 5.34 \times 10^{-7} \cdot S_{\text{mont.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1} \right) - 1 \right] \text{ mol}\cdot\text{an}^{-1} \quad \text{Eq. 107}$$

où $V_{\text{pmont.}(100^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation de la montmorillonite ($\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$) à 100°C, $Q_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de la montmorillonite à 100°C, $K_{\text{mont.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

3.4.2 Biotite

Dans leurs travaux sur la formation de la bauxite à partir du granite par altération météorique, Soler & Lasaga (1998) considèrent la cinétique de précipitation de la muscovite pour contrôler la formation de la biotite. En supposant que les cinétiques de précipitation de la muscovite et de la biotite sont équivalentes, pour une gamme de pH comprise entre 5 et 8, la loi contrôlant la vitesse de formation de la biotite à 25°C est :

$$V_{p\text{biot.}(25^\circ\text{C})} = 1.02 \times 10^{-13} \cdot S_{\text{biot.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{biot.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{biot.}(25^\circ\text{C})}^1} \right) - 1 \right] \text{ mol.s}^{-1} \quad \text{Eq. 108}$$

où $V_{p\text{biot.}(25^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation de la biotite (mol.s^{-1}) à 25°C, $Q_{\text{biot.}(25^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de la biotite à 25°C, $K_{\text{biot.}(25^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

Comme il n'existe pas, à notre connaissance, de données relatives à l'énergie d'activation de la biotite pour la réaction de précipitation, nous utilisons celle déterminée par White *et al.* (1999) pour la réaction de dissolution (27 kJ.mol^{-1}). En réalité, les énergies d'activation des réactions de précipitation et de dissolutions d'une phase minérale considérée varient. Cependant, grâce à la loi d'Arrhenius, à la constante de précipitation à 25°C et à l'énergie d'activation, il est possible d'estimer, en première approximation, le facteur de fréquence $A_{p\text{biot.}}$ de la réaction de précipitation de la biotite. On a :

$$A_{p\text{biot.}} = 1.74 \times 10^{-1} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1} \quad \text{Eq. 109}$$

Dans le code de calcul, la vitesse de précipitation de la biotite à 100°C est alors contrôlée par l'expression :

$$V_{p\text{biot.}(100^\circ\text{C})} = 2.88 \times 10^{-5} \cdot S_{\text{biot.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1} \right) - 1 \right] \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 110}$$

où $V_{p\text{biot.}(100^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation de la biotite (mol.an^{-1}) à 100°C, $Q_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de la biotite à 100°C, $K_{\text{biot.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

3.4.3 Albite

Alekseyev *et al.* (1997) considèrent la cinétique de dissolution de l'albite à 300°C et pH 9 sous la forme :

$$V_{\text{d alb.}(300^{\circ}\text{C})} = 4.5 \times 10^{-7} \cdot S_{\text{alb.}} \cdot \left[1 - \left(\frac{Q_{\text{alb.}(300^{\circ}\text{C})}^1}{K_{\text{alb.}(300^{\circ}\text{C})}^1} \right)^{0.76} \right]^{0.90} \text{ mol.s}^{-1} \quad \text{Eq. 111}$$

où $V_{\text{d alb.}(300^{\circ})}$ est la vitesse de dissolution de l'albite (mol.s^{-1}) à 300°C, $Q_{\text{alb.}(300^{\circ}\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de l'albite à 300°C, $K_{\text{alb.}(300^{\circ}\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

Jacquot (2000) détermine une énergie d'activation de 63 kJ.mol^{-1} pour la réaction de dissolution de l'albite. Cette valeur et la loi d'Arrhenius (Eq. 71) sont utilisées afin de corriger l'expression fournie par Alekseyev *et al.* (1997) pour une température de 100°C. On trouve un facteur de fréquence égal à :

$$A_{\text{d alb.}} = 7.94 \times 10^6 \text{ mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1} \quad \text{Eq. 112}$$

La vitesse de dissolution de l'albite à 100°C est alors égale à :

$$V_{\text{d alb.}(100^{\circ}\text{C})} = 1.17 \times 10^{-2} \cdot S_{\text{alb.}} \cdot \left[1 - \left(\frac{Q_{\text{alb.}(100^{\circ}\text{C})}^1}{K_{\text{alb.}(100^{\circ}\text{C})}^1} \right)^{0.76} \right]^{0.90} \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 113}$$

où $V_{\text{d alb.}(100^{\circ})}$ est la vitesse de dissolution de l'albite (mol.an^{-1}) à 100°C, $Q_{\text{alb.}(100^{\circ}\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de l'albite à 100°C, $K_{\text{alb.}(100^{\circ}\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

Le formalisme cinétique de la réaction de dissolution de l'albite issue de Alekseyev *et al.* (1997) et le formalisme cinétique utilisé dans KIRMAT pour décrire les réactions de précipitation (Eq. 70) sont similaires. La relation fournie par les auteurs (Eq. 111) fait intervenir deux exposants (0.76 et 0.90) déterminés expérimentalement, et permettant de rendre compte d'une dépendance de la vitesse de dissolution en fonction de la saturation du minéral dans la solution. L'application du principe de microréversibilité est discutée dans le paragraphe 3.2.4. Bien que cela soit contestable, nous considérons alors, comme Soler &

Lasaga (1998), que la cinétique de précipitation de l'albite est égale à sa cinétique de dissolution. La vitesse de précipitation à 100°C est alors contrôlée par l'expression :

$$V_{p\text{alb.}(100^\circ\text{C})} = 1.17 \times 10^{-2} \cdot S_{\text{alb.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{alb.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{alb.}(100^\circ\text{C})}^1} \right)^{0.76} - 1 \right]^{0.90} \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 114}$$

où $V_{p\text{alb.}(100^\circ)}$ est la vitesse de précipitation de l'albite (mol.an^{-1}) à 100°C.

3.4.4 Microcline

Pour des pH compris entre 5 et 8, la loi contrôlant la cinétique de précipitation du microcline (Soler & Lasaga, 1998) à 25°C est :

$$V_{p\text{mic.}(25^\circ\text{C})} = 3.16 \times 10^{-13} \cdot S_{\text{mic.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{mic.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{mic.}(25^\circ\text{C})}^1} \right)^{0.4} - 1 \right]^{14} \text{ mols}^{-1} \quad \text{Eq. 115}$$

où $V_{p\text{mic.}(25^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation du microcline (mol.s^{-1}) à 25°C, $Q_{\text{mic.}(25^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution du microcline à 25°C, $K_{\text{mic.}(25^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

La cinétique de précipitation du microcline fournie par (Soler & Lasaga, 1998) est en accord avec le formalisme cinétique employé dans KIRMAT pour les réactions de précipitation. Comme il n'existe pas, à notre connaissance, de données relatives à l'énergie d'activation du microcline pour la réaction de précipitation, nous utilisons celle déterminée pour la réaction de dissolution (34.77 kJ.mol^{-1}). On peut, grâce à la loi d'Arrhenius, à la constante de précipitation à 180°C et à l'énergie d'activation, estimer ainsi le facteur de fréquence $A_{p\text{mic.}}$ de la réaction de précipitation du microcline. On a :

$$A_{p\text{mic.}} = 1.24 \times 10^1 \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1} \quad \text{Eq. 116}$$

Dans le code de calcul, la vitesse de précipitation du microcline à 100°C est alors contrôlée par l'expression :

$$V_{p\text{mic.}(100^\circ\text{C})} = 1.67 \times 10^{-4} \cdot S_{\text{mic.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1} \right)^{0.4} - 1 \right]^{14} \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 117}$$

où $V_{p\text{mic.}(100^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation du microcline ($\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$) à 100°C , $Q_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution du microcline à 100°C , $K_{\text{mic.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

3.4.5 Quartz

A 180°C , la vitesse de précipitation du quartz $V'_{p\text{qtz}(180^\circ\text{C})}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) peut être exprimée en fonction de la sursaturation de la solution (Ganor *et al.*, 2005) :

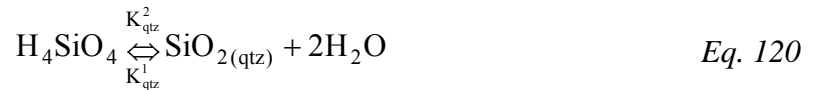
$$V'_{p\text{qtz}(180^\circ\text{C})} = 1.9 \pm 0.4 \times 10^{-8} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_{r\text{qtz}(180^\circ\text{C})}^2}{R \cdot T}\right) \right] \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 118}$$

où $\Delta G_{r\text{qtz}(180^\circ\text{C})}^2$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) est la variation d'enthalpie libre de la réaction de précipitation du quartz (sens indirect de la réaction) à 180°C .

Avec :

$$\Delta G_{r\text{qtz}(180^\circ\text{C})}^2 = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{Q_{\text{qtz}(180^\circ\text{C})}^2}{K_{\text{qtz}(180^\circ\text{C})}^2}\right) \quad \text{Eq. 119}$$

où $Q_{\text{qtz}(180^\circ\text{C})}^2$ est le produit ionique d'activité de la réaction de précipitation du quartz à 180°C , $K_{\text{qtz}(180^\circ\text{C})}^2$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction:



Considérant la surface spécifique du quartz S_{qtz} (m^2) et la réaction dans le sens opposé (sens direct, de dissolution), on peut réécrire l'équation de vitesse de précipitation à 180°C :

$$V_{p\text{qtz}(180^\circ\text{C})} = 5.99 \times 10^{-1} \cdot S_{\text{qtz}} \cdot \left[\frac{Q_{\text{qtz}(180^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{qtz}(180^\circ\text{C})}^1} - 1 \right] \text{ mol}\cdot\text{an}^{-1} \quad \text{Eq. 121}$$

où $V_{p\text{qtz}(180^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation du quartz ($\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$) à 180°C , $Q_{\text{qtz}(180^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution du quartz à 180°C , $K_{\text{qtz}(180^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

Comme nous considérons une température de 100°C durant nos simulations, il nous faut corriger la constante de précipitation pour cette température grâce à la loi d'Arrhenius (Eq. 71). Bird *et al.* (1986) déterminent une énergie d'activation de 53 kJ.mol⁻¹ pour la réaction de précipitation du quartz. On peut, grâce à la loi d'Arrhenius, à la constante de précipitation à 180°C et à l'énergie d'activation, calculer le facteur de fréquence A_{pqtz} de la réaction de précipitation du quartz. On a :

$$A_{pqtz} = 7.75 \times 10^5 \text{ mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1} \quad \text{Eq. 122}$$

Dans le code de calcul, la vitesse de précipitation du quartz à 100°C est alors contrôlée par l'expression :

$$V_{pqtz(100^\circ\text{C})} = 2.93 \times 10^{-2} \cdot S_{qtz} \cdot \left[\frac{Q_{qtz}^1}{K_{qtz}^1} - 1 \right] \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 123}$$

où $V_{pqtz(100^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation du quartz (mol.an⁻¹) à 100°C, $Q_{qtz(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution du quartz à 100°C, $K_{qtz(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

3.4.6 Calcite

Zhang & Grattoni (1998) fournissent les vitesses de précipitation de la calcite à différents pH pour une température de 25°C. Les auteurs expriment la vitesse de précipitation de la calcite $V'_{p\text{cal.}(25^\circ\text{C})}$ (mol.m⁻².s⁻¹) par une équation du type :

$$V'_{p\text{cal.}(25^\circ\text{C})} = k_{p\text{cal.}(25^\circ\text{C})} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{cal.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{cal.}(25^\circ\text{C})}^1} \right)^{0.5} - 1 \right]^2 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 124}$$

où $k_{p\text{cal.}(25^\circ\text{C})}$ est la constante de précipitation de la calcite à 25°C, $Q_{\text{cal.}(25^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de la calcite à 25°C, $K_{\text{cal.}(25^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

Les valeurs des constantes cinétiques de précipitation en fonction du pH sont reportées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Constantes cinétiques de précipitation de la calcite.

pH	$k_{p\text{ cal.}(25^\circ\text{C})}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
7.72	9.28×10^{-8}
6.60	1.44×10^{-7}
6.23	3.22×10^{-7}
6.13	4.58×10^{-7}

En considérant la surface réactive de la calcite $S_{\text{cal.}}$ (m^2) en contact avec un kilogramme de solution, on peut calculer la vitesse de précipitation moyenne à 25°C pour un pH moyen de 6.67, on a :

$$V_{p\text{ cal.}(25^\circ\text{C})} = 2.54 \times 10^{-7} \cdot S_{\text{cal.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{cal.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{cal.}(25^\circ\text{C})}^1} \right)^{0.5} - 1 \right]^2 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 125}$$

où $V_{p\text{ cal.}(25^\circ\text{C})}$ est la vitesse moyenne de précipitation de la calcite ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) à 25°C .

Inskeep & Bloom (1985) déterminent une énergie d'activation pour la réaction de précipitation de la calcite de $48.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On peut, grâce à la loi d'Arrhenius, à la constante moyenne de précipitation à 25°C et à l'énergie d'activation, calculer le facteur de fréquence $A_{p\text{ cal.}}$ de la réaction de précipitation calcite. On a :

$$A_{p\text{ cal.}} = 2.16 \times 10^9 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1} \quad \text{Eq. 126}$$

Dans le code de calcul, la vitesse de précipitation de la calcite à 100°C est alors contrôlée par l'expression :

$$V_{p\text{ cal.}(100^\circ\text{C})} = 3.97 \times 10^2 \cdot S_{\text{cal.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{cal.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{cal.}(100^\circ\text{C})}^1} \right)^{0.5} - 1 \right]^2 \text{ mol}\cdot\text{an}^{-1} \quad \text{Eq. 127}$$

où $V_{p\text{ cal.}(100^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation de la calcite ($\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$) à 100°C , $Q_{\text{cal.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de la calcite à 100°C , $K_{\text{cal.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

3.4.7 Pyrite

Comme Soler & Lasaga (1998), en l'absence de données relatives à la cinétique de précipitation de la pyrite, nous considérons que la constante cinétique de dissolution (estimée précédemment) et celle de précipitation sont identiques. La vitesse de précipitation de la pyrite à 100°C est alors contrôlée par l'expression :

$$V_{\text{ppyr.}(100^\circ\text{C})} = 1.88 \times 10^{-18} \cdot S_{\text{pyr.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{pyr.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{pyr.}(100^\circ\text{C})}^1} \right) - 1 \right] \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 128}$$

où $V_{\text{ppyr.}(100^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation de la pyrite (mol.an^{-1}) à 100°C, $Q_{\text{pyr.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de la pyrite à 100°C, $K_{\text{pyr.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

3.5 Surfaces réactives des minéraux primaires

La prise en compte de la surface réactive d'un minéral donné est primordiale pour l'estimation de la vitesse de dissolution. Un modèle géométrique permet l'estimation des surfaces totales en contact avec la solution. Sauzéat *et al.* (2000) donnent les résultats de la caractérisation granulométrique de la bentonite MX-80 en cinq tranches granulaires (tableau 3.3 et figure 3.9). Le pourcentage massique reconstitué est calculé en affectant toute l'eau à la fraction argileuse inférieure à 2 μm . La fraction inférieure à 2 μm représente alors 86,1% de la masse totale à température ambiante.

Tableau 3.3 : Décomposition massique de la MX-80 en différentes fractions granulaires à 105°C (Sauzéat *et al.*, 2000). Le complément à 100% est attribué à l'eau moléculaire. La distribution massique à 105°C est calculée en attribuant toute l'eau à la fraction argileuse (< 105 μm).

Fraction granulaire	% massique à 105°C	% massique reconstitué à T ambiante
<0,1 μm	33,8	38,1
0,1 - 0,5 μm	33,2	37,5
0,5 - 2 μm	9,3	10,5
2 - 20 μm	6,7	6,7
20-50 μm	2,1	2,1
> 50 μm	5,1	5,1
Perte + H ₂ O-	9,8	0

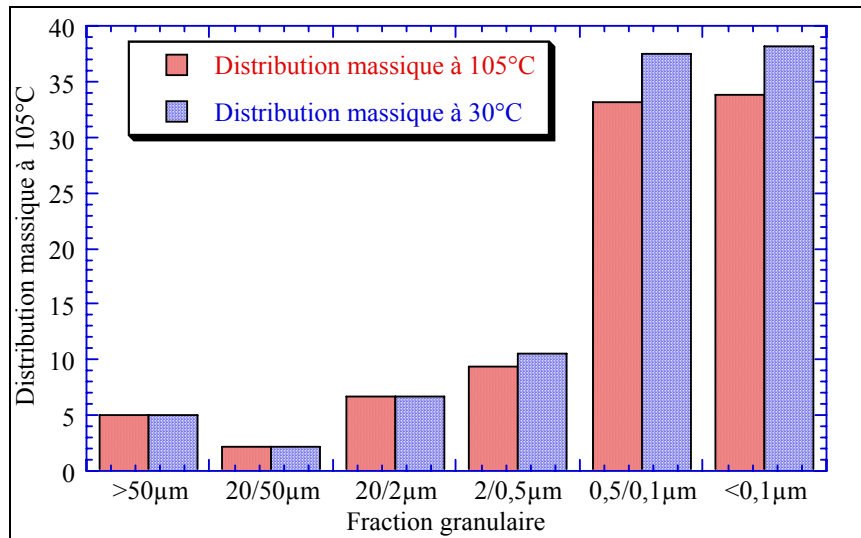


Figure 3.9 : Décomposition massique de la MX-80 en différentes fractions granulaires (Sauzéat *et al.*, 2000).

L'argile MX-80 est essentiellement constituée d'une fraction argileuse (taille inférieure à 2 µm). Les fractions sables et limons représentent 14 % de la masse totale à température ambiante. Les surfaces réactives sont déterminées en s'appuyant sur les travaux de Sali (2003). Le rapport surface/volume permet de prendre en considération la morphologie des particules. Les particules de bentonite MX-80 sont assimilées à des sphères de 2 µm de diamètre. Comme Sali (2003), nous avons assimilé les phyllosilicates à des sphères, considérant que ces minéraux se trouvaient en fait sous forme d'agrégats sphériques et que la microporosité à l'intérieur de ces agrégats était trop faible pour être le siège de réactions eau-roche. De plus, les études AFM montrent que les réactions chimiques ne se situent pas sur les surfaces basales de ces minéraux mais plutôt sur les surfaces externes des feuillets ce qui nous a permis de déterminer une surface réactive pour ces minéraux. Une morphologie en sphères a également été attribuée aux minéraux accessoires de la bentonite MX-80. La figure 3.10 rappelle les formules de calcul de la surface et du volume d'une sphère.

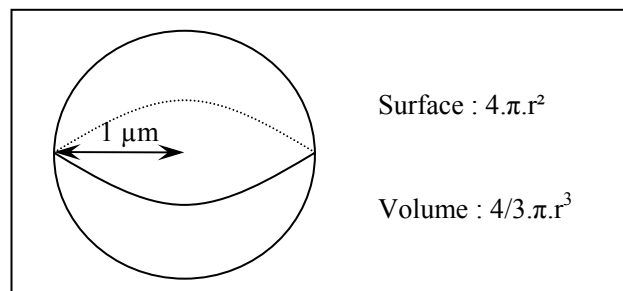


Figure 3.10 : Rappel des formules de calcul de la surface et du volume d'une sphère (avec r défini comme étant le rayon de la sphère).

La surface totale d'une particule est calculée grâce à la relation :

$$S_p^{\text{total}} = V_p \cdot \frac{4 \cdot \pi \cdot r_p^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3} \quad \text{Eq. 129}$$

où r_p représente le rayon de la sphère (μm), le rapport surface sur volume est en $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ (soit des m^2/cm^3). S_p^{total} est la surface totale de la particule p en contact avec la solution ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} w$), V_p fait référence au volume de minéral en contact avec cette même solution ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} w$).

Le calcul du volume de minéral par kilogramme d'eau (V_p) s'effectue grâce à la porosité ω définie précédemment (chapitre I). On a :

$$V_p = X_p \cdot \frac{(1 - \omega) \cdot 1000 / \rho}{\omega} \quad \text{Eq. 130}$$

où ρ est la masse volumique du fluide ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), et X_p la fraction volumique du minéral considéré.

Les observations des dissolutions naturelles ou artificielles de grains indiquent clairement que la dissolution survient de manière hétérogène (Grandstaff, 1978 ; Berner & Schott, 1982). Différentes parties de la surface du minéral se dissolvent avec des vitesses différentes. Seule une partie de la surface minérale peut se dissoudre, l'autre étant considérée comme inerte. La surface minérale directement impliquée dans les mécanismes de dissolution/précipitation est appelée surface réactive (Hochella & Banfield, 1995) ou surface effective (Helgeson *et al.*, 1984). Cette surface réactive (ou effective) est significativement inférieure à la surface totale d'un minéral considéré. La notion de surface réactive est une donnée discutable. Certains auteurs considèrent que c'est la surface occupée par des sites de haute énergie, comme les défauts ou les dislocations. Afin de tester cette possibilité des études relient les variations de vitesse de dissolution avec la densité de dislocation, Casey *et al.* (1988) pour le rutile, et Schott *et al.* (1989) pour la calcite. Aucune de ces études n'a montré des augmentations de vitesses de dissolution supérieures à un facteur deux alors que la densité de dislocation varie de cinq ordres de grandeur. Cette indépendance de la vitesse de dissolution en fonction de la densité de dislocation peut être due :

- 1) à l'existence d'autres sites de haute énergie que les dislocations
- 2) au fait que l'ensemble de la surface minérale se dissout à différentes vitesses, et chaque partie contribue à un pourcentage de la quantité totale de minéral dissous.

Il est admis que certaines faces minérales se dissolvent plus rapidement que d'autres (Awad *et al.*, 2000). Le pourcentage de la surface réactive par rapport à la surface minérale totale est un paramètre ambigu et doit être déterminé pour chaque système. La caractérisation des surfaces minérales par microscopie permet des investigations directes sur les surfaces dissoutes. La technique de microscopie à force atomique (AFM) autorise l'étude des surfaces participant à la précipitation ou à la dissolution de minéraux à des échelles comprises entre le nanomètre et le micron (Bosbach & Rammensee, 1994 ; Dove & Platt, 1996 ; Jordan *et al.*, 1999 ; Tournassat *et al.*, 2003). L'AFM apporte des informations précieuses et prometteuses surtout en ce qui concerne la possibilité de mesurer des taux de dissolution et d'accéder ainsi à des données cinétiques sur des minéraux au comportement complexe que sont les argiles. Il reste cependant difficile d'en retirer des tendances globales permettant de faire des quantifications de surfaces réactives. Les avancées récentes utilisant la « Vertical Scanning Interferometry » devraient permettre d'accroître notre compréhension sur les réactivités relatives des différentes parties des surfaces minérales (Luttge *et al.*, 1999). La rugosité des surfaces a été détaillée *in situ* en utilisant la réflectivité des rayons X par synchrotron durant la dissolution de la calcite par Chiarello *et al.* (1993) et pour les feldspaths avec Farquhar *et al.* (1999). Les applications de ces techniques *in situ* devraient permettre, dans le futur, de quantifier les vitesses de dissolution relatives aux différentes parties de la surface minérale. La discussion précédente met en évidence la difficulté de considérer les surfaces minérales afin de normaliser les vitesses de dissolution ou de précipitation mesurées en laboratoire. Dans la majorité des cas, deux solutions sont envisagées :

- 1) le modèle géométrique basé sur la morphologie des particules (e.g. Michau, 1997)
- 2) la mesure directe des surfaces minérales par l'azote ou le krypton *via* la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller).

De ces deux approches, la seconde est la plus utilisée (Oelkers *et al.*, 1994 ; Oelkers & Schott, 1995). Nous n'avons retenu que 10% de la surface déterminée par un modèle géométrique comme étant réactive en nous basant sur les travaux récents observant la dissolution d'argiles dioctaédriques et trioctaédriques par microscopie force atomique (AFM) (Bickmore *et al.* 2001 ; Tournassat *et al.*, 2003). Le tableau 3.4 présente les volumes de minéraux par kilogramme d'eau et les surfaces réactives résultantes et utilisées dans nos modélisations.

Tableau 3.4 : Surfaces réactives des minéraux primaires.

Minéral	Vp cm ³ .kg ⁻¹ d'H ₂ O	Surface réactive ^(*) m ² .kg ⁻¹ H ₂ O
Pyrite	4.85	1.45
Calcite	15.17	4.55
Quartz	109.96	32.99
Microcline	16.74	5.02
Albite	54.59	16.38
Biotite	43.48	13.04
Smectite MX-80	1319.32	395.80
Total	1564.11	

^(*)10 % de la surface totale (Eq. 129).

3.6 Cinétique des phases néoformées

Le mode de traitement (thermodynamique ou cinétique) varie en fonction de la nature de la phase néoformée. Le chapitre I fait état d'une distinction entre les produits de corrosion proprement dits (résultant directement de la corrosion du fer) et les transformations minéralogiques pouvant survenir au sein de la barrière ouvragée.

3.6.1 Cinétique des minéraux résultant d'une transformation minéralogique de la barrière ouvragée

Les minéraux néoformés à partir de la transformation des phases minérales primaires, et plus particulièrement à partir de la montmorillonite (figure 1.16), sont supposés se former à l'équilibre thermodynamique (approximation de l'équilibre local). Les vitesses de précipitation sont contrôlées par la vitesse des apports des éléments constitutifs en solution, ceux-ci provenant de la dissolution des minéraux primaires et du transport de masse. Cette hypothèse n'est valable que si le transport de masse est lent, ce qui est le cas dans les barrières ouvragées où le flux de matière est principalement contrôlé par la diffusion moléculaire (chapitre IV). Le nombre de Damköhler (Knapp, 1989) permet de définir l'importance de la cinétique dans les simulations :

$$D_a = \frac{\alpha_{im} \cdot S_m \cdot k_m \cdot a_{H^+m}^n \cdot L}{C_{eqm} \cdot u} \quad \text{Eq. 131}$$

avec L la longueur du système modélisé, α_{im} le coefficient stoechiométrique d'une espèce aqueuse i dans le minéral m, k_m la constante intrinsèque de dissolution ou de précipitation du minéral m, $a_{H^+m}^n$ le terme traduisant les effets catalytiques/inhibiteurs du pH, C_{eqm} la

concentration à l'équilibre du minéral, et u correspond à la vitesse microscopique moyenne d'écoulement (chapitre IV).

Si le nombre de Damköhler est très élevé, le minéral m considéré peut être traité en mode thermodynamique. Compte tenu de la faible perméabilité des barrières ouvragées, le transport par convection peut être négligé (chapitre IV), et u tend vers zéro. Par conséquent, dans le système étudié le nombre de Damköhler tend vers « $+\infty$ », et l'approximation de l'équilibre local semble justifiée. Jennings & Kirchner (1984) précisent que l'hypothèse d'équilibre thermodynamique est vérifiée si D_a est supérieur à 100. Cette approximation conduit à calculer sans délais la transformation ultime du matériau en réponse au flux d'éléments en solution calculé à chaque pas de calcul de transport diffusif. Il en résulte que l'approximation de l'équilibre local implique une transformation maximale du matériau argileux, avec une extension minimale de la perturbation.

En théorie le nombre de Damköhler obtenu peut aussi permettre l'approximation de l'équilibre local pour traiter les minéraux primaires (initialement présents dans le système). Cependant, Gérard (1996) met en évidence que selon *l'évolution chimique ou le chemin réactionnel, contrôlé par les vitesses de l'ensemble des réactions et par les paramètres physicochimiques (en incluant ceux du transport), les temps et les distances théoriques de mise à l'équilibre calculées pour un minéral donné peuvent varier de manière conséquente*. De ce fait, les modèles géochimiques doivent utiliser autant que possible les lois cinétiques de dissolution et de précipitation. Ceci est d'autant plus vrai si les phases concernées sont initialement présentes dans le système. De plus, les schémas réactionnels (chapitre I) sont issus d'expériences réalisées sur le court terme et donc sous contrôle cinétique (généralement).

3.6.2 Cinétique de formation des produits de corrosion

La corrosion des surconteneurs est à l'origine d'un flux de matière localisé à proximité directe des parois métalliques (Fe^{2+} , $\text{H}_2(\text{g})$, et OH^-). Ce processus permet la sursaturation des produits de corrosion qui précipitent sous forme de couche au niveau des surfaces métalliques ainsi exposées au processus d'altération. Les deux principaux produits de corrosion pouvant être obtenus en milieu réducteur sont la magnétite et la sidérite (chapitre I). Dans KIRMAT, la résolution des équations de transport de masse nécessite un maillage du profil modélisé, le

nombre de cellule ou de maille étant fixé par l'utilisateur (chapitre IV). Dans la stratégie de simulation adoptée (chapitre V), la corrosion du fer et la formation des produits de corrosion sont simulées par une seule et même cellule. Cette description implique que le transfert de matière, et plus particulièrement du fer provenant du surconteneur vers la magnétite et la sidérite, est réalisé de manière instantanée au sein du système de corrosion ainsi défini (le transport de masse par diffusion moléculaire et par convection étant réalisé entre les différentes cellules). Du fait de la stratégie de modélisation adoptée et de la forte réactivité d'un système de corrosion dans les systèmes naturels, la sidérite et la magnétite sont traitées en cinétique de précipitation. Le chapitre II évoque les conséquences du mode de traitement de la magnétite (thermodynamique ou cinétique) sur la pression en hydrogène résultant de la corrosion des surconteneurs métalliques.

3.6.2.1 Magnétite

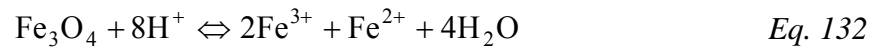
La cinétique de précipitation de la magnétite à 25°C a été étudiée par Faivre *et al.* (2004). Les auteurs fournissent des vitesses de précipitation en fonction du logarithme décimal de la sursaturation de la solution vis-à-vis de cette phase minérale (tableau 3.5).

Tableau 3.5 : Vitesse de précipitation et états de saturation de la magnétite par rapport à un kilogramme de solution (d'après les données de Faivre *et al.*, 2004).

Echantillon n°	Concentration totale en fer (mol.L ⁻¹)	Vitesse de précipitation V _{p magn.(25°C)} (mol.an ⁻¹)	$\log \left(\frac{Q_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1} \right)$
2	0.009	0.81	76.7
3	0.018	1.31	79.8
4	0.030	2.54	82.0
5	0.060	5.18	84.9
6	0.090	7.61	86.6
7	0.120	10.38	87.8
8	0.150	13.06	88.8
9	0.180	14.89	89.6

Les auteurs expliquent que seuls des taux de sursaturation importants autorisent la formation des cristaux de magnétite inorganique pure de taille nanométrique. Cependant les valeurs proposées sont extrêmement fortes et méritent d'être vérifiées. Faivre (2004) précise que : *les synthèses (de magnétite) ont été réalisées dans des conditions de contrôlées de force ionique (0.1 M), de concentration en oxygène dissous (proche de 0), de température (298 K) et de pH (10.5).* L'auteur explique que la saturation de la solution a été calculée grâce au code EQ3NR (Wolery, 1979). En comparant la constante de solubilité utilisée à celles

fournies par la littérature (Cornell & Schwertmann, 1996 ; Michard, 1989 ; Sweeton & Baes, 1970), les auteurs trouvent des états de sursaturation variant de moins de deux unités logarithmiques. La constante thermodynamique est d'environ 10^{10} (Faivre, 2004) pour la réaction considérée dans le sens de la dissolution. Pour notre part, une constante de $10^{10.15}$ a été calculée grâce aux données de Chivot (2004) pour la réaction exprimée dans le même sens :



Les taux de sursaturation fournis dans le tableau 3.5 sont obligatoirement donnés pour le sens de dissolution. En effet dans ce sens, les logarithmes des rapports Q/K supérieurs à l'unité signifient que $\Delta G_r > 0$ (Eq. 29), la réaction de dissolution n'est pas spontanée, et la magnétite précipite. Si la réaction était considérée dans le sens de la précipitation, les logarithmes des rapports devraient être inférieurs à l'unité pour former de la magnétite. Le produit d'activité de la réaction s'exprime par :

$$Q_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})} = \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2 \cdot (a_{\text{Fe}^{2+}})}{(10^{-\text{pH}})^8} \quad \text{Eq. 133}$$

Les quantités de fer ferreux et ferrique rajoutées dans la solution respectent la proportion $2/3(\text{Fe}^{\text{III}}) 1/3(\text{Fe}^{\text{II}})$ de la magnétite. En considérant que les activités sont égales aux concentrations, et que les proportions de fer ferreux et de ferrique n'évoluent pas dans la solution, on recalcule très approximativement pour l'échantillon 9 :

$$Q_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})} = \frac{(0.120)^2 \cdot (0.060)}{(10^{-10.5})^8} = 8.64 \times 10^{80} \quad \text{Eq. 134}$$

A cause des réactions en phase homogène se produisant dans le fluide entre les espèces aqueuses, il est très probable que les activités des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} soient en réalité inférieures à celle utilisées dans le calcul. La valeur du produit ionique d'activité (8.64×10^{80}) est donc largement surestimée. En utilisant le taux de sursaturation fourni par Faivre *et al.* (2004) pour l'échantillon 9 ($10^{89.6}$), on trouve une constante d'équilibre de $10^{-8.66}$. A première vue, il semble que la constante d'équilibre a été considérée dans le mauvais sens de la réaction (puisque l'on devrait retrouver un logarithme décimal positif et proche de 10). L'erreur ainsi mise en évidence se traduit par des taux de sursaturation inférieurs d'environ 20 unités

logarithmiques par rapport aux valeurs proposées par les auteurs. Les valeurs corrigées sont présentées dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Vitesse de précipitation de la magnétite et états de saturation corrigés de la magnétite par rapport à un kilogramme de solution.

Echantillon n°	Vitesse de précipitation $V_{p \text{ magn.}(25^\circ\text{C})}$ (mol.an ⁻¹)	$\log\left(\frac{Q_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1}\right)$	$\frac{Q_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1} - 1$
2	0.81	56.7	5.01×10^{51}
3	1.31	59.8	5.01×10^{56}
4	2.54	62.0	6.31×10^{59}
5	5.18	64.9	1.00×10^{62}
6	7.61	66.6	7.94×10^{64}
7	10.38	67.8	3.98×10^{66}
8	13.06	68.8	6.31×10^{68}
9	14.89	69.6	3.98×10^{69}

Dans le code de calcul KIRMAT, l'équation générale de cinétique de précipitation de la magnétite à 25°C est de la forme :

$$V_{p \text{ magn.}(25^\circ\text{C})} = k_{p \text{ magn.}(25^\circ\text{C})} \cdot S_{\text{magn.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1} \right)^{p_{\text{magn.}}} - 1 \right]^{q_{\text{magn.}}} \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 135}$$

où $V_{p \text{ magn.}(25^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation de la magnétite (mol.an⁻¹) à 25°C, $V_{p \text{ magn.}(25^\circ\text{C})}$ est la constante intrinsèque de précipitation (mol.m⁻².an⁻¹), $S_{\text{magn.}}$ est la surface réactive (m²) du minéral en contact avec un kilogramme de solution, $Q_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de la magnétite à 25°C, $K_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction, $p_{\text{magn.}}$ et $q_{\text{magn.}}$ sont des exposants déterminés expérimentalement pour décrire la dépendance de la vitesse de précipitation du minéral à l'état de sursaturation de la solution.

En posant :

$$k'_{p \text{ magn.}(25^\circ\text{C})} = k_{p \text{ magn.}(25^\circ\text{C})} \cdot S_{\text{magn.}} \quad \text{Eq. 136}$$

Et

$$p_{\text{magn.}} = 1$$

On a :

$$V_{p\text{magn.}(25^\circ\text{C})} = k'_{p\text{magn.}(25^\circ\text{C})} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1} \right) - 1 \right]^{q_{\text{magn.}}} \text{mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 137}$$

En reportant les vitesses de précipitation en fonction des sursaturations corrigées de Faivre *et al.* (2004) , on peut ajuster une fonction puissance de type $y=ax^b$. (figure 3.11).

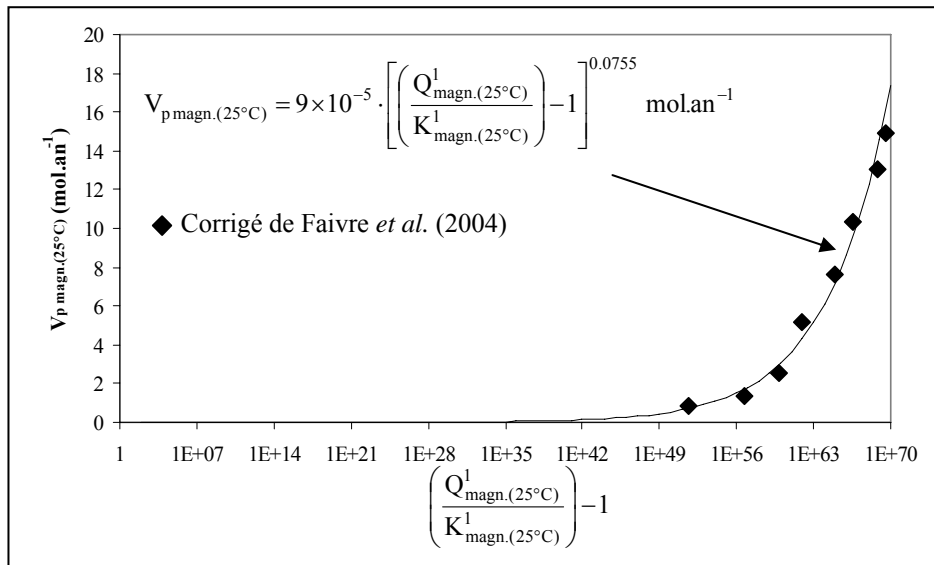


Figure 3.11 : Vitesse de précipitation de la magnétite et état de saturation de la phase minérale par rapport à un kilogramme de solution (d'après les données corrigées de Faivre *et al.*, 2004).

Le paramètre $q_{\text{magn.}}$ égal à 0.0755 rend compte de la dépendance de la vitesse de précipitation de la magnétite vis-à-vis de la saturation de la solution. Il reste cependant à déterminer la constante intrinsèque de précipitation par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} k'_{p\text{magn.}(25^\circ\text{C})} &= k_{p\text{magn.}(25^\circ\text{C})} \cdot S_{\text{magn.}} \\ &= 9 \times 10^{-5} \text{ mol.an}^{-1} \end{aligned} \quad \text{Eq. 138}$$

Pour ce faire, nous nous proposons de trouver une valeur moyenne de $S_{\text{magn.}}$. Faivre *et al.* (2004) indiquent qu'ils ajoutent 0.5 mL de solution de FeCl_2 et FeCl_3 toutes les minutes. Le volume total de la solution ajoutée est de 50 mL, d'où une durée d'expérience estimée à 100 minutes. Connaissant la durée de l'expérience, on peut grâce aux vitesses de précipitation fournies par les auteurs déterminer la quantité de magnétite synthétisée (tableau 3.7).

Tableau 3.7 : Quantité de magnétite précipitée après 100 minutes dans un kilogramme de solution.

Echantillon n°	Vitesse de précipitation (mol.min ⁻¹)	Quantité de magnétite (mol)
2	1.54×10^{-06}	1.54×10^{-04}
3	2.50×10^{-06}	2.50×10^{-04}
4	4.83×10^{-06}	4.83×10^{-04}
5	9.85×10^{-06}	9.85×10^{-04}
6	1.45×10^{-05}	1.45×10^{-03}
7	1.97×10^{-05}	1.97×10^{-03}
8	2.48×10^{-05}	2.48×10^{-03}
9	2.83×10^{-05}	2.83×10^{-03}

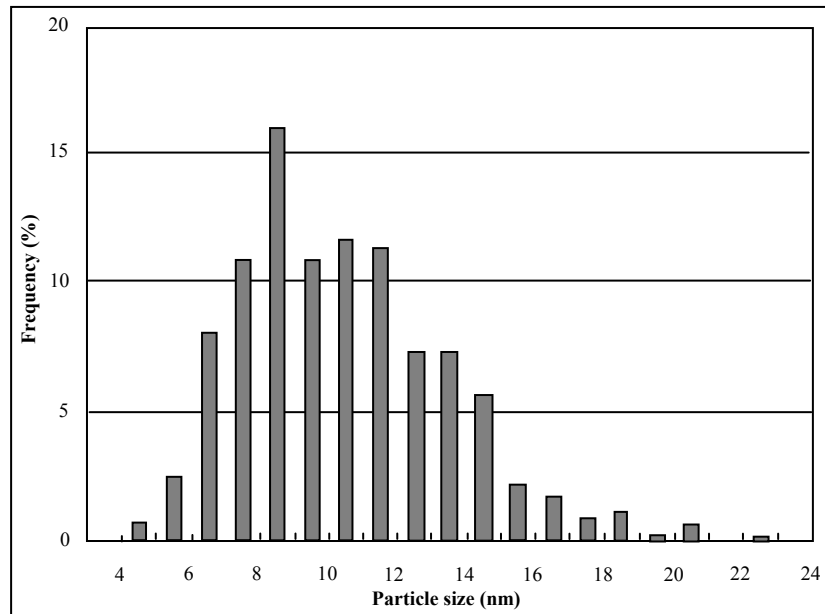


Figure 3.12 : Répartition des tailles de particules de magnétite précipitée (Faivre *et al.*, 2004). L'histogramme est réalisé à partir de 5 échantillons différents, avec un total de 395 particules analysées.

Les particules formées par les auteurs peuvent être assimilées à des sphères de 10 nm de diamètre (figure 3.12) quelque soit l'état de sursaturation de la solution (Faivre *et al.*, 2004). Le volume d'une particule $V_{\text{magn.}}^p$ (m³) est donné par la relation :

$$V_{\text{magn.}}^p = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_{\text{magn.}}^p)^3 \quad \text{Eq. 139}$$

où $r_{\text{magn.}}^p$ est le rayon d'une particule p de magnétite ($r_{\text{magn.}}^p = 5 \cdot 10^{-9}$ m)

En utilisant une masse volumique de magnétite égale à 5.2 g.cm⁻³ avec une masse molaire de 231.535 g.mol⁻¹, on trouve qu'une particule correspond à 10^{-19.93} mole de

magnétite. Il est alors possible de calculer le nombre de particules formées au bout de 100 minutes dans les différents échantillons. La surface d'une particule de magnétite est donnée par :

$$S_{\text{magn.}}^p = 4 \cdot \pi \cdot (r_{\text{magn.}}^p)^2 \quad \text{Eq. 140}$$

On peut alors approcher $S_{\text{magn.}}$ dans chaque expérience (tableau 3.8).

Tableau 3.8 : Estimation de la surface spécifique de la magnétite dans un kilogramme de solution.

Echantillon n°	Quantité de magnétite (mol. kg ⁻¹ H ₂ O)	Nombre de particules précipitées (nombre. kg ⁻¹ H ₂ O)	Surface spécifique de la magnétite (m ² .kg ⁻¹ H ₂ O)
2	1.54×10 ⁻⁰⁴	1.31×10 ¹⁶	4.1
3	2.50×10 ⁻⁰⁴	2.13×10 ¹⁶	6.7
4	4.83×10 ⁻⁰⁴	4.11×10 ¹⁶	12.9
5	9.85×10 ⁻⁰⁴	8.38×10 ¹⁶	26.3
6	1.45×10 ⁻⁰³	1.23×10 ¹⁷	38.7
7	1.97×10 ⁻⁰³	1.68×10 ¹⁷	52.7
8	2.48×10 ⁻⁰³	2.11×10 ¹⁷	66.4
9	2.83×10 ⁻⁰³	2.41×10 ¹⁷	75.7
Moyenne :			35.4

Les particules de magnétite n'étant pas agrégées, l'ensemble de la surface spécifique moyenne du minéral a été en contact avec la solution. La totalité de cette surface est donc considérée comme réactive, et la vitesse de précipitation de la magnétite à 25°C est contrôlée par l'expression :

$$V_{p\text{magn.}(25^\circ\text{C})} = 2.54 \times 10^{-6} \cdot S_{\text{magn.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{magn.}(25^\circ\text{C})}^1} \right) - 1 \right]^{0.0755} \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 141}$$

Kopp & Humayun (2003) utilisent une énergie d'activation pour la réaction de dissolution de la magnétite de 50 kJ.mol⁻¹. Comme il n'existe pas, à notre connaissance, de données relatives à l'énergie d'activation pour la réaction de précipitation, nous utilisons celle déterminée pour la réaction de dissolution. On peut, grâce à la loi d'Arrhenius, à la constante de précipitation à 25°C et à l'énergie d'activation, estimer le facteur de fréquence $A_{p\text{mic.}}$ de la réaction de précipitation de la magnétite :

$$A_{p\text{magn.}} = 4.47 \times 10^1 \text{ mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1} \quad \text{Eq. 142}$$

Dans le code de calcul, la vitesse de précipitation de la magnétite à 100°C est alors contrôlée par l'expression :

$$V_{p\text{magn.}(100^\circ\text{C})} = 1.47 \times 10^{-4} \cdot S_{\text{magn.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{magn.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{magn.}(100^\circ\text{C})}^1} \right) - 1 \right]^{0.0755} \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 143}$$

où $V_{p\text{magn.}(100^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation de la magnétite (mol.an^{-1}) à 100°C, $Q_{\text{magn.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de la magnétite à 100°C, $K_{\text{magn.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

La cinétique de formation de la magnétite issue de Faivre *et al.* (2004) a été estimée dans un contexte de précipitation homogène et est appliquée, en première approximation, à un contexte de précipitation hétérogène au cours des simulations.

3.6.2.2 Sidérite

Lopez & Romanek (2004) déterminent une vitesse de précipitation de la sidérite avec une valeur comprise entre $10^{0.23}$ et $10^{2.44} \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ pour une température de 25°C. En considérant une valeur moyenne de $10^{2.14} \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, la cinétique de précipitation de la sidérite à 25°C est égale à :

$$V_{p\text{sid.}(25^\circ\text{C})} = 1.21 \times 10^3 \cdot S_{\text{sid.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{sid.}(25^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{sid.}(25^\circ\text{C})}^1} \right) - 1 \right] \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 144}$$

où $V_{p\text{sid.}(25^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation de la sidérite (mol.an^{-1}) à 25°C, $Q_{\text{sid.}(25^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de la sidérite à 25°C, $K_{\text{sid.}(25^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

Kopp & Humayun (2003) utilisent une énergie d'activation pour la réaction de dissolution de la sidérite de 50 kJ.mol^{-1} . Cette valeur, proche de l'énergie d'activation déterminée par Inskeep & Bloom (1985) pour la réaction de précipitation de la calcite, est utilisée pour réaliser les corrections de vitesses de précipitation en fonction de la température. On peut grâce, à la loi d'Arrhenius, à la constante moyenne de précipitation à 25°C et à l'énergie d'activation, calculer le facteur de fréquence $A_{p\text{sid.}}$ de la réaction de précipitation calcite :

$$A_{\text{psid.}} = 7.06 \times 10^{11} \text{ mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$$

Dans le code de calcul, la vitesse de précipitation de la calcite à 100°C est alors contrôlée par l'expression :

$$V_{\text{psid.}(100^\circ\text{C})} = 7.02 \times 10^4 \cdot S_{\text{sid.}} \cdot \left[\left(\frac{Q_{\text{sid.}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{sid.}(100^\circ\text{C})}^1} \right) - 1 \right] \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 145}$$

où $V_{\text{psid.}(100^\circ\text{C})}$ est la vitesse de précipitation de la sidérite (mol.an^{-1}) à 100°C, $Q_{\text{sid.}(100^\circ\text{C})}^1$ est le produit ionique d'activité de la réaction de dissolution de la sidérite à 100°C, $K_{\text{sid.}(100^\circ\text{C})}^1$ est la constante d'équilibre thermodynamique de cette même réaction.

3.6.3 Surface réactive des minéraux secondaires

L'utilisation des lois cinétiques pour traiter la précipitation de la magnétite et la sidérite nécessite une estimation préalable de leurs surfaces réactives. Or ces phases secondaires ne sont pas initialement présentes dans le système. Par conséquent, ces minéraux possèdent des surfaces réactives nulles, ce qui évidemment rend impossible tout démarrage de précipitation : même lorsque le fluide est sursaturé vis-à-vis de ces phases minérales la cinétique initiale de précipitation est nulle. Afin de s'affranchir de cette difficulté dans un modèle qui n'inclut pas l'étape de germination ou nucléation des particules, des surfaces réactives permettant la croissance cristalline des phases secondaires sont considérées dans les modèles. Ceci ne concerne que la sidérite et la magnétite, seuls minéraux secondaires testés en cinétique de précipitation.

Bataillon (1997) fournit une coupe de la couche de corrosion obtenue sur une paroi métallique, placée dans milieu contenant de la bentonite FoCa (figure 3.13). L'expérience, réalisée à 90°C en milieu anoxique, a conduit à la formation de magnétite et de sidérite à l'interface fer/argile. Dans un contexte similaire, Papillon *et al.* (2003) ont étudié la corrosion de l'acier dans de l'argile compactée à 25°C et 80°C pendant 6 mois. Ils observent sur le métal la formation de composés mixtes de carbonates de fer et de calcium.

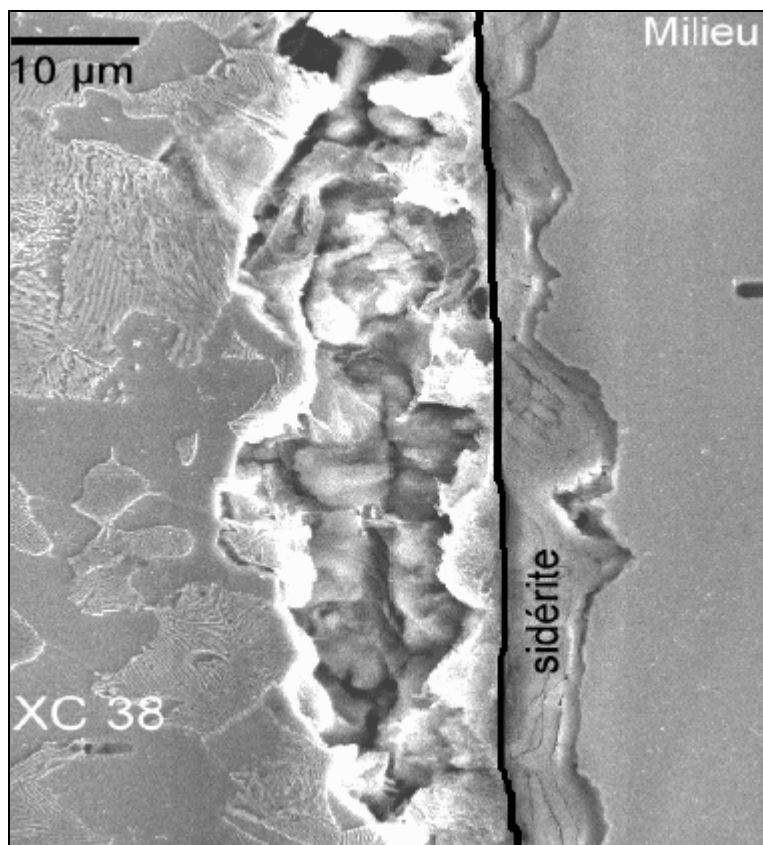


Figure 3.13 : Aspect sur coupe micrographique d'un échantillon en acier au carbone corrodé à 90°C en milieu désaéré dans un mélange argile FoCa7-eau granitique. De gauche à droite : métal (XC38)-couche « barrière » d'oxyde de fer-sidérite (d'après Bataillon, 1997).

Il apparaît clairement de la magnétite se forme directement à partir du fer métal. La surface réactive choisie pour permettre sa précipitation est initialement égale à celle de la paroi métallique. La sidérite est quant à elle directement en contact avec la barrière ouvragée. Il est donc fortement probable que dans notre cas d'étude la sidérite puisse se développer à partir de la calcite (minéral primaire de la bentonite MX-80). Cette considération s'appuie sur l'observation fréquente de solutions solides de type calcite-sidérite dans les milieux naturels. De plus, le processus de germination nécessite plus d'énergie que la croissance cristalline à partir d'une surface cristalline préexistante. Il est à noter que la magnétite peut aussi précipiter dans la barrière ouvragée. Sa surface réactive y est alors supposée similaire à celle de la pyrite. En effet, les expériences de Cairanne *et al.* (2004) ont démontré la possibilité de former de la magnétite à partir de la pyrite.

3.7 Cinétique de la réaction d'hydrolyse du fer métal

Deux types de corrosion peuvent être identifiés. Le premier est la corrosion localisée ou par piqûres. Le second type est la corrosion généralisée qui affecte l'ensemble de la surface métallique. Quel que soit son mode, la vitesse de corrosion est déterminée par la réaction de la phase la plus lente, celle de la cathode ou celle de l'anode. Des simulations réalisées en laboratoire sur les matériaux candidats apportent des indications sur les tendances de comportement de ces matériaux. Les vitesses de corrosion généralisée (v_{corr} en mm.an^{-1}) des aciers non ou faiblement alliés dans un stockage sont fonction de la température (T en K). On a, selon Gras (2001) :

- pendant la phase aérée,

$$v_{\text{corr}} = 1.042 \cdot e^{\left(\frac{-1340}{T}\right)} \quad (\text{mm.an}^{-1}) \quad \text{Eq. 146}$$

- pendant la phase anoxique

(1) aux temps courts (inférieurs à une année)

$$v_{\text{corr}} = 0.364 \cdot e^{\left(\frac{-1300}{T}\right)} \quad (\text{mm.an}^{-1}) \quad \text{Eq. 147}$$

(2) aux temps longs (plusieurs années)

$$v_{\text{corr}} = 0.162 \cdot e^{\left(\frac{-1300}{T}\right)} \quad (\text{mm.an}^{-1}) \quad \text{Eq. 148}$$

En situation de stockage, la vitesse de corrosion ne serait donc que de quelques μm par an. Cependant, pour des durées aussi longues, il est difficile de valider ces approches empiriques qui permettent de prévoir une corrosion généralisée sur des dizaines d'années. Foct & Vigne (2004) ont étudié l'influence de l'humidité relative (HR) sur la corrosion de l'acier au carbone (acier A37) dans de la bentonite MX-80 compactée. Les expériences ont été menées en conditions aérées et anoxiques, à 25°C et 90°C, pour des humidités relatives comprises entre 6% et 97%. Les vitesses moyennes de corrosion ont été mesurées par perte de masse après des essais de 5 à 24 mois. Les résultats obtenus sont reportés dans la figure 3.14 et comparés aux différents modèles proposés par Gras (2001). Les vitesses de corrosion annoncées par les modèles de Gras à 90°C sont plus élevées que les résultats expérimentaux obtenus par Foct & Vigne (2004).

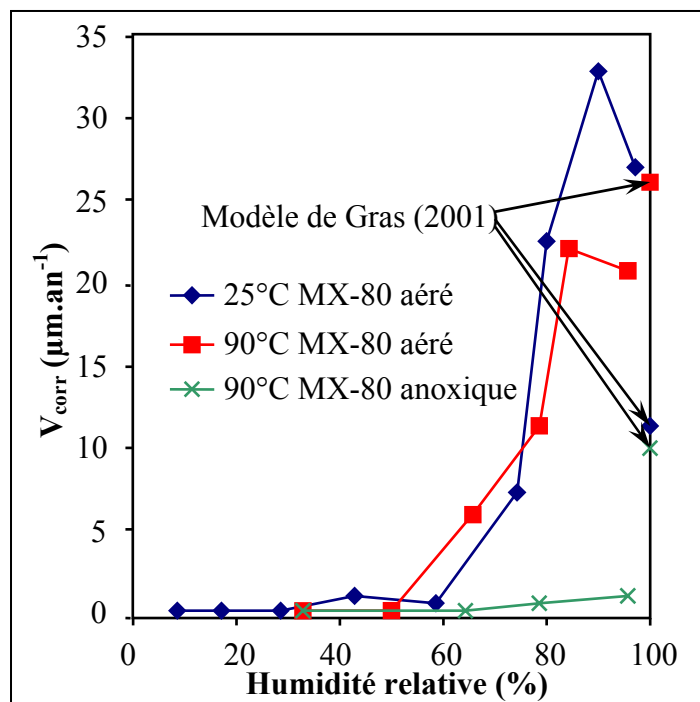
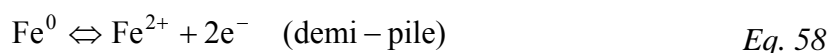


Figure 3.14 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier A37 en fonction de l'humidité relative (HR) dans de la bentonite MX-80 compactée (Foct & Vigne, 2004 issus de Andra, 2005b), et comparaison avec les résultats du modèle de Gras (2001) à 100% d'HR.

La réaction d'hydrolyse du fer métal (*Eq. 11*) indique que de l'eau sera consommée durant le processus de corrosion en milieu réducteur. Compte tenu des faibles perméabilités des milieux géologiques, les quantités d'eau traversant les alvéoles de stockage seront très faibles. *Il est donc envisageable que le flux d'eau soit un facteur limitant de la réaction de corrosion* (Andra, 2005c). A partir $0,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, le flux de liquide ne limite plus la vitesse de corrosion qui atteint alors son maximum (Crusset, 1998).

Le fer métal (Fe^0) est introduit dans le code calcul KIRMAT comme une espèce minérale à part entière. La libération des ions Fe^{2+} provenant du fer métal est régie par la demi-réaction :



La demi-réaction (*Eq. 58*) est contrôlée par les lois cinétiques classiques utilisées pour les autres minéraux. Elle dépend donc d'une constante cinétique de dissolution, de la surface réactive du fer métal, et de l'affinité chimique de la réaction (*Eq. 66*). Rappelons que KIRMAT est capable de calculer l'activité des électrons en solution. Cette approche permet

de considérer les réactions d'oxydoréduction (chapitre II). La constante cinétique $k_{dFe(100^{\circ}C)}$ de dissolution du fer est alors estimée par :

$$k_{dFe(100^{\circ}C)} = \frac{v_{corr} \cdot \rho_{Fe}}{M_{Fe}} \quad (\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}) \quad \text{Eq. 149}$$

où k_{dFe} s'exprime en $\text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, ρ représente la masse volumique du fer ($\rho_{Fe} = 7.86 \times 10^6 \text{ g.m}^{-3}$), M_{Fe} la masse molaire du Fer ($M = 55.845 \text{ g.mol}^{-1}$) et v_{corr} la vitesse instantanée de corrosion du fer en milieu réducteur (m.an^{-1}).

En première approximation, une vitesse instantanée de corrosion en conditions réductrices de $5 \mu\text{m.an}^{-1}$ a été choisie comme hypothèse de travail en accord avec l'Andra. La constante intrinsèque de dissolution du fer est alors égale à :

$$k_{dFe(100^{\circ}C)} = 0.704 \quad \text{mol.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$$

Même si le surconteneur est en réalité cylindrique, sa surface en contact avec la barrière ouvragée est supposée plane. Cette surface est fonction de la section du profil modélisé. Afin de pouvoir réaliser la réaction d'hydrolyse du fer métal (Eq. 11), une quantité de solution, même faible, doit être en contact avec le conteneur en acier. Ceci se traduit par une porosité, notée ω_{Fe} , dans la cellule permettant la simulation du processus de corrosion. La surface réactive du conteneur en acier est donnée par la relation :

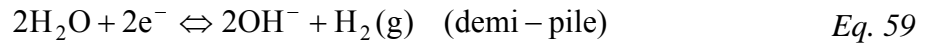
$$S_{Fe} = \frac{S}{V \cdot \omega_{Fe} \cdot \rho} \quad \text{Eq. 150}$$

où S_{Fe} s'exprime en $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$ d'eau, S est la section du profil modélisé (m^2), V est le volume de la maille simulant le processus de corrosion, et ρ représente la masse volumique du fluide (kg.m^{-3}).

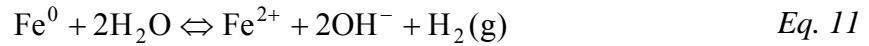
A $100^{\circ}C$, la cinétique de libération des ions Fe^{2+} (Eq. 58) est fonction de l'affinité chimique de la réaction conformément à l'expression valable dans toute la gamme de pH :

$$V_{dFe(100^{\circ}C)} = k_{dFe(100^{\circ}C)} \cdot S_{Fe} \cdot \left[1 - \left(\frac{Q_{Fe(100^{\circ}C)}^1}{K_{Fe(100^{\circ}C)}^1} \right) \right] \quad \text{mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 151}$$

Dans le cas d'une corrosion en milieu réducteur, la demi-réaction considérée (Eq. 58) se combine avec la demi-réaction où l'eau joue le rôle d'accepteur d'électron :



Les deux demi-réactions constituent la réaction complète de dissolution du fer métal en milieu réduit :



La description cinétique d'une des deux demi-réactions (Eq. 58) contrôle la vitesse de la réaction complète d'hydrolyse du fer métal (Eq. 11). Cette approche constitue une approximation de la vitesse d'hydrolyse du fer en milieu réduit. La simulation des processus de corrosion fait généralement appel à des codes électrochimiques complexes, capables de rendre compte des échanges de matière et d'électron entre le métal et ses produits de corrosion. Toutefois, la description du système d'altération des surconteneurs utilisée dans KIRMAT permet d'obtenir un flux de matière (Fe^{2+} , OH^-) diffusant à travers la barrière ouvragée, modifiant l'équilibre initial entre la solution et les minéraux constitutifs de la bentonite MX-80. L'hydrogène aqueux peut aussi diffuser du surconteneur vers la barrière ouvragée. Cependant, la forme gazeuse est supposée immobile, par conséquent son accumulation peut entraîner un ralentissement de la vitesse de corrosion au cours de nos simulations (si la réaction se rapproche de l'équilibre thermodynamique). Le chapitre II présente le calcul de la fugacité en hydrogène nécessaire à l'équilibre thermodynamique de la réaction d'hydrolyse du fer (Eq. 11). La pression d'hydrogène varie fortement en fonction des conditions de pH et de la concentration en fer dans la solution en contact avec le métal.

3.8 Synthèse

Les constantes intrinsèques de dissolution utilisées dans les simulations sont présentées dans le tableau 3.9. Ces constantes se réfèrent à l'équation cinétique générale issue de la théorie de l'état transitoire (Eq. 68), présentée en début de chapitre. Cette description cinétique ne concerne que les phases constitutives de la bentonite MX-80 et la corrosion du fer en milieu réduit.

Tableau 3.9 : Constantes cinétiques de dissolution à 100°C introduites dans les simulations.

Minéral	Constante cinétique (100°C) mol.m ⁻² .an ⁻¹			a _{H⁺} ⁿ		Domaine de pH	
	k _a	k _n	k _b	n _a	n _b	acide	basique
Pyrite ^[4]	1.88×10 ⁻¹⁸	1.88×10 ⁻¹⁸	1.88×10 ⁻¹⁸	0	-0.18		2
Calcite ^[5]	2.70×10 ⁶	1.35×10 ²	1.35×10 ²	0.86	0	4.5	
Quartz ^[6]	1.33×10 ⁻⁴	3.34×10 ⁻⁵	8.40×10 ⁻⁸	0.20	-0.50	2	5.5
Microcline ^[7]	5.31×10 ⁻³	3.35×10 ⁻⁴	1.68×10 ⁻⁷	0.25	-0.42	5.4	7.8
Albite ^[8]	1.40	7.89×10 ⁻³	5.97×10 ⁻⁶	0.50	-0.40	4.5	7.8
Biotite ^[9]	2.82×10 ⁻¹	3.90×10 ⁻³	7.96×10 ⁻⁶	0.50	-0.35	4	7
Montmorillonite ^[10]	1.89×10 ⁻³	3.43×10 ⁻⁶	3.67×10 ⁻⁹	0.34	-0.34	8	8.5
Surconteneur ^[11]	7.04×10 ⁻¹	7.04×10 ⁻¹	7.04×10 ⁻¹	0	0		

Les constantes (100°C) sont estimées à partir des travaux de [4] Holmes & Crundwell (2000), Williamson & Rimstidt (1994) ; [5] Busenberg & Plummer (1986) dans Arvidson et al. (2003), Alkattan et al. (1998) ; [6] Dove (1994) ; [7] Knauss & Copenhaver (1995), van Hees et al. (2002), Rafal'Skiy et al. (1990), Shillings et al. (1996) ; [8] Hellmann (1994), Chou & Wollast (1984, 1985) ; [9] Malmström & Banwart (1997), Kalinowski & Schweda (1995), Acker & Bricker (1992), White et al. (1999) ; [10] Huertas et al. (2001), Hayashi & Yamada (1990), Zysset & Schindler (1996), Bauer & Berger (1998) ; [11] Foct & Vigne (2004).

Les constantes cinétiques de précipitation introduites dans le code géochimique KIRMAT sont synthétisées dans le tableau 3.10. Rappelons que le traitement en cinétique de précipitation ne concerne que les phases minérales primaires et les phases ayant été identifiées comme des produits de corrosion du fer en milieu réduit.

Tableau 3.10 : Constantes cinétiques de précipitation à 100°C utilisées dans les simulations.

Minéral	Constante cinétique (100°C) mol.m ⁻² .an ⁻¹	
	p	q
Pyrite ^[12]	1.88×10 ⁻¹⁸	1.00 1.00
Calcite ^[13]	3.97×10 ²	0.50 2.00
Quartz ^[14]	2.93×10 ⁻²	1.00 1.00
Microcline ^[15]	1.67×10 ⁻⁴	0.40 14.00
Albite ^[16]	1.17×10 ⁻²	0.76 0.90
Biotite ^[17]	2.88×10 ⁻⁵	1.00 1.00
Montmorillonite ^[18]	5.34×10 ⁻⁷	1.00 1.00
Magnétite ^[19]	1.47×10 ⁻⁴	1.00 0.08
Sidérite ^[20]	7.02×10 ⁴	1.00 1.00

Les constantes (100°C) sont estimées à partir des travaux de [12] Holmes & Crundwell (2000), Williamson & Rimstidt (1994) ; [13] Zhang & Grattoni (1998) ; [14] Ganor et al (2005) ; [15] Soler & Lasaga (1998) ; [16] Alekseyev et al (1997), Jacquot (2000) ; [17] Soler & Lasaga (1998) ; [18] Jacquot (2000) ; [19] Faivre et al. (2004) ; [20] Lopez & Romanek (2004), Kopp & Humayun (2003).

Compte tenu du nombre et de la nature des approximations, les modélisations ne peuvent fournir aucune barre d'erreur relative aux résultats obtenus. Malgré la description cinétique du système aussi précise que possible, les simulations ne donnent qu'une tendance d'évolution de la barrière ouvragée mise en situation de stockage.

3.9 Conclusion

Avec la fonction de transport de masse du code géochimique KIRMAT, la description cinétique du système eau-roche doit permettre de donner une dimension temporelle à nos modélisations. Cependant, les expérimentations sur lesquelles s'appuie la description cinétique du système, ont été effectuées sur des échelles de temps relativement courtes par rapport à la durée de stockage des éléments radioactifs préconisée par l'Andra (plusieurs centaines de milliers d'années). De plus, des hypothèses ont été émises afin de palier aux manques de données expérimentales, notamment en ce qui concerne les réactions de précipitation. A ces incertitudes s'ajoute celles provenant de l'estimation des surfaces réactives des phases minérales et celles provenant des conditions expérimentales souvent assez éloignées de la physicochimie attendue dans un site de confinement (température, oxydoréduction, chimie de la solution etc.).

Seules les phases minérales primaires sont traitées en cinétique de précipitation et en cinétique de dissolution. Les phases néoformées à partir de l'altération des minéraux primaires sont précipitées à l'équilibre thermodynamique (approximation de l'équilibre local). La vitesse de corrosion des parois métalliques dépend de nombreux paramètres tels que la température, la nature de l'acier employé, des conditions d'oxydoréduction et de pH etc. De ce fait, la cinétique de corrosion des conteneurs et surconteneurs en acier contenant les déchets radioactifs est difficile à prendre en compte dans les modélisations. Afin de simplifier le problème, le fer métal est rentré comme une espèce minérale dans le code géochimique, et une constante de dissolution ($k_{d_{Fe}}$) est calculée en supposant une vitesse d'altération instantanée des surfaces de $5 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$. Cependant, compte tenu de la stratégie de modélisation employée, la vitesse de corrosion des parois métalliques peut être inférieure à la valeur retenue par l'Andra (diminution pouvant survenir suite à un rapprochement de l'équilibre thermodynamique de la réaction d'hydrolyse du fer métal). Du fait de la forte réactivité d'un système de corrosion, la précipitation des produits de corrosion est contrôlée de manière

cinétique. Ce contrôle peut avoir une incidence sur la pression en hydrogène résultant de la corrosion des surconteneurs.

Il est à noter que la solution solide de montmorillonite, présentée dans le chapitre II, initialement à l'équilibre n'est traitée que de manière purement thermodynamique. Il existe cependant des travaux qui introduisent les solutions solides en cinétique de dissolution et de précipitation (Michau, 1997 ; Nourtier-Mazauric, 2003). Cependant, le formalisme cinétique correspondant n'a pas encore été validé expérimentalement.

Chapitre IV : Transport réactif et effets en retour

4.1 Introduction

Un objectif majeur de ce travail de thèse est d'aborder l'effet en retour des modifications chimiques et minéralogiques des argiles, mises en condition de stockage, sur leurs propriétés physiques et par conséquent sur leurs caractéristiques de transport (porosité, perméabilité). Les effets en retour ont été simulés en utilisant le code couplé de transport-réaction KIRMAT (Gérard, 1996 ; Gérard *et al.*, 1998), développé au CGS à Strasbourg, sur la base du modèle géochimique KINDIS (Madé, 1991 ; Madé *et al.*, 1994a, b) ouvert à la circulation des fluides. La première partie de ce chapitre est par conséquent dédiée à une description de la fonction transport de masse. Pour mieux comprendre la spécificité de KIRMAT parmi les autres modèles de transport-réaction existants, un rappel est fait sur les méthodes permettant d'intégrer le transport réactif. L'effet en retour des modifications minéralogiques sur les propriétés physiques de la barrière ouvragée est ensuite abordé. La prise en compte de l'effet en retour des volumes dissous et précipités sur les caractéristiques du réseau poral impactant la valeur des coefficients de diffusion effectifs (tortuosité, cimentation, surface des pores...) est déterminante dans l'évaluation de la position des fronts de réaction (Lagneau, 2000).

Lors de sa mise en place, la bentonite MX-80 sera partiellement déshydratée, cette déshydratation sera accentuée par l'élévation de température induite par la mise en place des colis. Il est probable que cette déshydratation s'accompagnera d'une légère augmentation de la perméabilité. La barrière ouvragée va ensuite se réhydrater par le transfert du fluide du milieu géologique vers la barrière ouvragée. Cette réhydratation va conduire au gonflement des smectites, gonflement qui va diminuer la perméabilité de façon significative. Cette zone deviendra très rapidement une barrière très imperméable avec des valeurs de perméabilité proches de 10^{-20} à 10^{-22} m² (limite de mesure de la perméabilité). Les faibles perméabilités en milieux saturés limitent donc les mouvements de fluides au sein du matériau argileux.

La pression de gonflement confère à la barrière ouvragée la capacité à venir combler les vides de mise en place. Elle assure l'étanchéité du système autour des colis de déchet radioactif. Cette caractéristique physique limite ainsi la migration éventuelle des

radionucléides à travers la barrière en bentonite compactée. La pression est abordée par le biais de trois modèles : le premier se base sur la théorie de la double couche diffuse, et les deux autres s'appuient sur des relations empiriques rendant compte de la porosité et de la proportion de montmorillonite dans la barrière ouvragée.

4.2 Le transport de masse

La spécificité de KIRMAT est d'intégrer à KINDIS une fonction de transport de masse. L'emploi de cette fonction nécessite le découpage du système étudié en maille dont les caractéristiques physicochimiques sont fixées par l'utilisateur. La diffusion moléculaire, la convection et la dispersion cinématique peuvent être traitées simultanément ou indépendamment par le code de calcul KIRMAT.

4.2.1 Notion de volume élémentaire représentatif et effets du maillage

La notion de volume élémentaire représentatif est généralement utilisée pour l'étude et la modélisation des réservoirs fracturés. La notion s'applique à des matériaux hétérogènes possédant différentes échelles de fracturation (de la faille aux micro fractures). Le matériau est alors idéalisé en le considérant comme continu et en moyennant ses propriétés à une certaine échelle fonction de la microstructure. On parle alors d'homogénéisation du composite et le volume sur lequel les propriétés sont moyennées est appelé volume élémentaire représentatif (VER). *L'approche consiste donc à imposer en un point mathématique de l'espace la valeur de la grandeur mesurée sur un certain volume poreux*, Gérard (1996).

L'utilisation de la fonction transport de masse de KIRMAT implique une description physique des mailles modélisées. Celles-ci se définissent par une longueur totale (m), par une section (m²), mais aussi par d'autres paramètres tels que la pression et la température. Dans notre cas d'étude, la difficulté est de savoir si le maillage ainsi considéré est représentatif du système naturel, non pas du point de vue des caractéristiques de transport puisque la MX-80 est relativement homogène (Sauzéat *et al.*, 2000), mais plutôt d'un point de vue strictement géochimique. En effet, si l'on considère deux volumes de même section mais de longueurs différentes (figure 4.1), la dilution d'un élément *i* n'est pas la même dans les deux cas de figure pour un seul incrément de calcul.

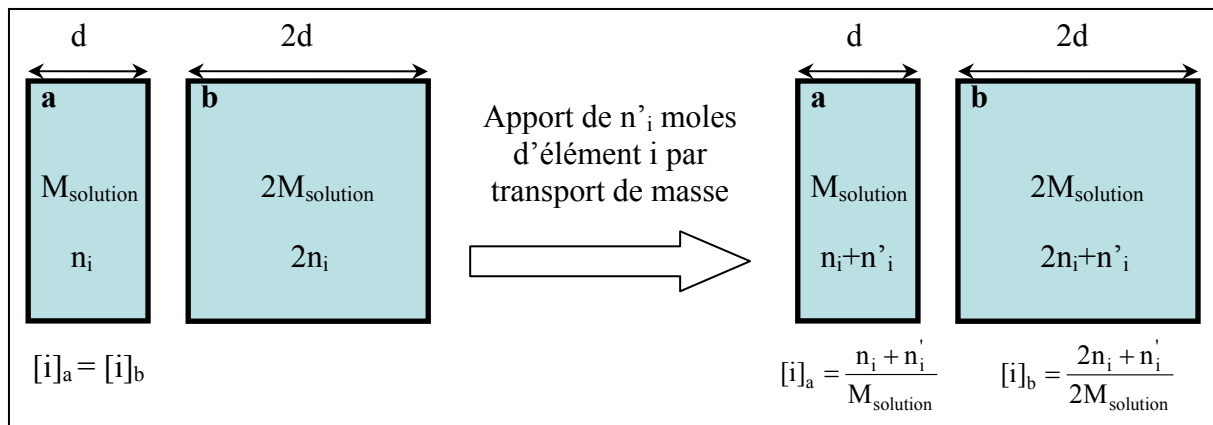


Figure 4.1 : Transport de masse et effet du maillage sur la concentration des espèces en solution. Les mailles a et b possèdent la même section mais des longueurs d différentes. M_{solution} représente la masse de la solution dans a et b, et n_i fait référence au nombre de moles d'un élément i dans chacun des volumes considérés. Initialement, les concentrations de i sont identiques dans les deux volumes ($[i]_a = [i]_b$).

Cependant, l'effet cumulé du transport de masse doit être au final équivalent. Il est toutefois possible qu'une subdivision du profil en maille dont les volumes sont trop importants entraîne un retard dans l'apparition ou la disparition des phases minérales. Ce phénomène n'a au final que peu d'importance dans la modélisation du comportement à long terme d'une barrière ouvragée mise en situation de stockage. La résolution spatiale de la formation éventuelle de fronts d'altération dépend directement du maillage du système modélisé. L'utilisateur a donc tout intérêt à décrire un maillage aussi fin que possible. Toutefois, le choix du nombre de mailles est très souvent limité par le temps de calcul qui augmente fortement avec la résolution spatiale du système géochimique. De plus, la discrétisation spatiale peut avoir une influence sur la modification des paramètres physiques tels que la porosité et la perméabilité. A l'interface entre deux matériaux de natures très différentes (fer/argile par exemple), l'évolution d'un système géochimique s'accompagne généralement d'une variation de porosité. Une résolution spatiale trop fine, combinée à un traitement purement thermodynamique pour les réactions considérées, peut alors générer une modification drastique et précoce du volume poral. Ce phénomène n'est réaliste que si les réactions considérées sont très rapides. Afin d'être aussi proche que possible des processus naturels, il est donc préférable de tenir compte des lois cinétiques contrôlant les vitesses de précipitation et de dissolution des phases minérales dans la simulation numérique. Rappelons que les vitesses de précipitation et de dissolution des minéraux primaires, ainsi que des produits de corrosion du fer, sont gouvernées par des lois cinétiques présentées dans le chapitre III. La formation des minéraux secondaires est contrôlée par la vitesse des apports d'éléments en solution, ces derniers provenant principalement de la dissolution des minéraux

primaires. La formation des phases secondaires est ainsi contrôlée de manière indirecte. Dans les simulations, le meilleur compromis entre la résolution spatiale et la durée de calcul a été choisi. Plusieurs tests ont été réalisés : si l'on considère 1 m de barrière ouvragée, la meilleure performance, en terme de résolution spatiale et de gestion numérique, est obtenue avec une subdivision en 20 mailles de 5 cm de long.

4.2.2 La convection

La convection (ou advection) correspond au déplacement de particules sous l'influence du mouvement du milieu dont celles-ci font partie. Le mouvement du milieu peut être dû à un gradient thermique ou mécanique. La convection ne concerne que la porosité cinématique (ω_C) dont une définition est fournie dans le chapitre I. Les éléments peuvent y être déplacés sous l'effet d'un gradient de charge hydraulique :

$$-\text{div}(\phi_{\text{conv}}) = -\text{div}(C \cdot \vec{U}) = \omega_C \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Eq. 152}$$

où ϕ_{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 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), \vec{U} est le gradient de charge hydraulique, et t le temps de transport de soluté (s).

Pour un système à une direction de l'espace x (KIRMAT) parallèle à l'écoulement normal à la surface S de la maille, avec U constant, on a :

$$-U \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = \omega_C \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Eq. 153}$$

Dans KIRMAT, le transport convectif étant quantifié sur une dimension de l'espace, la perméabilité la plus faible, enregistrée sur l'ensemble des mailles, contrôle la vitesse de Darcy sur l'ensemble des cellules modélisées.

4.2.3 La dispersion cinématique

La dispersion cinématique concerne la fraction mobile du fluide résidant dans la porosité cinématique. La convection d'un fluide dans un milieu poreux peut engendrer une hétérogénéité du champ des vitesses microscopiques par rapport à la valeur moyenne u . Cette variation est la résultante de deux phénomènes :

- la distribution des vitesses locales de circulation du fluide n'est pas uniforme sur un profil orthogonal (figure 4.2 a). La distribution de ces vitesses est de type parabolique avec une vitesse maximale au centre du capillaire.
- dans un matériau hétérogène, les chemins microscopiques ont différentes géométries (figure 4.2 b). Il y a donc un étalement longitudinal (dispersion longitudinale) et transversal (dispersion transversale) des éléments transportés.

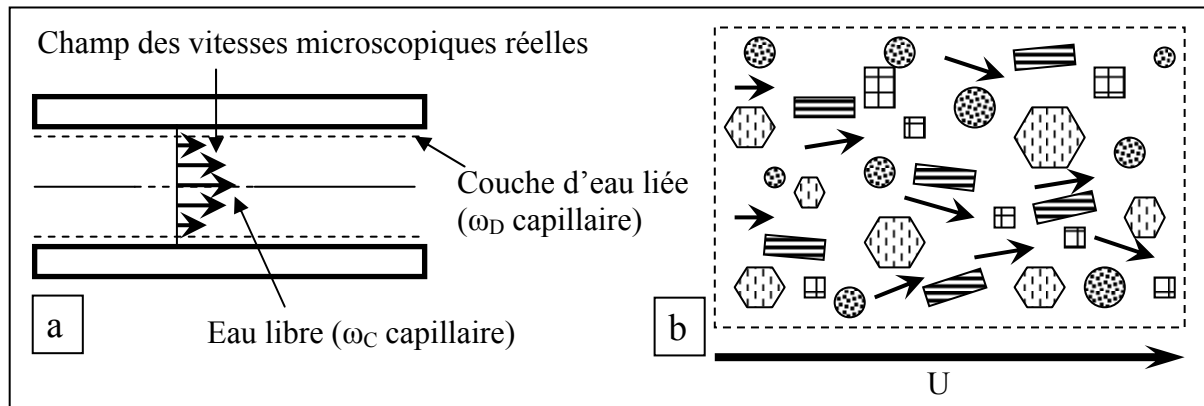


Figure 4.2 : Profil parabolique dans un capillaire du champ des vitesses locales ou microscopiques (a). Hétérogénéité du champ des vitesses microscopiques dans un milieu poreux non fissuré (b). Les deux schémas sont modifiés d'après Gérard (1996).

La dispersion cinématique (anisotrope) peut s'exprimer sous la forme :

$$\phi_{\text{disp}} = -\overline{\overline{D}}_{\text{disp}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C \quad \text{Eq. 154}$$

Soit pour un volume élémentaire représentatif :

$$\text{div}(\phi_{\text{disp}}) = \text{div}(\overline{\overline{D}}_{\text{disp}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C) \quad \text{Eq. 155}$$

où $\overline{\overline{D}}_{\text{disp}}$ est le tenseur de dispersion cinématique.

Cela donne dans les trois directions principales d'anisotropie x, y et z :

$$\overline{\overline{D}}_{\text{disp}} = \begin{vmatrix} D_L & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_T \end{vmatrix}$$

où D_L est le coefficient de dispersion longitudinale (dans la direction de l'écoulement) et D_T le coefficient de dispersion transversale (dans les deux directions orthogonales à l'écoulement).

Dans une direction de l'espace, x , normale à la surface S d'un volume élémentaire représentatif, et parallèle à l'écoulement, on a :

$$D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \omega_C \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Eq. 156}$$

La valeur des coefficients de dispersion D_L et D_T varie selon le module de la vitesse de Darcy. De Marsily (1986) donne les équations :

$$\left. \begin{aligned} D_L &= \alpha_L \cdot |U| \\ D_T &= \alpha_T \cdot |U| \end{aligned} \right\} \quad \text{Eq. 157}$$

où α_L et α_T sont les coefficients de dispersion cinématique intrinsèque (ou de dispersivité) longitudinale et transversale. En adoptant cette écriture, on considère que U est identique dans les trois dimensions de l'espace.

Les coefficients de dispersion cinématique sont des caractéristiques du milieu poreux (Andra, 2005b). La dispersivité transversale est généralement plus faible : entre un sixième et un vingtième de la valeur atteinte par α_L (Sun, 1995).

4.2.4 La diffusion moléculaire

Du fait de l'agitation moléculaire, un ion a tendance à se déplacer du milieu où il est le plus concentré, vers un point où sa concentration est plus faible (figure 4.3).

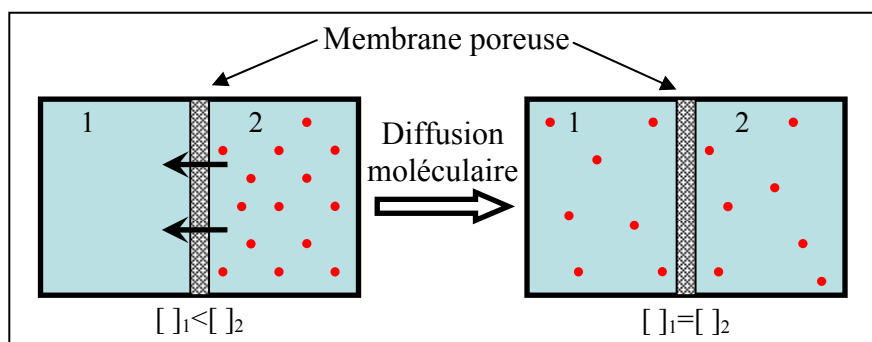


Figure 4.3 : Illustration du mécanisme de diffusion moléculaire.

Dans un liquide, le phénomène est alors caractérisé par la seconde loi de Fick :

$$\phi_{\text{diff}} = -D_0 \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C \quad \text{Eq. 158}$$

où ϕ_{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.

Lorsqu'on se place dans un milieu poreux, la diffusion moléculaire en solution est ralentie par la présence de la matrice. Il en résulte un coefficient de diffusion moléculaire effectif (D) plus faible que le coefficient de diffusion en eau libre (D_0). Selon Archie (1942), Berner (1980) et Steefel & Lichtner (1994), plusieurs relations peuvent être établies :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{\tau^2} = \frac{1}{F \cdot \omega} = \frac{\omega^c}{\omega} = \omega^{(c-1)} \quad \text{Eq. 159}$$

où c est le facteur de cimentation (sans unité) caractéristique du milieu étudié, τ représente la tortuosité du milieu poreux (sans unité), et F fait référence au facteur de formation (sans unité).

En milieu poreux, le flux d'éléments transportés par diffusion (ϕ_{diff}) s'écrit :

$$\phi_{\text{diff}} = -\omega \cdot D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C \quad \text{Eq. 160}$$

Soit pour un volume élémentaire représentatif :

$$\text{div}(\omega \cdot D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C) = \omega \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{Eq. 161}$$

La diffusion moléculaire existe dans la porosité cinématique (ω_C) et dans la porosité de diffusion (ω_D), dont les définitions sont fournies dans le chapitre I. Selon Gérard (1996), il faut faire intervenir les deux porosités dans le calcul du transport de masse. Dans ces deux fractions de la porosité totale connectée (ω) les coefficients de diffusion effectifs D_1 et D_2 sont différents et devraient être respectivement supérieur et inférieur au coefficient global D (de Marsily, 1981 ; de Marsily, 1986), du fait de la forte tortuosité des agrégats argileux accueillant une bonne partie de la fraction d'eau immobile :

$$\text{div}(\omega_C \cdot D_1 \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_1 + \omega_D \cdot D_2 \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_2) = \omega_C \cdot \frac{\partial C_1}{\partial t} + \omega_D \cdot \frac{\partial C_2}{\partial t} \quad \text{Eq. 162}$$

où D_1 et C_1 sont respectivement le coefficient de diffusion et la concentration en élément dans la porosité cinématique (ω_C), et D_2 et C_2 sont respectivement le coefficient de diffusion et la concentration en élément dans la porosité de diffusion (ω_D).

On peut en première approximation considérer que les tortuosités des deux porosités sont identiques, par conséquent D_1 et D_2 sont égaux. Selon Gérard (1996), le flux diffusif s'écrit alors :

$$\text{div}\left(\omega \cdot D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_1 + \omega_C \cdot D \cdot \left(\overrightarrow{\text{grad}} C_1 - \overrightarrow{\text{grad}} C_2\right)\right) = \omega \cdot \frac{\partial C_1}{\partial t} + (\omega - \omega_C) \cdot \frac{\partial C_2}{\partial t} \quad \text{Eq. 163}$$

En ne considérant que le transport diffusif dans une direction de l'espace, x , normale à la surface S du volume élémentaire représentatif, et en écrivant l'équation précédente sous forme différentielle partielle, on obtient :

$$\omega \cdot D \cdot \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \omega_C \cdot D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}\right) = \omega \cdot \frac{\partial C_1}{\partial t} + \omega_C \cdot \left(\frac{\partial C_1}{\partial t} - \frac{\partial C_2}{\partial t}\right) \quad \text{Eq. 164}$$

4.2.5 Bilan des flux transportés

Le flux total transporté d'un élément conservatif à travers les surfaces d'un volume élémentaire représentatif s'exprime par la somme des flux provenant des différents mécanismes de transport (Gérard, 1996) :

$$\phi_T = \phi_{\text{conv}} + \phi_{\text{diff}} + \phi_{\text{disp}} \quad \text{Eq. 165}$$

L'expression du flux total est appelée communément équation de dispersion. Au premier membre la divergence du flux total est égal à :

$$\text{div}(\phi_T) = -\text{div}\left(C_1 \cdot \vec{U}\right) + \text{div}\left(\omega \cdot D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_2 + \omega_C \cdot D \cdot \left(\overrightarrow{\text{grad}} C_1 - \overrightarrow{\text{grad}} C_2\right)\right) + \text{div}\left(\overline{\overline{D}} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_1\right) \quad \text{Eq. 166}$$

Ou :

$$\text{div}(\phi_T) = \text{div}\left(\overline{\overline{D}}^* \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_1 + (\omega - \omega_C) \cdot D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_2 - C_1 \cdot \vec{U}\right) \quad \text{Eq. 167}$$

Avec :

$$\overline{\overline{D}}^* = \omega_C \cdot D + \overline{\overline{D}} \quad \text{Eq. 168}$$

où $\overline{\overline{D}}^*$ est le tenseur de dispersion hydrodynamique, regroupant le coefficient de diffusion moléculaire effectif D (considéré comme isotrope) et le tenseur de dispersion cinématique (Bear, 1972).

Au second membre, la divergence du flux total est égale à :

$$\operatorname{div}(\phi_T) = \omega_C \cdot \frac{\partial C_1}{\partial t} + (\omega - \omega_C) \cdot \frac{\partial C_2}{\partial t} \quad \text{Eq. 169}$$

Soit, en associant le premier et le second membre, on obtient :

$$\operatorname{div} \left(D^* \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} C_1 + (\omega - \omega_C) \cdot D \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} C_2 - C_1 \cdot \overrightarrow{U} \right) = \omega_C \cdot \frac{\partial C_1}{\partial t} + (\omega - \omega_C) \cdot \frac{\partial C_2}{\partial t} \quad \text{Eq. 170}$$

Dans une direction de l'espace, x , parallèle à l'écoulement, normale à la surface S du volume élémentaire représentatif, avec une vitesse de Darcy constante, et sous forme différentielle, on a :

$$D^* \cdot \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \right) + (\omega - \omega_C) \cdot D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \right) - U \cdot \frac{\partial C_1}{\partial x} = \omega_C \cdot \frac{\partial C_1}{\partial t} + (\omega - \omega_C) \cdot \frac{\partial C_2}{\partial t} \quad \text{Eq. 171}$$

Avec :

$$D^* = \omega_C \cdot D + \alpha_L \cdot U \quad \text{Eq. 172}$$

La validité des lois contrôlant le transport de masse dans les argiles est discutée (Andra, 2005b). Du fait de leurs grandes surfaces spécifiques, plusieurs phénomènes peuvent engendrer un retard du transport de masse dans les bentonites compactées :

- effets de sorption,
- effets physiques (exclusion ionique).

Cependant les modélisations sont réalisées sur le long terme (plusieurs milliers d'années), et par conséquent le retard du transport de masse pouvant être généré par de tels processus peut être négligé.

Le milieu étudié (barrière ouvragée en bentonite compactée) est très peu perméable, et l'ensemble de la porosité est assimilé à une porosité de diffusion. Autrement dit, le processus de convection (mouvement de fluide) et de dispersion cinématique sont supposés comme inexistant dans le matériau argileux.

4.3 La modélisation du transport réactif

Le principe repose sur la résolution, à différents pas de temps et d'espace, d'équations caractérisant le bilan du transport de masse, représenté par une équation dérivée partielle par élément, et le bilan du flux géochimique, représenté par une équation algébrique pour chaque application de la loi d'action de masse et d'une équation différentielle pour la prise en compte de toute relation cinétique.

Les modèles de transport réactif peuvent utiliser deux approches distinctes en fonction de leur terme source :

- une approche directe, où le transport diffusif et les réactions géochimiques peuvent être introduits comme terme source,
- une approche inverse, où le terme source est constitué par le transport de masse.

Les modèles de transport couplés aux réactions chimiques (KIRMAT compris) utilisent généralement l'approche directe. Il est nécessaire de déterminer les conditions aux limites et les conditions initiales doivent être définies en tout point du domaine étudié.

4.3.1 Solution analytique

La méthode permet d'obtenir des solutions exactes de l'équation de dispersion. Grâce à elle, on peut calculer la concentration d'un élément chimique en un point de l'espace au temps $(t + \Delta t)$ sans qu'il soit nécessaire de connaître la concentration au temps t . Cependant, la solution analytique n'est applicable qu'à des cas relativement simples (Coudrain-Ribstein, 1988). En effet, le milieu poreux doit souvent être considéré comme homogène et semi-infini, et les conditions aux limites doivent être stationnaires et simples.

4.3.2 Méthode numérique

La résolution de l'équation de dispersion nécessite un découpage du temps (avancée successive de Δt) et de l'espace (en mailles). Cette méthode ne donne qu'un résultat approché des concentrations pour lesquelles l'exigence de précision est généralement définie par l'utilisateur : une résolution des équations avec une grande précision s'accompagne d'une forte augmentation du temps de calcul.

La méthode numérique Eulérienne se base sur un volume de contrôle ou volume élémentaire représentatif. Il existe deux principales méthodes Eulériennes :

- méthode Eulérienne des différences finies,
- méthode Eulérienne des éléments finis.

La description Lagrangienne du système utilise une masse de fluide (ou de particules) comme référentiel. Le kilogramme d'eau constitue généralement la référence dans les codes géochimiques utilisant cette approche. Elle reste cependant délicate à mettre en oeuvre mais constitue une approche intéressante lorsqu'on étudie les mouvements de fluide.

Il existe enfin une description Eulérienne-Lagrangienne du système combinant les deux premières approches. Le transport de masse convectif y est représenté par le déplacement d'une masse de particules (description Lagrangienne) et y est quantifié à partir d'un maillage fixe (description Eulérienne).

4.3.3 Méthode semi-analytique

Elle associe les deux approches (solution analytique et méthode numérique) et peut utiliser des descriptions Eulérienne, Lagrangienne ou Eulérienne-Lagrangienne.

4.3.4 Principe du modèle KIRMAT

Le modèle KIRMAT utilise l'approche directe avec une méthode numérique Eulérienne des différences finies pour la résolution des équations de dispersion. Il dispose de lois cinétiques théoriques de dissolution et de précipitation des minéraux, tout en conservant la possibilité de traiter à l'équilibre les néoformations. Les équations de bilan du transport de masse associé aux réactions géochimiques sont résolues grâce à un algorithme à un pas. *Sur chaque maille, notée M, une équation aux différences finies est ajoutée à l'expression de la perturbation du modèle géochimique KINDIS, Gérard (1996).* La perturbation de l'équilibre partiel peut être induite par la dissolution ou la précipitation irréversible des minéraux et/ou par le transport de masse (figure 4.4). KIRMAT est un logiciel en perpétuelle évolution, la version 1.7.1.3 a été utilisée au cours de cette thèse.

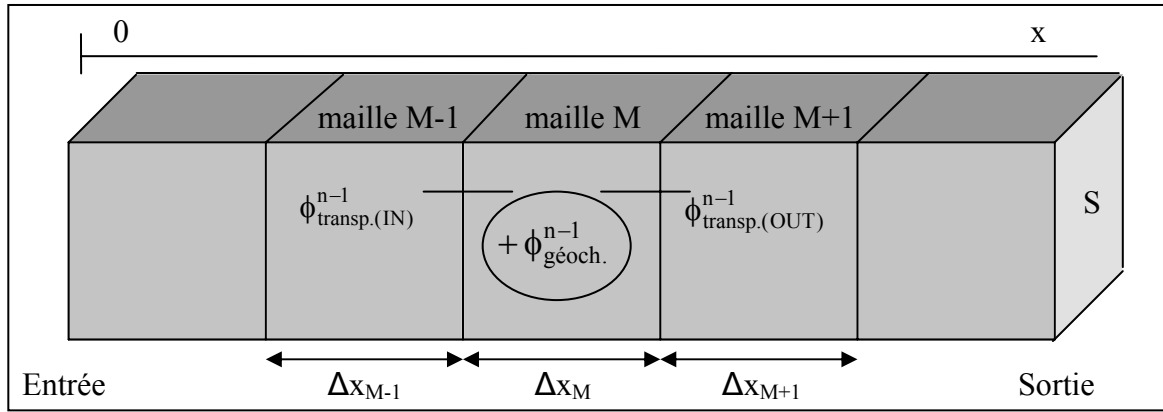


Figure 4.4 : Représentation schématique d'une rupture de l'équilibre partiel dans le modèle KIRMAT (Gérard, 1996). La variation de la quantité d'un élément e ($\Delta m_e / \Delta t$) dans le fluide contenu dans une maille M est égale à la somme entre le flux géochimique ($\phi_{\text{géoch.}}^{n-1}$), et la différence de la masse entrant et sortant de la maille par unité de temps ($\phi_{\text{transport}}^{n-1} = \phi_{\text{transp.(IN)}}^{n-1} - \phi_{\text{transp.(OUT)}}^{n-1}$), à travers de la surface de contact S.

Pour une maille M, la variation de la quantité d'un élément e s'exprime :

$$\frac{\Delta m_e}{\Delta t} = \phi_{\text{transport}}^{n-1} + \alpha_e \cdot \phi_{\text{géoch.}}^{n-1} \quad \text{Eq. 173}$$

où α_e est le coefficient stoechiométrique de l'élément e, $\phi_{\text{géoch.}}^{n-1}$ est le flux géochimique ($\text{mol.kg}^{-1}(\text{H}_2\text{O}).\text{T}^{-1}$), et $\phi_{\text{transport}}^{n-1}$ ($\text{mol.kg}^{-1}(\text{H}_2\text{O}).\text{T}^{-1}$) est la différence de flux entrant et sortant par unité de temps et de surface de contact S.

Lorsque l'option cinétique est utilisée pour certaines réactions de précipitation et/ou de dissolution, la relation devient :

$$\frac{\Delta m_e}{\Delta t} = \phi_{\text{transport}}^{n-1} + \alpha_e \cdot \left(\phi_{\text{géoch.}}^{n-1} + \frac{\Delta}{\Delta t} \cdot \left[\sum_{k=1}^{N_k} (\mathbf{V}_k)^{-1} \cdot \phi'_k \right] \right) \quad \text{Eq. 174}$$

4.4 Evolution de la porosité

A partir des variations volumiques engendrées par les modifications minéralogiques, une nouvelle porosité peut être déterminée.

4.4.1 Variations volumiques résultant des modifications géochimiques

La dissolution et/ou la précipitation de minéraux modifient le bilan volumique d'une maille considérée par le code de calcul KIRMAT. Afin de quantifier ces transformations, le

logiciel calcule dans un premier temps la variation du bilan volumique relatif pour un kilogramme d'eau (ΔB_{VR} , $m^3 \cdot kg^{-1} H_2O$), obtenue à l'incrément n, par différence entre les volumes précipités et dissous (Gérard, 1996). La variation du bilan volumique absolu peut être ensuite déterminée en estimant la masse d'eau contenue dans la maille modélisée (utilisation de la porosité de l'incrément précédent) :

$$\Delta B_{VA}^n = \Delta B_{VR}^n \cdot (1000 \cdot S \cdot \Delta x \cdot \omega^{n-1})$$

où S est la surface de contact entre les mailles (m^2), ω la porosité, n l'incrément correspondant à $(t + \Delta t)$, B_{VA} le bilan volumique absolu dans la maille (m^3), B_{VR} le bilan volumique relatif dans la maille ($m^3 \cdot kg^{-1} H_2O$), et Δx représente le pas d'espace.

Le bilan volumique absolu à l'incrément n est quant à lui calculé grâce à l'équation :

$$B_{VA}^n = B_{VA}^{n-1} + \Delta B_{VA}^n \quad Eq. 176$$

Cette démarche simple est très utilisée en modélisation hydrochimique (e.g. Steefel & Lasaga, 1990, 1994).

4.4.2 Détermination de la nouvelle porosité (après dissolution et/ou précipitation de phases minérales primaires et/ou secondaires)

Le calcul de la nouvelle porosité ω à l'incrément n est réalisé à partir des bilans volumiques et de la porosité déterminée à l'incrément n-1 :

$$\omega^n = 1 - \left[\frac{S \cdot \Delta x \cdot (1 - \omega^{n-1}) + B_{VA}^n}{S \cdot \Delta x} \right] \quad Eq. 177$$

A partir de cette porosité calculée pour chaque pas de temps le coefficient de diffusion résultant peut être estimé (loi d'Archie). Une série d'équations permet aussi de recalculer dans KIRMAT la perméabilité intrinsèque, la vitesse de Darcy, la dispersion cinématique et la variation des surfaces réactives des minéraux.

4.4.3 Détermination et variation de la porosité interfoliaire des argiles présentes dans la barrière ouvragée

La porosité (ω), utilisée dans les simulations, assimile les volumes interfoliaires à sec des phases argileuses à la phase solide (chapitre I). Les volumes molaires de ces minéraux

intègrent donc l'espace pouvant séparer deux feuillets argileux (chapitre II). A l'aide des relations entre les porosités (ω et ω_T) et la densité sèche de la bentonite MX-80 illustrées par la figure 1.6, on peut calculer la porosité interfoliaire à sec ($\omega_{i(sec)}$) par différence entre les deux fonctions linéaires. Il est alors possible d'établir une relation entre la porosité (ω) et la porosité interfoliaire ($\omega_{i(sec)}$) dans la bentonite MX-80. La figure 4.5 présente cette évolution théorique, la porosité interfoliaire est en première approximation considérée dans son état sec.

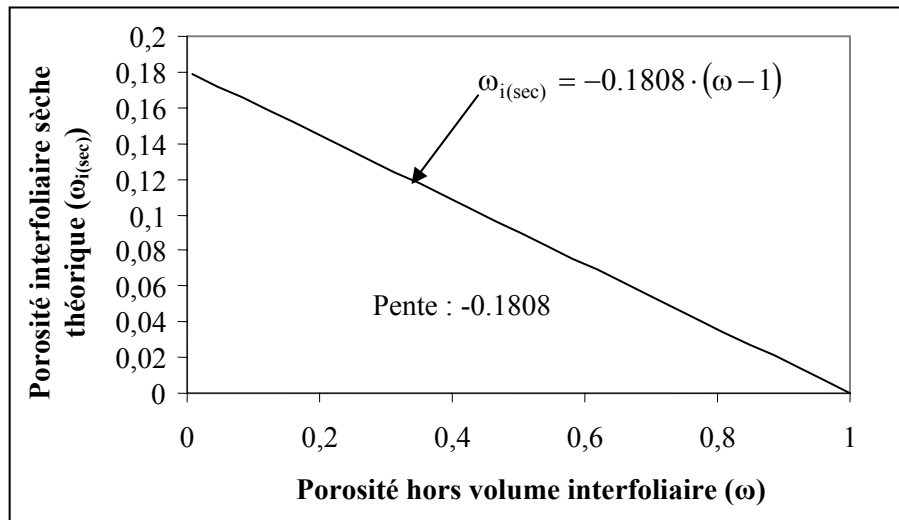


Figure 4.5 : Evolution théorique de la porosité interfoliaire sèche en fonction de la porosité hors volume interfoliaire dans la MX-80.

L'interfoliaire assimilé à la phase solide représente donc 18 % du volume de la phase solide présente initialement dans la bentonite MX-80. La porosité interfoliaire sèche évolue linéairement :

$$\omega_{i(sec)} = -0,1808 \cdot (\omega - 1) \quad \text{Eq. 178}$$

Komine & Ogata (1996) ont développé un modèle à partir d'essais oedométriques pour expliquer le mécanisme de gonflement d'une bentonite compactée. Le volume de montmorillonite augmente progressivement par absorption d'eau dans l'espace interfoliaire (porosité interfoliaire). Ce gonflement se fait au détriment de l'espace poreux (porosité hors interfoliaire ω). La porosité interfoliaire reprend donc tout l'espace disponible (porosité ω) après absorption de l'eau par les argiles gonflantes. Après hydratation complète de la bentonite MX-80, la porosité interfoliaire ($\omega_{i(hyd)}$) peut s'exprimer par la relation :

$$\omega_{i(hyd)} = \omega_{i(sec)} + \omega \quad \text{Eq. 179}$$

Soit :

$$\omega_{i(\text{hyd})} = (1 - 0.1808) \cdot \omega + 0.1808 \quad \text{Eq. 180}$$

En milieu saturé en fluide, cette porosité ($\omega_{i(\text{hyd})}$) peut correspondre à la porosité totale (Komine & Ogata, 1996), et compte tenu des propriétés physiques des bentonites compactées, l'ensemble de cette porosité est admise comme étant une porosité de diffusion. Cependant, les travaux plus récents de Devineau *et al.* (2005 ; 2006) sur les processus de gonflement de la bentonite MX-80 suggèrent l'existence d'eau capillaire lorsque la densité sèche de la bentonite est inférieures à 1.7 g.cm^{-3} .

4.5 Calcul du coefficient de cimentation

Rosanne *et al.* (2003) déterminent un facteur de formation (F) comme fonction de la porosité pour les montmorillonites sodiques avec des solutions de NaCl et KI :

$$F = 0.36 \cdot \omega^{-4.4} \quad \text{Eq. 181}$$

Le facteur de cimentation (c) peut être calculé à partir de la relation (Archie, 1942 ; Steefel & Lichtner 1994) :

$$c = -\frac{\log F}{\log \omega} \quad \text{Eq. 182}$$

On obtient en combinant les deux précédentes équations :

$$c = -\frac{\text{Log}(0.36 \cdot \omega^{-4.4})}{\text{Log } \omega} \quad \text{Eq. 183}$$

L'estimation du facteur de cimentation (c) repose sur une relation empirique (Eq. 181), dont la portée d'utilisation est limitée aux milieux argileux contenant une forte proportion de montmorillonite. La loi ainsi extraite (Eq. 183) peut être intégrée au code de calcul et permet de corriger le facteur de cimentation en fonction de la porosité déterminée par KIRMAT. En considérant une densité sèche de bentonite MX-80 égale à 1.6 g.cm^{-3} , la porosité du matériau est de 0.39 (figure 1.6). Le facteur de cimentation alors calculé est de 3.3. Pour des particules sphériques, il est égal à 1,5. Un coefficient de cimentation se voulant caractéristique des milieux argileux doit être compris entre 2.5 et 5.4 (Gérard, 1996). Plus récemment, pour une bentonite sodique, Leroy (2005) estime un coefficient de cimentation de 5.34 d'après les

travaux de Sato *et al.* (1992), Torikai *et al.* (1996) et Kozaki *et al.* (1999). Pour l'argilite du Callovo-Oxfordien, Leroy (2005) fournit un coefficient de cimentation de 2. Les valeurs 2 et 5.4 sont respectivement retenues en tant que borne inférieure et supérieure de ce coefficient.

4.6 Calcul du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion moléculaire en eau libre (D_0) dépend de la nature de l'ion, de la température, de la viscosité du fluide. Dans une solution de viscosité η (poise), le coefficient de diffusion d'un ion suit la loi de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{R \cdot T}{6 \cdot N_A \cdot \eta \cdot \pi \cdot r} \quad \text{Eq. 184}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire en eau libre ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), N_A est le nombre d'Avogadro (6.022×10^{23} particules.mole⁻¹), et r est le rayon moyen des particules qui diffusent (m).

Selon l'équation précédente (Eq. 184), si la température augmente, ou si la taille des espèces aqueuses (assimilées à des sphères) et la viscosité de l'eau diminuent, le coefficient de diffusion en eau libre augmente. Typiquement, les coefficients de diffusion pour les différentes espèces aqueuses sont du même ordre de grandeur, soit environ $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C (Andra, 2005b). Même si les modélisations sont réalisées à plus forte température (100°C), cet ordre de grandeur demeure inchangé. En milieu poreux, la diffusion moléculaire en solution est ralentie par la présence de la matrice et il en résulte un coefficient de diffusion moléculaire effectif plus faible, noté D . Ce coefficient de diffusion est calculé à chaque incrément en utilisant la loi d'Archie (Archie, 1942 ; Steefel & Lichtner 1994), il dépend de la porosité et du coefficient de cimentation du système étudié :

$$D = D_0 \cdot [\omega^{c-1}] \quad \text{Eq. 185}$$

où D est le coefficient de diffusion effectif dans l'ensemble du milieu poreux ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D_0 le coefficient de diffusion moléculaire en eau libre ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), et c le facteur de cimentation du milieu poreux (sans unité).

Pour réaliser les modélisations géochimiques couplées au transport par diffusion des solutés, on a considéré un coefficient de diffusion effectif unique et identique pour l'ensemble des espèces chimiques en solution. Bien que la loi d'Archie ait été validée sur des empilements frittés de billes de verre, le coefficient de cimentation utilisé est caractéristique

d'un milieu argileux. La validité de la loi doit cependant être démontrée avant d'être appliquée à l'étude des barrières ouvragées en bentonite mises en situation de stockage. La densité sèche de la bentonite MX-80 étudiée est de 1.6 g.cm^{-3} , la porosité (ω) du matériau est alors égale à 0.39 (figure 1.6). Cette porosité permet de calculer un coefficient de cimentation de 3.3 (voir paragraphe 4.5). Le coefficient de diffusion effectif moyen calculé grâce à la relation précédente (Eq. 185) est de $1.13 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La valeur ainsi estimée est cohérente avec les travaux de Lehtikoinen *et al.* (1996) et les valeurs du coefficient de diffusion effectif issues de Ochs *et al.* (2006) et de Andra (2005e), qui présentent une synthèse bibliographique réalisée pour différentes bentonites (MX-80, kunigel etc.). La figure 4.6 présente l'évolution du coefficient de diffusion effectif moyen calculé en fonction de la densité apparente sèche de la bentonite MX-80. Deux évolutions distinctes peuvent être obtenues en fonction de la considération du facteur de cimentation (constant ou fonction de la porosité).

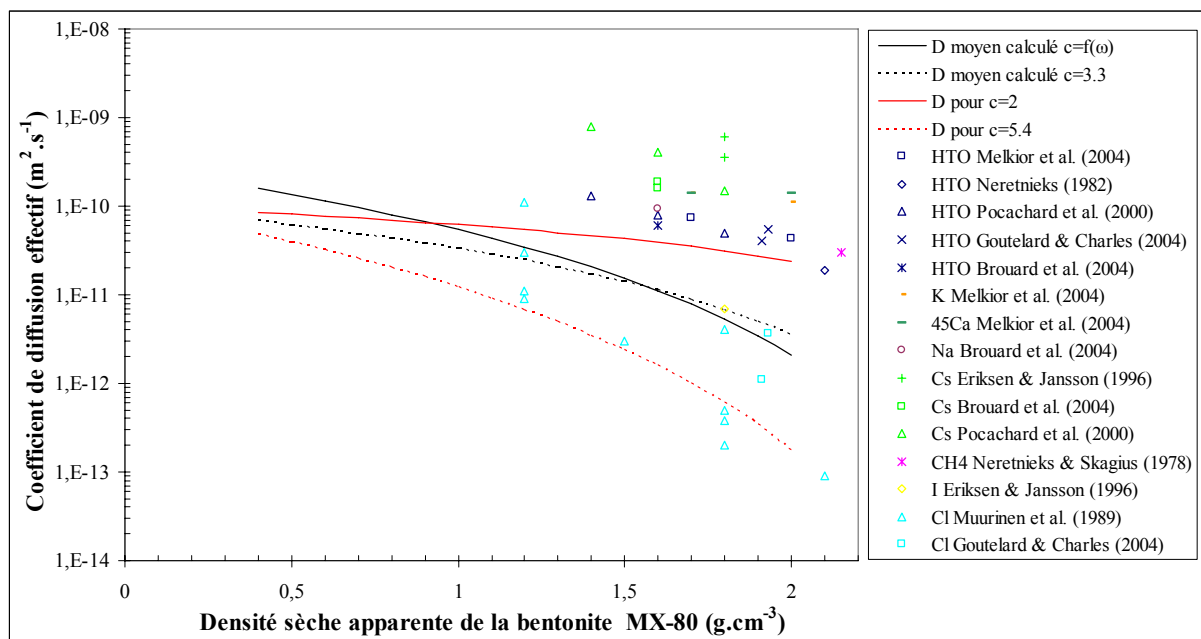


Figure 4.6 : Evolution théorique du coefficient de diffusion effectif moyen en fonction de la densité sèche apparente de la bentonite MX-80. Hypothèses de calcul : $D_0=10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $c=c_0$ ou $c=f(\omega)$. Les résultats expérimentaux de Melkior *et al.* (2004) sont reportés dans le graphique. Les données de Eriksen & Jansson (1996), Neretnieks (1982), Neretnieks & Skagius (1978) et Muurinen *et al.* (1989) sont issues de Ochs *et al.* (2006). Les données de Brouard *et al.* (2004), Pocachard *et al.* (2000) et Goutelard & Charles (2004) sont issues de Andra (2005e).

Les coefficients de diffusion effectifs calculés à partir d'un coefficient de cimentation constant ($c=3.3$) ou fonction de la porosité ($c=f(\omega)$) sont du même ordre de grandeur. Puisqu'un seul coefficient de diffusion effectif est considéré pour l'ensemble des espèces

chimiques en solution, les valeurs du coefficient de diffusion effectif utilisées pour la réalisation des modélisations doivent être intermédiaires entre les valeurs plus faibles mesurées pour la diffusion des anions et les valeurs plus élevées mesurées pour la diffusion des cations. De nombreux auteurs (e.g. Muurinen *et al.*, 1989 ; Molera *et al.*, 2003) constatent que le coefficient de diffusion effectif est plus faible pour les anions, comme le chlore, que pour l'eau tritiée dans des bentonites sodiques. La faible diffusivité des anions est attribuée à un phénomène d'exclusion anionique (l'interface minéral/solution des argiles est chargée négativement) qui diminue considérablement la porosité accessible aux anions pour les faibles forces ioniques (Leroy, 2005). Le modèle d'évolution du coefficient de diffusion effectif, établi à partir d'un coefficient de cimentation fonction de la porosité, est celui qui respecte le mieux la tendance d'évolution pouvant être déduite des résultats expérimentaux de Melkior *et al.* (2004), Brouard *et al.* (2004), Pocachard *et al.* (2000), Goutelard & Charles (2004), Eriksen & Jansson (1996), Neretnieks (1982), Neretnieks & Skagius (1978) et Muurinen *et al.* (1989). Les coefficients de diffusion effectifs calculés sont cependant légèrement inférieurs aux données expérimentales relatives aux cations. Cette différence peut être attribuée au coefficient de diffusion en eau libre ($D_0=10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), dont la valeur moyenne semble être légèrement sous-estimée.

Les valeurs limites du coefficient de cimentation (2 et 5.4) sont utilisées afin de calculer le coefficient de diffusion effectif résultant de l'évolution de la porosité (courbes rouge sur la figure 4.6). Le domaine de valeurs du coefficient de diffusion effectif déduit de ces deux courbes reste dans celui défini par l'ensemble des mesures expérimentales. Le modèle considérant un coefficient de cimentation fonction de la porosité (courbe noire sur la figure 4.6) sort du domaine ainsi défini pour des densités de matériau inférieures à 1 g.cm^{-3} . Ceci s'explique par le fait que le coefficient de cimentation calculé à partir de l'évolution de la porosité est inférieur à 2 lorsque la densité de matériau est inférieure à 1 g.cm^{-3} . Cette densité est proche de celle nécessaire à l'autocohésion d'une pastille de bentonite MX-80 (Sauzéat *et al.*, 2000). La borne inférieure du coefficient de cimentation a été estimée à partir de données acquises expérimentalement sur la formation du Callovo-Oxfordien, un milieu naturel consolidé. Il est donc tout à fait probable que le coefficient de cimentation d'une poudre de bentonite MX-80 soit inférieur à 2.

4.7 Variation de la surface réactive des minéraux

La surface réactive d'un minéral intervient dans le calcul de sa cinétique de précipitation ou de dissolution. Elle participe au calcul du flux géochimique ($\phi_{\text{géoch.}}^{n-1}$) défini précédemment. La plupart des modèles géométriques de systèmes poreux estiment la variation de la surface minérale en fonction de la porosité. En assumant la porosité comme résultante de l'arrangement de particules sphériques, la variation de la surface d'une roche peut s'écrire (Lichtner, 1988) :

$$S^n = S^{n-1} \cdot \left(\frac{1 - \omega^n}{1 - \omega^{n-1}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. 186}$$

où S est la surface de la roche et ω la porosité de la roche.

Avec une porosité résultante de l'arrangement de particules sphériques, Kieffer *et al.* (1999) donnent la relation :

$$S^n = S^{n-1} \cdot \left(\frac{\omega^n}{\omega^{n-1}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. 187}$$

Gérard (1996) propose pour le code de calculs KIRMAT une équation permettant d'estimer la variation de surface réactive d'un minéral en fonction de son abondance volumique et de la porosité :

$$S_R^n = S_R^{n-1} \cdot \left(\frac{\omega^{n-1}}{\omega^n} \right) \cdot \left(\frac{X^n}{X^{n-1}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. 188}$$

où S_R est la surface réactive physique ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$) et X la fraction volumique d'un minéral par unité de volume de roche.

Il existe cependant un modèle géométrique plus complexe proposé par Canals & Meunier (1995) pour la cimentation des grès, basé sur une porosité assimilée à un arrangement de sphères possédant un nombre (n') de zones de contact entre les grains de quartz (figure 4.7).

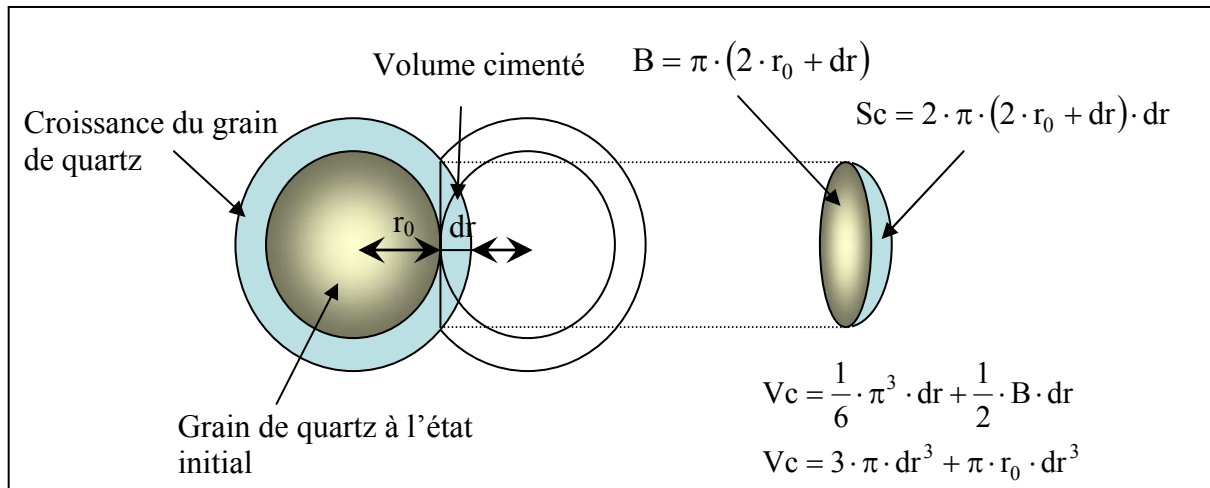


Figure 4.7 : D'après Canals & Meunier (1995), illustration schématique du modèle permettant de prédire l'évolution de la porosité en fonction de la cimentation de grains de quartz. Sc et B sont respectivement la surface de la portion de la sphère et la surface à l'intersection.

Le volume (V_g) et la surface (S_g) de chaque grain peuvent s'exprimer sous la forme :

$$V_g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_0 + dr)^3 - n' \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot \pi \cdot dr^3 + \pi \cdot r_0 \cdot dr^2 \right) \quad Eq. 189$$

et :

$$S_{n'}^g = 4 \cdot \pi \cdot (r_0 + dr)^2 - n' \cdot [2 \cdot \pi \cdot (r_0 + dr) \cdot dr] \quad Eq. 190$$

où r_0 représente le rayon initial de la sphère et dr l'augmentation du rayon de cette même sphère à un incrément donné.

Cependant, le modèle proposé par Canals & Meunier (1995) fonctionne avec un nombre N constant de particules, et ne peut être appliqué à notre système où certaines phases minérales disparaissent complètement (N tend vers zéro).

4.8 Estimation de la perméabilité intrinsèque

L'évolution de la perméabilité intrinsèque dépend principalement de la nature du matériau et en particulier de la teneur en argile, de la granularité et de la compacité (masse volumique) du matériau utilisé. Les lois retenues pour sa détermination abordent indépendamment ou indirectement ces paramètres pouvant influencer sur la conductivité hydraulique de la bentonite MX-80.

4.8.1 Le modèle Carman-Kozeny

La formule de Carman-Kozeny n'est applicable strictement que dans le cas idéal de pores cylindriques. On trouve alors dans la littérature des équations de type Carman-Kozeny qui ont été modifiées afin d'être appliquées à des systèmes plus complexes. Guégen & Palciauskas (1992) fournissent une équation de type Carman-Kozeny qui permet d'estimer la perméabilité en fonction de la porosité, de la tortuosité et de la surface spécifique du système étudié :

$$k = \frac{C_0}{\tau^2} \cdot \left(\frac{\omega^3}{(1-\omega)^2 \cdot S_S^2} \right) \quad (\text{m}^2) \quad \text{Eq. 191}$$

En remplaçant la tortuosité τ par son expression (Eq. 159), Gérard (1996) réécrit l'équation :

$$k = C_0 \cdot \left[\omega^{c-1} \cdot \left(\frac{\omega^3}{(1-\omega)^2 \cdot S_S^2} \right) \right] \quad (\text{m}^2) \quad \text{Eq. 192}$$

où k est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux (m^2), C_0 la constante expérimentale de l'équation de Carman-Kozeny, et S_S la surface spécifique par unité de volume du solide (m^{-1}).

Initialement, la surface spécifique S_S est calculée comme étant la somme des surfaces réactives $S^{\text{réactive}}$ des particules p présentes dans une cellule :

$$S_S = \frac{\rho \cdot \omega}{1-\omega} \cdot \sum S_p^{\text{réactive}} \quad \text{Eq. 193}$$

où la surface réactive $S^{\text{réactive}}$ est en $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$, et ρ la masse volumique du fluide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Rappelons que les surfaces réactives des minéraux primaires de la bentonite MX-80 ont été présentées précédemment (tableau 3.4).

Il est possible que la surface ainsi déterminée à partir des surfaces réactives ne soit pas celle qui permette directement l'écoulement de fluide (chapitre III). Cependant, l'erreur d'appréciation de la surface spécifique du matériau est corrigée par la constante C_0 : paramètre calculé en attribuant une perméabilité intrinsèque initiale au milieu modélisé.

Il existe plusieurs types d'équation Carman-Kozeny. Michau (1997) utilise celle définie par Panda & Lake (1994, 1995) afin d'estimer la perméabilité d'un milieu consolidé

en ajoutant des termes de correction pour augmenter la tortuosité et la surface spécifique en fonction de la nature des ciments :

$$k = \frac{\omega^3}{2 \cdot \tau \cdot (1 - \omega)^2 \cdot S_s^2} \quad (\text{m}^2) \quad \text{Eq. 194}$$

En remplaçant la tortuosité τ par son expression (Eq. 159), on a :

$$k = \frac{\omega^3}{2 \cdot (1 - \omega)^2 \cdot S_s^2} \cdot \sqrt{\omega^{(c-1)}} \quad (\text{m}^2) \quad \text{Eq. 195}$$

Cette équation est très similaire de celle définie précédemment (Eq. 192). Cependant, elle ne fait pas intervenir le terme C_0 permettant de corriger l'approximation de la surface spécifique (S_s) par KIRMAT. Par conséquent, ce modèle a été exclu de notre étude.

4.8.2 Le modèle Fair-Hatch

Ce modèle a été déterminé à partir d'analyses dimensionnelles et vérifié expérimentalement dans les aquifères (Bear, 1972). La conductivité hydraulique (K) est reliée à la fraction volumique d'un minéral X_i (valeur décimale) et au rayon r_i (m) de la particule assimilée à une sphère :

$$K = \frac{\omega^3}{J \cdot (1 - \omega)^2 \cdot \left(\frac{\Theta}{100} \cdot \sum_{\text{minerals}} \frac{1}{2} \cdot \frac{100 \cdot X_i}{r_i} \right)^2} \quad (\text{m.s}^{-1}) \quad \text{Eq. 196}$$

où K est la conductivité hydraulique (m.s^{-1}), J est un facteur d'agrégation, et Θ est un facteur induisant une correction en fonction de la géométrie des grains. Pour un modèle de sphères flottantes, $J=5$ et $\Theta=6$ (Bear, 1972).

L'expression précédente peut aussi s'écrire en fonction de la tortuosité τ :

$$K = \frac{\omega^3}{\tau \cdot (1 - \omega)^2 \cdot \left(\sum_{\text{minerals}} \frac{100 \cdot X_i}{r_i} \right)^2} \quad (\text{m.s}^{-1}) \quad \text{Eq. 197}$$

En remplaçant la tortuosité par son expression (Eq. 159), on a :

$$K = \left[\frac{\omega^3}{\sqrt{\frac{1}{\omega^{(c-1)}} \cdot (1-\omega)^2 \cdot \left(\sum_{\text{minerals}} \frac{100 \cdot X_i}{r_i} \right)^2}} \right] \text{ (m.s}^{-1}\text{)} \quad \text{Eq. 198}$$

La conductivité hydraulique est ensuite reliée à la perméabilité intrinsèque :

$$k = \frac{K \cdot \mu}{\rho \cdot g} \text{ (m}^2\text{)} \quad \text{Eq. 8}$$

4.8.3 Le modèle de Komine (2004a)

Komine (2004a) propose une évaluation simplifiée (relation empirique) de la conductivité hydraulique (m.s^{-1}) valable pour des bentonites compactées. La relation a été obtenue par l'étude expérimentale de l'argile Kunigel-VI, une bentonite sodique produite au Japon :

$$K = 2.2307 \times 10^{-16} \cdot (\varepsilon_{SV}^*)^{1.6245} \text{ (m.s}^{-1}\text{)} \quad \text{Eq. 199}$$

où ε_{SV}^* représente ce que l'auteur définit comme la tension volumique de gonflement de la montmorillonite exprimée en %.

La conductivité hydraulique peut être reliée à la perméabilité intrinsèque (Eq. 8). On calcule la tension volumique de gonflement de la montmorillonite ε_{SV}^* grâce à l'équation de Komine & Ogata (2003), dont les différents paramètres sont illustrés par la figure 4.8 :

$$\varepsilon_{SV}^* = \frac{V_V + V_{SW}}{V_m} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad \text{Eq. 200}$$

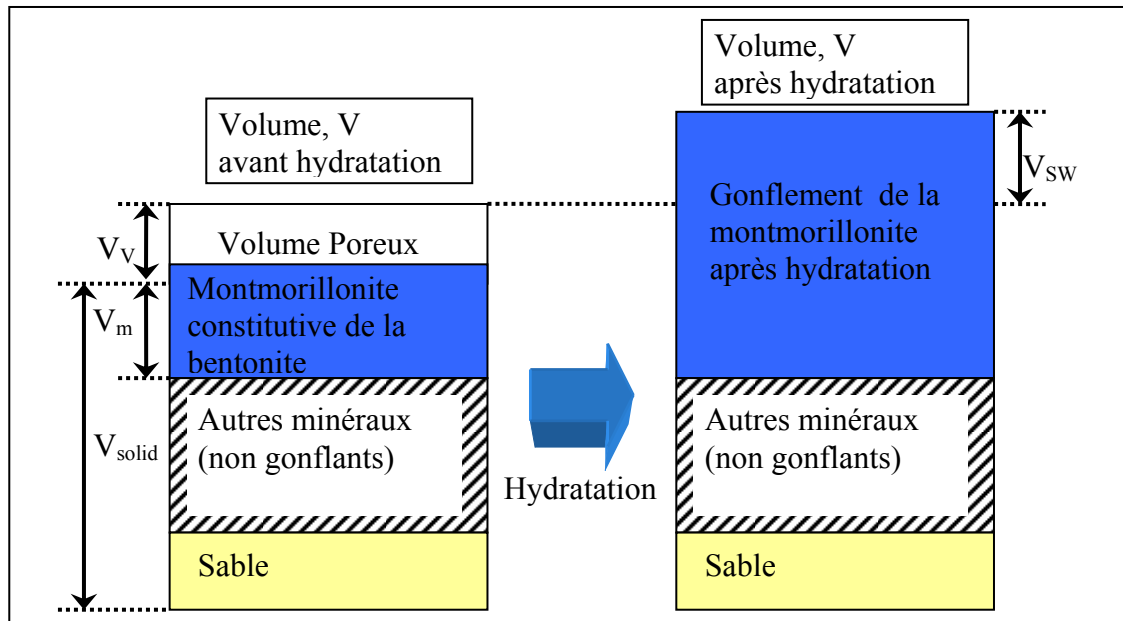


Figure 4.8 : Les différents paramètres intervenant dans le calcul de ε_{SV}^* (D'après Komine & Ogata, 2003).

Les modélisations réalisées supposent que la bentonite est totalement hydratée, et par conséquent, que la barrière ouvragée a déjà gonflé. Si dans les conditions de stockage, le volume de l'alvéole peut être considéré comme constant, l'équation fournie par Komine & Ogata (2003) peut alors se simplifier à :

$$\varepsilon_{SV}^* = \frac{V_v}{V_m} \cdot 100 \quad (\%) \quad \text{Eq. 201}$$

La tension volumique de gonflement de la montmorillonite ε_{SV}^* est donc fonction du volume de vide et du volume de montmorillonite. Or, KIRMAT exprime les volumes des phases minérales en $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ d'eau. Cette expression des volumes, relie très simplement, le volume V_m^{KIRMAT} de montmorillonite (en $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$), obtenu par le code de calcul, à la tension volumique de gonflement de la montmorillonite décrite par Komine & Ogata (2003). On a :

$$\varepsilon_{SV}^* = \frac{\rho^{\text{H}_2\text{O}}}{V_m^{\text{KIRMAT}}} \cdot 100 \quad (\%) \quad \text{Eq. 202}$$

Soit, pour tout incrément n :

$$\varepsilon_{SV}^{*n} = \frac{\rho^{\text{H}_2\text{O}}}{V_m^{\text{KIRMAT}^n}} \cdot 100 \quad (\%) \quad \text{Eq. 203}$$

où $\rho^{\text{H}_2\text{O}}$ est la masse volumique de l'eau ($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-3}$).

4.8.4 Le modèle de Imbert *et al.* (2004)

La perméabilité intrinsèque de l'argile MX-80 saturée a été déterminée Imbert *et al.* (2004) à partir d'une suspension colloïdale obtenue avec de l'eau distillée ou bien de l'eau du site de l'Est (figure 4.9). Les mesures ont été faites par deux méthodes : l'une à partir de la théorie de Therzaghi par le coefficient de consolidation C_v , et l'autre en utilisant la loi de Darcy par mesure directe du volume d'eau percolé sous gradient hydraulique fixé (Andra, 2005b).

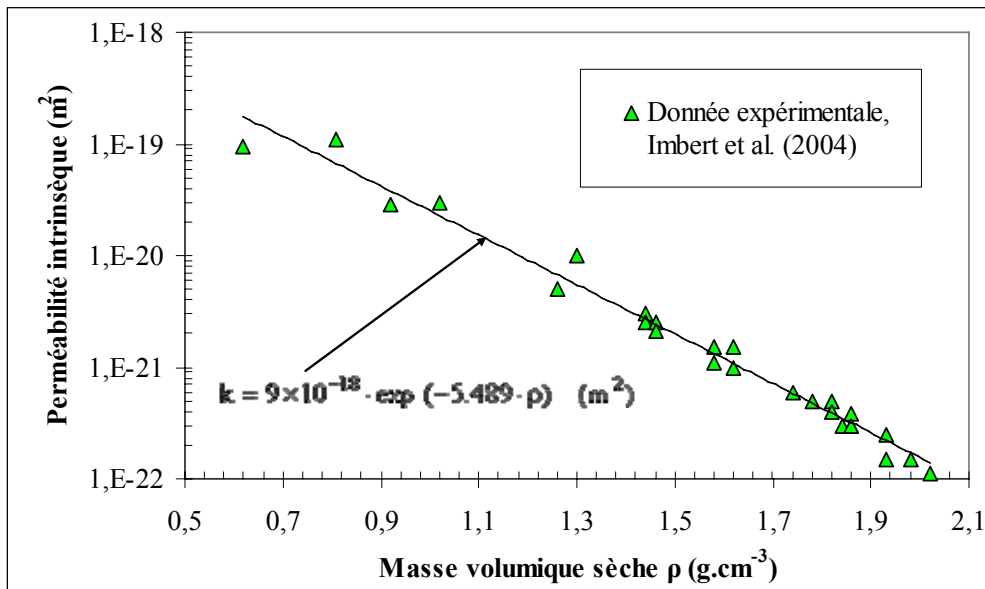


Figure 4.9 : Evolution de la perméabilité intrinsèque en fonction de la masse volumique sèche de la bentonite MX-80 saturée, Imbert *et al.* (2004).

La perméabilité intrinsèque de la barrière ouvragée peut ainsi être approchée par une relation empirique (courbe de tendance) de la forme :

$$k = 9 \times 10^{-18} \cdot \exp(-5.489 \cdot \rho) \quad (\text{m}^2) \quad \text{Eq. 204}$$

où ρ représente la masse volumique sèche de la bentonite MX-80 (g.cm⁻³).

La figure 1.6 illustre la fonction linéaire reliant la masse volumique sèche de la bentonite MX-80 à sa porosité (ω). La perméabilité intrinsèque peut alors être exprimée en fonction de la porosité de la bentonite MX-80 (figure 4.10).

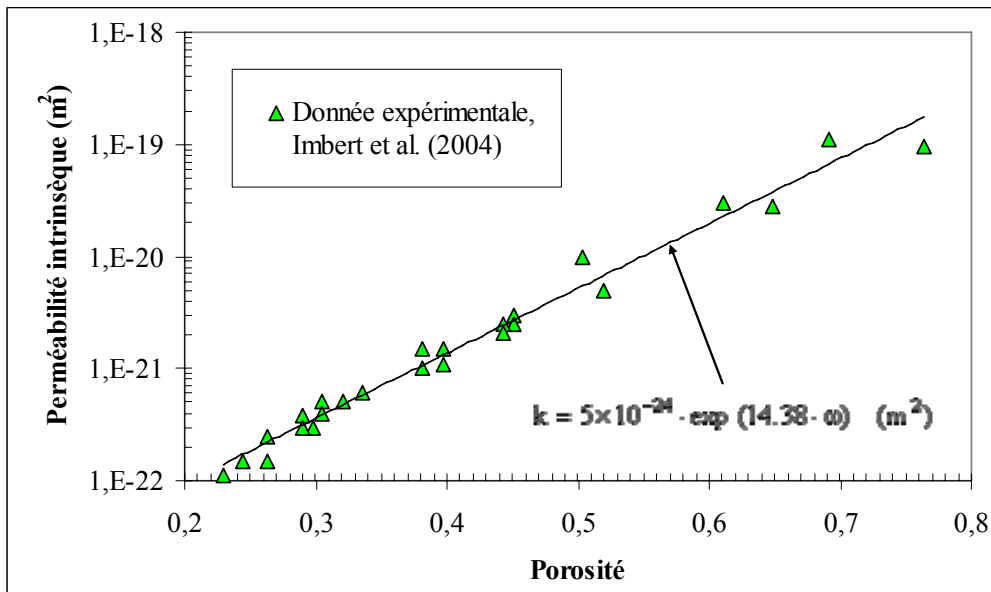


Figure 4.10 : Evolution de la perméabilité intrinsèque en fonction de la porosité de la bentonite MX-80 saturée, modifié de Imbert *et al.* (2004).

La corrélation reliant la perméabilité intrinsèque à la porosité (ω) de la bentonite est :

$$k = 5 \times 10^{-24} \cdot \exp(14,38 \cdot \omega) \quad (\text{m}^2) \quad \text{Eq. 205}$$

La formule ainsi extraite est plus facile à utiliser avec le code géochimique KIRMAT capable de fournir la porosité de la barrière ouvragée à chaque pas de calcul.

4.8.5 Comparaison des différents modèles de perméabilité

Le modèle Fair-Hatch (*Eq. 198*) est celui qui fait intervenir le plus de paramètres : la porosité, le coefficient de cimentation (accessible grâce à l'*Eq. 183*), la fraction volumique des minéraux et le rayon des particules (assimilées à des sphères de 2 μm de diamètre). Le modèle de Komine (2004a) et le modèle de Imbert *et al.* (2004) sont des relations empiriques (issues d'expérimentations) relativement simples d'utilisation, et ne font intervenir que très peu de paramètres. Le modèle Carman-Kozeny (*Eq. 192*) utilise un coefficient de cimentation caractéristique des milieux argileux. Cependant, la constante C_0 du modèle Carman-Kozeny doit être déterminée afin d'avoir le minimum d'écart avec les résultats expérimentaux de Imbert *et al.* (2004). Les perméabilités sont calculées en considérant $C_0=10^{-7}$. Les données permettant d'effectuer la comparaison des différents modèles retenus sont présentées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Coefficient de cimentation, surface spécifique, et paramètre ε_{sv}^* calculés pour la MX-80 en fonction de la porosité.

Porosité	ε_{sv}^*	Coefficient de cimentation (Eq. 183)	Surface spécifique (m^{-1}) (Eq. 193)
0.25	39.52	3.66	1.5×10^6
0.3	50.81	3.55	2.0×10^6
0.35	63.84	3.43	2.5×10^6
0.4	79.04	3.29	3.1×10^6
0.45	97.00	3.12	3.8×10^6
0.5	118.55	2.93	4.7×10^6
0.55	144.90	2.69	5.7×10^6
0.6	177.83	2.40	7.0×10^6

La figure 4.11 présente le comportement des lois de perméabilité en fonction de la porosité de la barrière ouvragée.

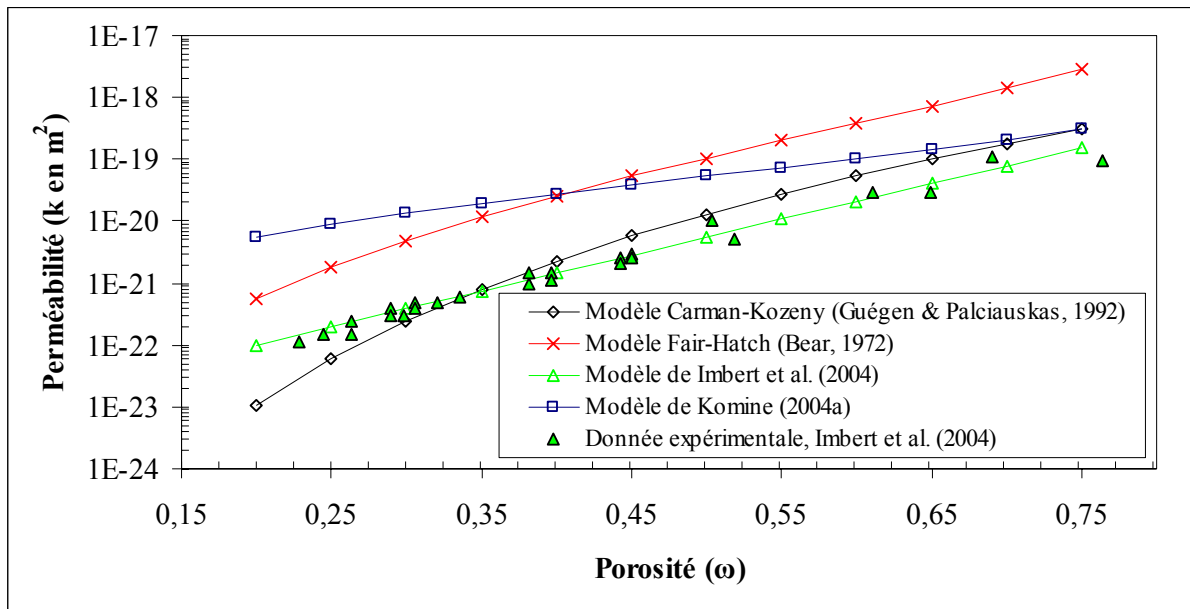


Figure 4.11 : Comparaison des différentes lois permettant de relier la porosité à la perméabilité intrinsèque de la bentonite MX-80. Les modèles retenus sont : l'équation de Carman-Kozeny (Guégen & Palciauskas, 1992), l'équation de Fair-Hatch (Bear, 1972), la relation de Imbert *et al.* (2004), et la relation de Komine (2004a).

Les quatre lois suivent la même tendance avec une diminution de la perméabilité intrinsèque à mesure de la décroissance de la porosité. Toutefois, les modèles de perméabilité fournissent des valeurs différentes de trois ordres de grandeur pour les faibles porosités (~ 0.2). Pour des porosités plus fortes (~ 0.8), l'écart entre les perméabilités calculées est réduit à moins de deux ordres de grandeur.

Pour notre étude, le modèle empirique de Imbert *et al.* (2004) semble le plus fiable puisqu'il découle directement de mesures expérimentales réalisées sur la bentonite MX-80. Le modèle de type Carman-Kozeny a été calé de manière à réduire au maximum les différences entre les perméabilités calculées et celles obtenues expérimentalement par Imbert *et al.* (2004). Cependant, ce modèle théorique évolue plus fortement en fonction de la porosité que la réalité expérimentale (figure 4.11), notamment lorsque la porosité tend vers zéro. La validité du modèle Carman-Kozeny peut donc être remise en cause si le système modélisé tend vers une fermeture drastique de la porosité. Le modèle Fair-Hatch (Bear, 1972) estime des perméabilités systématiquement plus importantes d'un ordre de grandeur par rapport aux données expérimentales. Son évolution en fonction de la porosité semble cependant plus réaliste que celle calculée par le modèle Carman-Kozeny. Le modèle de Komine (2004a) calcule des perméabilités intrinsèques supérieures aux valeurs expérimentales de Imbert *et al.* (2004), avec un écart de deux ordres de grandeur pour les plus faibles porosités. Ce modèle a été établi pour la bentonite Kunigel, expliquant ainsi les différences obtenues. La perméabilité de la barrière ouvragée dépend donc du type de bentonite introduit dans l'alvéole de stockage.

Les modèles théoriques (Carman-Kozeny et Fair-Hatch) ne sont pas adaptés à l'estimation de la perméabilité intrinsèque d'une barrière ouvragée en bentonite compactée. Cette propriété physique dépend de nombreux paramètres tels que la nature de l'argile, la teneur en argile, le taux de compaction, etc. Une telle complexité de matériau ne peut pas être considérée avec les modèles de perméabilité généraux fournis par la littérature. Par conséquent, les relations empiriques calées sur des résultats expérimentaux, et acquis sur le même type de matériau étudié, fournissent la meilleure estimation de la perméabilité dans les systèmes argileux. Cependant, le domaine d'utilisation d'une relation empirique est plus restreint, moins généraliste.

4.9 Pression de gonflement de la barrière ouvragée en bentonite MX-80

Le gonflement libre d'une smectite résulte de l'écartement de son espace interfoliaire suite à l'hydratation des cations présents en position échangeable. La pression de gonflement apparaît lorsqu'une argile gonflante est placée dans un volume contraint. On peut distinguer trois approches différentes afin d'estimer cette pression :

- les modèles empiriques,

- les modèles basés sur la théorie de la double couche diffuse,
- les modèles thermodynamiques.

Les modèles de pression de gonflement développés à partir de la théorie de la double couche diffuse, et à partir d'une relation empirique sont dans un premier temps présentés, avant d'être appliqués dans le cadre de l'évolution des propriétés gonflement de la bentonite MX-80 mise en situation de stockage. Le dernier modèle (thermodynamique), principalement destiné à l'étude de l'hydratation des argiles, n'est pas abordé durant ce travail de thèse.

4.9.1 Modèle de gonflement issu de la théorie de la double couche diffuse

4.9.1.1 Longueur de Debye

A proximité d'une surface chargée (négative pour les argiles), une couche dite diffuse possède des propriétés différentes de celles du fluide interstitiel (figure 4.12) et, au-delà d'une certaine distance (longueur de Debye), récupère les propriétés du réservoir électrolytique (potentiel nul, concentrations en ions identiques à celles du réservoir). Dans cette couche diffuse, la distribution des ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec le réservoir.

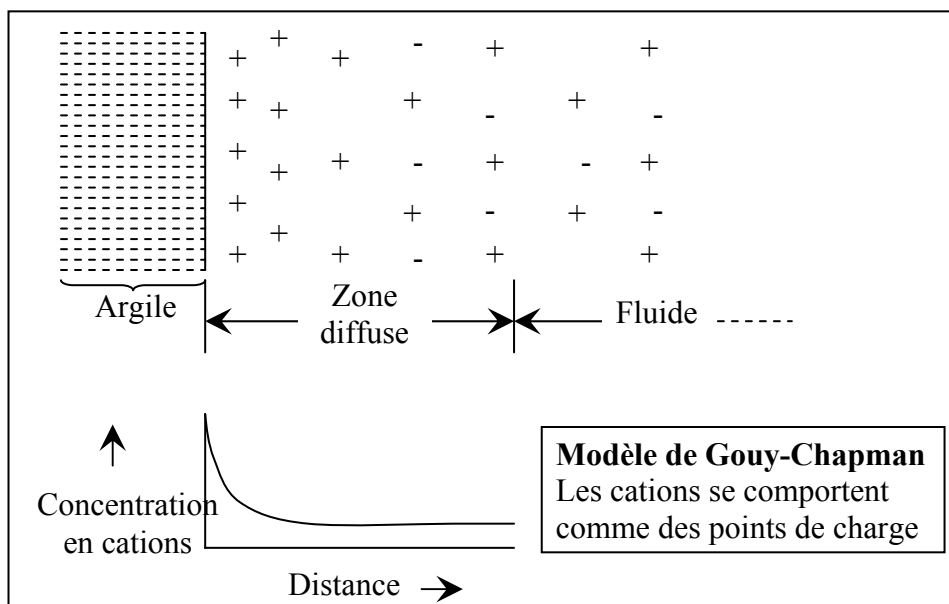


Figure 4.12 : Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse : Modèle de Gouy Chapman (d'après Eslinger & Peaver, 1988).

Le modèle de Stern est une variante du modèle de Gouy Chapman. Il considère que les cations ont des dimensions finies. La charge négative des argiles est compensée par les charges absorbées dans la couche de Stern et dans la couche diffuse (figure 4.13).

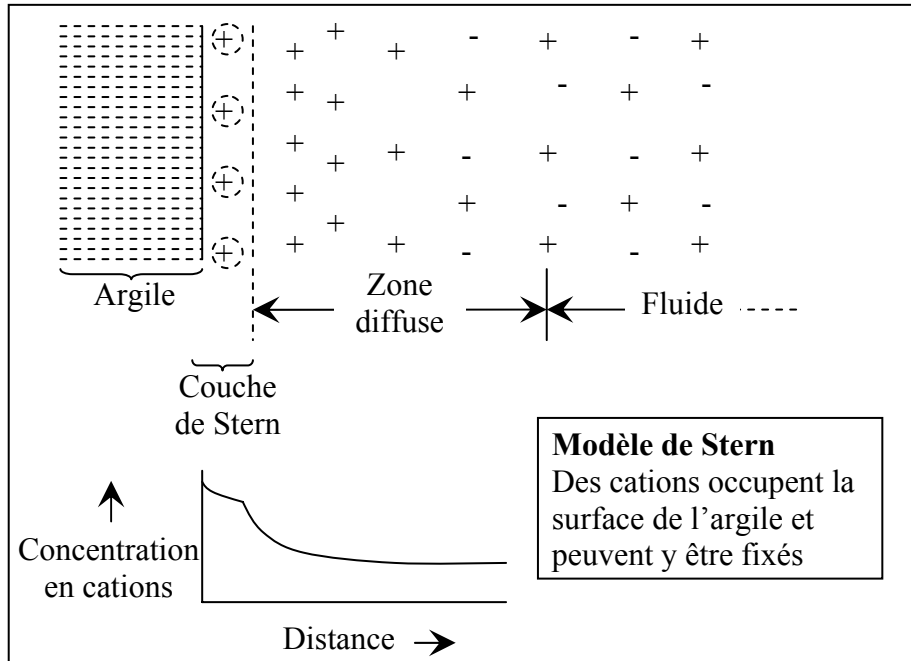


Figure 4.13 : Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse : Modèle de Stern (d'après Eslinger & Peaver, 1988).

Dans ces deux modèles, l'épaisseur de la couche diffuse apparaît comme un paramètre essentiel. Cette épaisseur, appelée longueur de Debye et notée κ^{-1} , dépend de la force ionique de la solution. Elle diminue lorsque la force ionique augmente.

L'expression de la longueur réciproque de Debye est :

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum_i (e')^2 \cdot z_i^2 \cdot n_i^{(\infty)}}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T}} \quad (\text{m}^{-1}) \quad \text{Eq. 206}$$

où e' est la charge électrique d'un électron (1.6×10^{-19} C), z est la charge d'un ion i , $n_i^{(\infty)}$ est la concentration de cet ion i dans le milieu interstitiel ($\text{ions} \cdot \text{m}^{-3}$). ε est la permittivité relative (sans unité), normalisée par rapport à la permittivité du vide, pour un fluide $\varepsilon = 80.4$. ε_0 est la permittivité du vide ($8,84 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), k est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), et T est la température (K).

Deux feuillets de montmorillonite peuvent être représentés par deux surfaces planes de même charge (figure 4.14) et séparées par une distance $2d$. Comme nous avons vu

précédemment, les ions de la solution portant des charges opposées à celle de la surface (contre-ions) vont se rapprocher de la surface alors que les ions de même charge ont tendance à s'éloigner.

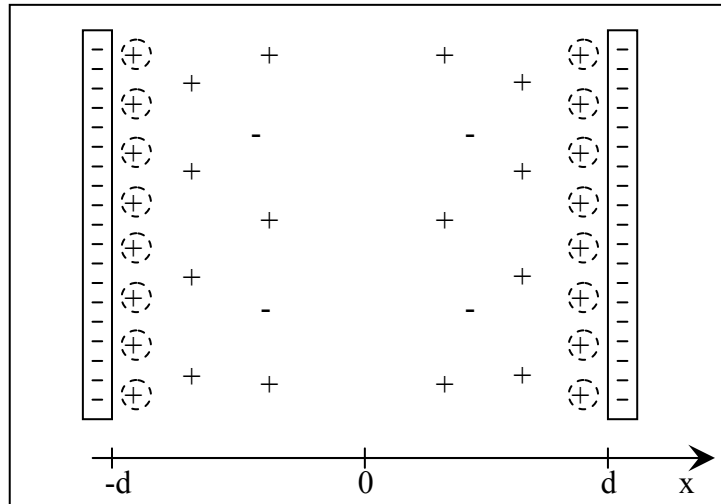


Figure 4.14 : Montmorillonite représentée par deux surfaces chargées placées dans un liquide interstitiel.

Lorsque les deux feuillets de montmorillonite sont suffisamment proches l'un de l'autre, les deux couches de contre-ions sont superposées et engendrent une force répulsive. Le gonflement et la pression de gonflement (dans un volume constant) représentent l'extension des doubles couches diffuses (Eq. 206), et peuvent être induits par une :

- diminution de la concentration des ions dans le liquide interstitiel,
- diminution de la charge des ions,
- augmentation de la constante diélectrique,
- augmentation de la température.

4.9.1.2 Test de sensibilité de la longueur de Debye en fonction de la charge et de la concentration des cations présents dans le fluide interstitiel

Afin de calculer une valeur approchée de la réciproque de la longueur de Debye entre deux feuillets de montmorillonite dans la barrière ouvragée, seuls les ions calciums et sodium, cations majoritairement présents dans les sites interfoliaires des argiles gonflantes, sont considérés.

On utilise la moyenne pondérée du carré de la charge des ions calcium et sodium \bar{z}^2 :

$$\bar{z}^{-2} = \frac{n_{Ca} \cdot z_{Ca}^2 + n_{Na} \cdot z_{Na}^2}{n_{Ca} + n_{Na}} \quad \text{Eq. 207}$$

où n_{Ca} et n_{Na} sont respectivement les concentrations en ions calcium et sodium ($\text{mol.kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$) dans le fluide interstitiel, et z_{Ca} et z_{Na} les charges respectives de ces ions.

La charge moyenne est égale à :

$$\bar{z} = \sqrt{\frac{n_{Ca} \cdot z_{Ca}^2 + n_{Na} \cdot z_{Na}^2}{n_{Ca} + n_{Na}}} \quad \text{Eq. 208}$$

La concentration totale n (ions. m^{-3}) en ions calcium et sodium dans le liquide interstitiel est donnée par la relation :

$$n = n_{Ca} + n_{Na} \quad (\text{ions.m}^{-3}) \quad \text{Eq. 209}$$

On a :

$$n = ([Ca] + [Na]) \cdot N_A \cdot \rho^{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^3 \quad (\text{ions.m}^{-3}) \quad \text{Eq. 210}$$

où $[Ca]$ et $[Na]$ représentent respectivement la molalité du calcium et du sodium dans le fluide interstitiel, N_A est la constante d'Avogadro ($N_A = 6.023 \times 10^{23}$ ions. mol^{-1}), et $\rho^{\text{H}_2\text{O}}$ est la masse volumique de l'eau (g.cm^{-3}).

L'équation de la réciproque κ de la longueur de Debye devient alors :

$$\kappa = \sqrt{\frac{(e')^2 \cdot \bar{z}^{-2} \cdot n}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T}} \quad (\text{m}^{-1}) \quad \text{Eq. 211}$$

La figure 4.15 représente l'évolution de la longueur de Debye en considérant que seules la concentration totale en ions sodium et calcium et la charge moyenne de la population sont variables. On constate que cette longueur est fortement influencée par la concentration en ions dans le liquide interstitiel, et que pour des concentrations en calcium et sodium supérieures à $10^{-3} \text{mol.kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$, la valence des ions n'a qu'une importance mineure sur l'estimation de la longueur de Debye. La longueur de Debye diminue à mesure de l'augmentation de la force ionique de la solution. Cette longueur intervient dans la superposition des contre-ions de deux feuillets de montmorillonite. Par conséquent, les

pressions de gonflement résultantes doivent être plus faibles si la bentonite est saturée avec un fluide possédant une forte salinité.

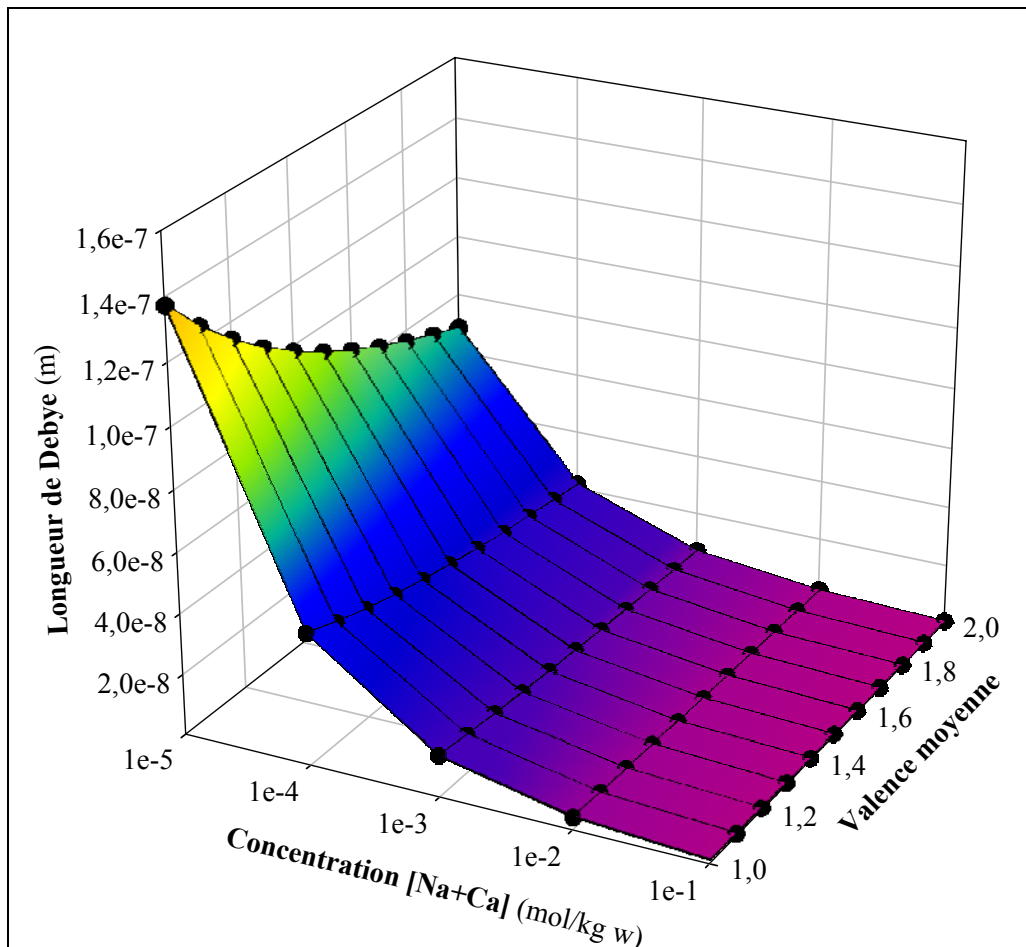


Figure 4.15 : Calcul de la longueur moyenne de Debye κ^{-1} (m) en fonction de la concentration en ions sodium et calcium dans la solution et de la valence moyenne de ces ions pour une température de 298 K.

La superposition des couches de contre-ions dépend de la chimie de la solution (influençant la longueur de Debye), mais aussi de la distance séparant deux feuillets de montmorillonite.

4.9.1.3 Distance 2d entre deux feuillets de montmorillonite

Nous avons vu précédemment que si deux feuillets de montmorillonite sont suffisamment proches l'un de l'autre, les deux couches de contre-ions sont superposées et engendrent une force répulsive. Il est donc nécessaire d'estimer la distance entre des feuillets de montmorillonite avant de pouvoir calculer la force de répulsion.

Cette distance dépend directement de l'état d'hydratation du minéral, mais aussi de la nature des cations compensateurs placés en position interfoliaire. Lorsqu'une argile gonflante est confinée dans un volume contraint, il faut rajouter à ces composantes le volume pouvant être repris par le gonflement et la quantité de smectite présente dans le système. Komine & Ogata (1996) ont proposé un modèle estimant la déformation de la montmorillonite. Les auteurs ont établi une relation entre un paramètre qu'ils définissent comme la tension volumique de gonflement de la montmorillonite ε_{SV}^* (%), et la mi-distance d entre deux couches parallèles de montmorillonite :

$$d = \frac{\varepsilon_{SV}^*}{100} \cdot (t + R_{ion}) + R_{ion} \quad (\text{m}) \quad \text{Eq. 212}$$

où $2d$ est la distance entre deux couches après absorption d'eau (m), t l'épaisseur de la couche (8.8×10^{-10} m pour un feuillet de montmorillonite) et R_{ion} le rayon des cations échangeables (m).

La formule structurale de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80 obtenue par Guillaume (2002) indique l'existence de deux cations en position interfoliaire (échangeables) : le calcium et le sodium. Un rayon moyen des cations échangeables peut être calculé grâce aux rayons pondérés des cations présents à l'abondance dans la formule structurale de la montmorillonite (tableau 4.2).

Tableau 4.2 : Calcul du rayon moyen de cations échangeables.

Cation	Rayon (m)	Abondance	Rayon moyen (m)
Na	9.800×10^{-11}	0.18/0.28	$3,982 \times 10^{-11}$
Ca	1.115×10^{-10}	0.10/0.28	$6,083 \times 10^{-11}$
Total		1	$1,028 \times 10^{-10}$

Formule structurale de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80 proposée par Guillaume (2002) : $[(Si_{3.98}Al_{0.02}O_{10}(OH)_2](Al_{1.55}Mg_{0.28}Fe^{II}_{0.08}Fe^{III}_{0.09})Na_{0.18}Ca_{0.1}$

Si l'on réalise des simulations en considérant la montmorillonite comme une espèce minérale à part entière (pas de prise en compte de l'échange cationique), le rayon moyen des ions situés dans l'espace interfoliaire ($1,028 \times 10^{-10}$ m) sera constant. Si l'on considère la montmorillonite comme une solution solide bipolaire (un pôle sodique et un pôle calcique) ce rayon moyen évoluera en fonction de la proportion des pôles de la solution solide au cours des simulations.

Pour chaque incrément du code de calcul KIRMAT, la mi-distance interfoliaire d entre les couches de montmorillonite en fonction du volume de porosité et du volume de montmorillonite est calculée. La figure 4.16 présente l'évolution de cette distance en fonction du paramètre ε_{SV}^* . Cette distance augmente linéairement à mesure que le paramètre croît.

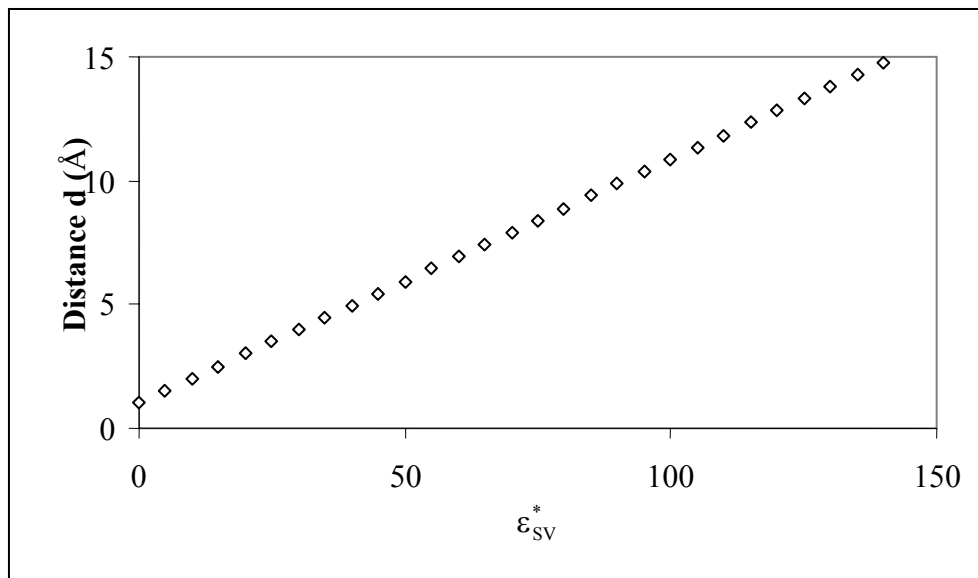


Figure 4.16 : Relation entre la mi-distance d entre deux couches parallèles de montmorillonite et la tension volumique de gonflement de la montmorillonite (ε_{SV}^*), pour un rayon moyen des ions situés dans l'espace interfoliaire égal à $1,028 \times 10^{-10}$ m.

La pression de gonflement croît à mesure que ε_{SV}^* diminue, c'est-à-dire à mesure que la compaction de la bentonite augmente et/ou à mesure que la teneur en argile gonflante augmente (Eq. 201 et figure 1.6).

Les lois présentées permettent de d'expliquer le sens d'évolution de la pression de gonflement en fonction de paramètres tels que la chimie du fluide saturant la bentonite, la densité (liée à la compaction de l'argile) et la teneur en smectite dans la bentonite. Il reste cependant à relier la longueur de Debye et la distance séparant deux feuillets de smectite à la pression de gonflement.

4.9.1.4 Modèle de pression de gonflement

Sridharan & Jayadeva (1982) ont étudié les minéraux argileux tels que la kaolinite et la montmorillonite et ont proposé une méthode, basée sur la théorie de la double couche diffuse, permettant de calculer la pression résultant du gonflement de ces particules d'argiles.

Ils ont constaté que la force d'attraction de Van der Waals était négligeable devant la pression osmotique de répulsion. Les auteurs suggèrent une série d'équations afin de calculer les pressions de gonflement :

$$\int_z^u \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot \cosh y - 2 \cdot \cosh u)}} \cdot dy = \int_0^d d\xi = -\kappa \cdot d \quad \text{Eq. 213}$$

$$\left. \begin{aligned} -\left(\frac{dy}{d\xi}\right)_{x=0} &= \sqrt{(2 \cdot \cosh z - 2 \cdot \cosh u)} \\ &= \Gamma \cdot \sqrt{\left(\frac{2 \cdot \pi}{\varepsilon \cdot n \cdot k \cdot T}\right)} \quad \text{at } x = 0, y = z \\ &= \left(\frac{B}{S}\right) \cdot \sqrt{\left(\frac{2 \cdot \pi}{\varepsilon \cdot n \cdot k \cdot T}\right)} \end{aligned} \right\} \quad \text{Eq. 215}$$

$$p = 2 \cdot n \cdot k \cdot T \cdot (\cosh u - 1) \quad \text{Eq. 214}$$

où y est le potentiel non dimensionnel à la distance x de la surface de l'argile, z est le potentiel non dimensionnel à la surface de l'argile, u est la fonction de potentiel non dimensionnelle à mi-plan, ξ est une fonction de distance ($=\kappa x$), Γ est la densité de charge à la surface, B est la capacité d'échange de l'argile, S est la surface spécifique de la bentonite, et p est la pression de gonflement.

L'équation précédente (Eq. 213) est une intégrale hyperbolique, il est par conséquent difficile d'en trouver une solution analytique. Pour s'affranchir de cette difficulté, Tripathy *et al.* (2004) ont comparé les pressions de gonflement théoriques (modèle de double couche diffuse de Gouy-Chapman) et mesurées, de plusieurs bentonites compactées (MX-80, Febex et Montigel) destinées à être utilisées comme barrière ouvragée de déchets radioactifs de haute activité. En partant des résultats expérimentaux publiés pour les trois bentonites, les auteurs ont établi des relations entre la fonction de potentiel non dimensionnelle à mi-plan u , et la fonction de distance non dimensionnelle κd . La figure 4.17 présente les valeurs obtenues en utilisant une équation basée sur la théorie de la double couche diffuse et sur les données expérimentales, permettant de calculer les pressions de gonflement de la bentonite MX-80.

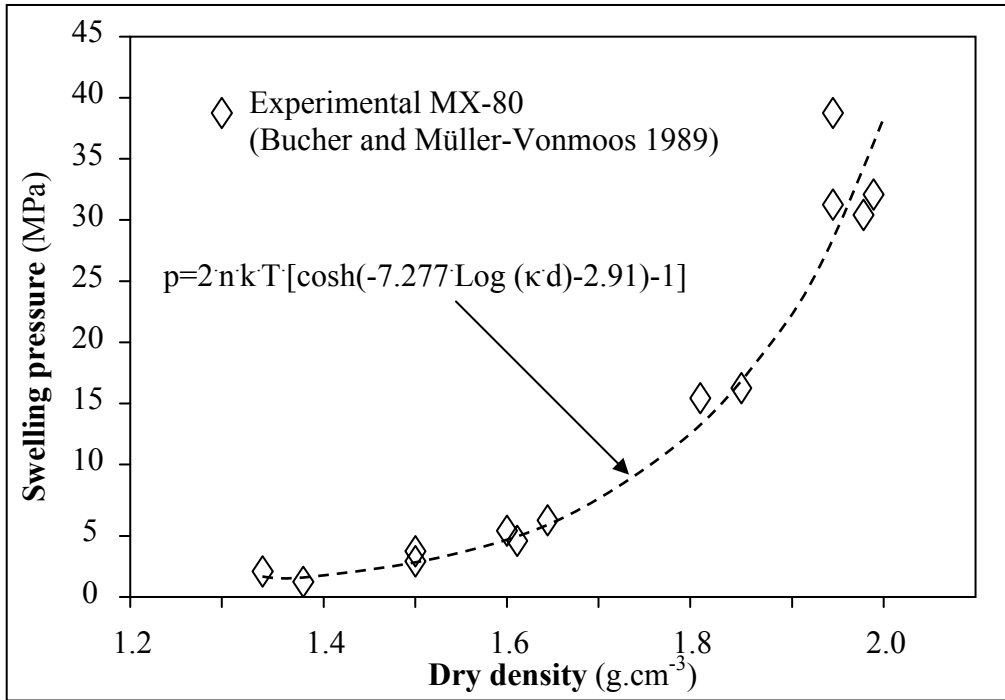


Figure 4.17 : Relation entre la pression de gonflement de la bentonite MX-80 et la fonction de distance non dimensionnelle κd (Tripathy et al., 2004). Les données expérimentales de Bucher & Müller-Vonmoos (1989) sont issues de Tripathy et al. (2004).

La pression de gonflement p (Pa) est reliée à la masse volumique sèche de la bentonite MX-80 par l'intermédiaire de la mi-distance d (m) entre deux couches de montmorillonite. Sridharan & Jayadeva (1982) ont proposé une relation afin d'estimer cette mi-distance d :

$$\omega = G \cdot \gamma_w \cdot S \cdot d \quad \text{Eq. 216}$$

où ω est la porosité de la bentonite, G est la densité de grains (g.m^{-3}), γ_w est la densité du liquide absorbé (sans unité), et S la surface spécifique de la bentonite ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

L'expression (Eq. 216) permet une bonne approximation de la mi-distance d dans la bentonite compactée, mais n'intègre pas la teneur en montmorillonite du matériau. Nous utiliserons donc la méthode développée par Komine & Ogata (1996) afin d'évaluer ce paramètre.

En négligeant les forces Van der Waals (Sridharan & Jayadeva, 1982), et connaissant la distance non dimensionnelle κd , il est donc possible de calculer la pression de gonflement p (Pa) par la relation de Tripathy *et al.* (2004) :

$$p = 2 \cdot n \cdot k \cdot T \cdot [\cosh(-7.277 \cdot \text{Log}(\kappa \cdot d) - 2.91) - 1] \quad \text{Eq. 217}$$

Cette relation doit permettre d'estimer la pression de gonflement de la bentonite du Wyoming en fonction de la chimie du fluide interstitiel, de la porosité et de la teneur en montmorillonite. Ces paramètres peuvent varier durant les modélisations, et par conséquent il en va de même pour la pression exercée par la barrière ouvragée. La méthode de calcul de la pression de gonflement basée sur la théorie de la double couche diffuse doit cependant être vérifiée avant d'être utilisée au cours de nos simulations.

4.9.1.5 Validation de la méthode de calcul de la pression de gonflement

Les résultats expérimentaux obtenus sur la bentonite MX-80 par Komine & Ogata (2004) sont utilisés afin de valider la méthode de calcul de la pression de gonflement. Les auteurs considèrent une solution possédant une concentration en sodium, calcium, potassium et magnésium de 10 à 20 mol.m⁻³ (soit 10⁻² à 2×10⁻² mol.kg⁻¹ H₂O) en contact avec la bentonite. Une concentration totale en ions sodium et calcium de 10⁻² mol.kg⁻¹ H₂O est utilisée afin de vérifier par le calcul les pressions de gonflement. Les pressions de gonflement sont reliées à la masse volumique sèche de la bentonite grâce aux mesures d'évolution de la porosité en fonction de la masse volumique apparente de la MX-80 (figure 1.6), réalisées au laboratoire du LEM à Nancy (Sauzéat *et al.*, 2000). Le tableau 4.3 décrit la méthode de calcul permettant d'approcher la pression verticale exercée par la barrière ouvragée.

Tableau 4.3 : Calcul de la pression de gonflement en fonction de la masse volumique sèche de la bentonite MX-80. Pour une température de 298K et pour un fluide possédant une concentration en soluté [Na] = [Ca] = 5×10⁻³ mol.kg⁻¹ H₂O.

Porosité	Masse volumique sèche ^[1] (g.cm ⁻³)	Volume de montmorillonite ^[2] (cm ³ .kg ⁻¹ H ₂ O)	d ^[3] (m)	n ^[4] (ions.m ⁻³)	κ ^[5] (m ⁻¹)	Pression ^[6] (MPa)
0.50	1.30	843.50	1.36×10 ⁻⁹	6.02×10 ²⁴	3.32×10 ⁸	0.26
0.45	1.45	1030.94	1.13×10 ⁻⁹	6.02×10 ²⁴	3.32×10 ⁸	0.50
0.40	1.57	1265.25	9.43×10 ⁻¹⁰	6.02×10 ²⁴	3.32×10 ⁸	0.93
0.35	1.70	1566.50	7.81×10 ⁻¹⁰	6.02×10 ²⁴	3.32×10 ⁸	1.72
0.30	1.82	1968.17	6.43×10 ⁻¹⁰	6.02×10 ²⁴	3.32×10 ⁸	3.23
0.25	1.97	2530.50	5.23×10 ⁻¹⁰	6.02×10 ²⁴	3.32×10 ⁸	6.25
0.20	2.10	3374.00	4.18×10 ⁻¹⁰	6.02×10 ²⁴	3.32×10 ⁸	12.74

^[1] Figure 1.6, ^[2] Calculé par KIRMAT en fonction de la porosité, ^[3] Eq. 212, ^[4] Eq. 210 avec le rayon moyen des ions situés dans l'espace interfoliaire égal à 1,028×10⁻¹⁰ m, ^[5] Eq. 211, ^[6] Eq. 217.

Une comparaison des valeurs obtenues par le modèle de pression de gonflement avec les valeurs expérimentales de Komine & Ogata (2004) est réalisée dans la figure 4.18.

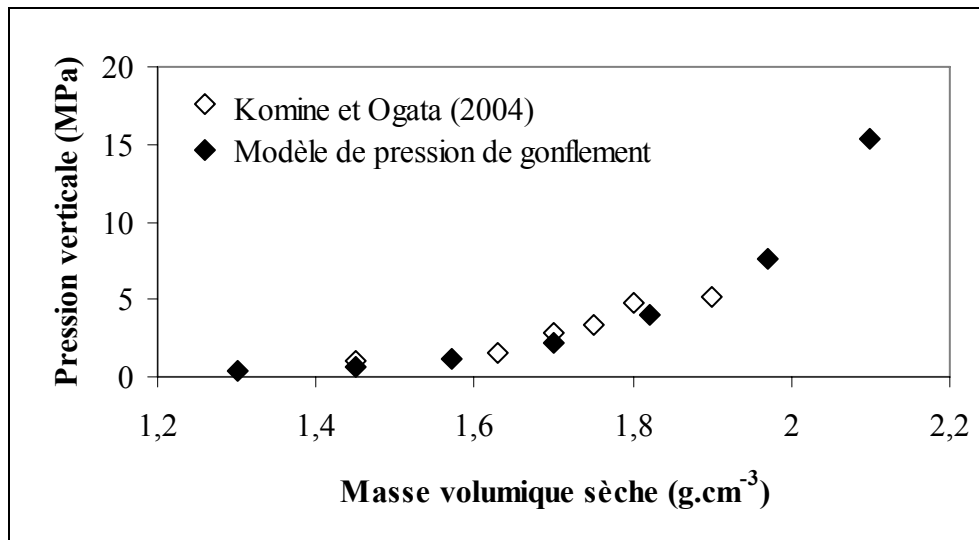


Figure 4.18 : Comparaison des valeurs calculées avec les données expérimentales de Komine & Ogata (2004) sur la bentonite MX-80 en contact avec une solution possédant une concentration en ions comprise entre 10 et 20 mol.m⁻³.

Les pressions calculées sont similaires aux valeurs expérimentales fournies par Komine & Ogata (2004). Toutefois, les pressions exercées par la bentonite MX-80 obtenues expérimentalement par Komine & Ogata (2004) sont inférieures à celles mesurées par Bucher & Müller-Vonmoos (1989). Ces différences sont illustrées par la figure 4.17 et la figure 4.18. Les variations de pression peuvent s'expliquer par le chimisme de la solution resaturant le matériau argileux. En effet, Karnland *et al.* (2002) montrent que les pressions de gonflement d'une bentonite diminuent avec l'augmentation de la force ionique du fluide interstitiel (voir figure 4.19).

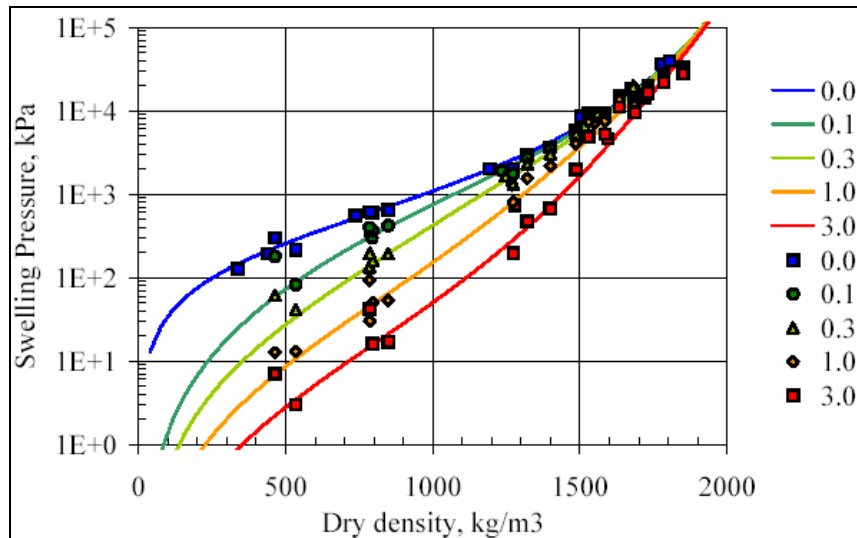


Figure 4.19 : Effets de l'augmentation de la salinité sur la pression de gonflement des argiles. Les concentrations en NaCl (M) sont données à droite de la figure. D'après Karnland *et al.* (2002) dans Savage (2005).

Le modèle de pression de gonflement basé sur la théorie de la double couche diffuse est donc cohérent avec les données expérimentales de Komine & Ogata (2004). Il semble en mesure d'évaluer les pressions exercées par la barrière ouvragée en fonction de la composition de son liquide interstitiel, expliquant ainsi les écarts de pression obtenus expérimentalement entre Bucher & Müller-Vonmoos (1989) et Komine & Ogata (2004).

Il est à noter que Komine & Ogata (2003) ont aussi développé un modèle à partir de la théorie de la double couche diffuse, et ceci à partir d'expérimentations réalisées en laboratoire. Cependant l'utilisation de ce modèle montre que les valeurs calculées pour la bentonite MX-80 sont systématiquement inférieures à celles obtenues expérimentalement pour des solutions possédant une force ionique supérieure à 0.05 M. Ce modèle n'a pas été utilisé à cause de sa limite de validité.

Une estimation de la pression de gonflement de la barrière ouvragée peut aussi être obtenue grâce l'utilisation de relations empiriques simples, calées sur des mesures expérimentales.

4.9.2 Evaluations simplifiées de la pression de gonflement

Deux modèles de pression de gonflement sont développés dans cette section. Le premier est issu de Komine (2004b), et le second se base sur les résultats présentés dans

Andra (2005b). Ces modèles ne sont toutefois pas entièrement satisfaisants, puisqu'ils ne prennent pas en compte la force ionique de la solution interstitielle.

4.9.2.1 Modèle de pression de gonflement Komine (2004b)

La figure 4.20 montre la relation entre la tension volumique de gonflement de la montmorillonite (Komine & Ogata, 2003) et la pression verticale résultant du gonflement (Komine 2004b).

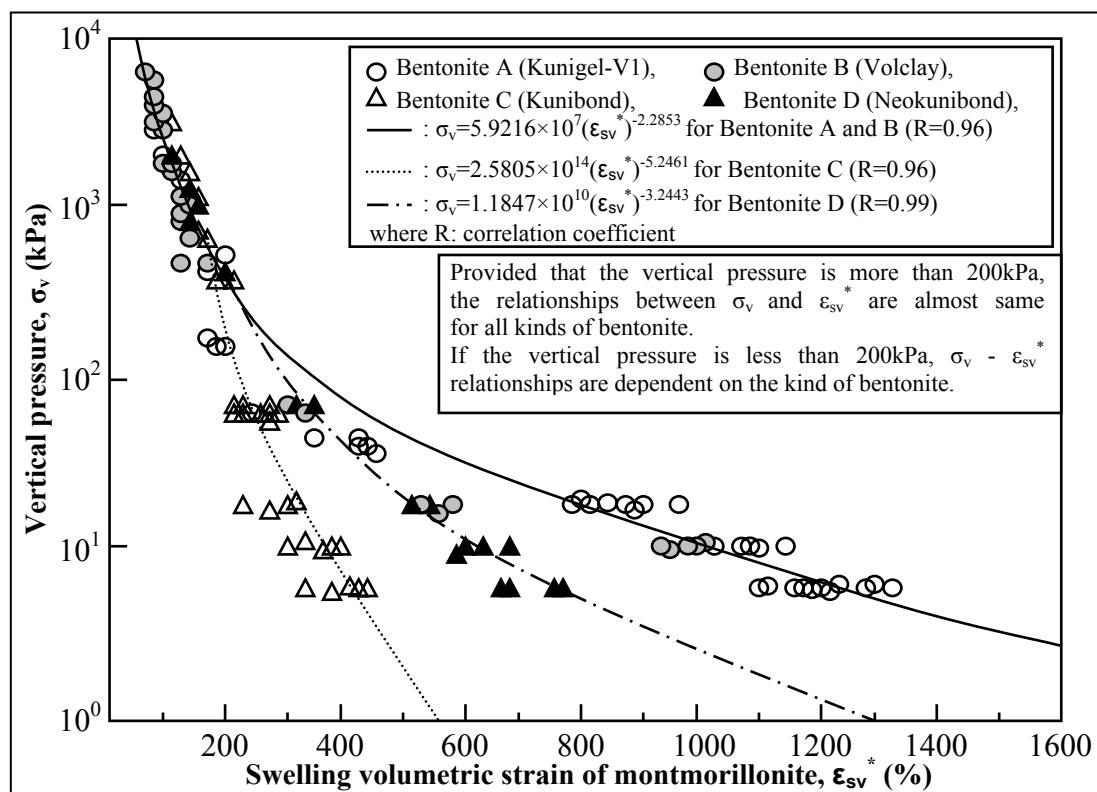


Figure 4.20 : Relations entre la tension volumique de gonflement de la montmorillonite (ϵ_{sv}^*) et la pression verticale résultant du gonflement (Komine 2004b).

Le modèle empirique de Komine (2004b) ne traite pas la bentonite MX-80. Cependant en assimilant des propriétés de gonflement identiques à celles des bentonites Volclay et Kunigel (bentonites A et B de la figure 4.20), les pressions verticales résultantes du gonflement argileux peuvent être estimées.

4.9.2.2 Modèle de pression de gonflement issu de Andra (2005b)

Les pressions de gonflement de la bentonite MX-80 présentées dans la figure 1.8 ont été isolées des autres bentonites (figure 4.21a). Ces pressions sont fournies en fonction de la masse volumique sèche du matériau argileux. La figure 1.6 montre le lien entre les masses

volumiques sèches et la porosité (ω) de la bentonite compactée. Il est possible d'établir une relation entre la pression de gonflement et la porosité (figure 4.21b).

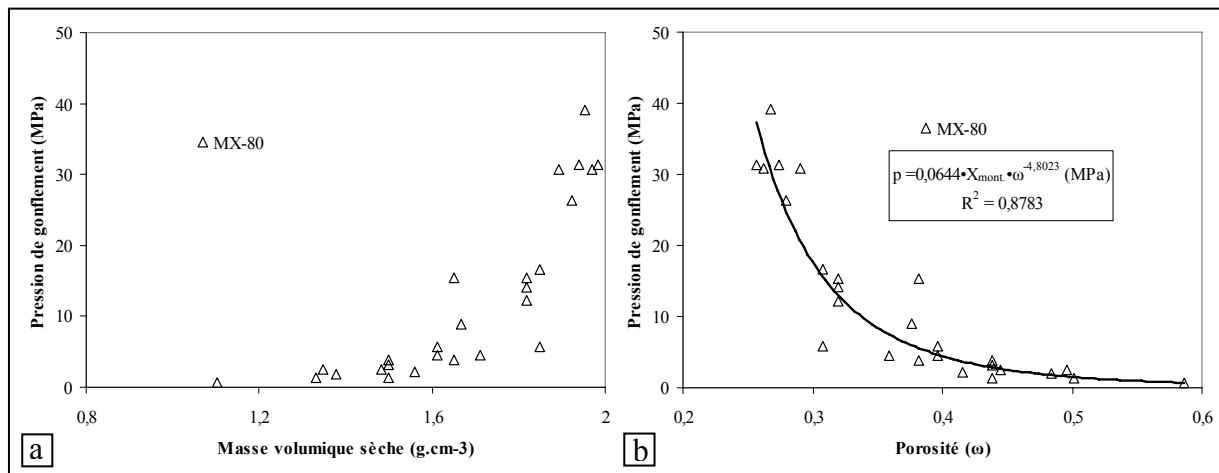


Figure 4.21 : Relation issue de Andra (2005b) entre les pressions de gonflement et les masses volumiques sèches de la bentonite MX-80 (a), et relation entre les pressions de gonflement et les porosités obtenues à différents taux de compaction (b).

L'évolution de la pression de gonflement en fonction de la porosité de la bentonite MX-80 peut être simulée par une relation empirique tenant compte de la fraction volumique de montmorillonite présente dans la phase solide (initialement $X_{\text{mont.}}=0.8435$, figure 1.3) :

$$p = 0.0644 \cdot X_{\text{mont.}} \cdot \omega^{-4.8023} \quad (\text{MPa}) \quad \text{Eq. 218}$$

Cette relation est similaire à celle fournie par Komine (2004b), cependant les deux expressions ne sont pas calées sur les mêmes résultats expérimentaux.

4.10 Conclusion

Le code de calcul KIRMAT permet le couplage du transport de masse aux réactions géochimiques. Il est capable de fournir une analyse quantitative et qualitative des transformations minéralogiques pouvant survenir dans la bentonite MX-80. A partir de ces informations, le logiciel recalcule la porosité du système étudié. Il s'en suit une série d'effets en retour sur le coefficient de cimentation, sur le transport de masse par diffusion moléculaire, et sur les surfaces réactives des phases minérales.

Cependant, l'équation de type Carman-Kozeny, permettant l'estimation de la perméabilité intrinsèque, est l'unique loi implémentée au code géochimique. Afin de

quantifier le plus précisément possible les évolutions des propriétés physiques d'une barrière ouvragée mise en situation de stockage, plusieurs relations ont été extraites de la bibliographie existante. La perméabilité intrinsèque d'une bentonite compactée dépend principalement de la nature de la bentonite, de la teneur en montmorillonite, de la granulométrie et de la compaction du matériau. Les lois générales telles que l'équation de type Carman-Kozeny et le modèle Fair-Hatch n'arrivent pas à prendre compte cette complexité. Les résultats calculés par ces deux modèles diffèrent, de plusieurs ordres de grandeur, des perméabilités mesurées expérimentalement sur la bentonite MX-80. L'estimation de la perméabilité par le biais de méthodes empiriques calées sur des données expérimentales constitue à ce jour la meilleure approche en vue de déterminer la conductivité hydrauliques des barrières ouvragées. Cependant, ces relations ne sont valables que pour un seul type de bentonite (MX-80, Kunigel etc.), ce qui limite la portée de leurs utilisations.

L'étude de l'évolution des pressions de gonflement s'avère quant à elle plus complexe. En effet, les résultats expérimentaux montrent de grandes hétérogénéités des pressions obtenues sur la bentonite MX-80. De plus, ces modèles ont été développés afin d'étudier les propriétés de barrières ouvragées n'ayant subi aucune modification minéralogique (non altérées). Ils considèrent donc la quantité de smectite dans la bentonite comme n'évoluant pas au fil du temps. Le modèle de pression de gonflement (Tripathy *et al.*, 2004), utilisant la théorie de la double couche diffuse, a dû être adapté afin d'y introduire une expression rendant compte de la transformation possible de la montmorillonite au sein de la barrière argileuse. La force des modèles empiriques (Komine, 2004 ; issu de Andra, 2005b) est de considérer un ratio volume de vide sur volume de montmorillonite. Ils sont par conséquent bien adaptés à la simulation de l'évolution des propriétés gonflement de la bentonite MX-80 mise en situation de stockage. Le domaine d'application de ces modèles se limite à un seul type de matériau pour lequel des relations empiriques ont été extraites à partir de mesures expérimentales.

Bien qu'imparfaites, les relations présentées dans ce chapitre doivent permettre la modélisation des évolutions de porosité, de perméabilité et de pression de gonflement. Leurs applications nécessitent en parallèle une simulation des évolutions minéralogiques et chimiques de la barrière ouvragée mise en contact avec le milieu géologique, et au contact de fer corrodé en milieu réduit. Ces évolutions sont présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre V : Modélisation des modifications minéralogiques subies par la barrière ouvragée

5.1 Introduction

Ce chapitre de thèse est consacré aux modifications chimiques et minéralogiques qui vont survenir dans une barrière ouvragée en argile mise en situation de stockage. Les paramètres qui permettent de définir les conditions de la modélisation ont été décrits dans les chapitres précédents. Il y a, d'une part, les paramètres physico-chimiques relatifs au système barrière ouvragée (composition minéralogique, granulométrie, porosité, constantes thermodynamiques et cinétiques des phases minérales primaires et secondaires etc.), et d'autre part les paramètres physico-chimiques relatifs au fluide saturant initialement la bentonite MX-80 et au fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (concentration en éléments, pH etc.). Les paramètres physiques du milieu (température, redox, pression partielle des gaz dans le système...) ont été choisis d'après les rapports de l'Andra de manière à décrire les conditions d'un stockage en profondeur.

Afin d'appréhender le plus précisément possible les processus d'altération de la bentonite MX-80, les interactions induites par la présence du milieu géologique, et par la proximité d'une source de fer simulant le processus de corrosion en milieu réduit sont dans un premier temps traitées séparément.

5.2 Conditions physico-chimiques et paramètres des simulations

L'utilisation d'un code géochimique nécessite la description d'un état initial comprenant :

- les valeurs des paramètres constants pendant le calcul,
- les conditions initiales pour les variables permettant de suivre l'évolution du système en fonction du temps.

Ces caractéristiques nécessaires aux simulations peuvent être divisées en deux groupes : les données propres au site géologique étudié (par exemple, la température, le rapport eau-roche etc.) et celles propres aux minéraux (par exemple, les données thermodynamiques et cinétiques, les volumes molaires etc.).

5.2.1 Données propres aux conditions de stockage

Ces paramètres ont été choisis de manière à décrire les conditions d'un stockage de déchets radioactifs dans une formation géologique profonde.

5.2.1.1 La barrière ouvragée

La bentonite MX-80 contient environ 85 % de montmorillonite à remplissage mixte (Na/Ca) et 15 % de minéraux dits accessoires (Sauzéat et al., 2000). La composition initiale de la bentonite MX-80 utilisée dans les simulations est illustrée par la figure 1.3 (chapitre I).

5.2.1.2 Température

La température générée par la désintégration des éléments radioactifs diminue graduellement en fonction du temps et elle est rapidement homogénéisée dans la barrière. Ne pouvant tenir compte d'un gradient de température variant dans le temps et dans l'espace à l'aide du logiciel géochimique KIRMAT, une température constante de 100°C est appliquée à l'ensemble de la barrière. Ce paramètre permet la simulation d'une altération maximale subie par la barrière ouvragée.

5.2.1.3 Fluide interstitiel de la barrière ouvragée

La bentonite MX-80 est saturée avec un fluide interstitiel initialement à l'équilibre chimique à 100°C avec l'ensemble de ses minéraux constitutifs (tableau 2.2). Les constantes d'équilibre des minéraux testés dans les modèles laissent une possibilité d'équilibre thermodynamique initial à la barrière ouvragée (chapitre II). Le système géochimique ne peut pas évoluer de manière spontanée sans perturbations extérieures.

5.2.1.4 Pressions partielles en CO₂ et en H₂

Au début des modélisations, les pressions partielles en CO₂ et en H₂ respectent l'équilibre initial de la bentonite MX-80 avec son fluide interstitiel. Cependant, elles sont supposées variables au cours des simulations, étant entendu qu'une pression fixe présuppose un réservoir de gaz infini (l'atmosphère par exemple).

5.2.1.5 Porosité et perméabilité de la barrière ouvragée

Les modèles proposés considèrent une masse volumique sèche de bentonite de 1.6 g.cm⁻³. Cette densité de matériau est en accord avec les tests de compaction d'anneaux de bentonite MX-80 (chapitre I). Les résultats obtenus par Sali (2004) montrent que l'impact de la compaction est négligeable sur la réactivité du système. Ce paramètre impacte

principalement sur la quantité de matière présente dans l'alvéole de stockage et sur le transport de masse. En effet, la porosité de la bentonite MX-80 est directement reliée à la densité sèche du matériau (figure 1.6). Le transport de masse par diffusion moléculaire est fonction de la porosité, par conséquent il dépend de la densité de la bentonite (chapitre IV). La progression d'éventuels fronts d'altération varie en fonction de la densité sèche du matériau employé en tant que barrière ouvragée. Cependant une seule et unique valeur de densité est testée dans nos simulations. La densité choisie (1.6 g.cm^{-3}) correspond à une porosité de 0.39. Cette valeur de porosité varie en fonction du bilan volumique effectué à chaque pas de calcul (chapitre IV).

La perméabilité intrinsèque de la barrière est estimée à chaque incrément de calcul à partir de variables telles que la porosité, la surface spécifique, le coefficient de cimentation et la teneur en montmorillonite (chapitre IV). Les valeurs calculées n'ont pas d'incidences sur les résultats des simulations puisque la convection (mouvement de fluide) est négligée dans le système étudié.

5.2.1.6 Transport de masse

Compte tenu de la faible perméabilité des bentonites compactées, la diffusion moléculaire est le seul phénomène induisant le transport de masse. Un coefficient de diffusion en eau libre (D_0) de $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ est appliqué au système barrière ouvragée. Ce coefficient est constant et il est identique pour l'ensemble des espèces chimiques en solution. Le coefficient de diffusion effectif varie en fonction de la porosité et du coefficient de cimentation (deux autres variables). La variation du coefficient de diffusion effectif est en accord avec les travaux de Melkior *et al.* (2004) et de Morela *et al.* (2003) réalisés sur la bentonite MX-80 (chapitre IV).

5.2.1.7 Fluide caractéristique du Callovo-Oxfordien

La composition caractéristique du fluide du Callovo-Oxfordien à 25°C est introduite en condition aux limites (tableau 1.4). Par conséquent, cette composition n'évolue pas en fonction du temps, et le fluide géologique est assimilé à un réservoir infini, ce qui est réaliste compte tenu de l'épaisseur de la formation du Callovo-Oxfordien. Ce fluide est mis en contact avec la bentonite MX-80. Le code de calcul réalise les échanges de matière entre le milieu géologique et la barrière ouvragée. La chimie de la barrière se trouve ainsi modifiée, et KIRMAT redétermine les équilibres en phases homogène et hétérogènes pour une température de 100°C (spéciation, pression partielle en CO_2 etc.).

5.2.1.8 Corrosion du fer en milieu réduit

La corrosion du fer métal nécessite une quantité d'eau en contact avec celui-ci afin de réaliser la réaction d'hydrolyse. La cinétique de corrosion est contrôlée par les lois cinétiques classiques intégrées au code KIRMAT (chapitre III). Il est à noter que seules les phases minérales sidérite et magnétite sont testées en cinétique de précipitation dans la cellule dite « conteneur ». Ces deux phases secondaires ont été identifiées comme les principaux produits de corrosion du fer métal (figure 3.13) par Bataillon (1997). Le rôle majeur de la cellule conteneur est de constituer une source de fer et d'influer sur le potentiel hydrogène (pH) et sur le potentiel d'oxydoréduction (Eh) de la barrière ouvragée.

5.2.2 Données propres aux minéraux testés dans les simulations

Ces données sont constituées par les compositions chimiques, les constantes d'équilibre thermodynamique, les constantes cinétiques et les volumes molaires des espèces minérales considérées durant les simulations. Les paramètres utilisés ont été présentés et discutés dans les chapitres II et III du manuscrit de thèse.

5.3 Interactions entre le fluide caractéristique du Callovo-Oxfordien et la barrière ouvragée

Cette partie est dédiée à l'identification des transformations chimiques et minéralogiques à 100°C subies par la barrière ouvragée mise au contact d'un fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien.

5.3.1 Stratégie de modélisation

Pour utiliser la fonction transport de masse, un profil de modélisation doit être décrit (figure 5.1). Celui-ci possède une section de 25 cm² sur une longueur totale de 1 m. La barrière ouvragée équilibrée initialement avec son liquide interstitiel (chapitre II), est subdivisée en 20 zones de 5 cm de long.

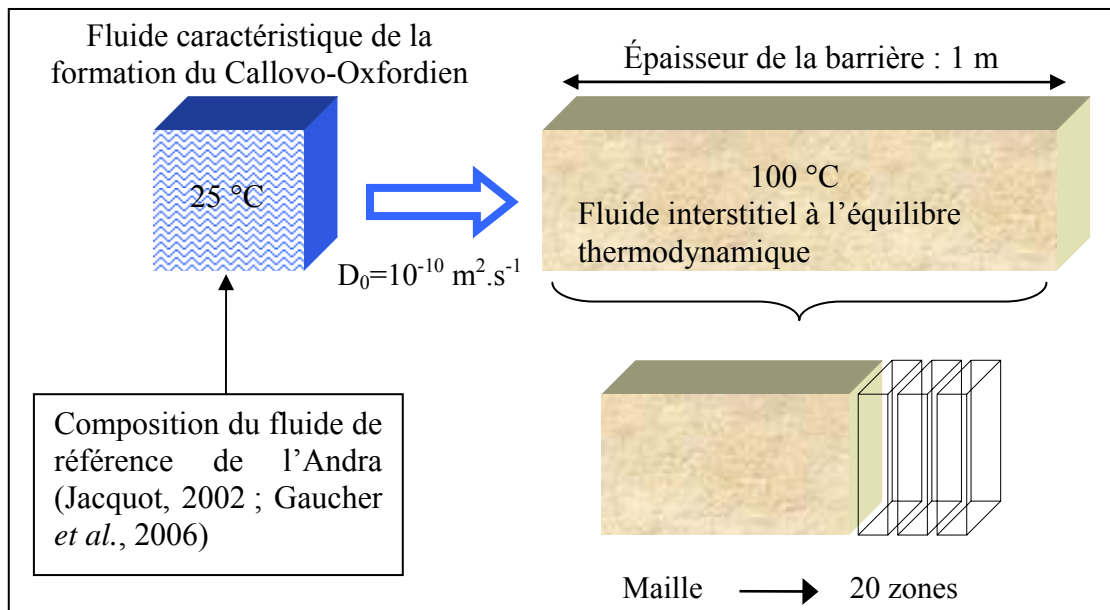


Figure 5.1 : Stratégie de modélisation adoptée afin de simuler les interactions entre le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien et la barrière ouvragée.

Dans KIRMAT, ce découpage en mailles de la barrière ouvragée représente le meilleur compromis en terme de résolution spatiale et temps de calcul (chapitre IV).

5.3.2 Résultats et interprétation

Les modèles géochimiques présentent l'évolution de la barrière jusqu'à 100 000 ans (retour au champ géothermique naturel). Les modifications minéralogiques et chimiques subies par la bentonite MX-80 en contact avec un fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien sont énumérées dans la partie suivante.

5.3.2.1 Modifications minéralogiques

L'évolution de la minéralogie de la barrière ouvragée en fonction du temps est présentée dans la figure 5.2. Les simulations font apparaître deux zones distinctes dans la barrière ouvragée :

- une zone où de fortes transformations minéralogiques sont observables. Cette zone constitue un front d'altération à l'interface avec la formation du Callovo-Oxfordien. On y distingue notamment une illitisation importante, une saponification et une vermiculitisation de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. Ce front d'altération progresse de 0.525 m au bout de 100 000 ans (zone (1) dans la figure 5.2),
- une zone où les modifications minéralogiques sont plus réduites avec un volume de montmorillonite proche de celui de l'état initial (zone (2) dans la figure 5.2).

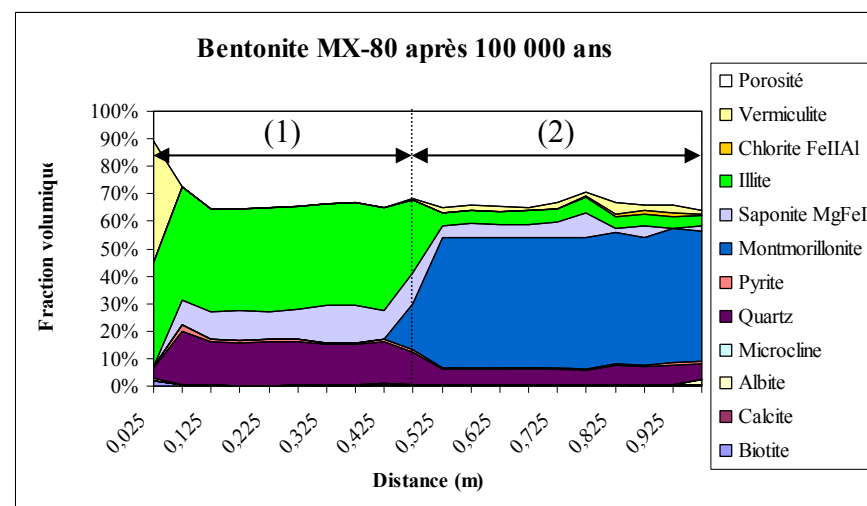
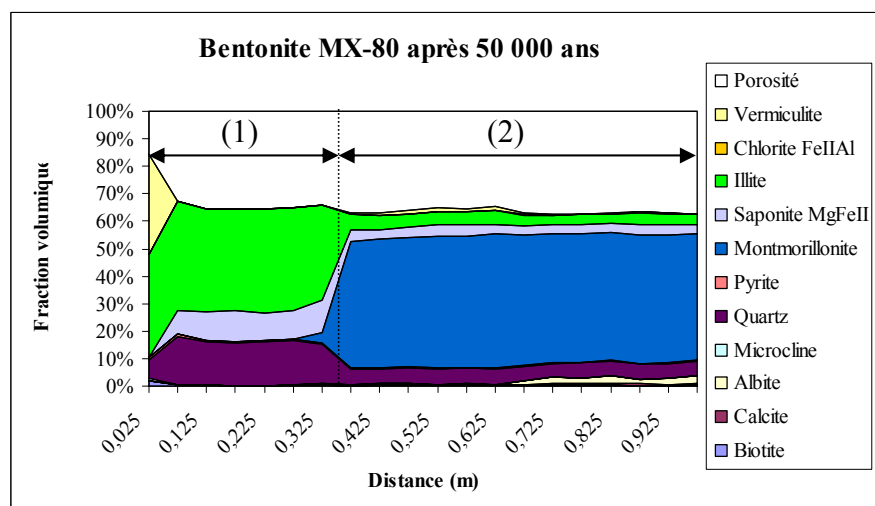
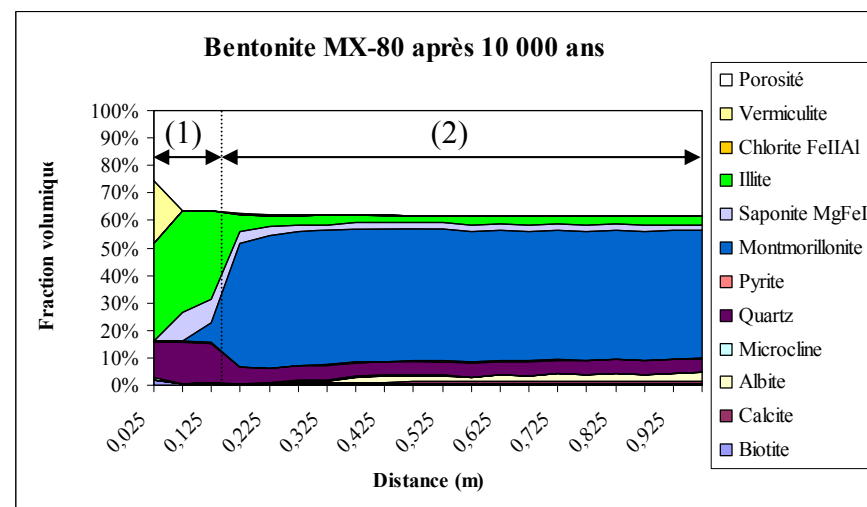
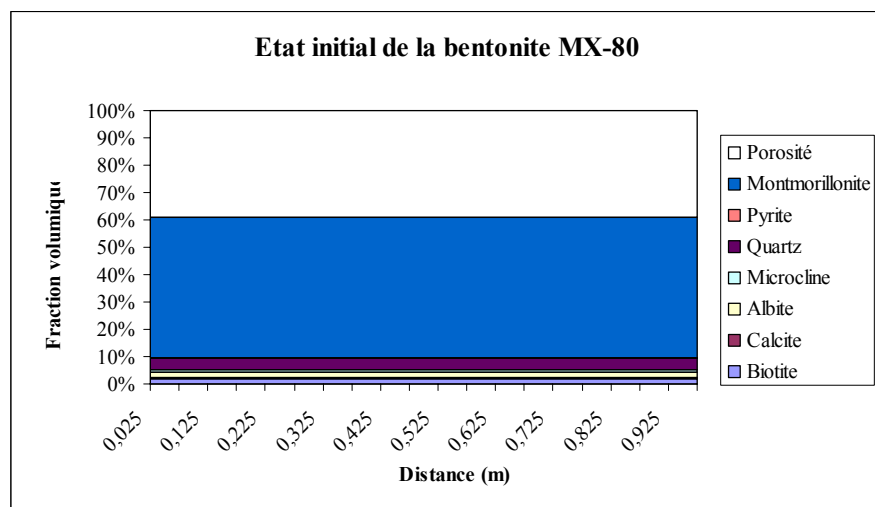
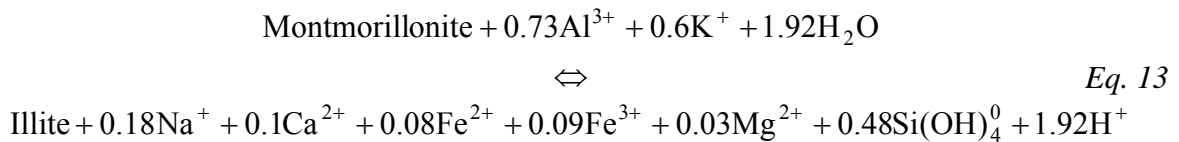
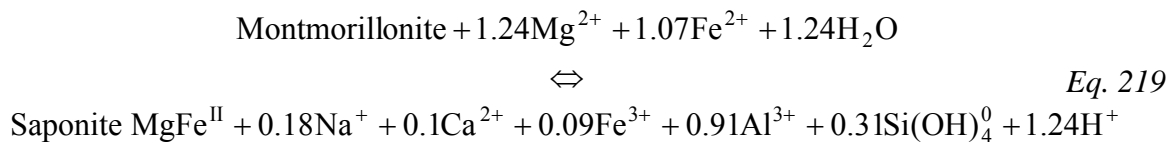


Figure 5.2 : Evolution à 100°C de la bentonite MX-80 mise au contact d'un fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien.

Le front d'altération, noté (1) dans la figure 5.2, progresse à travers la bentonite avec l'augmentation du temps simulé. Il est caractérisé par une illitisation de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. Cette transformation est rendue possible grâce à un apport de potassium provenant principalement du milieu géologique (tableau 1.4). Conformément à l'équation de type « système ouvert » décrite par Blanc (1996), la réaction s'accompagne d'une libération de silice précipitant sous forme de quartz à 100°C :



Le système barrière ouvragée étant simulé en milieu réduit, les phases contenant du fer réduit se trouvent stabilisées (saponite MgFe^{II} et vermiculite). Sous l'influence d'un apport de magnésium par le milieu géologique, et dans une moindre mesure par la destruction partielle de la montmorillonite, la vermiculite précipite massivement au niveau de l'interface de la barrière avec l'argilite du Callovo-Oxfordien. La formule structurale de la vermiculite indique que la phase minérale incorpore une forte proportion de magnésium (tableau 2.6). Cette réaction ne peut avoir lieu que si l'apport en magnésium est important, d'où une précipitation de vermiculite directement à l'interface avec le Callovo-Oxfordien. Lorsque la disponibilité du magnésium en solution est moindre, la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80 se transforme en saponite, conformément à la réaction :



La formation de saponite nécessite moins de magnésium que la réaction de vermiculitisation (tableau 2.6). Le fer nécessaire aux réactions de vermiculitisation et de saponification provient du milieu géologique et de la dissolution de la montmorillonite. La réaction aboutissant à la saponification de la montmorillonite, alimente en aluminium celle conduisant au processus d'illitisation. Il semble donc que la saponification soit une étape préalable à l'illitisation. Ce mécanisme a déjà été identifié par Meunier *et al.* (2000).

Une partie de ce fer disponible autorise la précipitation de pyrite et de chlorite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}$, dont les faibles volumes mis en jeu sont difficilement observables dans la zone (1) de la figure 5.2. Une dissolution partielle de la calcite suivant la progression du front d'altération est aussi

observée durant les modélisations. La partie consacrée à la chimie du fluide interstitiel met en évidence que cette dissolution est en corrélation avec une baisse du pH.

L'ensemble des modifications minéralogiques obtenues convergent vers une fermeture partielle de la porosité au niveau de la zone en contact avec le fluide caractéristique du milieu géologique. Ceci peut s'expliquer par la composition même de ce fluide, dont les fortes concentrations créent un gradient qui, d'une manière générale, va dans le sens de l'apport de matière dans la barrière ouvragée. En effet, si l'on compare les concentrations dans le fluide représentatif du milieu géologique (tableau 1.4) et celles du fluide en équilibre thermodynamique avec la bentonite MX-80 (tableau 2.2), on constate que seuls l'aluminium et la silice diffusent de la barrière ouvragée vers le milieu géologique.

5.3.2.2 Conditions de pH et d'oxydoréduction du fluide interstitiel de la barrière ouvragée

La chimie du fluide interstitiel de la barrière ouvragée est modifiée par la diffusion des éléments présents dans le fluide géologique (figure 5.3 et figure 5.4).

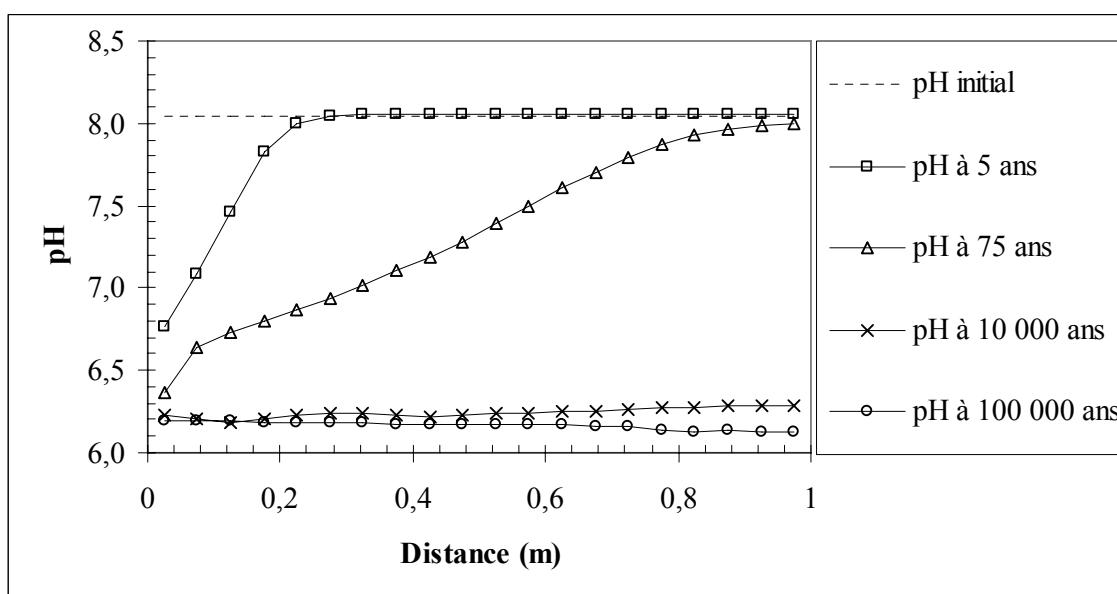


Figure 5.3 : Variation du pH en fonction du temps, dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien.

Le fluide caractéristique du milieu géologique possède un pH de 7.3 à 25°C (tableau 1.4). Lorsque KIRMAT détermine la spéciation pour une température de 100°C, la valeur du pH descend à 6.2. Les résultats obtenus à 5 et 75 ans (figure 5.3) montrent clairement que ce

pH à 100°C, et provenant du milieu géologique, s'impose progressivement dans la barrière ouvragée. Le nombre de zones affectées par le phénomène augmente avec l'accroissement du temps simulé. A partir de 10 000 ans, la chimie du fluide interstitiel est entièrement dominée par le fluide du Callovo-Oxfordien. Ce phénomène explique alors la dissolution partielle de la calcite observée durant nos simulations (résultant de la baisse de pH). Le potentiel d'oxydoréduction du fluide de la barrière ouvragée est lui aussi modifié par la présence du milieu géologique (figure 5.4).

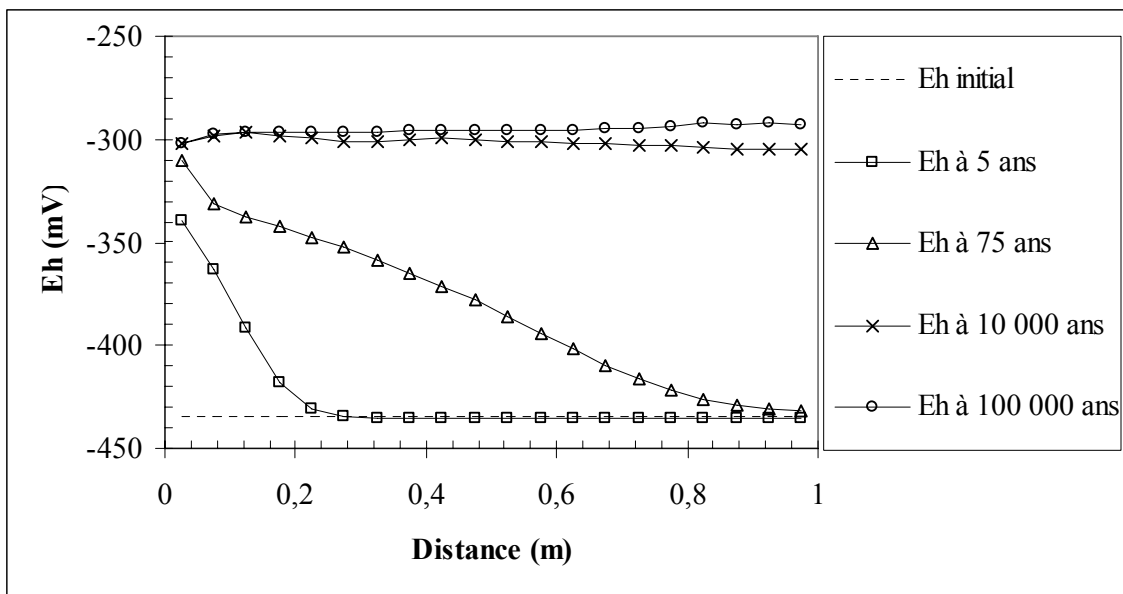


Figure 5.4 : Variation du potentiel d'oxydoréduction en fonction du temps, dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien.

Le calcul de spéciation à 100°C du fluide géologique (initialement à 25°C) s'accompagne d'une diminution significative de son potentiel d'oxydoréduction (de -185 mV à -300 mV pour une pression partielle d'hydrogène imposée). Le potentiel à 100°C du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien s'impose ensuite progressivement dans toute la barrière ouvragée.

Durant la simulation, les conditions de pH et d'oxydoréduction (Eh) du fluide interstitiel de la barrière ouvragée restent dans le domaine de stabilité de l'eau (figure 5.5).

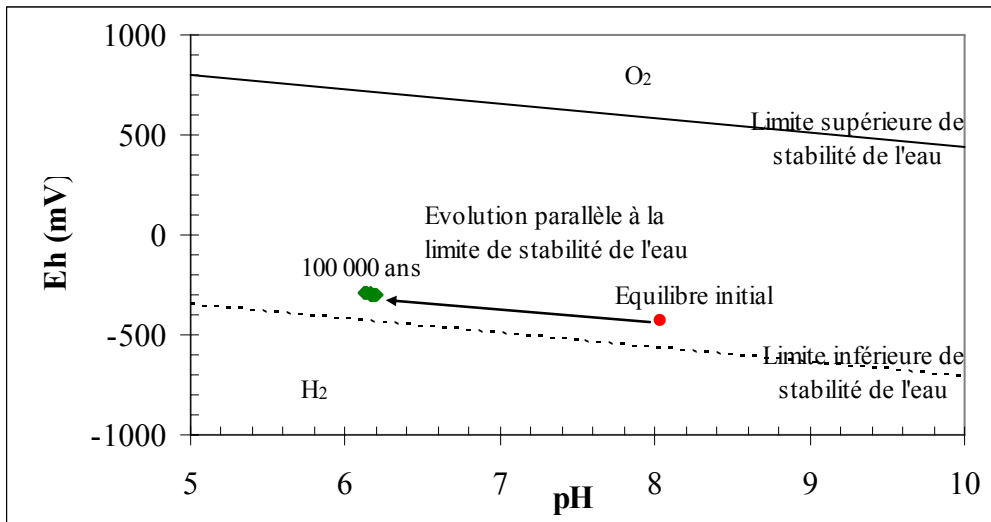
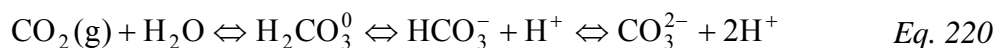


Figure 5.5 : Diagramme de stabilité de l'eau à 100°C et conditions de pH et d'oxydoréduction du fluide interstitiel de la barrière ouvragée au début et en fin de simulation.

Le système évolue le long d'une droite parallèle à la droite marquant la limite inférieure de stabilité de l'eau (droite en pointillé dans la figure 5.5). Après 100 000 ans, l'état du système est très proche des conditions de pH et d'oxydoréduction du fluide géologique considéré à 100°C.

5.3.2.3 Chimie du fluide interstitiel de la barrière ouvragée

Dans le cadre d'un système isolé (eaux souterraines profondes), la conservation des carbonates en fonction du pH s'établit avec une pression partielle en CO₂ variable (Chivot, 2004). Dans KIRMAT, l'équilibre entre le gaz et sa forme dissoute est contrôlé par les relations :



Par conséquent, la diminution du pH dans la barrière ouvragée (correspondant à une augmentation de l'activité des ions H⁺), générée par la diffusion des éléments du fluide géologique, s'accompagne d'une augmentation de la pression partielle en CO₂ (déplacement des équilibres des réactions vers la gauche). Cette augmentation est présentée dans la figure 5.6. Les fluides faiblement alcalins et le déplacement des équilibres des réactions vers la gauche ont pour conséquence de diminuer suffisamment l'activité des ions carbonates (CO₃²⁻) pour permettre la dissolution de la calcite.

Les éléments majeurs dissous dans le fluide interstitiel de la barrière proviennent de la formation du Callovo-Oxfordien et de la dissolution partielle des minéraux primaires constitutifs de la bentonite MX-80. *Ce sont leurs concentrations qui définissent la nature et les quantités des minéralisations secondaires, particulièrement lorsque les autres paramètres physico-chimiques du système tels que la température, le redox ou le pH définissent un domaine où plusieurs minéraux sont stables et susceptibles de précipiter* (Sali, 2004). La figure 5.6 met en évidence que les concentrations en sodium, en calcium et en magnésium dans la barrière ouvragée sont majoritairement contrôlées par la diffusion des éléments provenant de la formation du Callovo-Oxfordien.

Cet enrichissement général en ions majeurs dans la barrière ouvragée permet de réaliser des équilibres entre les phases minérales en présence et le fluide interstitiel, avec des concentrations en aluminium plus faibles que celle permettant l'équilibre initial. Les concentrations totales en aluminium sont intermédiaires entre la valeur imposée initialement et la valeur du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien. Dans les milieux naturels sa concentration est généralement contrôlée par la formation ou la dissolution des argiles. Il est fortement probable que ce soit la formation massive de l'illite qui contrôle l'aluminium présent en solution. Cette hypothèse est renforcée par une concentration de l'aluminium quasi constante dans l'ensemble du profil, et par la présence de la phase minérale dans la totalité de la barrière.

La concentration totale en silice en solution reste en équilibre avec le quartz dans l'ensemble du profil modélisé. Par conséquent la concentration fixée initialement ne varie pas, et ceci malgré le processus d'illitisation de la montmorillonite libérant de la silice (*Eq. 13*).

Du fait de la diffusion du fer provenant du milieu géologique, sa concentration totale est augmentée dans l'ensemble du profil modélisé. Cependant, l'équilibre thermodynamique avec les phases incorporant du fer réduit limite les concentrations obtenues à des valeurs intermédiaires entre celle nécessaire à l'équilibre initial du système et celle du fluide de référence de l'Andra. Comme seule la saponite MgFe^{II} est présente dans la totalité du profil en incorporant du fer réduit, il semble que ce soit cette phase qui contrôle la concentration en fer dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée.

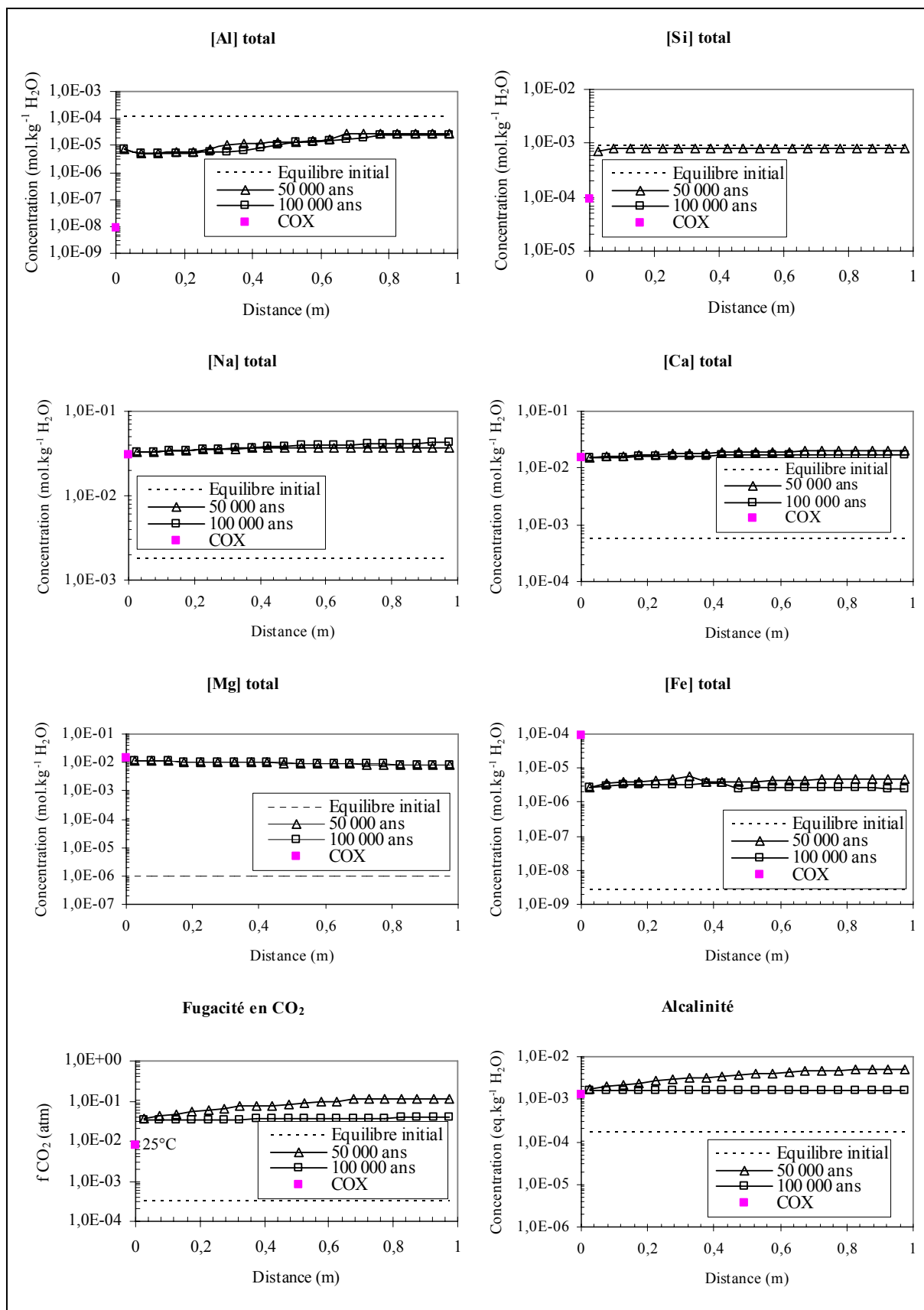


Figure 5.6 : Evolutions des concentrations des éléments majeurs dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise au contact avec la formation du Callovo-Oxfordien.

Les études menées par Eberl (1978), Roberson & Lahan (1981), Huang *et al.* (1993) démontrent que la disponibilité en potassium est déterminante dans le processus d'illitisation. Durant les simulations, son abondance dans le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien, et sa libération par dissolution de la microcline autorise une telle transformation. La figure 5.7 montre clairement que la diffusion du potassium du milieu géologique augmente la concentration en potassium dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée. Cependant, le système géochimique tend à conserver l'équilibre initial en illitisant la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. Ceci explique pourquoi la concentration en potassium du milieu géologique ne domine pas l'ensemble du profil (à l'inverse des concentrations en sodium, calcium et magnésium). Si l'on se réfère à Andra (2005b), la température appliquée au système (100°C) et la forte proportion d'illite dans les mailles les plus proches du milieu géologique doivent permettre l'apparition d'un interstratifié de type désordonné, ce phénomène n'a pas été étudié dans nos modélisations.

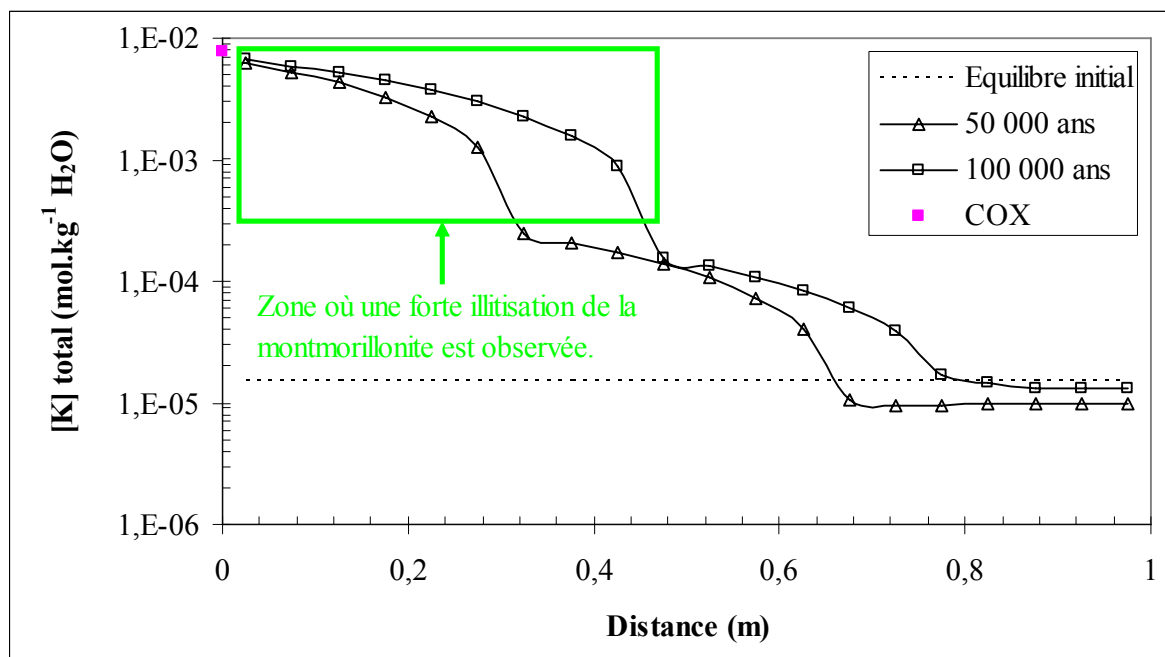


Figure 5.7 : Variation de la concentration totale en potassium en fonction du temps, dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec la formation du Callovo-Oxfordien.

L'influence du milieu géologique sur la minéralogie de la barrière ouvragée est conséquente, puisque la bentonite MX-80 perd son équilibre thermodynamique initial. Le système géochimique tend à rétablir un nouvel équilibre en modifiant sa composition minéralogique.

5.3.3 Etude de sensibilité du modèle à la concentration en potassium

Les modélisations ont mis en évidence que la montmorillonite constitutive de la barrière ouvragée s'illitait fortement suite à la diffusion du fluide caractéristique de la formation géologique. Le principal moteur de cette transformation est la concentration en potassium du fluide géologique. Une étude de sensibilité à ce paramètre a été conduite. Un fluide à l'équilibre avec l'argilite du Callovo-Oxfordien a été calculé à l'aide de KIRMAT afin de comparer les concentrations obtenues avec celles du fluide de référence de l'Andra (tableau 1.4).

5.3.3.1 Calcul de la composition du fluide caractéristique de la formation géologique

Une composition de fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien a été calculée par KIRMAT. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Composition à 25°C du fluide géologique calculé à l'aide de KIRMAT.

Paramètres chimiques à 25°C	
Eh (mV)	-224.07
pH	7.77
fCO ₂ (atm)	3.09×10 ⁻³
Concentration	mmol.kg⁻¹ H₂O
Na	25.00
K	1.76×10 ⁻¹
Ca	1.195
Mg	4.13
Si	9.97×10 ⁻²
Cl	29.80
S	2.18
Al	6.43×10 ⁻⁵
Fe	3.01×10 ⁻⁴
Sr	1.05
Alcalinité	meq.kg⁻¹ H₂O
	3.63

La composition de ce fluide a été obtenue par une procédure plus simple que celle utilisée par Jacquot (2002) et par Gaucher *et al.* (2006). Contrairement aux auteurs qui considèrent les échanges d'ions (Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ et K⁺), le calcul de la composition du fluide se limite à l'équilibre thermodynamique entre la solution et les phases minérales identifiées

dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (pyrite, calcite, chlorite FeAl, quartz, illite, daphnite, celestine magnétite etc.). L'état de saturation du fluide par rapport à ces phases minérales est présenté dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Test d'équilibre réalisé à 25°C entre le fluide géologique calculé par KIRMAT et les phases minérales constitutives de l'argilite.

Minéral	log Q	log K	log (Q/K)
Pyrite	-84.834	-84.830	-0.004
Calcite	-8.371	-8.370	-0.001
Quartz	-4.000	-3.999	-0.001
Microcline	-23.186	-23.192	0.006
Chlorite FeAl	-35.470	-35.117	-0.353
Illite	-43.191	-43.192	0.001
Daphnite	-1.004	-1.000	-0.004
Celestine	-6.420	-6.420	0.000
Magnétite	32.697	32.630	0.067
Goethite	12.226	12.224	0.002

Les minéraux et les constantes thermodynamiques associées sont issus de la base MIN.DAT du logiciel KIRMAT.

La composition calculée est assez différente de celle utilisée par l'Andra (tableau 1.4). Les écarts observés peuvent s'expliquer par la méthodologie employée afin d'estimer la composition qui, contrairement au fluide de référence de l'Andra, ne considère pas les échanges cationiques pourtant fréquents dans les milieux argileux. De plus, les compositions chimiques obtenues grâce à KIRMAT et par Jacquot (2002) ainsi que par Gaucher *et al.* (2006) ne s'appuient pas sur les mêmes bases de données thermodynamiques.

Une différence significative de la concentration en potassium est calculée à l'aide de KIRMAT (tableau 5.1), dont la concentration est environ dix fois moins importante que celle du fluide de référence de l'Andra (tableau 1.4). Cette surestimation de la concentration en potassium tend à être confirmée par des analyses, en cours d'acquisition, réalisées *in situ* dans le laboratoire souterrain de la Meuse Haute-Marne. Un test de sensibilité a donc été réalisé afin d'évaluer l'impact de ce paramètre sur les profils modélisés.

5.3.3.2 Effet de la concentration en potassium sur la progression du front d'illitisation

Afin de garder une cohérence avec l'ensemble des travaux réalisés précédemment, la composition du fluide calculée à l'équilibre par KIRMAT avec la formation géologique n'est pas utilisée. La concentration en potassium du fluide de référence de l'Andra (tableau 1.4) est diminuée d'un facteur dix. Cette modification nécessite un réajustement de la concentration en chlorure afin de respecter l'électroneutralité de la solution. A l'exception de ces deux paramètres, la composition de référence est donc conservée. Par conséquent, les profils déjà obtenus (figure 5.2) peuvent être comparés avec ceux simulés avec une concentration en potassium revue à la baisse (figure 5.8).

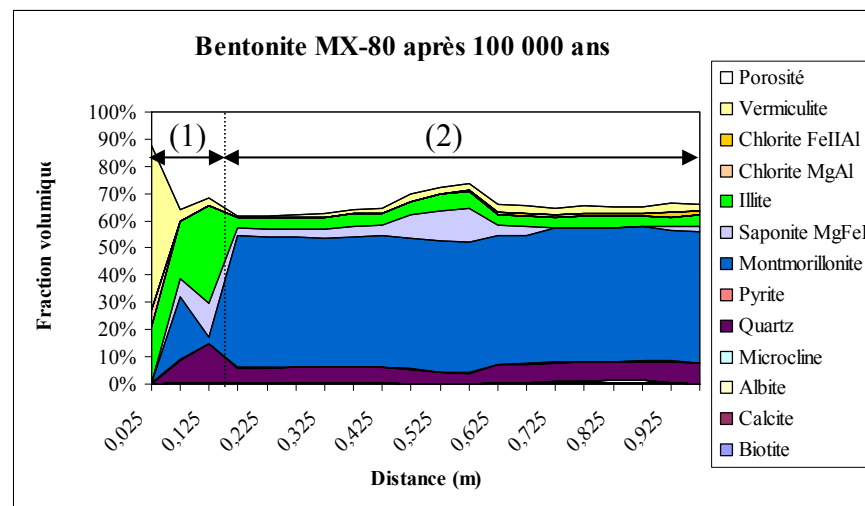
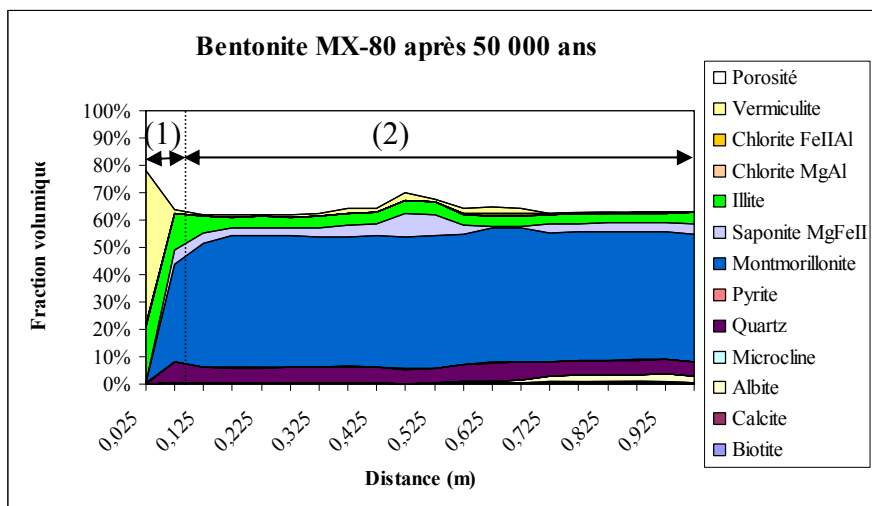
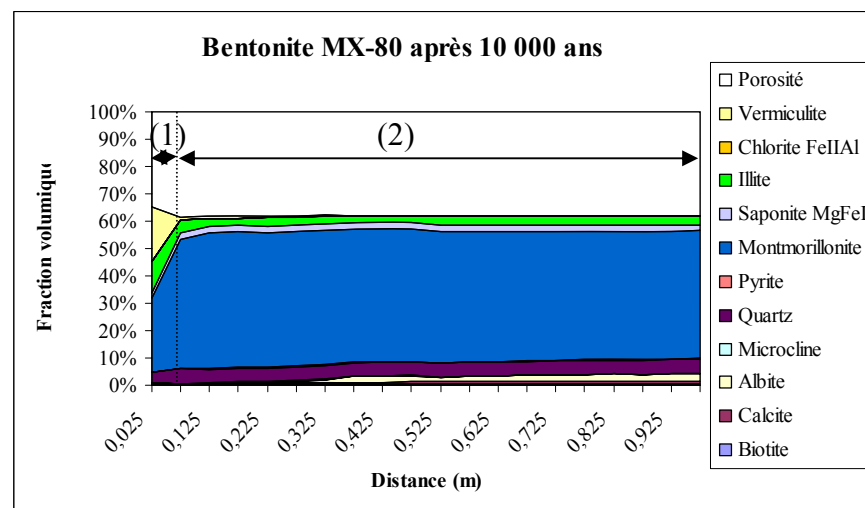
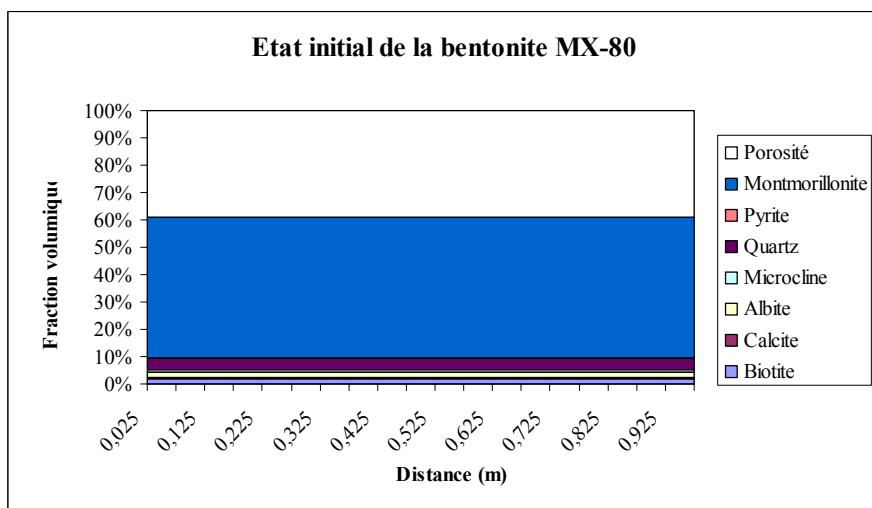


Figure 5.8 : Evolution à 100°C de la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien dont la concentration en potassium a été diminuée d'un facteur dix.

Suite à la diminution de la concentration en potassium dans le fluide géologique, la formation du front d'illitisation est nettement plus réduite (zone (1) dans la figure 5.8). Comme pour la modélisation précédente, le système géochimique tend à conserver l'équilibre initial en illitisant la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80 (figure 5.9).

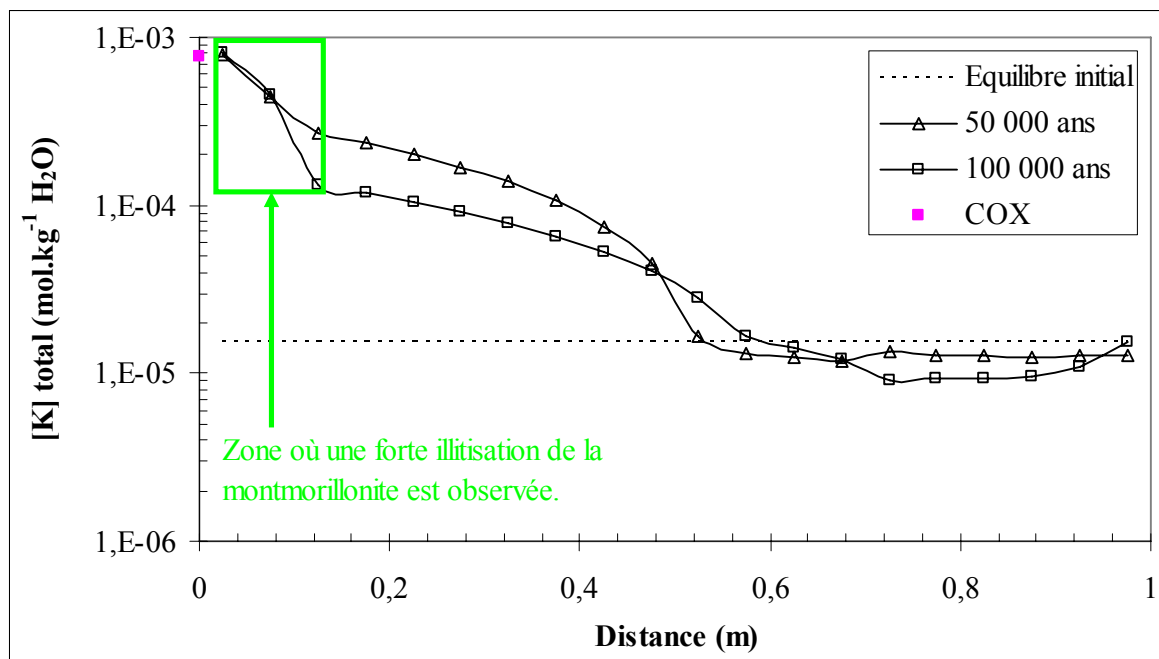


Figure 5.9 : Variation de la concentration totale en potassium en fonction du temps, dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec la composition du fluide géologique modifiée.

Les résultats obtenus confirment que la disponibilité en potassium est déterminante dans le processus d'illitisation de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80.

La précipitation limitée de l'illite modifie la chimie de la solution interstitielle de la barrière ouvragée. En effet, dans la modélisation antérieure (figure 5.2), une forte proportion de l'aluminium présent en solution était incorporée dans l'illite. La formation limitée de l'illite, contrôlée par la concentration en potassium dans le milieu géologique, a pour conséquence d'augmenter la concentration de l'aluminium aqueux (figure 5.10).

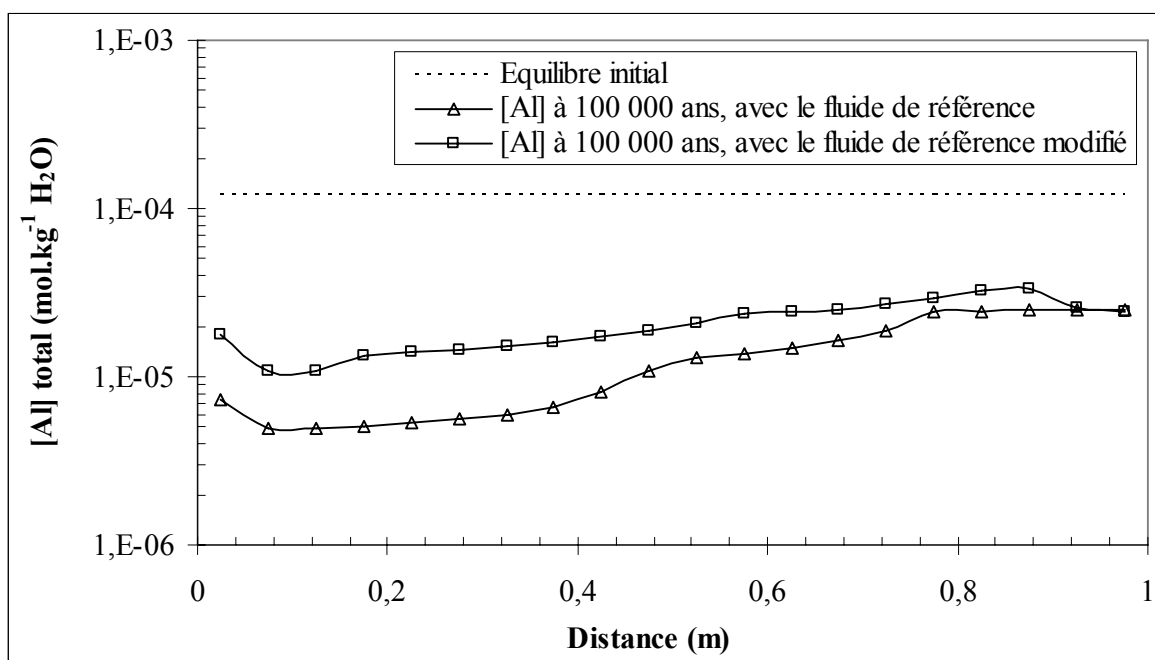


Figure 5.10 : Comparaison des concentrations totales en potassium obtenues à 100 000 ans, après modification ou non de la composition du fluide géologique.

Dans le cadre du test de sensibilité, la plus forte disponibilité de l'aluminium en solution permet la néoformation d'autres phases minérales. On observe ainsi une précipitation plus importante de vermiculite, et l'apparition de chlorite MgAl (jusque là absente dans les modèles). Cependant, les faibles volumes mis en jeu pour cette dernière phase minérale sont difficilement observables sur la figure 5.8.

5.4 Interactions entre la barrière ouvragée et les surconteneurs en acier

Ce paragraphe présente les résultats d'une modélisation du comportement global d'une barrière ouvragée en bentonite compactée placée au contact de fer corrodé en milieu réduit.

5.4.1 Stratégie de modélisation

Les modélisations de l'interface entre la barrière ouvragée et une paroi métallique se corrodant en milieu réduit ont considéré 1 m de bentonite MX-80 subdivisée en 20 zones en contact avec 10 cm de fer métal (figure 5.11). La bentonite MX-80 est initialement saturée avec un fluide à l'équilibre thermodynamique (chapitre II). La section du profil modélisé est de 25 cm².

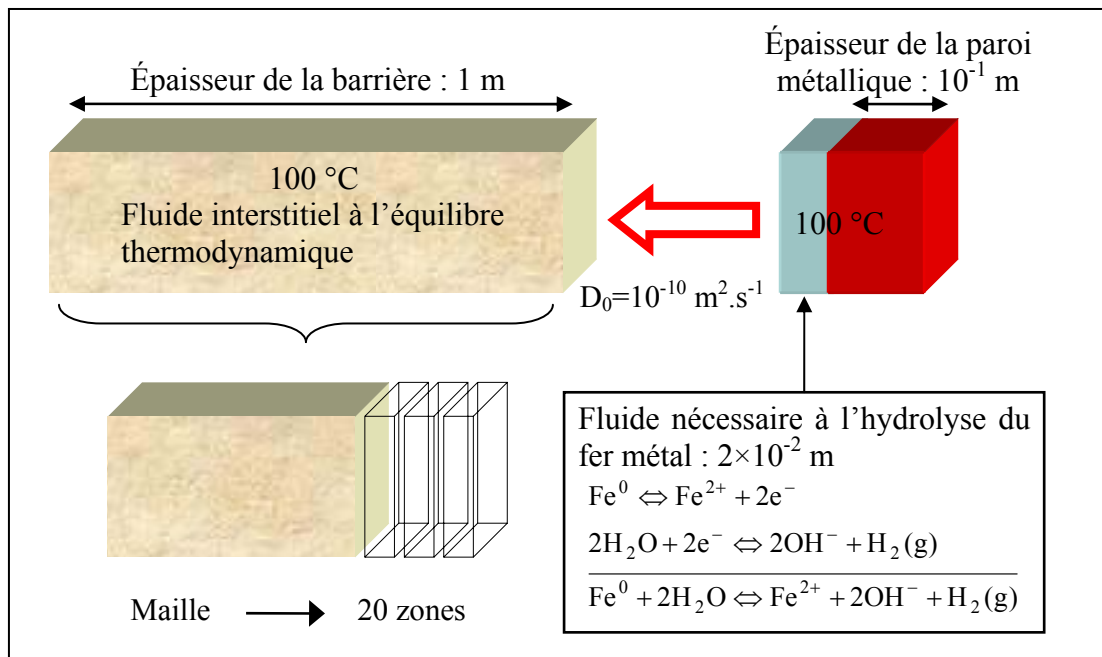


Figure 5.11 : Stratégie de modélisation adoptée afin de simuler les interactions entre la barrière ouvragée et le fer métal en milieu réduit.

La corrosion du fer métal nécessite une quantité de fluide en contact avec celui-ci afin de réaliser la réaction d'hydrolyse. Une épaisseur de 2 cm de solution a donc été introduite dans la maille simulant le processus. Le volume de fluide ainsi défini est identique au volume de porosité présent dans une zone de bentonite MX-80.

La figure 5.11 illustre que la barrière ouvragée et la cellule simulant l'altération des conteneurs sont considérées comme deux entités différentes. Il est possible de ne considérer qu'une seule entité en introduisant une quantité de fer dans la dernière cellule de la barrière ouvragée. Cependant, la stratégie adoptée (deux entités) permet de distinguer les produits de corrosion proprement dits (formés à partir de la paroi métallique) et les transformations minéralogiques subies par la bentonite MX-80. Une description en une seule entité ne permettrait pas cette distinction. De plus, la considération des effets en retour des transformations minéralogiques sur le transport de masse implique une distinction physique entre la barrière ouvragée et le surconteneur dans les simulations. En effet, il n'y a pas de contrôle de l'échange de matière par transport de masse au sein d'une zone modélisée (échange instantané). La diffusion moléculaire est réalisée entre les différentes zones considérées (il en va de même pour la convection).

5.4.2 Résultats et interprétations

Le code géochimique KIRMAT a permis d'obtenir une représentation à 100 000 ans de la bentonite MX-80. Les modélisations obtenues à l'aide de la stratégie de modélisation adoptée sont présentées et discutées dans les parties suivantes.

5.4.2.1 Modifications minéralogiques

Les simulations, illustrées par la figure 5.12, font apparaître trois zones distinctes dans la barrière ouvragée :

- une zone où des fortes transformations minéralogiques sont observables (zone (1) dans la figure 5.12). Cette zone constitue un premier front d'altération à proximité du fer métal corrodé en milieu réduit. On y distingue notamment une saponification importante et une chloritisation de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. On y observe aussi une précipitation significative de magnétite. Le front d'altération est caractérisé par une fermeture quasi totale de la porosité entre 50 000 ans et 100 000 ans,
- une zone où les modifications minéralogiques sont plus réduites avec une précipitation saponite $MgFe^{II}$ et d'illite (zone (2) dans la figure 5.12). Cette partie de profil conserve une proportion de montmorillonite proche de celle de l'état initial. Cette zone représente la majorité de la barrière ouvragée à partir de 50 000 ans. Ce second front d'altération progresse avec l'augmentation du temps simulé,
- la dernière zone (la plus éloignée du conteneur) n'a subi pour ainsi dire aucune modification minéralogique, elle se caractérise par une dissolution de l'albite et une faible précipitation d'une zéolite, la laumontite (zone (3) dans la figure 5.12).

Le mode d'altération de la barrière ouvragée est assez différent de celui observé dans le cas où la bentonite MX-80 est placée au simple contact de la formation du Callovo-Oxfordien, où l'on ne distingue que deux zones d'altération. Dans le cas présent, le premier front d'altération (zone (1) dans la figure 5.12), généré par la mise au contact avec la plaque de fer, ne progresse pas à l'intérieur de la MX-80. Sa conséquence principale est la fermeture de la porosité à l'interface avec le surconteneur. La réduction drastique de porosité entraîne une diminution du transport de masse (effet en retour). Le fer métal se retrouve en quelque sorte isolé de la barrière ouvragée. Ainsi, les profils présentés à 50 000 ans et 100 000 ans sont relativement similaires.

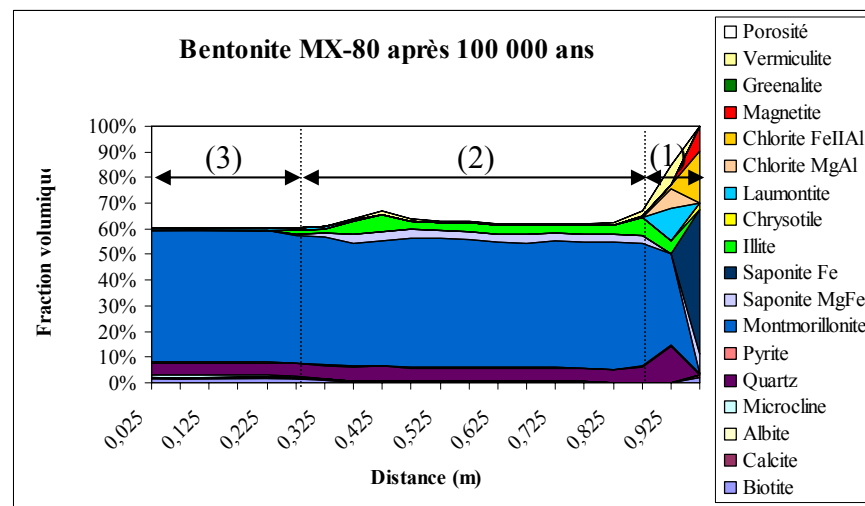
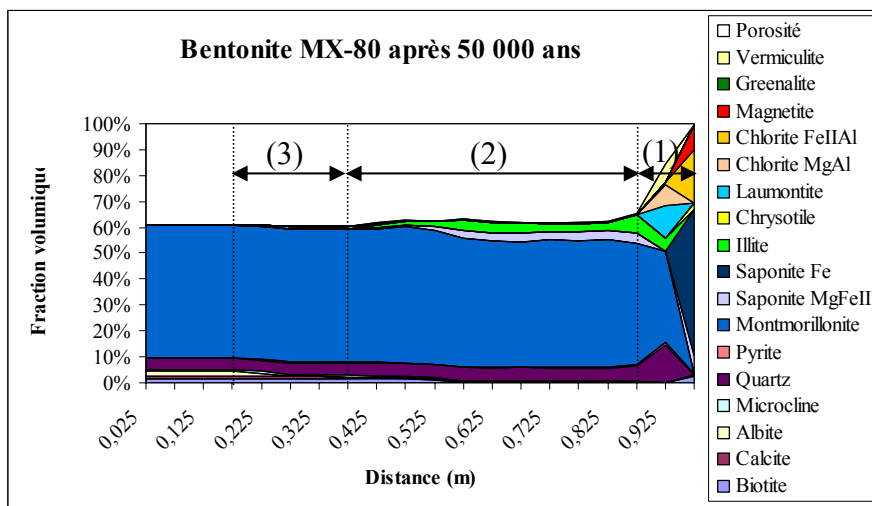
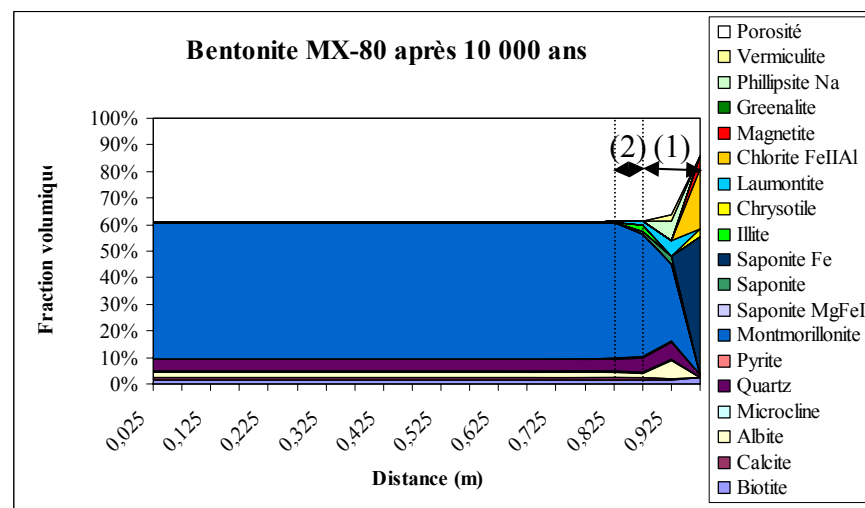
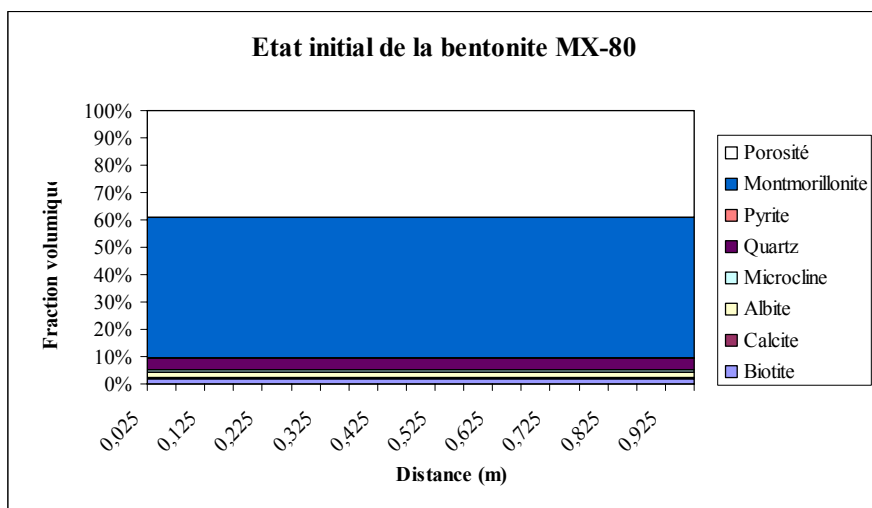


Figure 5.12 : Evolution à 100°C de la bentonite MX-80 mise au contact d'une paroi métallique corrodée en milieu réduit.

La proximité du surconteneur engendre une dissolution de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. Cette dissolution s'observe principalement dans la zone (1) de la figure 5.12. La corrosion du surconteneur est à l'origine d'un apport de fer dans la barrière ouvragée. Le fluide interstitiel est alors sursaturé vis-à-vis des phases incorporant du fer réduit dans leurs formules structurales. On observe alors dans la zone (1) une néoformation de minéraux ferrifères tels que :

- la saponite riche en fer réduit (saponite Fe^{II}). Les smectites trioctaédriques contenant peu de fer précipitent en moindre proportion (saponite MgFe^{II}),
- la chlorite ferrifère (chlorite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}$) qui se stabilise à proximité du conteneur en acier. La chlorite MgAl apparaît dans la zone un peu plus éloignée de la source de fer, juste après la chlorite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}$,
- la vermiculite, incorporant du fer et du magnésium dans sa formule structurale, se distingue dans cette partie du profil,
- la pyrite précipite légèrement au niveau de ce front d'altération, mais les volumes obtenus restent faibles,
- la greenalite (serpentine) apparaît à proximité du fer métal. Ce minéral, de la même famille que la kaolinite, se rencontre dans certains gisements de fer. Sa formation n'est donc pas en contradiction avec le système étudié. De plus, sa présence est en accord avec les travaux expérimentaux de Lantenois (2003),
- la magnétite, identifiée comme le principal produit de corrosion des conteneurs métalliques (Chivot, 2004 ; Andra, 2005c). Elle est largement sursaturée dans la cellule de MX-80 la plus proche du surconteneur. Cependant, de part son contrôle cinétique (issu de Faivre *et al.*, 2004), la phase n'est observable qu'en proportion relativement modérée (5 à 10 % du volume total de la barrière à 100 000 ans). Une précipitation significative de ce minéral nécessite des taux de sursaturation extrêmement forts. Ceci implique que la magnétite ne peut précipiter massivement qu'à la surface des parois métalliques. Bataillon (1997) observe l'oxyde de fer de structure spinelle (Fe_3O_4) en couche fine (micrométrique) au contact du métal.

La sursaturation de ces minéraux ferrifères est à l'origine de la dissolution de la montmorillonite. En effet, la corrosion du surconteneur n'apporte que du fer en solution. Par conséquent, la précipitation de ces phases rompt l'équilibre initial du système géochimique en appauvrissant le fluide interstitiel en aluminium. La smectite ainsi déstabilisée se dissout. Les éléments libérés sont majoritairement incorporés dans les réactions de précipitation des chlorites et des saponites. La mise en solution de la montmorillonite enrichit le fluide

interstitiel en sodium et permet une légère précipitation d'albite, observée jusqu'à 10 000 ans. Après ce laps de temps, la consommation de l'aluminium aqueux induite par la précipitation des argiles ferrifères est telle que l'albite se dissout au profit de la précipitation de quartz. Cette hypothèse est confirmée dans la partie consacrée à la chimie du fluide interstitiel de la barrière ouvragée.

La formation de composés ferrifères est en accord avec les observations expérimentales de Guillaume (2002), Guillaume *et al.* (2003 ; 2004). Les auteurs n'observent toutefois l'apparition de chlorite que pour les essais effectués à 300°C. Les travaux de Shibata (2006) réalisés par EPMA (electron probe microanalysis) indiquent quant à eux que le transfert diffusif du fer (provenant de la corrosion d'une plaque métallique) est limité à l'intérieur de la bentonite. En effet, le fer dissous est rapidement incorporé dans des minéraux ferrifères. L'intrusion de ces minéraux à l'intérieur de la bentonite n'est que 1 mm au terme de 4 ans d'expérience (figure 5.13).

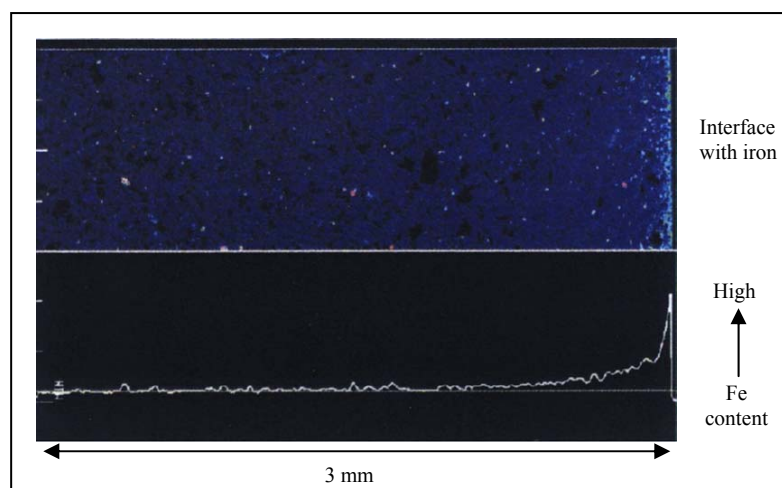


Figure 5.13 : Intrusion du fer dans une bentonite mise au contact d'une paroi métallique (modifié de Shibata, 2006).

La technique EPMA, utilisée par Shibata (2006), ne mesure que des intensités. Par conséquent, les analyses ne peuvent pas fournir la concentration réelle du fer dans la section étudiée (mole par unité de masse ou de volume). Cependant, ces analyses mettent en évidence que la formation de minéraux ferrifères, à l'intérieur de la bentonite, se limite à la zone la plus en contact avec la paroi métallique. La concentration de ces minéraux à proximité du surconteneur obtenue par la simulation (figure 5.12) est donc en accord avec les expérimentations de Shibata (2006). On ne peut cependant pas établir de comparaison à 4 ans avec les résultats expérimentaux du fait de la résolution du système modélisé (5 cm).

La zone (1) de la figure 5.12 montre la présence de chrysotile (phase à 7 Å) de la famille des serpentines. Cependant, les faibles volumes obtenus sont difficilement observables. La formation de phases à 7 Å, sous forme de petits cristaux tabulaires, a été observée au cours des expériences menées sur la FoCa7 par Perronnet (2004). La laumontite s'observe principalement dans la partie de MX-80 en contact avec le surconteneur. La néoformation de cette phase est cohérente avec les résultats expérimentaux (Guillaume, 2002 ; Guillaume *et al.*, 2003 ; Guillaume *et al.*, 2004) puisque des zéolites ont été observées à proximité de la source de fer et à température élevée. Une autre zéolite se forme de manière transitoire, il s'agit d'une phillipsite sodique (phillipsite Na) qui est présente en début de simulation et disparaît après 20 000 ans.

Contrairement au premier, le second front d'altération, noté (2) dans la figure 5.12, progresse à l'intérieur de la barrière ouvragée. Cependant, entre 50 000 ans et 100 000 ans sa progression reste limitée (0.1 m en 50 000 ans). Ce front est principalement constitué de montmorillonite, d'illite et de saponite $MgFe^{II}$. Ces deux dernières phases avaient déjà été identifiées lors de la modélisation de l'interface entre la bentonite MX-80 et la formation du Callovo-Oxfordien. Elles apparaissent lorsque la montmorillonite et les minéraux accessoires se trouvent partiellement ou totalement déstabilisés et se dissolvent. On observe dans cette partie de barrière ouvragée une légère dissolution de montmorillonite et de biotite, ainsi qu'une disparition totale des phases microcline et albite. La solution interstitielle se trouve ainsi enrichie en éléments (notamment en magnésium et potassium), autorisant ainsi la formation de l'illite et de la saponite $MgFe^{II}$.

Le dernier front, noté (3) dans la figure 5.12, apparaît à partir de 10 000 ans. On y distingue une légère précipitation de laumontite, et une dissolution de l'albite. Cette dernière phase fournit alors le silicium nécessaire à la formation de la laumontite. Cependant, la formation de la phase secondaire est limitée par la disponibilité du calcium en solution, d'où les faibles volumes précipités. Les modifications observées dans cette zone sont extrêmement faibles et le volume de montmorillonite reste inchangé durant toute la durée de simulation.

5.4.2.2 Conditions de pH et d'oxydoréduction du fluide interstitiel de la barrière ouvragée

Les évolutions des paramètres chimiques (pH et Eh) à 100°C dans la barrière ouvragée et le fluide en contact avec la paroi métallique sont présentées dans la figure 5.14 et dans la figure 5.15.

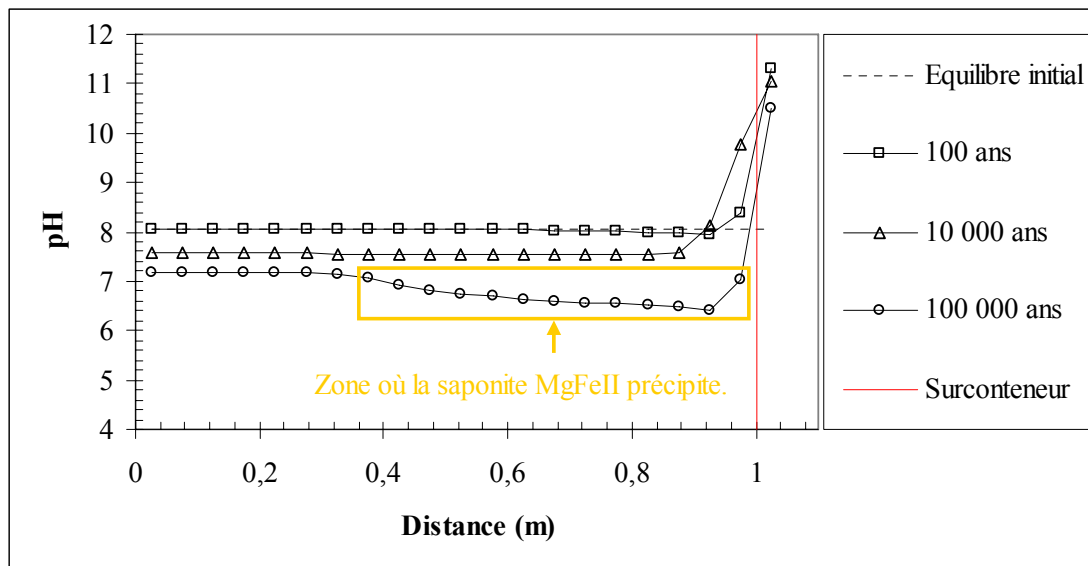


Figure 5.14 : Evolution du pH dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée. Les valeurs obtenues dans la maille simulant la corrosion du fer se trouvent à droite du trait rouge.

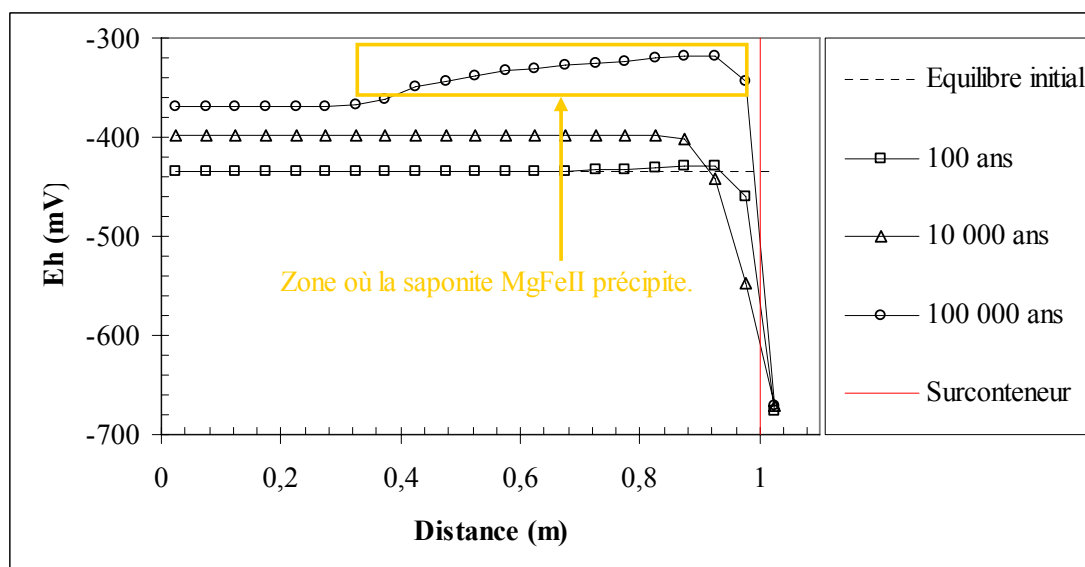
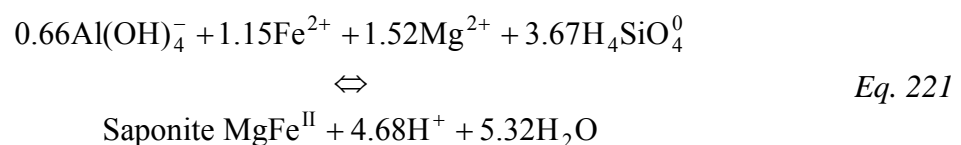


Figure 5.15 : Evolution du potentiel d'oxydoréduction dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée. Les valeurs obtenues dans la maille simulant la corrosion du fer se trouvent à droite du trait rouge.

L'influence de la corrosion du fer métal sur la chimie du fluide interstitiel de la barrière ouvragée est importante en début de simulation (voir les valeurs obtenues à 100 ans et 10 000 ans). La réaction de corrosion du fer métal en milieu anoxique fait évoluer les fluides se trouvant à proximité vers des domaines plus basiques. En effet, si l'on se réfère à la réaction générale d'hydrolyse du fer (*Eq. 11*), la libération d'un ion de fer réduit s'accompagne de deux ions hydroxydes. Parallèlement à cette augmentation du pH, on note une diminution du potentiel d'oxydoréduction. Cette diminution du potentiel d'oxydoréduction traduit une augmentation de l'activité des électrons (*Eq. 58*). La perturbation engendrée par le processus de corrosion se limite uniquement à des modifications des propriétés chimiques du fluide interstitiel dans la zone de barrière ouvragée directement à l'interface avec le surconteneur. Il en résulte une série de modifications minéralogiques (dissolution de minéraux primaires et précipitation de phases secondaires) visant à rétablir un nouvel équilibre thermodynamique entre la solution et les minéraux considérés durant les modélisations.

Cependant, à mesure que l'on progresse dans le temps simulé, la tendance à la fermeture de la porosité (dans la cellule la plus proche du surconteneur) entraîne une baisse drastique du transport de masse par diffusion moléculaire (*Eq. 160*). De ce fait, la perturbation engendrée par la corrosion sur la chimie du liquide interstitiel de la bentonite MX-80 se fait de moins en moins ressentir. A partir de 50 000 ans, la présence d'une cellule quasi imperméable isole le processus de corrosion du reste de la barrière ouvragée. Le pH du fluide interstitiel de la barrière est alors essentiellement contrôlé par la réaction de précipitation de la saponite MgFe^{II} :



Il y a donc 4.68 moles d'ions H^+ libérés par mole de saponite MgFe^{II} précipitée. La mise en parallèle du profil d'altération obtenu à 100 000 ans (figure 5.12) et des pH enregistrés dans le liquide interstitiel de la barrière ouvragée (figure 5.14) au même temps de simulation illustre parfaitement le phénomène. Le potentiel d'oxydoréduction augmente à mesure que la précipitation de la saponite MgFe^{II} diminue le pH. Ceci s'explique par le fait que le système reste tout aussi réduit, et par conséquent une baisse de pH s'accompagne

nécessairement d'une augmentation du potentiel d'oxydoréduction afin de rester parallèle à la limite de stabilité de l'eau pour une pression partielle en H_2 donnée.

5.4.2.3 Chimie du fluide interstitiel de la barrière ouvragée

Initialement, la barrière ouvragée est saturée avec un fluide à l'équilibre thermodynamique avec la bentonite MX-80. Durant les simulations, le processus de corrosion du surconteneur rompt cet équilibre, permettant ainsi des modifications minéralogiques. La concentration totale du fer en solution, extrêmement basse en début de simulation (tableau 2.2), est modifiée par la mise en solution du fer métal (figure 5.16).

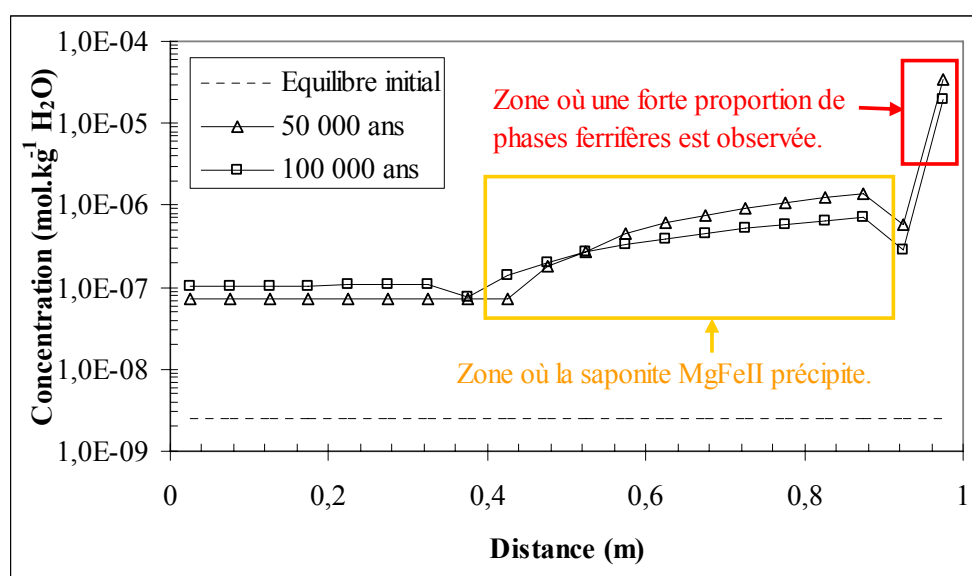


Figure 5.16 : Variation de la concentration totale en fer en fonction du temps, dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réducteur.

La plus forte concentration en fer s'observe dans la zone en contact direct avec le surconteneur (encadrement rouge dans la figure 5.16). La concentration totale en fer atteint des valeurs proches de 2×10^{-5} mol.kg⁻¹ H₂O, permettant l'équilibre thermodynamique d'argiles ferrifères comme la saponite Fe^{II} et la chlorite Fe^{II}Al, ainsi que la précipitation de magnétite. Dans les parties plus éloignées (encadrement orange dans la figure 5.16), la concentration en fer est moins importante. Les concentrations sont cependant suffisantes pour permettre l'équilibre thermodynamique de la saponite MgFe^{II}. Puisqu'à partir de 50 000 ans, la fermeture drastique de la porosité réduit de manière conséquente la diffusion des ions hydroxydes (effet en retour), il doit en être de même pour le fer diffusant du système de corrosion. Par conséquent entre 50 000 ans et 100 000 ans, les plus fortes concentrations en

fer à l'interface avec le surconteneur ne résultent pas directement du transport de masse. Des phénomènes de dissolution et de précipitation des argiles ferrifères (chlorite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}$ et saponite Fe^{II}) peuvent apporter une explication à ce gradient de concentration. Rappelons que ces phases précipitent et se dissolvent à l'équilibre thermodynamique. Les argiles riches en fer ne précipitent qu'à l'interface avec le surconteneur, elles ne sont pas sursaturées dans les autres cellules. La magnétite est quant à elle sursaturée mais ne précipite que très peu à cause de son contrôle cinétique (issu de Faivre *et al.*, 2004). La formation de la magnétite et la diffusion du fer vers les zones où il est moins concentré ont tendance à sous-saturer les argiles ferrifères qui se dissolvent et libèrent le fer contenu dans leurs formules structurales. Ce phénomène a pour conséquence d'enrichir le fluide en fer aqueux, et d'ouvrir la porosité et de permettre la diffusion du fer provenant du système de corrosion. Les argiles ferrifères se trouvent à nouveau sursaturées et précipitent, refermant ainsi la porosité. C'est donc un équilibre complexe, établi entre la vitesse de formation de la magnétite, l'équilibre thermodynamique des argiles riches en fer et la diffusion du fer, qui permet de maintenir une concentration en fer supérieure à celle imposée initialement.

Ce processus s'effectue au détriment des chlorites riches en fer. En effet, la figure 5.12 met en évidence que les volumes de chlorites $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}$ à 10 000 ans sont supérieurs à ceux obtenus à 100 000 ans. La stabilité de la chlorite à plus long terme est donc remise en cause. De plus, il est probable que des vitesses de précipitation de la magnétite plus rapides ne permettent pas l'apparition de chlorite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}$ (compétition pour l'incorporation du fer disponible). A 300°C, en présence de fer et de magnétite, Guillaume (2002) observe la transformation de la montmorillonite en chlorite et en saponite ferrifère. A 80°C, Lantenois (2003) et Perronnet (2004) n'obtiennent pas cette transformation. Ils observent toutefois la formation de serpentine. La vitesse des réactions augmente avec la température des expériences conduites en laboratoire. Ainsi, des expériences d'interaction fer-argiles ont été conduites à 300°C (Guillaume, 2002). L'échelle de temps des expériences conduites en laboratoire peut être à l'origine de l'absence de formation de chlorite ferrifère lors des expériences menées à 80°C par Lantenois (2003) et par Perronnet (2004). Cependant, l'augmentation de température modifiant les chemins réactionnels constitue une explication plus probante pour justifier les différences expérimentales (Andra, 2005b). De nombreux auteurs ont mis en évidence des interstratifiés formés de feuillets de type de chlorites et de feuillets de type serpentine (Hillier & Velde, 1992 ; More & Hughes, 2000 ; Aagaard *et al.*, 2000) que l'on peut interpréter comme résultant de la transformation progressive des

serpentines vers les chlorites en fonction de la température. En définitive, il est particulièrement délicat de statuer sur la stabilité, sur le long terme, des chlorites ferrifères dans les barrières ouvragées mises en situation de stockage.

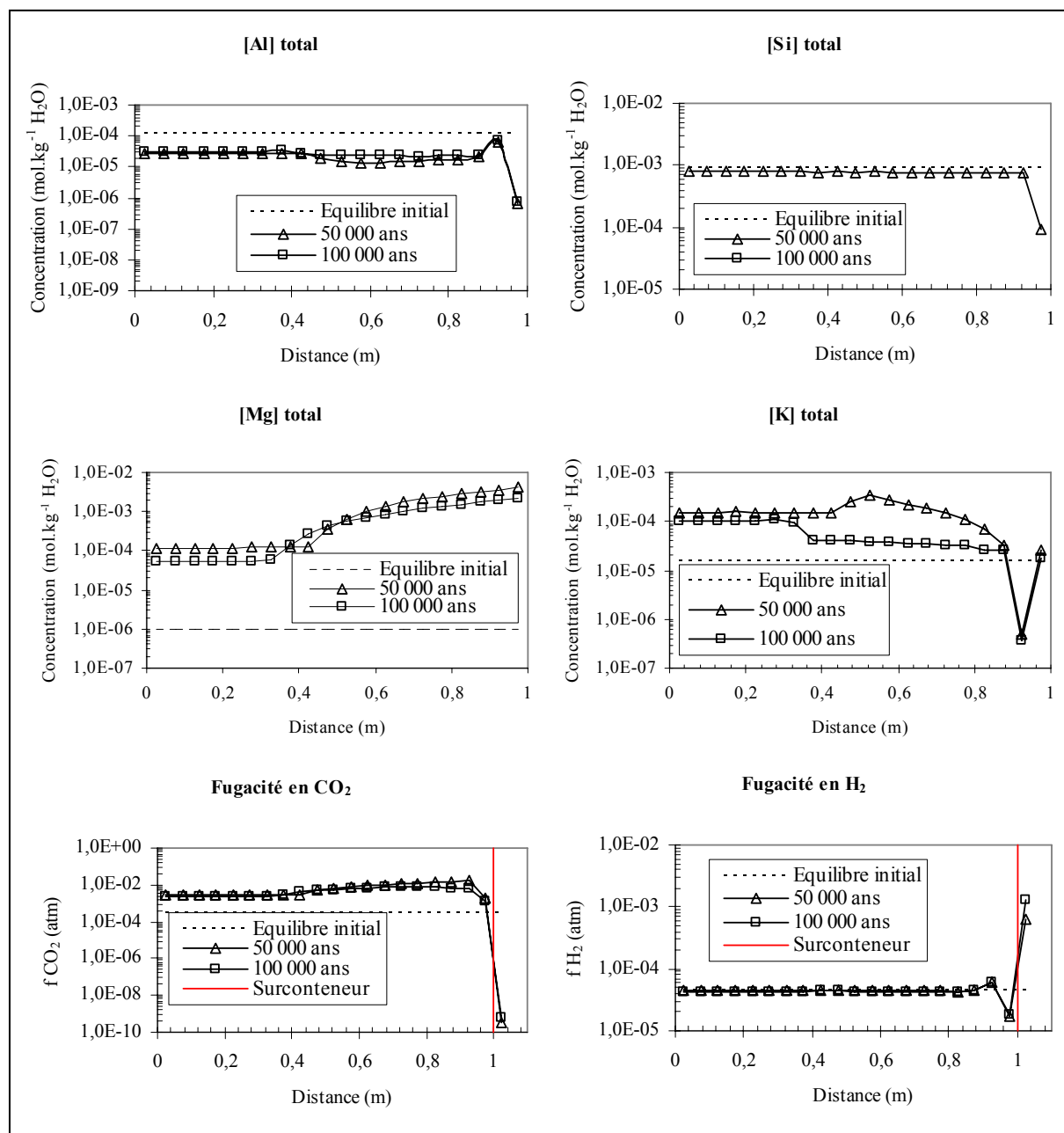


Figure 5.17 : Evolutions des concentrations des éléments d'intérêts pour les simulations dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise au contact avec du fer métal.

Suite à la diffusion du fer provenant du système de corrosion, les argiles ferrifères précipitent directement à l'interface avec le surconteneur. La formation de ces composés diminue les concentrations en aluminium et en silicium (figure 5.17). Cet appauvrissement en élément sous-sature alors la montmorillonite et le quartz présents initialement dans la

bentonite MX-80. Les deux phases se dissolvent dans la cellule en contact avec le métal (figure 5.12). Ce mécanisme ne concerne donc que la cellule la plus proche de la source de fer. Dans le reste du profil, le silicium et l'aluminium sont respectivement en équilibre avec le quartz et la montmorillonite (figure 5.17).

La transformation massive de la montmorillonite à l'interface avec le surconteneur libère du magnésium, dont la quantité dans la cellule la plus proche de la source de fer, est suffisante pour la précipitation de vermiculite (figure 5.12 et figure 5.17). Dans les parties plus éloignées, les concentrations en fer et en magnésium autorisent la formation de saponite $MgFe^{II}$ (figure 5.16 et figure 5.17).

La dissolution du microcline, et dans une moindre mesure la saponification de la montmorillonite, alimentent en potassium la réaction de précipitation de l'illite. Cependant, les faibles concentrations en potassium (figure 5.17) limitent le processus.

Dans la barrière, l'augmentation de la fugacité en CO_2 (figure 5.17) est en corrélation avec la légère diminution de pH résultant de la formation de saponite $MgFe^{II}$ et de la tendance à l'isolement du système de corrosion (figure 5.14). L'équilibre des carbonates est alors déplacé (*Eq. 220*). On note cependant une diminution significative de la pression partielle en CO_2 dans la cellule simulant la corrosion du fer en milieu réduit.

La diffusion des gaz n'étant pas traitée par le code géochimique KIRMAT, la fugacité en H_2 dans la barrière ouvragée est très proche de celle introduite initialement (figure 5.17). Les fugacités obtenues au niveau du surconteneur sont cependant plus élevées avec une tendance à l'accumulation de l'hydrogène gazeux (augmentation de la fugacité en H_2 entre 50 000 ans et 100 000 ans). Ce point particulier est discuté dans le prochain paragraphe.

En présence de fer corrodé en milieu réduit, la bentonite MX-80 perd son équilibre thermodynamique initial. Le système géochimique tend à rétablir un nouvel équilibre en modifiant sa composition minéralogique. Cependant, d'un point de vue quantitatif, les transformations minéralogiques sont moins importantes que pour la mise au contact avec l'argilite du Callovo-Oxfordien. En comparaison avec le milieu géologique, la corrosion du fer n'a que des effets limités sur la stabilité de la montmorillonite. L'apparition des produits

de corrosion dans la maille simulant le processus d'altération du surconteneur en milieu réduit est discutée dans le paragraphe suivant.

5.4.3 Corrosion du fer métal en milieu réduit

Dans la stratégie de modélisation adoptée, seules la sidérite et la magnétite sont testées en précipitation dans la cellule « surconteneur ». La néoformation de ces deux phases est contrôlée par des lois cinétiques présentées dans le chapitre III. Le profil d'altération du métal est fourni dans la figure 5.18. Comme pour les expériences menées par Bataillon (1997), la magnétite constitue le principal produit de corrosion du fer métal en conditions réduites. La sidérite est aussi présente, cependant les volumes obtenus sont extrêmement faibles, et ne sont pas distinguables sur la figure 5.18. La précipitation de la phase est limitée par la pression partielle en CO₂. Initialement, la pression partielle atmosphérique de CO₂ est introduite dans le système géochimique. Cette pression diminue fortement suite à la précipitation de sidérite. Le système modélisé, étant isolé de l'atmosphère et de la formation du Callovo-Oxfordien (pas de renouvellement du fluide), épuise très vite la réserve de CO₂ nécessaire à la précipitation de la phase minérale (figure 5.17). Ce phénomène est accentué par la réduction drastique de la porosité à l'interface entre le fer et la bentonite, ce qui réduit significativement le transport de masse par diffusion moléculaire (chapitre VI).

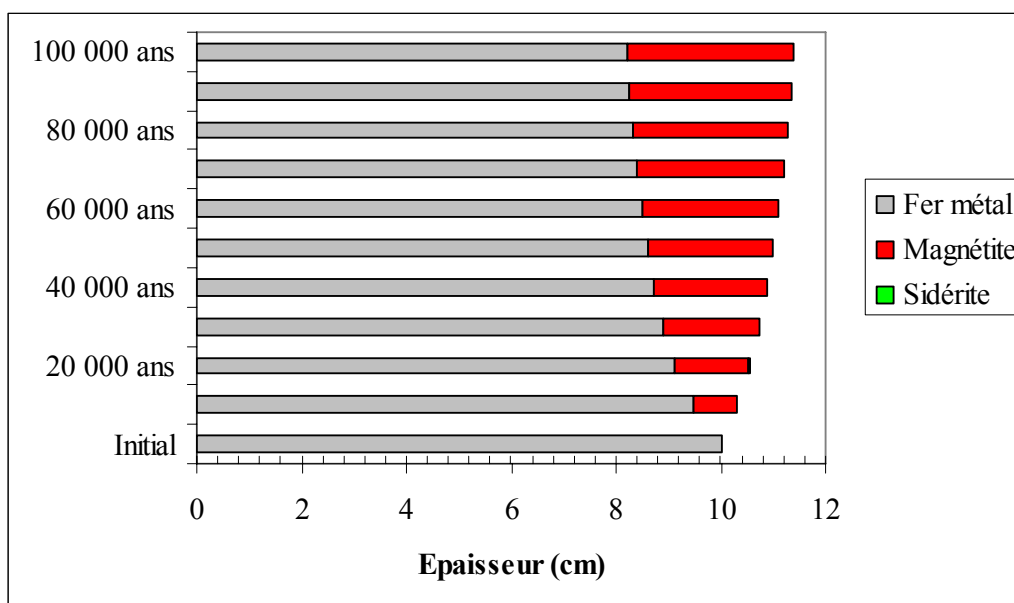


Figure 5.18 : Produits de corrosion observés à la surface d'une paroi métallique corrodée en milieu réduit.

La figure 5.18 met en évidence une augmentation de l'épaisseur du surconteneur par la formation de magnétite. Cette augmentation justifie l'utilisation d'un volume de porosité en contact avec la paroi métallique. Cette considération permet d'une part de réaliser la réaction d'hydrolyse (présence d'un liquide nécessaire), et d'autre part, elle autorise l'extension de la paroi du surconteneur, contrainte imposée par le code géochimique. Desgranges *et al.* (2004) observent également ce type d'extension (figure 5.19). Ce résultat doit être pris en compte dans la prévision des volumes en présence car cet effet volumique de la corrosion est incontournable. Si le volume nécessaire à l'extension volumique est limité, la formation des produits de corrosion peut être à l'origine de pressions extrêmement fortes.

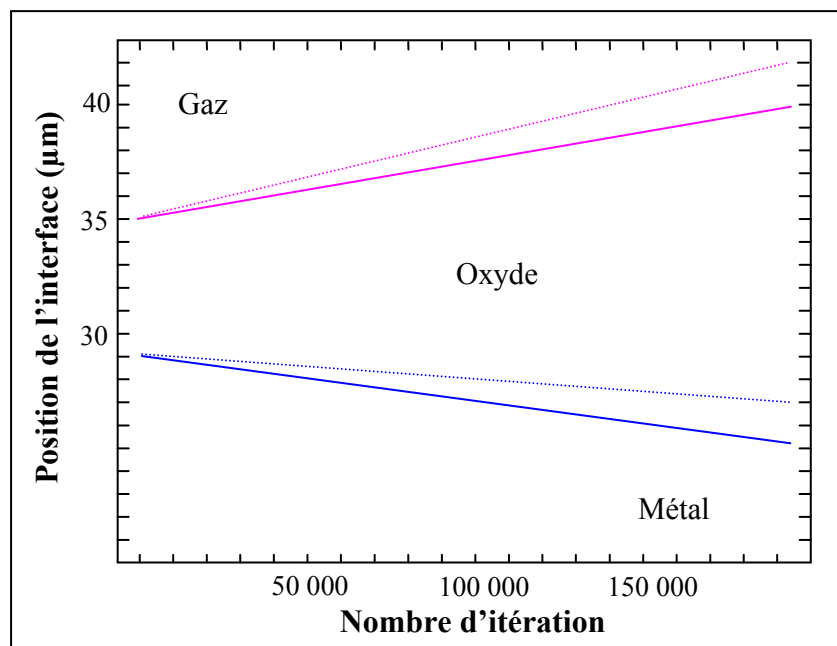


Figure 5.19 : Evolution de la position de l'interface en fonction du nombre d'itération : Interface métal/oxyde en bleu, interface oxyde/gaz en rose. Les lignes pleines sont obtenues pour un système fermé et les pointillés pour un système ouvert. D'après Desgranges *et al.* (2004).

Durant les modélisations, on observe une baisse de la vitesse de corrosion des surconteneurs en acier, de $5 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ initialement à $0.2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ au terme de 100 000 ans (figure 5.20). Les vitesses obtenues dans nos simulations sont proches de celles déterminées par Foct & Vigne (2004) à 90°C en milieu anoxique (figure 3.14). Les travaux expérimentaux de Idemitsu *et al.* (2002) et Xia *et al.* (2005) donnent quant eux des vitesses de corrosion comprises entre 0.1 et $20 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$, en fonction des conditions expérimentales.

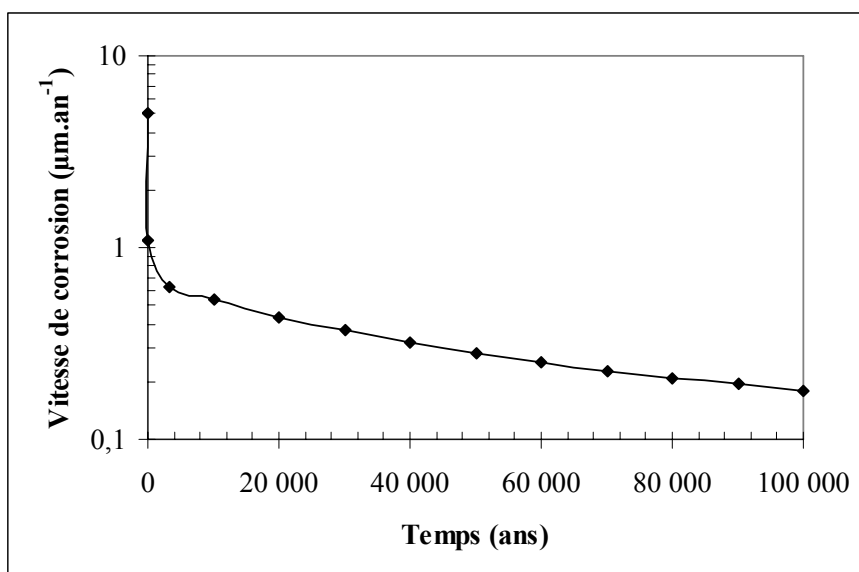


Figure 5.20 : Variation de la vitesse de corrosion du fer métal simulée pour une température de 100°C en conditions réduites.

On peut émettre des doutes sur la représentativité de la prise en compte du phénomène de corrosion qui découle directement d'hypothèses de mécanismes réactionnels (chapitre II). De plus, dans notre stratégie de modélisation, le fer est introduit comme une phase minérale. La vitesse de réaction est de fait régie par les lois cinétiques classiques incorporées au code de calcul :

$$V_{\text{dFe}(100^\circ\text{C})} = k_{\text{dFe}(100^\circ\text{C})} \cdot S_{\text{Fe}} \cdot \left[1 - \left(\frac{Q_{\text{Fe}(100^\circ\text{C})}^1}{K_{\text{Fe}(100^\circ\text{C})}^1} \right) \right] \text{ mol.an}^{-1} \quad \text{Eq. 151}$$

avec $S_{\text{Fe}} = 0.05 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ d'eau pour un volume d'eau de $2 \times 25 \text{ cm}^3$ en contact avec le fer métal. La valeur de la surface réactive rend compte d'une surface de contact plane entre le surconteneur et le fluide présent dans la porosité nécessaire à la réaction d'hydrolyse.

Loin de l'équilibre thermodynamique, la cinétique de la réaction équivaut à une vitesse de corrosion instantanée de 5 μm.an^{-1} (chapitre III). La diminution de la vitesse de corrosion observée s'explique par la diminution du potentiel d'oxydoréduction, l'augmentation du pH, l'augmentation de la concentration en ions Fe^{2+} et l'accumulation de l'hydrogène dans la maille simulant le processus d'altération (maille « surconteneur »). Même si KIRMAT considère la diffusion de l'hydrogène aqueux, le code géochimique ne traite pas la diffusion des gaz. La constante de Henry relative à la mise en solution de l'hydrogène gazeux étant faible, le gaz s'accumule dans le système de corrosion (figure 5.21). La réaction

de corrosion se rapproche alors de son équilibre thermodynamique, ralentissant ainsi le processus.

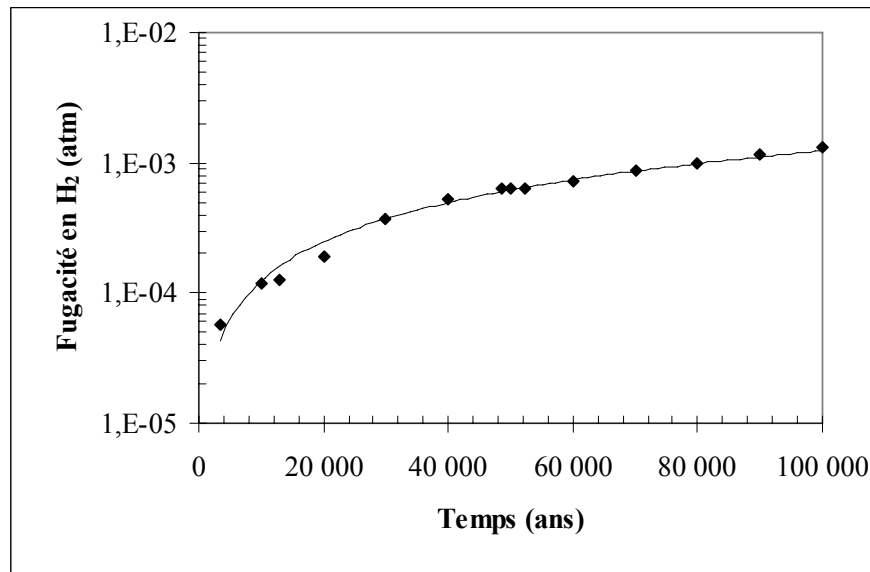


Figure 5.21 : Evolution en fonction du temps de la fugacité en hydrogène dans la cellule modélisant le processus de corrosion.

Malgré l'accumulation de gaz, la pression partielle en hydrogène reste limitée à cause du traitement de la magnétite en cinétique de précipitation (chapitre II et chapitre III). L'hydrogène gazeux étant immobile, la réaction de mise en solution du fer ne peut reprendre que lorsqu'une partie du fer aqueux est évacuée vers la barrière ouvragée, et dans une moindre mesure, lorsque le fer en solution est incorporé dans les produits de corrosion. Un contrôle indirect sur la cinétique de corrosion est donc exercé par le mécanisme de diffusion moléculaire (principalement). La fermeture drastique de la porosité accentue le phénomène. En effet, à mesure de la fermeture, la diffusion moléculaire est atténuée (ce point particulier est abordé dans le chapitre VI). Par conséquent la quantité de fer exportée vers le système est de moins en moins significative, contribuant ainsi à la baisse de la vitesse de corrosion en fonction du temps simulé (figure 5.20). A partir de 50 000 ans, l'existence d'une cellule de barrière ouvragée quasi imperméable tend à isoler le système de corrosion. La corrosion est alors essentiellement contrôlée par la précipitation de la magnétite (produit de corrosion), ce qui appauvrit alors la solution en fer, permettant ainsi la reprise de l'hydrolyse du métal. Les vitesses observées dans la figure 5.20 tendent alors à se stabiliser même si l'accumulation de l'hydrogène gazeux rend impossible l'obtention d'une vitesse de corrosion constante. En fin de simulation (100 000 ans), la valeur de cette vitesse est d'environ $0.2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$, elle reste par conséquent dans la gamme de vitesse fournie par Idemitsu *et al.* (2002) et Xia *et al.* (2005).

Cependant, la diminution de la vitesse de corrosion obtenue au cours de la simulation reflète un mécanisme réactionnel contrôlé par des équations réactionnelles qui rendent compte d'une succession d'équilibres thermodynamiques (chapitre II). Ces mécanismes sont remis en cause par Smart *et al.* (2001). Par conséquent, les résultats acquis dans nos simulations ne permettent pas de rendre compte de vitesses expérimentales qui ne font peut être pas état des mêmes mécanismes. Il y a simplement cohérence entre les flux de fer obtenus expérimentalement et au cours des simulations. Les vitesses de corrosion simulées sont en accord avec les hypothèses formulées dans les chapitres II et III (cohérence entre la cinétique proposée sur la base d'un modèle thermodynamique). Les mécanismes de corrosion étant encore assez mal connus, ces mécanismes doivent être vérifiés expérimentalement.

L'accumulation de fer dissous dans le fluide en contact avec le métal induit des concentrations en fer extrêmement fortes (proche $0.04 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ en fin de simulation). Ce type de concentration semble peu réaliste et est difficilement vérifiable expérimentalement (l'extraction de fluide dans une couche d'oxyde semblant impossible). Cependant de telles teneurs sont à l'origine d'une diffusion moléculaire maximale, puisque le transport croît avec le gradient de concentration de l'élément (*Eq. 160*). Les modifications minéralogiques observées dans la barrière semblent de ce fait surestimées (altération maximale de la bentonite MX-80). De plus, les travaux de Faivre *et al.* (2004) mettent en évidence que la concentration en fer doit être importante afin de précipiter de la magnétite. En dessous de $0.009 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ de fer, la phase n'est pas observée. Les concentrations en fer obtenues durant les simulations sont en accord avec les teneurs utilisées par Faivre *et al.* (2004) allant de $0.009 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ à $0.18 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$, et ceci malgré les modifications apportées aux taux de sursaturation de la magnétite calculés par les auteurs (chapitre III).

Si l'on veut tester les effets d'une corrosion plus rapide, plusieurs solutions sont envisageables afin de s'éloigner de l'équilibre de la réaction, et de contraindre le système vers des vitesses de corrosion plus importantes :

- augmenter le coefficient de diffusion. Ceci doit permettre une évacuation plus rapide des ions Fe^{2+} et des ions OH^- vers la barrière ouvragée. Les coefficients de diffusion appliqués doivent cependant rester proches des mesures expérimentales, sous peine de remettre en cause la représentativité des modèles proposés,
- ne pas tenir compte du colmatage de la porosité à l'interface entre le fer et la bentonite. Le coefficient de diffusion effectif serait alors constant (pas d'effets en

retour, chapitre IV). Le transport de masse par diffusion moléculaire ne dépendrait que du gradient de concentration de l'élément considéré. Cependant, l'évolution de la porosité étant très importante (tendance à la fermeture), il est par conséquent difficile de la négliger sans s'éloigner d'une évolution réaliste des propriétés chimiques et minéralogiques de la barrière ouvragée,

- augmenter le volume de fluide en contact avec le fer métal. L'effet engendré par une telle modification est de diluer les espèces aqueuses. Le système se rapproche de nouveau de l'équilibre thermodynamique, mais plus tard dans le temps,
- modifier la constante thermodynamique de la réaction de corrosion en fixant une valeur délibérément élevée à sa constante d'équilibre. Les produits de la réaction devront atteindre des concentrations nettement plus importantes avant d'influer sur la cinétique de la réaction. Cependant les concentrations en fer dans la cellule modélisant la corrosion sont si élevées, qu'elles deviennent peu supportables pour le code géochimique (force ionique très élevée et donc divergences sur les équilibres des espèces aqueuses). De plus, une telle modification est assez discutable d'un point de vue thermodynamique,
- former des produits de corrosion à l'équilibre thermodynamique (au lieu du mode cinétique) dans la cellule dite « conteneur » pour incorporer le fer présent en solution dans les phases minérales. Ainsi, la concentration en ions Fe^{2+} devrait être limitée par l'équilibre thermodynamique avec les phases minérales secondaires incorporant cet ion dans leurs formules structurales (magnétite, sidérite). Il se pose le problème de la disparition complète du volume de porosité en contact avec le conteneur nécessaire au traitement numérique de la réaction de corrosion, puisque la magnétite est environ deux fois moins dense que le fer métal. L'espace nécessaire à la précipitation de la magnétite (volume de fluide en contact avec le fer métal) serait si grand qu'il en serait complètement aberrant par rapport à l'espace poral offert par la barrière ouvragée,
- fixer une concentration en fer en condition aux limites. L'apport du fer se ferait hors de toute cinétique de corrosion. Cependant, le système modélisé ne fournirait aucune information sur l'altération des surconteneurs. De plus, les simulations réalisées par Montes *et al.* (2005a) ont mis en évidence qu'une telle méthode pose des problèmes sur le contrôle du pH à l'intérieur de la barrière ouvragée.

Aucune de ces solutions n'est donc réellement satisfaisante, la même stratégie est donc conservée dans les modélisations suivantes. Les vitesses de corrosion obtenues durant les

simulations sont les plus importantes que nous puissions modéliser à l'aide de la stratégie adoptée et à l'aide du code géochimique KIRMAT. Le logiciel peut ne pas être pas adapté à modéliser ce type de processus (les modélisations de l'altération de parois métalliques requièrent généralement des codes bien spécifiques). Cependant, les résultats obtenus présentent une bonne cohérence avec les observations expérimentales.

5.5 Modélisation de la barrière ouvragée mise en situation de stockage

Cette partie est dédiée à la modélisation d'une alvéole de combustible usé en formation argileuse profonde, avec des barrières ouvragées en bentonite en interface avec des surconteneurs en acier.

5.5.1 Stratégie de modélisation

La stratégie de modélisation consiste ici à coupler les interactions de la barrière ouvragée avec un fluide provenant du milieu géologique (paragraphe 5.3) et avec la présence d'un conteneur se corrodant en milieu réduit (paragraphe 5.4). Le profil de modélisation conserve le même découpage en mailles utilisé précédemment (figure 5.22).

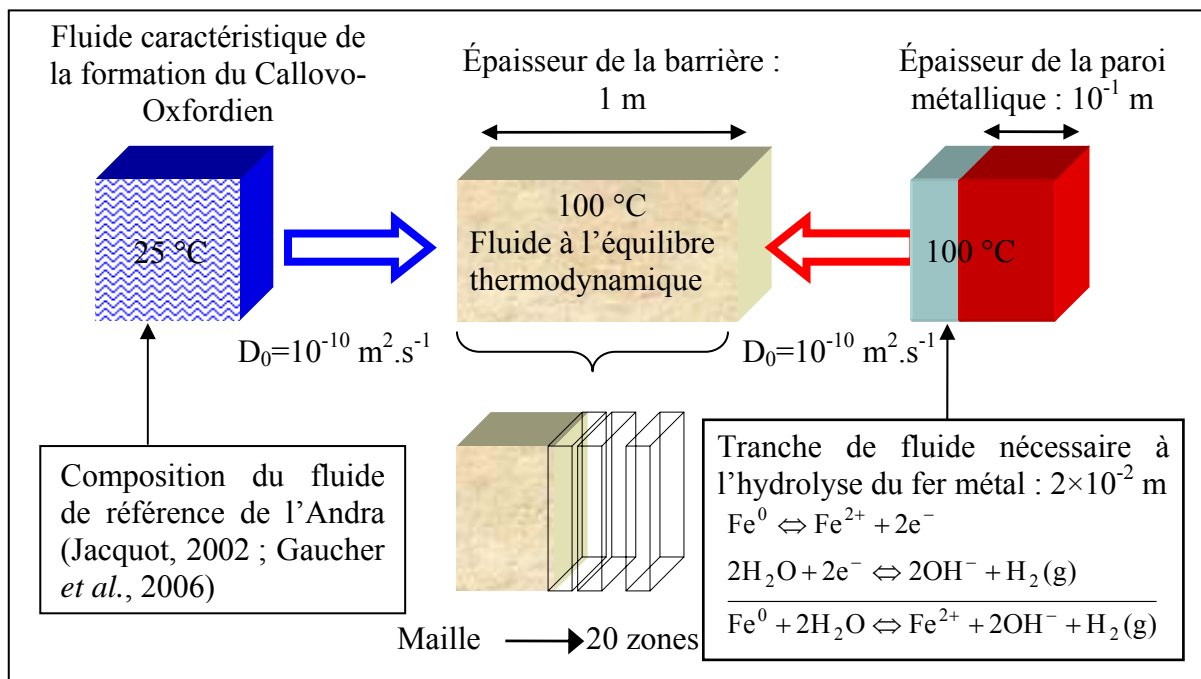


Figure 5.22 : Stratégie de modélisation adoptée afin de simuler les interactions subies par la barrière ouvragée placée en couche géologique profonde et soumise à la corrosion du fer métal en milieu réduit.

La même stratégie de modélisation est conservée pour la simulation du processus de corrosion du surconteneur.

5.5.2 Résultats et interprétations

Les modifications minéralogiques de la barrière ouvragée sont dans un premier temps présentées et discutées avant d'être complétées par l'analyse détaillée de l'évolution du chimisme du liquide interstitiel.

5.5.2.1 Modifications minéralogiques

Les résultats obtenus jusqu'à 100 000 ans sont présentés dans la figure 5.23. Les simulations font apparaître trois zones distinctes dans la barrière ouvragée :

- une zone constituant un premier front d'altération à proximité du milieu géologique et pénétrant à l'intérieur de la barrière ouvragée (zone (1) dans la figure 5.23). On y distingue notamment une illitisation importante et une saponification de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. On y observe aussi une précipitation de vermiculite,
- une zone dans la partie centrale de la barrière où les modifications minéralogiques sont plus réduites (saponite $MgFe^{II}$ et illite), conservant ainsi une proportion de montmorillonite proche de celle de l'état initial (zone (2) dans la figure 5.23),
- une dernière zone en contact avec le métal où il existe une forte proportion de minéraux ferrifères (saponite Fe^{II} , chlorite $Fe^{II}Al$ et magnétite) avec une fermeture drastique de la porosité (zone (3) dans la figure 5.23).

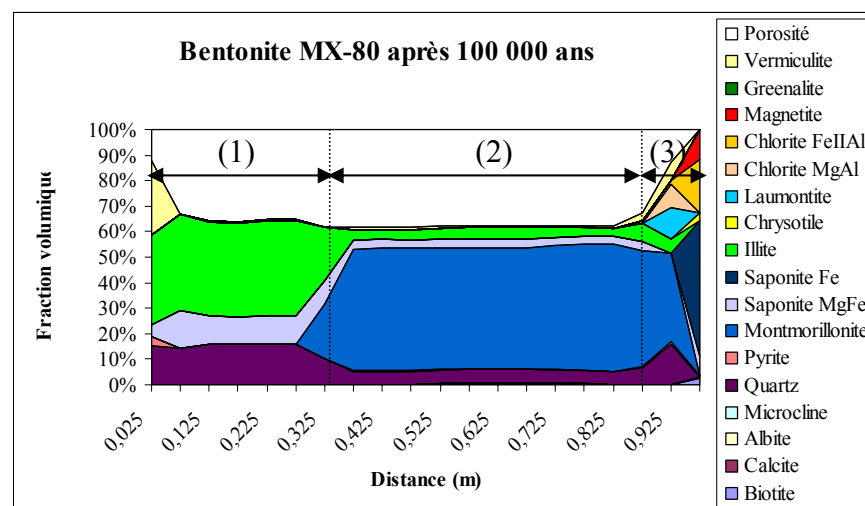
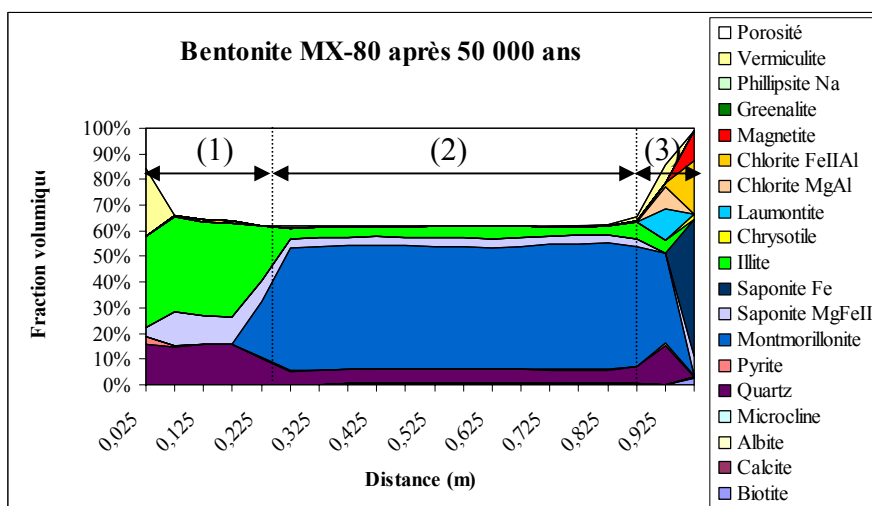
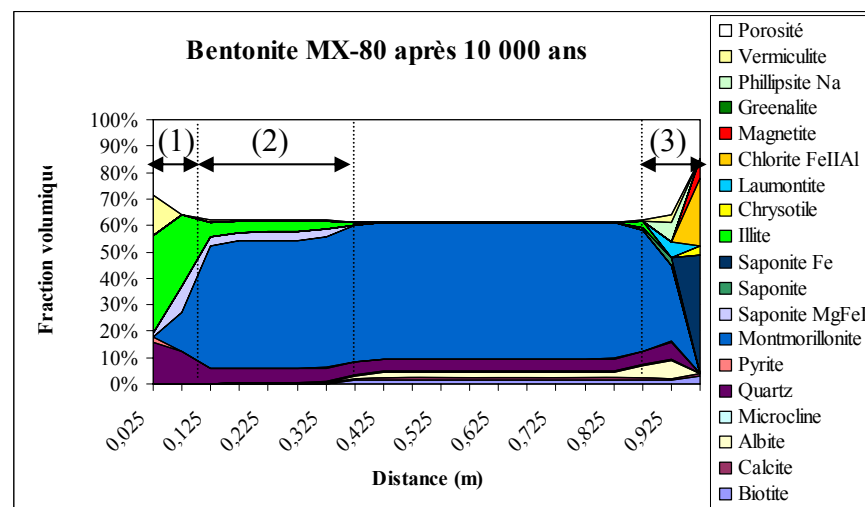
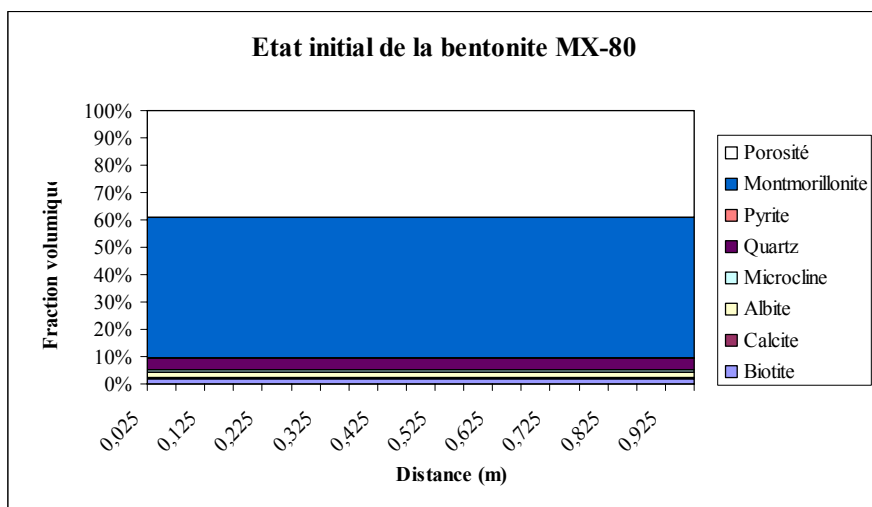


Figure 5.23 : Evolution à 100°C de la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit.

Les interactions subies par la barrière ouvragée produisent les mêmes phases minérales du côté du milieu géologique (à gauche des profils) que le modèle considérant uniquement cette composante (figure 5.2). On y distingue la précipitation de quartz suite à l'illitisation de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80, ainsi qu'un processus de saponification et de vermiculitisation de cette même phase minérale. Le seul fait notable est l'extension moindre du front d'altération à l'intérieur de la barrière ouvragée. En effet, la modélisation à 10 000 ans de la bentonite MX-80 mise en contact avec uniquement le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien montre une illitisation et une saponification traversant l'ensemble du profil (figure 5.2). Il semble donc que la présence d'une paroi métallique se corrodant en milieu réduit retarde la progression du front d'altération généré par la diffusion du fluide géologique.

Les modifications rencontrées à proximité de la source de fer (à droite des profils) sont quant à elles très similaires à celles du cas où la barrière est uniquement mise en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (figure 5.12). La présence de fer corrodé en milieu réduit provoque la précipitation de saponite Fe^{II} , de chlorite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}$ et de magnétite. La présence de zéolite et de phase à 7 Å est en accord avec les observations expérimentales (Perronnet, 2004 ; Lantenois, 2003 ; Guillaume, 2002). On note cependant une légère différence. Dans le cas des modifications minéralogiques induites par la seule présence du fer, la phillipsite Na est une phase transitoire disparaissant à 20 000 ans. Le couplage entre le milieu géologique et la corrosion montre quant à lui que la phase est encore présente à 50 000 ans (en faible proportion). Elle disparaît cependant après ce laps de temps. Un retard dans la disparition de la phillipsite Na est donc constaté.

Mis à part le changement des extensions du front d'altération à l'interface avec le Callovo-Oxfordien, les phénomènes observés sont similaires à ceux détaillés dans les parties précédentes de ce chapitre.

5.5.2.2 Variation du pH dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée

L'évolution du pH du fluide interstitiel de la barrière ouvragée, mise en contact avec le milieu géologique et avec du fer se corrodant en milieu réduit, est présentée dans la figure 5.24. Elle est comparée avec celles calculées dans les modélisations considérant séparément les deux composantes.

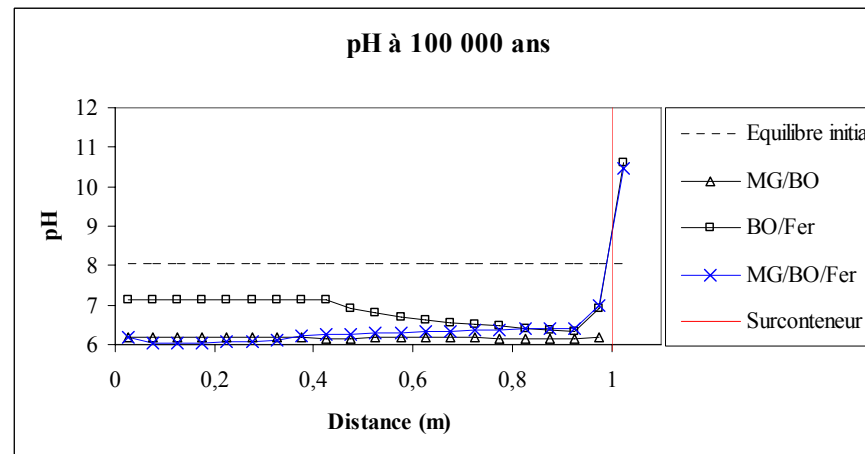
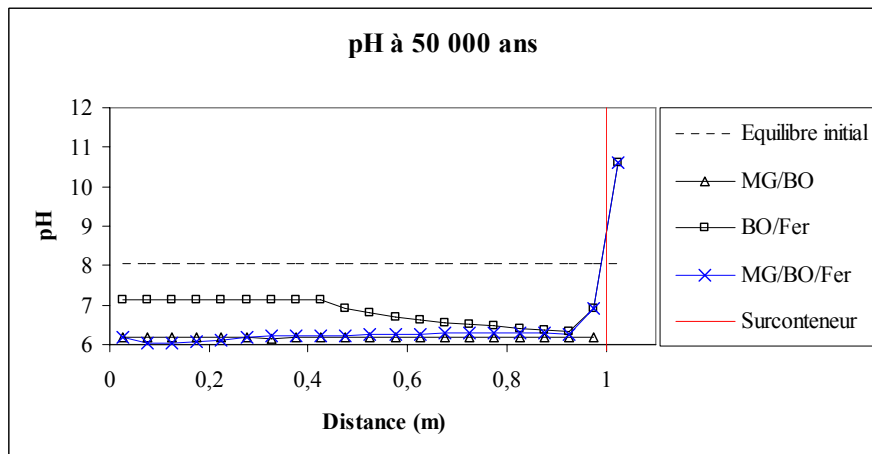
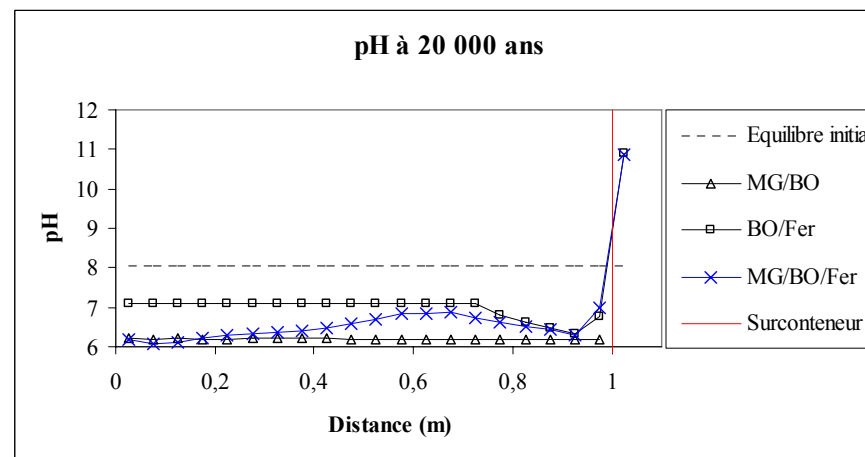
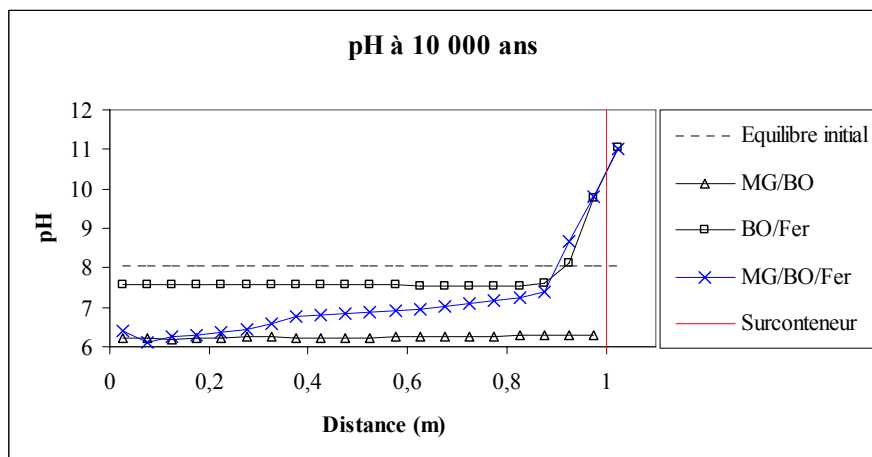


Figure 5.24 : Variation du pH en fonction du temps dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien et en présence de fer métal corrodé en milieu réduit (croix bleu, MG/BO/Fer). La modélisation considérant uniquement le fluide géologique est représentée par des triangles noirs (MG/BO), et celle considérant uniquement la corrosion métallique est représentée par des carrés noirs (BO/Fer).

Jusqu'à 10 000 ans, une augmentation du pH apparaît dans la partie en contact avec le milieu géologique (à gauche de la figure) vers la maille dite « conteneur » (à droite de la figure). Graphiquement, on distingue parfaitement l'influence du milieu géologique qui tend à maintenir le pH vers une valeur de 6.2, et l'influence de la corrosion du fer métal qui libère des ions hydroxydes, ramenant ainsi le pH vers des valeurs beaucoup plus élevées (proche de 10 dans la zone en contact avec le métal). Les valeurs de pH se situent entre celles obtenues par découplage de la diffusion du fluide du milieu géologique (triangles noirs), et par la diffusion du fer libéré par la corrosion en milieu réduit (carrés noirs). Les conditions de pH légèrement plus basiques (intermédiaires) peuvent expliquer la partie saine de MX-80 observée à 10 000 ans sur la figure 5.23 (conditions de pH plus favorables à la stabilité de la bentonite). Les effets de la corrosion semblent alors tamponner un temps les effets du milieu géologique expliquant ainsi le retard de progression du front d'altération provenant de la formation du Callovo-Oxfordien.

Après 10 000 ans, l'influence de la corrosion semble s'estomper. Les pH sont alors beaucoup moins élevés. Cette diminution vient de la réduction de la diffusion moléculaire provenant de la cellule « conteneur » à cause des faibles porosités obtenues dans la maille en contact avec le métal. Les ions hydroxydes générés par le processus de corrosion ne sont quasiment plus diffusés vers la barrière ouvragée. Le pH est alors essentiellement contrôlé par la diffusion du liquide provenant du milieu géologique. Les valeurs de pH enregistrées à 50 000 ans et 100 000 ans dans le cadre du couplage de l'ensemble des interactions (milieu géologique et fer corrodé) sont alors très proches des valeurs obtenues en ne considérant que le milieu géologique en contact avec la barrière ouvragée.

5.5.2.3 Variation du potentiel d'oxydoréduction dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée

Le même mécanisme que décrit précédemment pour le pH est observable avec le potentiel d'oxydoréduction (figure 5.25).

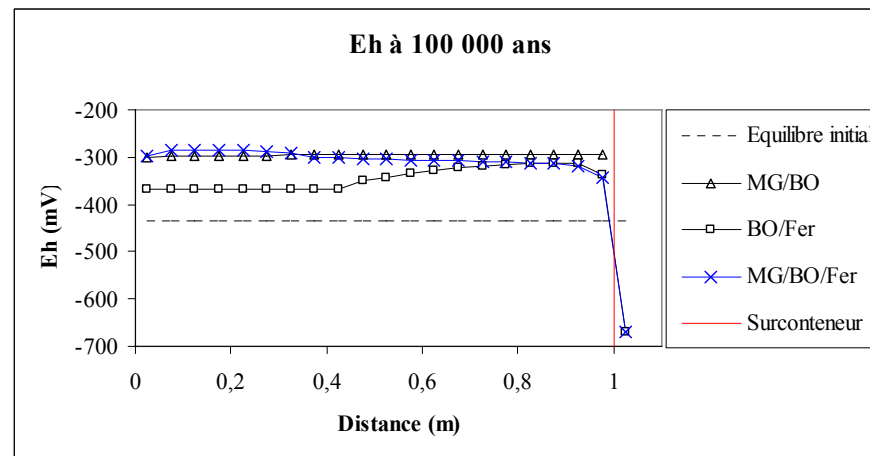
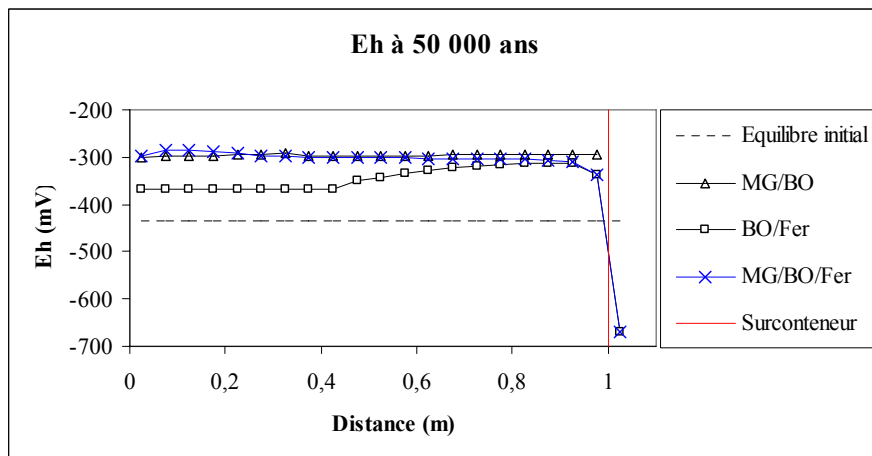
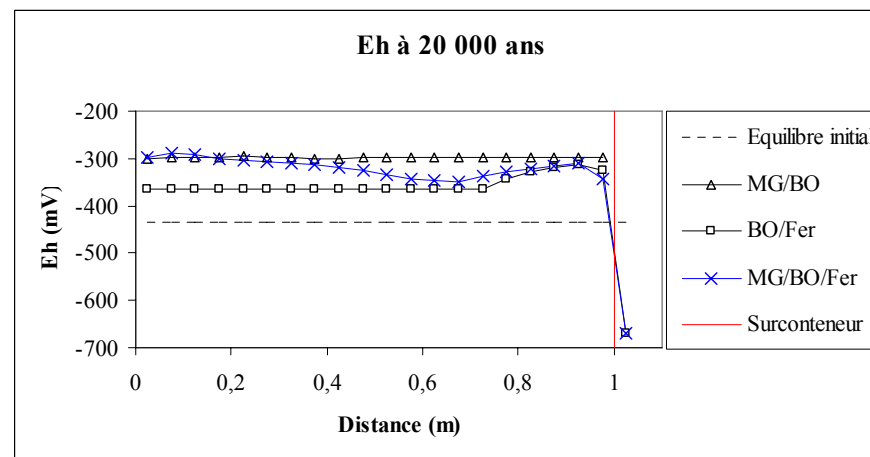
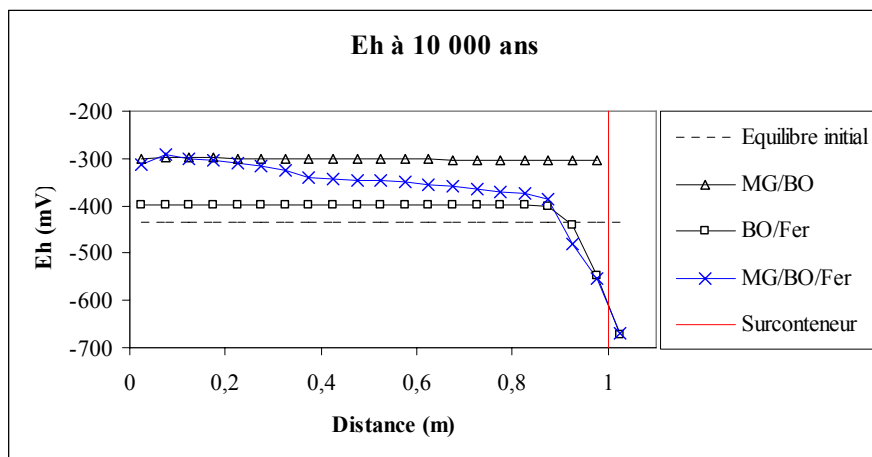


Figure 5.25 : Variation du potentiel d'oxydoréduction en fonction du temps dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien et en présence de fer métal corrodé en milieu réducteur (croix bleu, MG/BO/Fer). La modélisation considérant uniquement le fluide géologique est représentée par des triangles noirs (MG/BO), et celle considérant uniquement la corrosion métallique est représentée par des carrés noirs (BO/Fer).

Jusqu'à 10 000 ans, la corrosion du fer en milieu réduit modifie le potentiel d'oxydoréduction dans la zone de barrière ouvragée en contact avec le métal. Après ce laps de temps, la réduction drastique de porosité à l'interface entre la bentonite MX-80 et le surconteneur diminue l'influence de la réaction d'hydrolyse du fer sur la chimie du liquide interstitiel. Le potentiel d'oxydoréduction est alors principalement contrôlé par le fluide diffusant du milieu géologique à travers la bentonite compactée.

5.5.2.4 Diagramme de Pourbaix (Eh-pH)

A partir des données du pH et du Eh de nos modélisations, il est possible de placer dans un diagramme Eh-pH les points correspondants aux états initiaux et finaux (figure 5.26). Les valeurs enregistrées dans la barrière sont alors représentées par un trait, reflétant ainsi les conditions obtenues dans l'ensemble des vingt cellules.

Le système évolue parallèlement à la droite marquant la limite inférieure de stabilité de l'eau (pointillé rouge dans la figure 5.26). Après 10 000 ans, l'état du système n'évolue plus. Ceci est certainement dû à la diminution drastique de porosité qui réduit la diffusion moléculaire provenant de la corrosion du surconteneur. Les conditions de pH et d'oxydoréduction sont alors essentiellement contrôlées par le fluide provenant du milieu géologique et diffusant à travers la barrière ouvragée.

Le domaine dans lequel aboutissent les modélisations de la maille « surconteneur » au bout de 100 000 ans correspond à un domaine où se forme la magnétite. Selon Chivot (2004), la présence d'oxyde peut contribuer à la passivation du fer métal, c'est-à-dire créer un domaine où il y a formation à la surface du fer métal d'une couche minérale qui protège celui-ci.

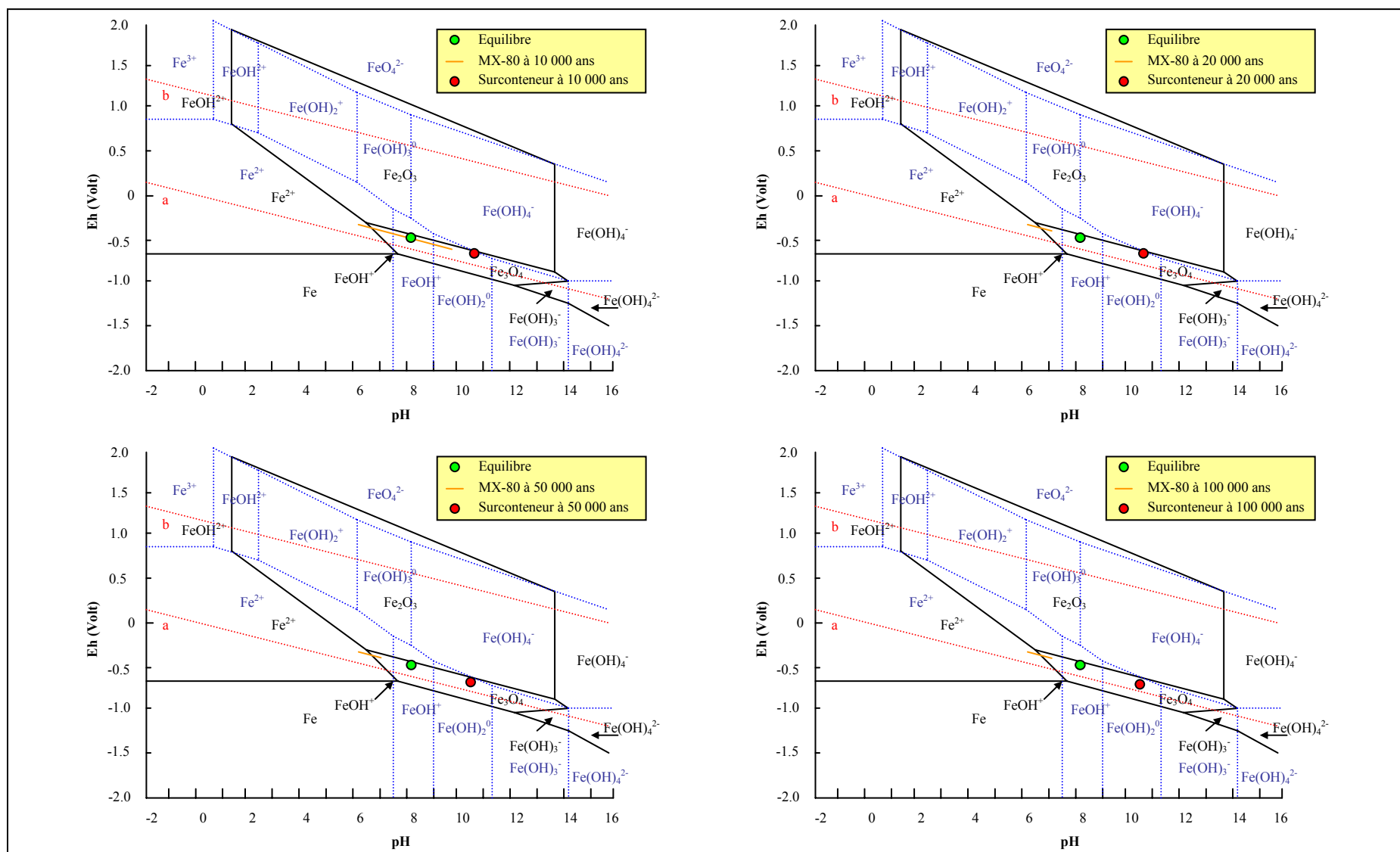


Figure 5.26 : Positionnement des modélisations (MG/Bo/Fer) dans un diagramme d'équilibre Eh-pH du système Fe-H₂O (Chivot, 2004) pour une température 100°C, avec $\Sigma[\text{Fe}] = 10^{-6} \text{ mol.kg}^{-1}$ (pH de neutralité : 6.13).

5.5.2.5 Variation de la concentration en ions majeurs dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée

D'une manière générale le fluide à l'équilibre initial avec la bentonite MX-80 possède des concentrations en éléments nettement inférieures à celles obtenues après l'évolution du système géochimique (figure 5.27). Si l'on fait abstraction du fer provenant de la corrosion du surconteneur et de l'apport en éléments généré par la dissolution des minéraux primaires, les éléments majeurs proviennent principalement du milieu géologique. Le phénomène est bien illustré par l'évolution des concentrations en sodium, magnésium et potassium (figure 5.27).

L'apport du fer induit par la corrosion du surconteneur sursature des phases minérales ferrières qui précipitent. Ainsi, à proximité du surconteneur, les concentrations totales en silicium, aluminium, sodium et soufre diminuent du fait de la précipitation de chlorite $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}$, de saponite Fe^{II} et de pyrite (cette dernière précipitant en très faible proportion du fait de la faible concentration en soufre). Ce phénomène ne concerne que la cellule directement à l'interface avec le surconteneur.

Dans la majorité du profil, le silicium reste en équilibre avec le quartz, et sa concentration est identique à celle introduite initialement. La concentration en soufre est en équilibre avec la pyrite (seule phase incorporant cet élément). La concentration en fer plus importante que celle de l'équilibre initial permet de réaliser l'équilibre avec la pyrite avec une concentration en soufre moindre que celle imposée initialement.

L'interprétation des résultats sur le fer en solution est quant à elle un peu plus délicate. En effet, il est parfaitement établi que la corrosion influe sur les concentrations obtenues dans les profils modélisés. Cependant, le milieu géologique contribue lui aussi à l'évolution du fer en solution. Si l'on se réfère au fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (tableau 1.4), on constate que la concentration en fer est d'environ $10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1} \text{ d'H}_2\text{O}$, induisant un apport en fer dans la barrière ouvragée non négligeable. De plus, les conditions de pH et d'oxydoréduction influent sur les quantités présentes en solution. On observe cependant les concentrations maximales en fer dans la zone la plus en contact avec la paroi métallique du surconteneur.

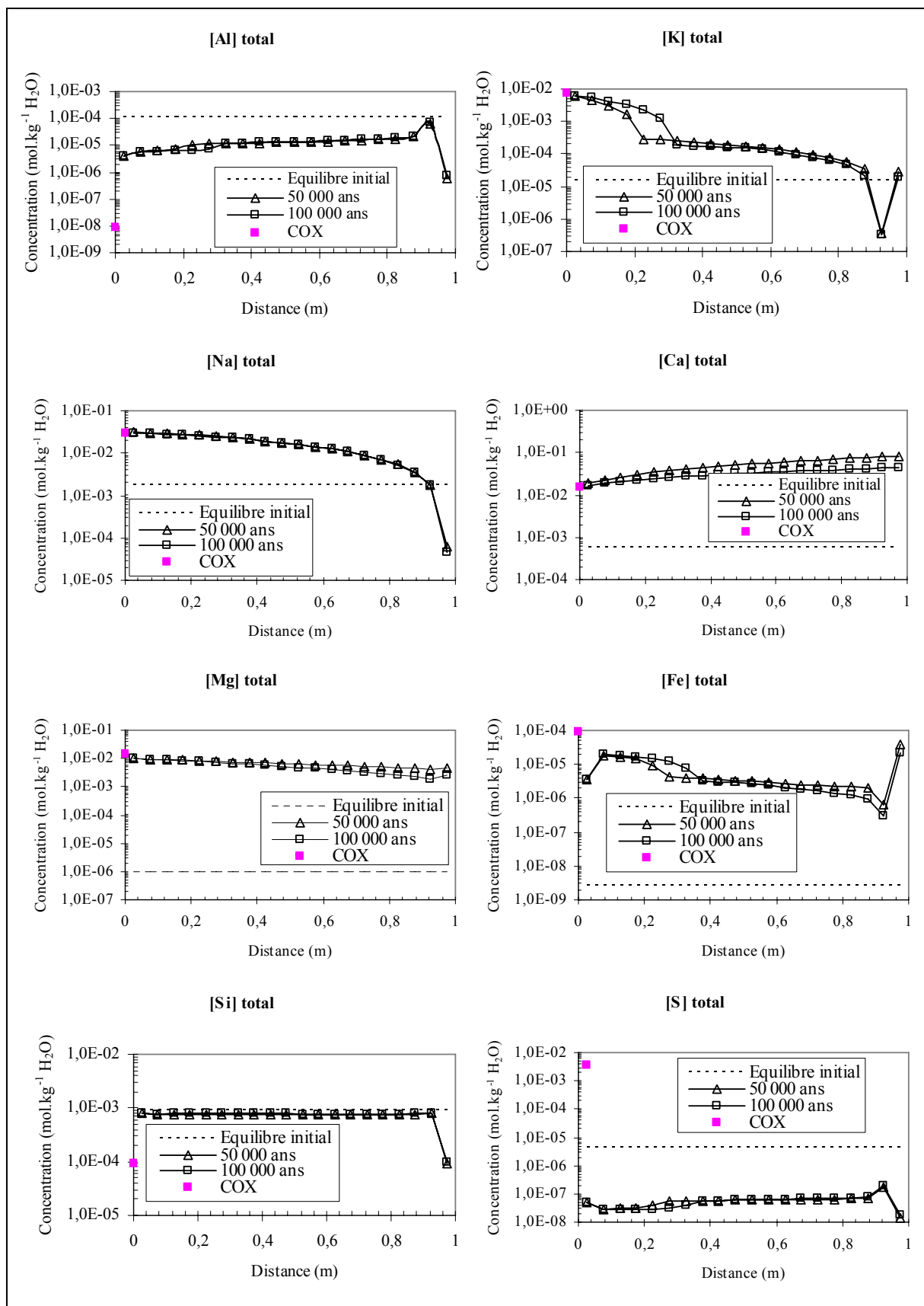


Figure 5.27 : Evolutions des concentrations des éléments majeurs dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en situation de stockage.

5.6 L'échange cationique sodium-calcium de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80

Afin d'assurer l'électroneutralité des feuillets de montmorillonite, des cations sont absorbés dans l'espace interfoliaire de l'argile. La nature de ces cations échangeables est fonction des conditions du milieu (chimisme du liquide interstitiel de la barrière ouvragée). Montes *et al.* (2003) ainsi que Neaman *et al.* (2003) ont montré l'importance de la nature des cations interfoliaires dans le processus de gonflement des montmorillonites. Nous avons voulu étudier s'il était possible de simuler le processus d'échange d'ions par le biais d'une solution solide idéale. Pour ce faire, nous nous sommes limité à l'échange sodium-calcium pouvant être réalisé au sein de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. La montmorillonite est alors décomposée en deux pôles de solution solide : sodique pour le premier, et calcique pour le second (chapitre II). La modélisation présentée dans la figure 5.28 est réalisée en plaçant la bentonite MX-80 au contact du fluide caractéristique du Callovo-Oxfordien (à gauche), et en présence de fer libéré par la corrosion en milieu réduit (à droite). La simulation se termine un peu après 2000 ans suite à la disparition du pôle sodique dans la zone en contact avec le conteneur en acier, rendant impossible le traitement numérique de la solution solide par le code géochimique KIRMAT.

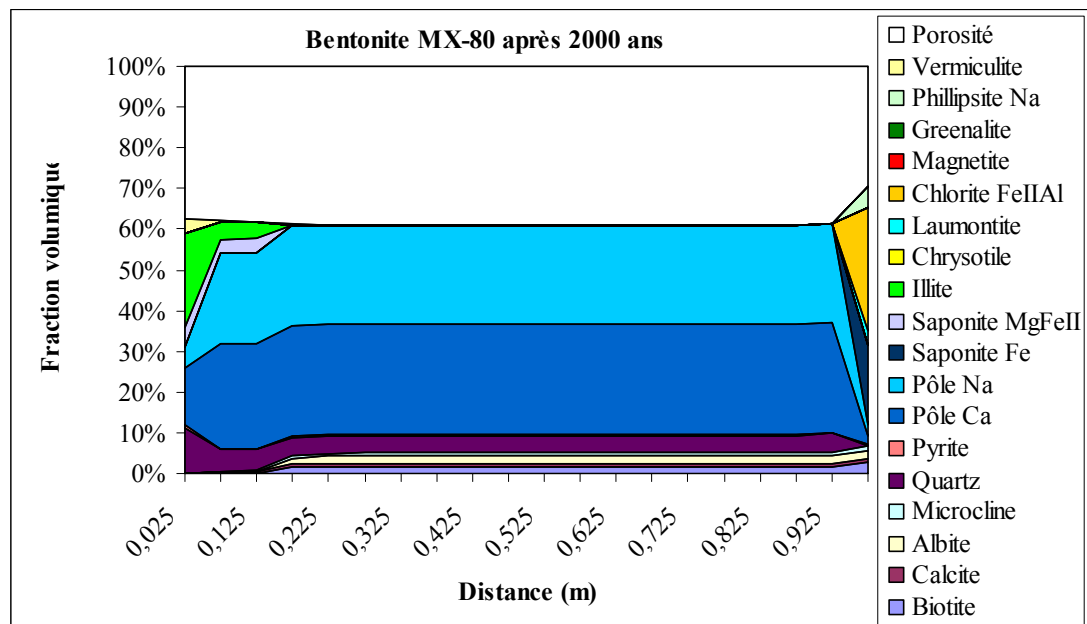


Figure 5.28 : Simulation de l'échange cationique de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80 par le biais d'une solution solide idéale et bipolaire.

Les modifications minéralogiques observées sont similaires à celles rencontrées dans la section précédente (figure 5.23).

A proximité du milieu géologique, le pôle calcique de la montmorillonite est plus stable que le pôle sodique. Ce phénomène avait déjà été identifié par Montes *et al.*, (2005a ; 2005b) dans le cadre de précipitation de phases secondaires de type montmorillonite sodique et calcique, mais n'avait pas fait l'objet d'un modèle de solution solide. Le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (tableau 1.4) diffuse à travers la barrière ouvragée avec un rapport des concentrations en sodium et en calcium proche de 2. Le rapport dans la solution à l'équilibre thermodynamique avec la solution solide est quant à lui égal à 3.15 (tableau 2.2). Comme le fluide du Callovo-Oxfordien est largement plus concentré en sodium et en calcium que le fluide interstitiel initial de la barrière, le transport de masse par diffusion moléculaire impose rapidement un rapport des concentrations en sodium et en calcium de 2. La baisse relative du sodium par rapport au calcium, résultant de la diffusion du fluide géologique, déstabilise alors le pôle sodique de la solution solide de montmorillonite se dissolvant plus rapidement que son homologue calcique. La corrosion des parois métalliques en milieu réducteur n'a que peu d'influence sur la répartition des pôles de la solution solide, qui se dissout de manière totalement stoechiométrique. Ce résultat est somme toute assez logique puisque le processus de corrosion ne libère que du fer, de l'hydrogène et des ions hydroxydes, et n'influe donc pas réellement sur le rapport sodium-calcium de la solution aqueuse. L'échange est cependant possible entre les ions Ca^{2+} et Na^+ , présents en position interfoliaire, et les ions Fe^{2+} libérés par la corrosion des surconteneurs (Andra, 2005b). Ce processus n'a pas été pris en compte dans les simulations. Les montmorillonites Fe résultant de cet échange pourraient constituer des précurseurs à la saponification de la montmorillonite (Andra, 2005b). La formation de saponite ferrifère a cependant été parfaitement identifiée dans les simulations fer-argiles.

La composition de la solution solide après 2000 ans est représentée dans la figure 5.29. La première cellule du profil modélisé, en contact avec le milieu géologique, se caractérise par une large proportion du pôle calcium. Le reste de la montmorillonite garde sa composition initiale.

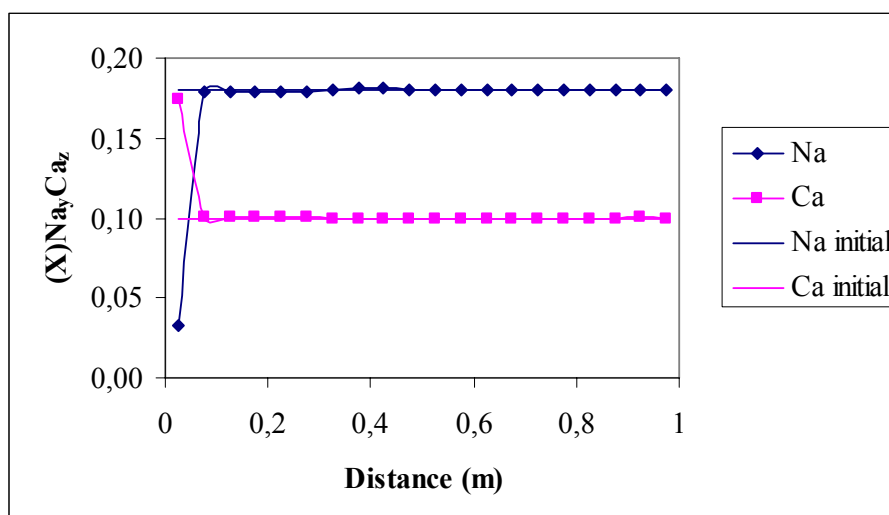


Figure 5.29 : Variation de la répartition du Na et Ca dans la montmorillonite après 2000 ans. (X) représente la partie commune de l'argile $[(Si_{3,98}Al_{0,02}O_{10})(OH)_2](Al_{1,55}Mg_{0,28}Fe^{II}_{0,08}Fe^{III}_{0,09})$ des pôles Na et Ca, y et z sont respectivement le nombre de mole de sodium et calcium dans la formule structurale de la solution solide.

La décroissance de la proportion de sodium dans la formule structurale correspond à une réorganisation de la solution solide suite à sa dissolution partielle induite par la diffusion du fluide caractéristique de la formation géologique.

5.7 Conclusion

La barrière ouvragée de l'alvéole de combustible usé évolue sous l'action de deux moteurs : la diffusion du fluide du Callovo-Oxfordien et la corrosion du surconteneur. Dans un premier temps, chaque système est étudié séparément afin d'identifier les processus mis en jeu par chaque altération. L'ensemble des modèles proposés convergent vers une transformation de la montmorillonite au niveau des interfaces (milieu géologique et/ou fer), dont la disparition est pénalisante dans le cadre du stockage de déchets radioactifs.

Dans le cas de l'interaction entre le milieu géologique et la barrière ouvragée, le processus majeur est l'illitisation de la montmorillonite, accompagnée de processus de saponification et de vermiculitisation. Cependant, la composition se voulant caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien n'a pas été mesurée *in situ*, mais calculée pour être à l'équilibre avec l'argilite. Il existe par conséquent des incertitudes sur la chimie du fluide utilisé, notamment sur la concentration en potassium déterminante dans le processus d'illitisation. La galerie d'expérimentation du laboratoire souterrain de la Meuse Haute-

Marne, achevée depuis peu, devrait permettre d'affiner nos connaissances sur le milieu. Les interactions entre la barrière ouvragée et la corrosion du fer métal sont à l'origine de perturbations dans la chimie du fluide interstitiel (baisse du potentiel d'oxydoréduction, augmentation du pH et augmentation de la concentration en fer aqueux), ce qui crée une précipitation d'argiles ferrifères (chlorites $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}$ et saponites Fe^{II}). Des néoformations de magnétite, de zéolite, de greenalite, et de chrysotile sont aussi identifiées à l'interface entre la barrière ouvragée et le surconteneur. Une précipitation massive de phases secondaires à proximité de la source de fer est alors constatée. Il en résulte une diminution drastique de la porosité réduisant le transport de masse par diffusion (effet en retour), et de ce fait, réduisant l'influence de la corrosion sur la minéralogie de la barrière ouvragée. En couplant les deux systèmes (milieu géologique et corrosion du fer), les processus restent les mêmes, seule change l'extension du front d'altération au niveau de l'interface avec le Callovo-Oxfordien (plus réduite). Globalement, les simulations rendent assez bien compte des phénomènes observés expérimentalement (Perronnet, 2004 ; Lantenois, 2003 ; Guillaume, 2002 etc.). L'échange sodicalcique traité par le biais d'une solution solide bipolaire et idéale ne permet pas de modéliser sur le long terme. En effet, la disparition du pôle sodique, à l'interface avec le milieu géologique, limite le temps simulé à 2000 ans.

Le traitement de la corrosion de l'acier dans un code géochimique pose le problème de la représentativité des lois cinétiques, proposées sur la base d'équations réactionnelles se voulant représentatives du processus de corrosion, et du devenir des produits de corrosion : colmatage de la porosité (magnétite, sidérite) ou diffusion (hydrogène). La stratégie de modélisation adoptée à cet effet ne nous permet de considérer que des vitesses de corrosion inférieures à $5 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$, car avec une telle cinétique, la quantité de matière apportée est supérieure à celle que le transport de masse par diffusion moléculaire peut exporter vers la barrière ouvragée. Les interactions entre la bentonite et le fer conduisent à la formation d'une cellule de barrière ouvragée quasi imperméable. Le système de corrosion est alors isolé, et ne peut plus diffuser le fer aqueux et les ions hydroxydes résultant de l'hydrolyse du métal. La corrosion est alors principalement contrôlée par la cinétique de précipitation de la magnétite (produit de corrosion). Le ralentissement de la vitesse de corrosion est accentué par l'accumulation de l'hydrogène gazeux (ne pouvant pas diffuser dans KIRMAT).

Les transformations minéralogiques observées sont de nature à changer les propriétés physiques du milieu, d'où la nécessité d'en étudier les lois d'évolution (chapitre VI).

Chapitre VI : Modélisation des modifications des propriétés physiques de la barrière ouvragée mise en situation de stockage

6.1 Introduction

La performance de la bentonite MX-80 repose sur des propriétés de confinement en rapport avec les fonctions de la barrière ouvragée (chapitre I). Même si la barrière ne constitue pas à elle seule l'unique rempart contre la migration éventuelle de radionucléides (figure 1.1), elle doit cependant répondre à certains critères, et conserver de bonnes propriétés de confinement après la mise en place des colis de combustibles usés, sur le long terme.

Les transformations minéralogiques modélisées et présentées dans le chapitre V ont un impact sur les propriétés physiques initiales de la barrière, il faut :

- les évaluer. Il est en effet indispensable de déterminer la nature de ces changements : porosité, diffusion, perméabilité et pression de gonflement,
- les quantifier, c'est-à-dire définir le nombre de zones affectées par de tels changements et chiffrer l'évolution de ces propriétés physiques.

Lorsque les variations des propriétés physiques sont estimées, il est possible d'en déterminer les effets en retour sur les transformations minéralogiques. Dans cette étude, les effets en retour ne concernent que le transport de masse par diffusion moléculaire (la convection étant supposée nulle). La pression de gonflement est évaluée mais n'est pas utilisée dans le calcul.

Pour essayer de prévoir les effets des interactions fluide-argiles, des lois reliant les modifications minéralogiques subies par la barrière ouvragée aux propriétés physiques ont été testées (chapitre IV). La quantification de l'évolution des propriétés physiques est réalisée à partir d'un bilan volumique réalisé à chaque incrément. Il s'en suit une série de calculs visant à déterminer la porosité, les surfaces réactives, le coefficient de cimentation, la diffusion, la proportion de matériau gonflant et la pression de gonflement. Les principales caractéristiques physiques abordées dans ce chapitre sont la porosité, la perméabilité intrinsèque et la pression de gonflement, dont le rôle dans la migration des

radionucléides n'est plus à démontrer. Dans ce chapitre, seuls les résultats des simulations à 100 000 ans, relatifs à la barrière ouvragée mise au contact du milieu géologique et en présence de fer corrodé en milieu réduit (figure 5.23), sont exploités.

6.2 Variations de volume dans la barrière ouvragée

A chaque pas de calcul, KIRMAT réalise le bilan volumique entre les phases minérales présentes dans le système, et les phases produites et dissoutes. A partir de ce bilan volumique, le code estime la porosité du système géochimique.

6.2.1 Evolution de la porosité

Afin d'estimer l'importance des changements minéralogiques de la bentonite MX-80 sur les propriétés de confinement de la barrière ouvragée, l'effet en retour sur la porosité a été étudié (figure 6.1).

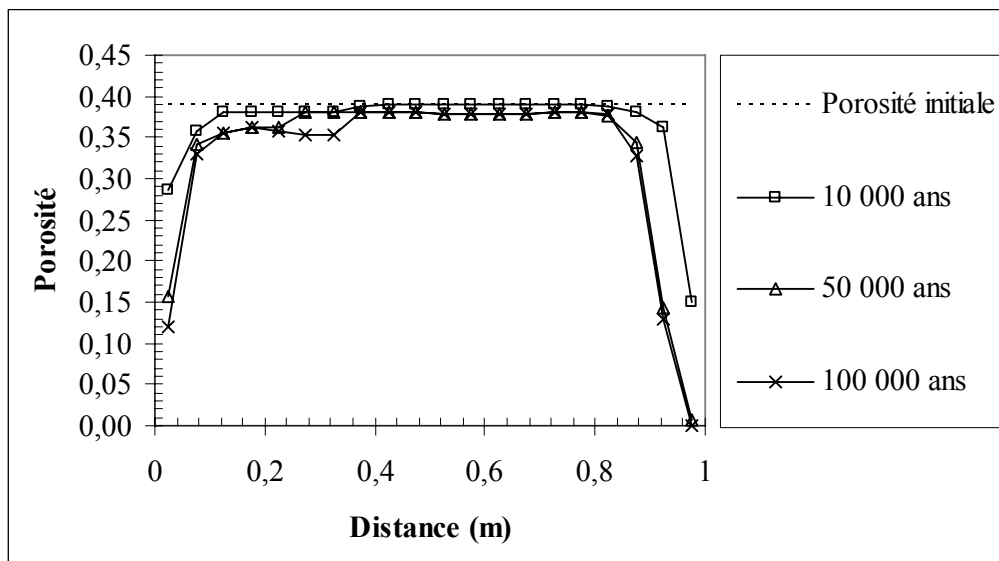


Figure 6.1 : Evolution de la porosité de la barrière ouvragée en bentonite MX-80 mise en situation de stockage.

La diminution drastique de la porosité à proximité du surconteneur s'explique par la diffusion du fer aqueux libéré par le processus de corrosion (à droite de la figure 6.1). Cet apport de matière engendre une précipitation massive de minéraux ferrifères. Malgré la dissolution de la plupart des minéraux primaires, le bilan volumique résultant est alors positif, et tend à réduire la porosité (colmatage).

Le phénomène observé n'est pas surprenant puisque le fer métal est la phase la plus dense introduite dans le système géochimique. Lorsque celui-ci se dissout, il forme des produits de corrosion moins denses (plus volumineux) et engendre des modifications des phases argileuses initialement présentes dans la barrière ouvragée. Les néoformations obtenues sont moins denses, expliquant ainsi le colmatage de la porosité. Cette diminution du volume poral traduit une augmentation de la densité de la barrière ouvragée à proximité des surconteneurs (puisque'il y a un transfert de matière des parois métalliques vers la barrière ouvragée). La conjugaison d'un transport de masse lent (principalement contrôlé par la diffusion moléculaire) et de la faible solubilité du fer (rapidement incorporé dans les minéraux) conduit à ce colmatage directement à l'interface avec le surconteneur.

6.2.2 Induration de la barrière ouvragée

Des expériences *in situ* ont été effectuées en Suède conjointement entre SKB et le CEA. L'expérience menée à Stripa a ainsi été réalisée dans des conditions analogues à celles d'un site de stockage de déchets radioactifs en milieu granitique. La bentonite FoCa a été placée dans des puits au contact d'un corps chauffant en acier au carbone à 170°C, et a été resaturée par les eaux du site. Une première expérience a été analysée au bout de 6 mois, et une seconde au bout de 4 ans. L'objectif était la simulation des premiers stades d'évolution d'une barrière ouvragée argileuse resaturée, sous gradient thermique, en milieu granitique (Jullien *et al.* 1999). L'analyse des échantillons a mis en évidence une précipitation limitée de phases argileuses riches en fer, la formation d'anhydrite ainsi que la précipitation des sulfures et d'oxydes de fer. Les différences observées entre les échantillons et nos simulations peuvent s'expliquer par les conditions d'expérimentation assez éloignées des conditions de stockage prévues par l'Andra dans le milieu argileux du Callovo-Oxfordien. Cependant, *le contact avec le fer métal induit une organisation macroscopique du matériau argileux. La corrosion entraîne la formation de zones ou de volumes de matière distincts alors qu'en début d'expérimentation ce matériau était uniformément compacté. Des fronts de réactivité sont observés et dans le cas de Stripa, on peut ajouter que la corrosion a pour conséquence minéralogique locale la formation de la zone indurée (figure 6.2). Tout ceci traduit le fait que c'est la proximité avec le métal qui accroît la réactivité du matériau argileux* (Perronnet, 2004).

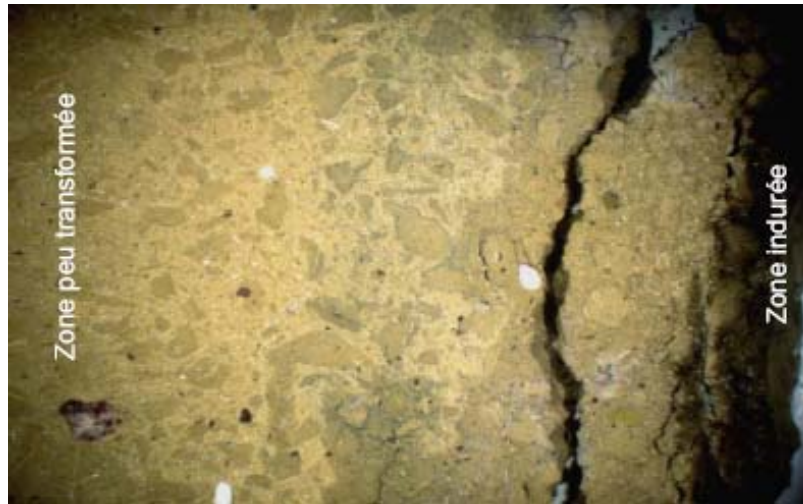


Figure 6.2 : Observation à 4 ans de la zonation de la réactivité à partir d'un corps chauffant métallique des tests in situ de Stripa, Perronnet (2004).

Les modélisations du comportement de la bentonite MX-80 mettent en évidence des précipitations massives de phases minérales à proximité du conteneur, réduisant de ce fait la porosité de la barrière ouvragée. Une diminution de porosité favorise généralement l'induration du matériau (cimentation). Les simulations obtenues sont donc en accord avec l'expérience fait à Stripa, en admettant que la fermeture partielle de la porosité peut être interprétée comme une induration de la barrière ouvragée (si les phases de petites tailles forment une espèce de gangue).

6.2.3 Estimation du volume interfoliaire des argiles présentes dans le système

Une relation permet d'apprécier la porosité interfoliaire à sec de la bentonite MX-80 en fonction de son taux de compaction (*Eq. 178* et figure 4.5). En toute rigueur, cette estimation de la porosité interfoliaire n'est valable que pour une bentonite MX-80 considérée dans son état sec et n'ayant subi aucune modification minéralogique. Cependant, cette loi permet calculer une valeur approchée du volume interfoliaire à sec de la barrière ouvragée après 100 000 ans de mise en situation de stockage (figure 6.3).

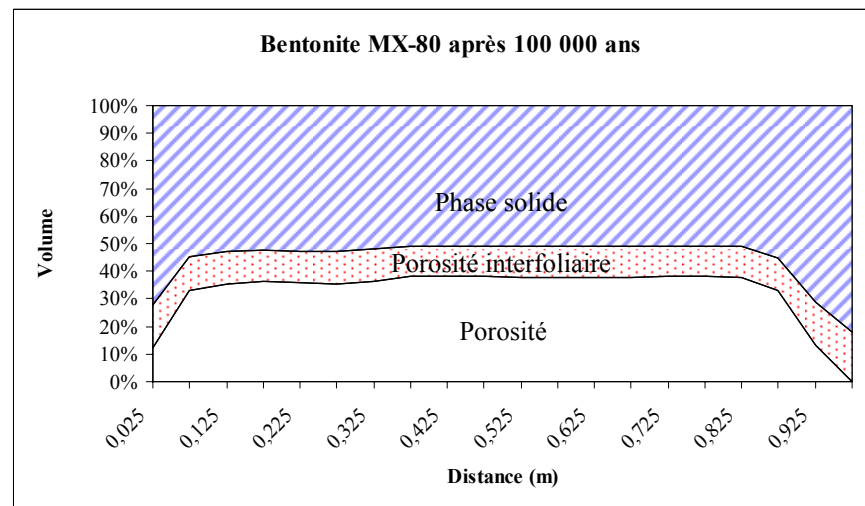
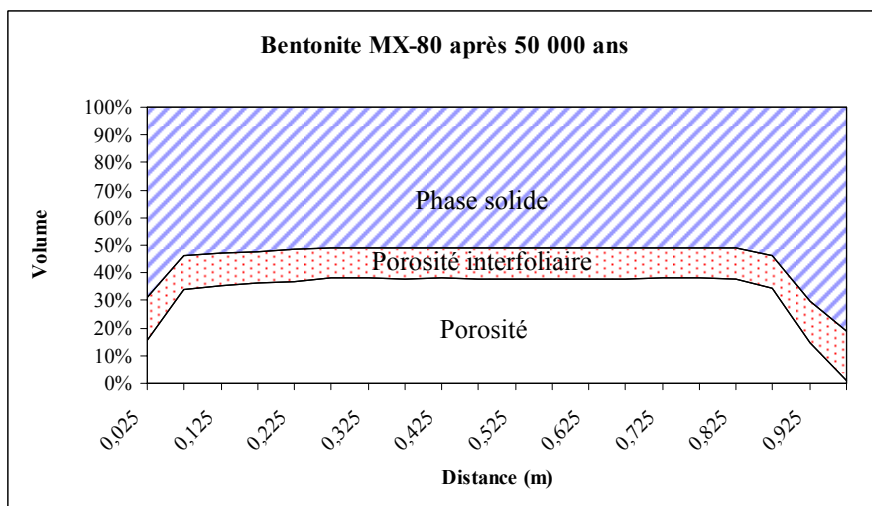
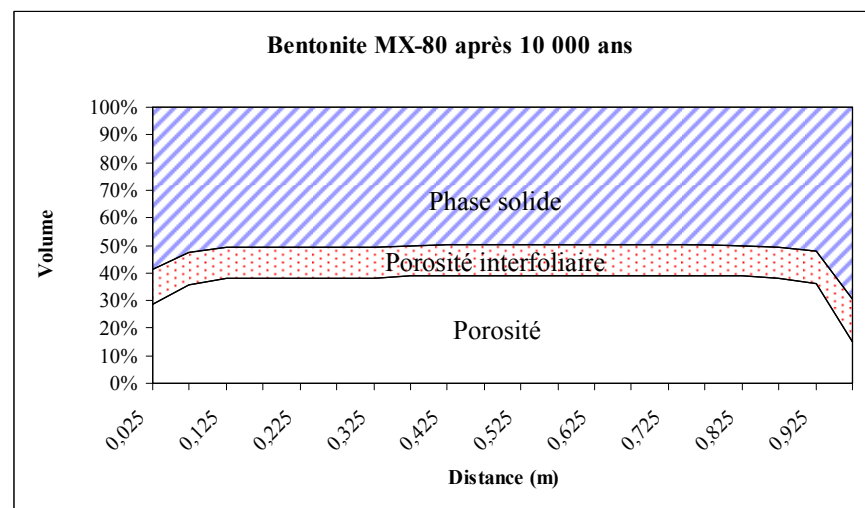
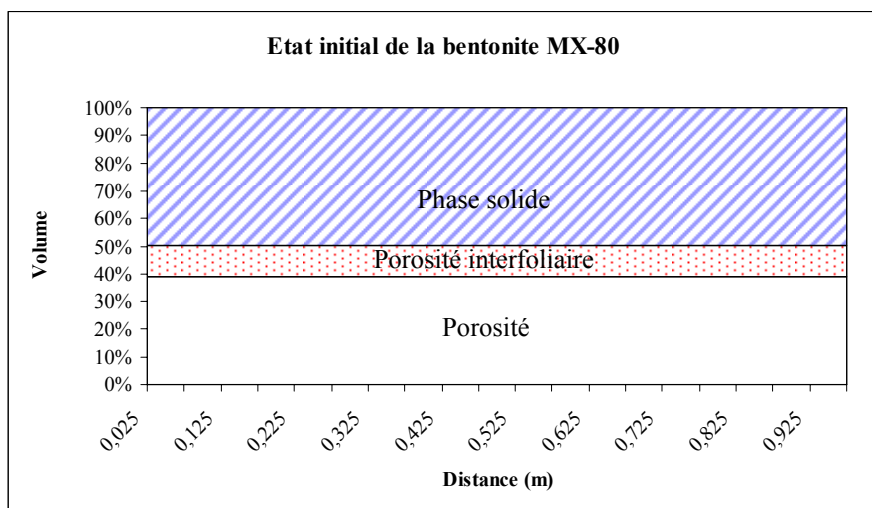


Figure 6.3 : Estimation de l'évolution de la porosité totale à sec de la bentonite MX-80 mise au contact avec la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche des profils) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réducteur (à droite des profils).

L'espace interfoliaire des argiles est occupé par des cations qui compensent le déficit de charge des feuillets d'argile. Lorsque le matériau est hydraté, ces cations ont la capacité de s'entourer de molécules d'eau. Dans le cas des smectites, les forces d'attraction électrostatique entre les feuillets (force de Van der Waals) n'étant pas suffisantes pour s'opposer à la pénétration de l'eau dans les espaces interfoliaires, l'intercalation de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires conduit à un écartement des feuillets (figure 6.4). Cela se traduit macroscopiquement par un gonflement, ce qui entraîne la réorganisation du réseau poreux. Selon Devineau *et al.* (2006), une bentonite MX-80 possédant une densité sèche apparente de 1.7 g.cm^{-3} , saturée en eau et placée en milieu confiné, devrait voir son volume interfoliaire occupé par 2 à 3 couches d'eau. La cohabitation d'états à 2 et 3 couches d'eau, sous forme de cristallites indépendants, traduit la cohabitation de deux «équilibres thermodynamiques», ce qui militerait pour la coexistence de particules calciques et de particules sodiques (Devineau *et al.*, 2005).

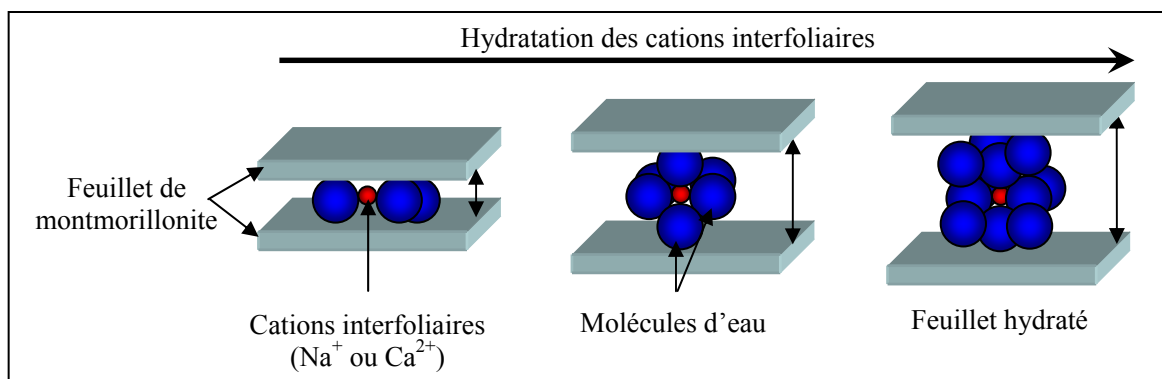


Figure 6.4 : Représentation schématique de l'augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable.

Le mécanisme de gonflement proposé par Komine & Ogata (1996) met en évidence une augmentation de la porosité interfoliaire des argiles gonflantes avec le taux d'hydratation de la bentonite. Ceci se traduit alors par une augmentation du volume apparent de l'argile gonflante. La figure 6.5 présente le mécanisme considéré dans un volume contraint, par conséquent le volume de bentonite compactée ne peut pas augmenter.

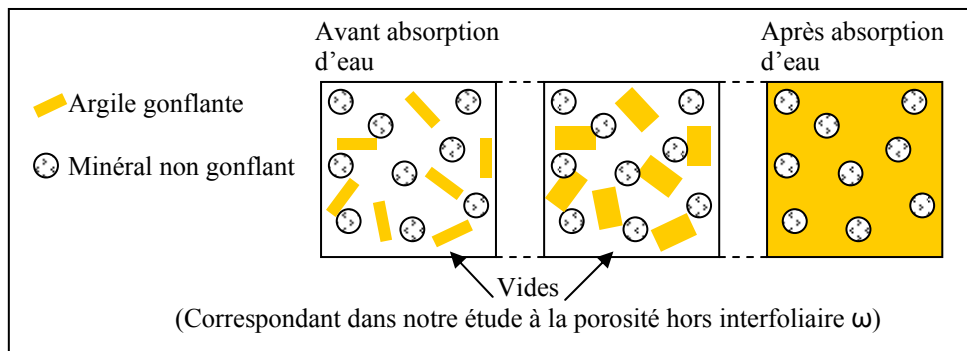


Figure 6.5 : Modèle de gonflement d'une bentonite compactée (d'après Komine & Ogata, 1996).

Le modèle proposé par Komine & Ogata (1996) suggère qu'en milieu saturé en fluide, la porosité interfoliaire de la montmorillonite correspond à la porosité totale (le volume apparent de la montmorillonite reprenant tout l'espace disponible). Compte tenu des propriétés physiques des bentonites compactées, cette porosité peut être assimilée à une porosité de diffusion, sans convection de fluide.

Bien que la surface des micropores n'est pas associée aux minéraux non argileux, leur présence dans un échantillon de bentonite peut affecter l'arrangement des feuillets d'argile, et par conséquent, la distribution de la microporosité (Neaman *et al.*, 2003). Les propriétés texturales de la bentonite dépendent donc de la présence ou non de minéraux accessoires (non argileux). Neaman *et al.* (2003) ont démontré que la compaction de la bentonite MX-80 n'a que peu d'influence sur l'orientation des feuillets d'argile, et que les échantillons compactés peuvent présenter une macroporosité du fait de la présence de minéraux non argileux. Les méso et macropores ont aussi été identifiés par Sauzéat *et al.* (2000) dans la bentonite MX-80 compactée. On peut donc se demander si la porosité interfoliaire reprend réellement la méso et la macroporosité lors de l'hydratation du matériau.

Des éléments de réponse ont été apportés par Devineau *et al.* (2005 ; 2006) qui ont étudié les processus de gonflement de la bentonite MX-80 et d'une montmorillonite purifiée en milieu confiné (analyses par diffraction des neutrons). Pour les échantillons de bentonite MX-80 dont la densité sèche est égale à 1.4 g.cm^{-3} , une partie non négligeable du volume poreux reste libre et contiendrait donc de l'eau de type capillaire, c'est à dire de l'eau condensée sous forme de liquide entre les différents grains de smectites et/ou de minéraux accessoires (Devineau *et al.*, 2005 ; 2006). Lorsque la densité de matériau est plus élevée (supérieure à 1.7 g.cm^{-3}), l'eau est majoritairement dans les domaines interfoliaires. Les

auteurs concluent que pour la bentonite de densité de 1.7 g.cm^{-3} , on est proche de la fermeture de la porosité capillaire, avec une réorganisation des feuillets d'argile lorsque l'humidité relative dépasse 50 %. Il existe cependant un léger décalage entre la valeur théorique, qui prédisait la fermeture de la porosité pour des densités apparentes de l'ordre de 1.7 g.cm^{-3} , et observation qui montre que pour cette densité, il reste probablement encore de l'eau capillaire. La densité sèche initiale considérée dans nos simulations est plus faible (1.6 g.cm^{-3}), ce qui devrait accentuer l'existence de cette eau capillaire.

6.3 Propriétés de transport de la barrière ouvragée

Le coefficient de cimentation intervient dans le calcul du coefficient diffusion effectif (chapitre IV). Son évolution est donc présentée dans la première partie de ce sous-chapitre.

6.3.1 Evolution du coefficient de cimentation

Le coefficient de cimentation (ou facteur de cimentation) rend compte de la complexité du réseau poreux. Lorsque les grains se rapprochent d'une forme sphérique, le coefficient de cimentation est plutôt inférieur à 2 (grès, sable), si les grains se rapprochent d'une forme « en plaquette », il est plutôt supérieur à 2. Pour décrire les milieux argileux, Gérard (1996) estime que le facteur de cimentation doit être compris entre 2.5 et 5.4.

Dans notre étude, il est estimé à partir de la relation de Rosanne *et al.* (2003) qui relie le facteur de formation à la porosité d'une montmorillonite sodique. Le coefficient de cimentation (c) est ensuite calculé à partir de la relation de Archie (1942) qui l'exprime en fonction du facteur de formation et de la porosité (chapitre IV). Le coefficient de cimentation est alors approché par la relation :

$$c = - \frac{\text{Log}(0.36 \cdot \omega^{-4.4})}{\text{Log } \omega} \quad \text{Eq. 183}$$

La figure 6.6 présente l'évolution de ce coefficient dans la bentonite MX-80 mise en situation de stockage (figure 5.23).

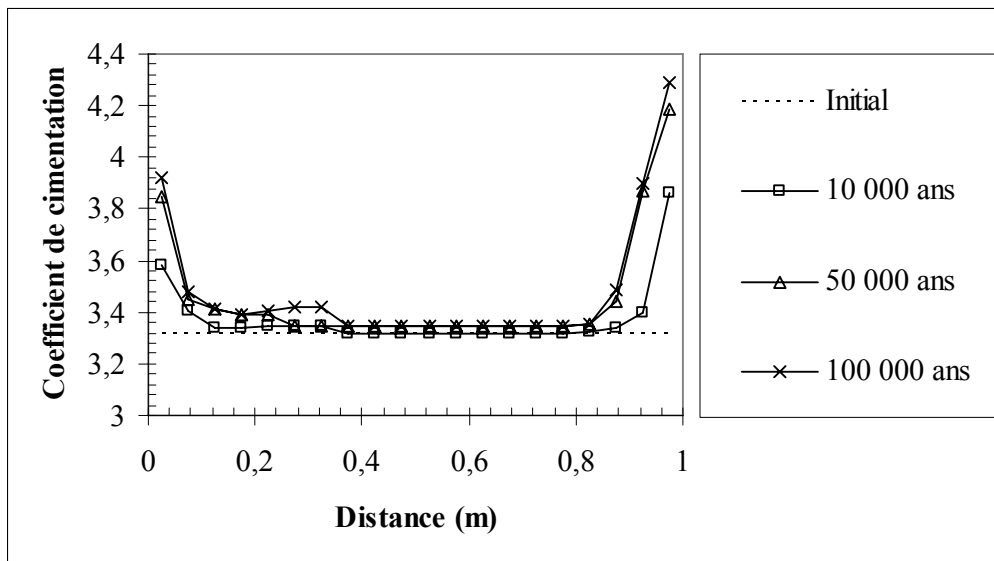


Figure 6.6 : Evolution du coefficient de cimentation dans la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche du profil) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (à droite du profil).

L'évolution du coefficient est en accord avec les valeurs fournies par Gérard (1996) et Leroy (2005), $2 < c < 5.4$. Les valeurs obtenues dans la barrière ouvragée indiquent que la géométrie du réseau poreux se complexifie au niveau des interfaces (notamment dans la zone en contact avec le surconteneur). Les modifications ainsi obtenues vont influencer les propriétés de transport de masse dans la bentonite compactée. En effet, le coefficient de cimentation intervient dans le formalisme de la diffusion moléculaire (coefficient de diffusion effectif) et dans celui de la convection (perméabilités intrinsèques calculées par le modèle Carman-Kozeny et Fair-Hatch).

6.3.2 Evolution de la diffusion moléculaire

Compte tenu des propriétés physiques de la bentonite compactée, seul le transport de masse par diffusion moléculaire a été considéré dans nos modélisations. Rappelons que la barrière ouvragée est supposée initialement à l'équilibre thermodynamique avec l'ensemble de ces phases constitutives. Par conséquent, en l'absence de transport de masse, aucune modification minéralogique n'est constatée dans le système géochimique. C'est donc la diffusion moléculaire qui induit les changements minéralogiques et contrôle leurs propagations dans la barrière ouvragée. Les coefficients de diffusion effectifs (Eq. 185) obtenus sont placés dans la figure 6.7.

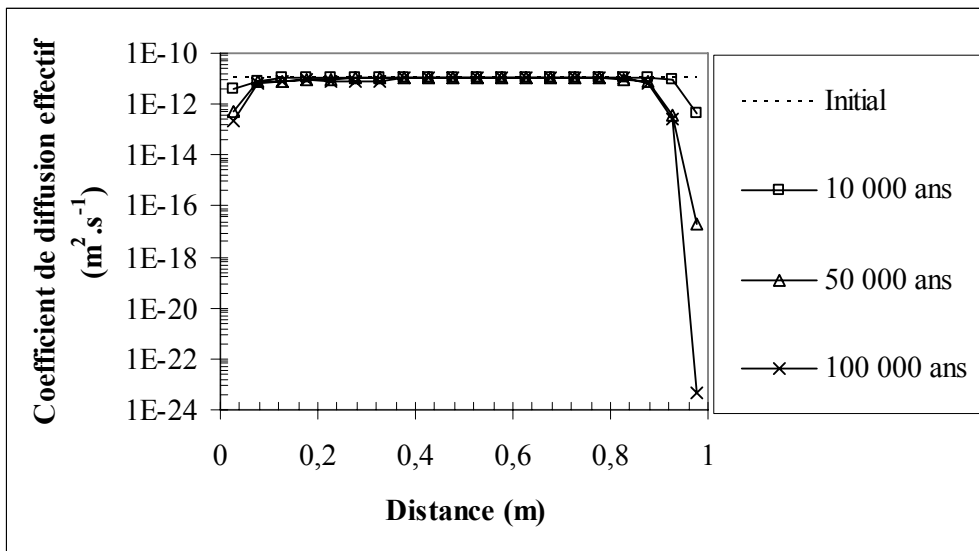


Figure 6.7 : Evolution du coefficient de diffusion effectif dans la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche du profil) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réducteur (à droite du profil).

Le contact avec le fer métal, corrodé en milieu réducteur, affecte significativement le coefficient de diffusion effectif. Dans cette zone du profil, la diminution drastique résulte de la fermeture quasi complète de la porosité et de l'augmentation du coefficient de cimentation (suite à la précipitation massive de phases ferrifères). Compte tenu des faibles valeurs obtenues, le surconteneur se retrouve pratiquement isolé de la barrière ouvragée. L'influence de la réaction de corrosion (libération d'ions Fe^{2+} , augmentation de pH et diminution du potentiel d'oxydoréduction) sur le chimisme de la bentonite décroît en fonction du temps simulé. Ceci explique alors l'absence d'évolutions significatives de la chimie et de la minéralogie de la barrière entre 50 000 ans et 100 000 ans observée dans cette partie du profil. Rappelons aussi que l'isolation du surconteneur ralentit sa vitesse de corrosion (chapitre V).

Les valeurs du coefficient de diffusion effectif à l'interface avec le surconteneur sont extrêmement faibles et semblent peu réalistes. Les valeurs ainsi calculées sortent sans doute du domaine de validité de la loi d'Archie. Considérant la figure 4.6, l'évolution du coefficient de diffusion effectif calculé en fonction de la densité apparente de la bentonite est cohérente avec les valeurs déterminées expérimentalement par Melkior *et al.* (2004) pour les cations, et par Molera *et al.* (2004) pour les anions (chapitre IV). Cependant, la comparaison ne porte que sur des densités sèches apparentes de bentonite MX-80 comprises entre $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$ et 2 g.cm^{-3} . Les techniques de compaction actuelles ne permettent pas d'obtenir un matériau dont

la porosité (hors volume interfoliaire) serait proche de zéro. Il est par conséquent très difficile de se prononcer sur la validité de la loi de diffusion dans de telles conditions.

6.3.3 Evolution de la perméabilité intrinsèque

La simulation des transformations minéralogiques subies par la barrière ouvragée mise en situation de stockage (figure 5.23) est retenue afin d'estimer les variations de perméabilité intrinsèque. L'application des lois de perméabilité (Carman-Kozeny ; Komine, 2004a ; Fair-Hatch ; Imbert *et al.*, 2004) est présentée dans la figure 6.8. Rappelons que la validité des modèles Carman-Kozeny, Komine (2004a) et Fair-Hatch est remise en cause dans le chapitre IV. En effet, initialement les quatre modèles déterminent des valeurs de perméabilité assez différentes dans la barrière ouvragée (de 1.5 ordres de grandeur pour une densité sèche apparente de 1.6 g.cm^{-3}). Des quatre modèles présentés, celui de Imbert *et al.* (2004) semble être le plus pertinent puisqu'il est déterminé à partir de mesures expérimentales réalisées sur la bentonite MX-80 (chapitre IV). En faisant abstraction de ces différences quantitatives (absolues), les quatre modèles sont testés afin de comparer leurs comportements lors de la fermeture drastique de la porosité à l'interface avec le surconteneur (différences qualitatives ou relatives).

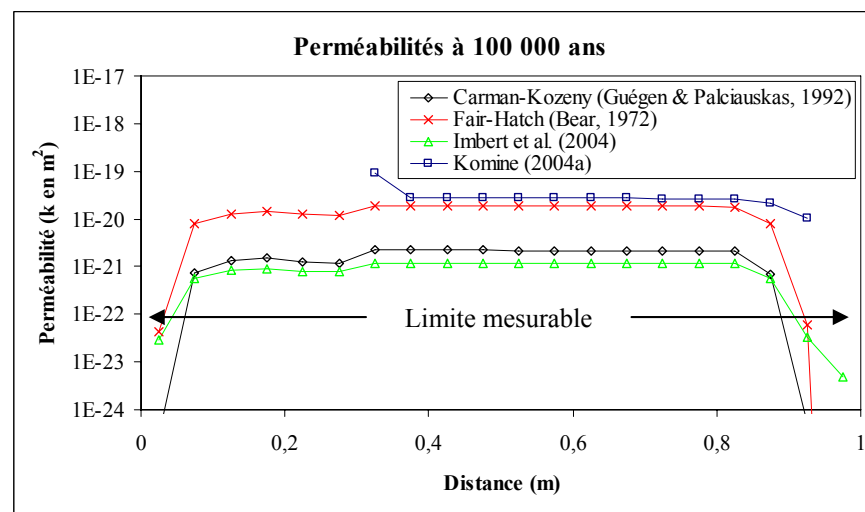
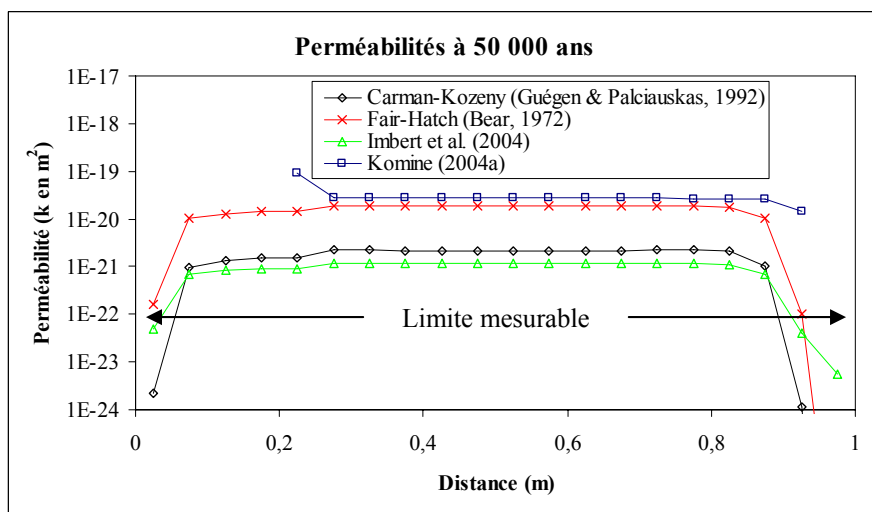
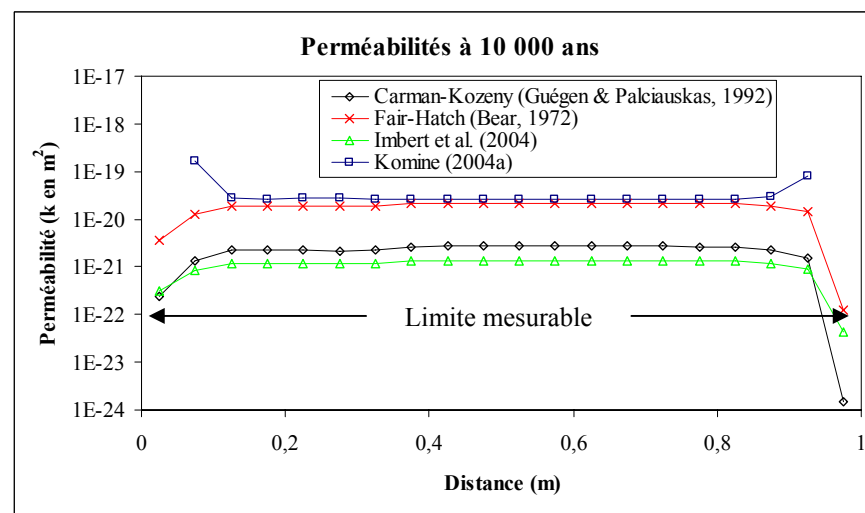
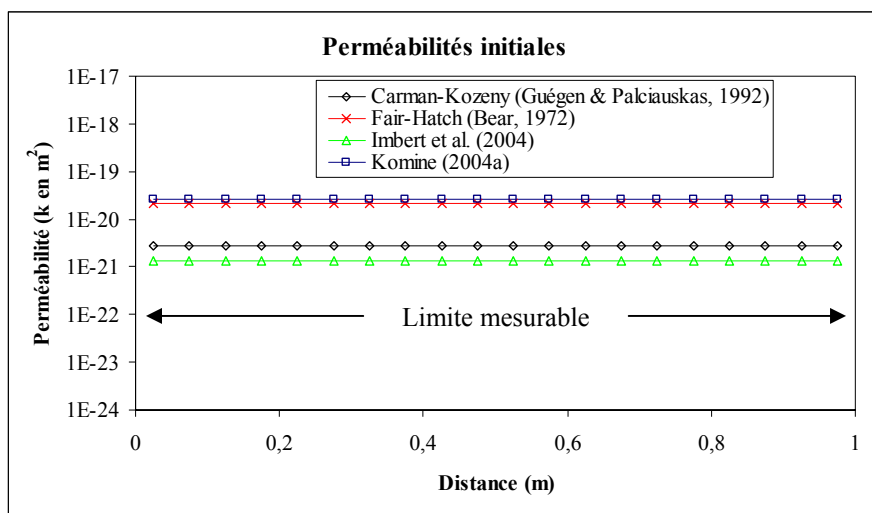


Figure 6.8 : Evolution de la perméabilité intrinsèque de la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche des profils) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (à droite des profils).

Les modèles de perméabilité ne suivent pas exactement la même tendance. Le modèle Carman-Kozeny, le modèle Fair-Hatch et celui issu des données expérimentales de Imbert *et al.* (2004) indiquent une décroissance de la perméabilité intrinsèque au niveau des fronts d'altération (le premier à gauche étant induit par la diffusion du fluide géologique, et le second à droite par la corrosion de fer métal). Le processus est principalement dû à la prise en compte de la fermeture partielle de la porosité suite à la précipitation massive de phases minérales secondaires. Le modèle Komine (2004a) est basé principalement sur la quantité de montmorillonite présente dans le système. L'illitisation (au niveau de l'interface avec le milieu géologique), la saponification et la chloritisation de la montmorillonite (au niveau de l'interface avec les surconteneurs) affectent donc les calculs des perméabilités intrinsèques, car ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans le modèle Komine (2004a). Le modèle ne peut fournir des valeurs de perméabilités en l'absence de montmorillonite puisqu'il se base sur un rapport entre le volume de vide et le volume de montmorillonite. Tout laisse donc à penser que le modèle de Komine (2004a) n'est pas adapté à nos simulations.

Le modèle Carman-Kozeny, le modèle Fair-Hatch et le modèle de Imbert *et al.* (2004) convergent vers des baisses significatives de perméabilité au niveau des fronts d'altération, et vers des perméabilités constantes dans la majorité du profil modélisé. Cependant, même si ces modèles montrent une décroissance de perméabilité au niveau des zones les plus exposées de la barrière, les valeurs obtenues par les trois méthodes sont très différentes (plus de 5 ordres de grandeur). Les lois générales et les relations empiriques de perméabilité ne peuvent être vérifiées expérimentalement que pour des porosités de bentonite comprises entre 0.15 et 0.6. En effet, les techniques actuelles ne permettent pas de compacter le matériau afin d'obtenir des porosités inférieures à 0.15. De plus, les perméabilités que l'on tenterait de mesurer seraient alors inférieures à la limite détectable (environ 10^{-22} m²). Quant à la borne supérieure, au-dessus d'une porosité de 0.6, le matériau perd son autocohésion (figure 1.6). La mesure de la perméabilité d'une poudre est alors extrêmement délicate. Même si le modèle de Imbert *et al.* (2004) semble être fiable sur la gamme de porosité (ou de densité) pouvant être atteinte en laboratoire (chapitre IV), il est difficile de se prononcer sur sa validité en dehors de ces conditions. Par conséquent, au niveau des fronts d'altération, les modèles de perméabilité considérés permettent juste de conclure à une décroissance de la capacité à laisser circuler les fluides sans fournir de valeurs précises. Contrairement à une perception intuitive, les lois étudiées montrent que les transformations minéralogiques au sein de la barrière ouvragée n'ont pas d'effets négatifs sur la perméabilité de l'ouvrage de stockage.

6.4 Pression de gonflement de la barrière ouvragée en bentonite MX-80

Cette caractéristique physique est principalement liée à la proportion de phases argileuses gonflantes présentes dans le système. Elle nous renseigne sur la capacité de l'ouvrage à maintenir un système homogène, capable de combler la porosité à l'échelle macroscopique. Un bilan volumique de ces minéraux est donc effectué avant d'estimer les pressions de gonflement.

6.4.1 Argiles gonflantes présentes dans le système

Durant les simulations, il est possible de connaître les proportions de minéraux gonflants présents dans le système. Les phases gonflantes peuvent être primaires (montmorillonite) ou néoformées (vermiculite et saponite). Leurs volumes sont cumulés au volume de minéraux non gonflants identifiés dans l'ensemble de la barrière ouvragée. La figure 6.9 illustre cette évolution.

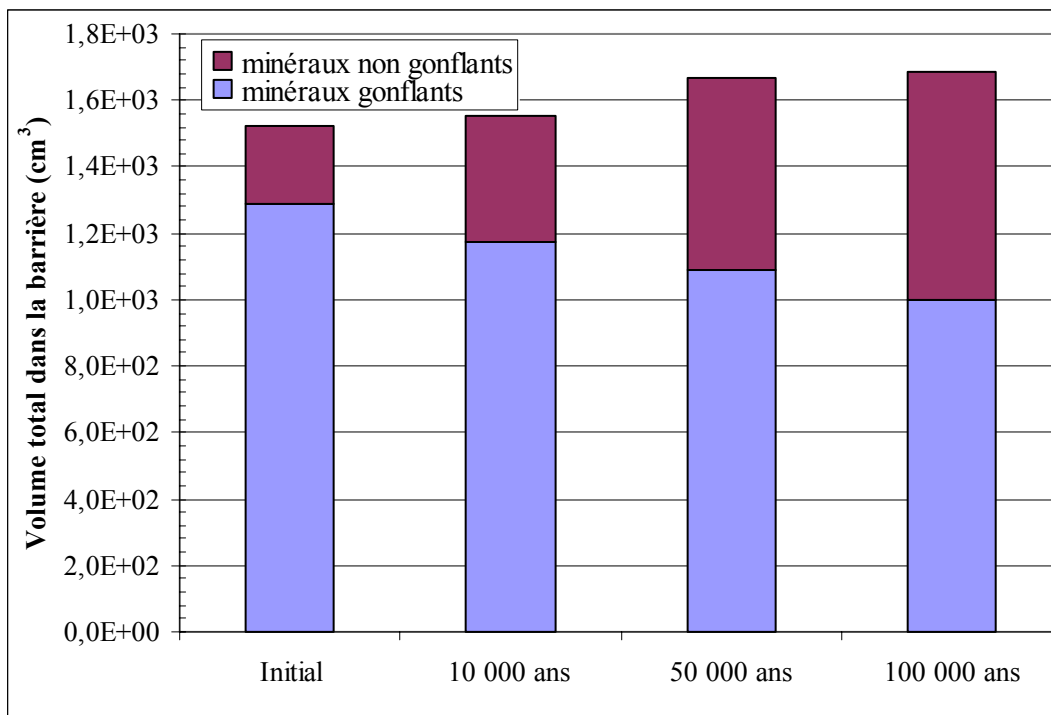


Figure 6.9 : Evolution du volume total de phases gonflantes et non gonflantes dans l'ensemble de la bentonite MX-80 (1 m de long pour une section de 25 cm²) mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit.

La représentation que nous avons réalisée ne donne des indications que sur les proportions de minéraux gonflants présents dans le système au terme des 100 000 ans simulés. La quantité de phase argileuse gonflante dans l'ensemble de la barrière ouvragée diminue au cours du temps simulé. Le système géochimique conserve cependant une forte proportion de smectite, et ceci, même après 100 000 ans d'interactions avec le fluide de la formation géologique et avec les produits de corrosion des surconteneurs en acier. Globalement, on observe une réduction de porosité, puisque le volume total de matière (minéraux gonflants et non gonflants) croît à mesure du temps simulé.

Les propriétés de gonflement d'une roche sont fonction de la quantité de minéraux gonflants dans le système, mais aussi de la nature de ces minéraux (montmorillonite, saponite, vermiculite). Les saponites et les vermiculites possèdent une capacité de gonflement moindre que les montmorillonites. La précipitation de phases minérales non gonflantes ou faiblement gonflantes peut alors diminuer les pressions de gonflement, si ces phases se forment au détriment de la montmorillonite présente initialement dans le système. De plus, le gonflement est également une fonction de la densité (en relation directe avec la porosité) du matériau étudié. Par conséquent, si des phases secondaires précipitent sans modification notable du volume d'argile gonflante, la densité de la barrière croît (réduction de porosité). Il s'en suit alors une augmentation de la capacité de gonflement puisque le ratio volume de porosité (hors interfoliaire) sur volume de montmorillonite diminue (Komine, 2004b).

Les deux modèles empiriques (Komine, 2004b ; issu de Andra, 2005b) permettent d'estimer la pression de gonflement, et considèrent le mécanisme décrit ci-dessus. Cependant, d'autres facteurs tels que la force ionique de la solution, et la nature des cations interfoliaires de la montmorillonite influent sur le gonflement. Un modèle plus complexe (Tripathy *et al.*, 2004) prenant en compte ces paramètres est alors employé dans la section suivante.

6.4.2 Application des modèles de pression de gonflement à la barrière ouvragée ayant subi des modifications minéralogiques

Les pressions initiales de la barrière ouvragée sont évaluées à partir de trois modèles décrits dans le chapitre IV. Les valeurs calculées sont présentées dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1 : Pressions initiales exercées par la barrière ouvragée. La barrière possède une densité de 1.6 g.cm^{-3} , et est saturée initialement avec un fluide en équilibre avec l'ensemble des phases minérales.

Modèle	Bentonite de référence	Pression verticale (MPa)
Tripathy et al. (2004)	MX-80	5.62
Andra (2005b)	MX-80	5.00
Komine (2004)	Kunigel et Volclay	3.00

Les pressions initiales, exercées par la barrière ouvragée, estimées à l'aide du modèle de Tripathy *et al.* (2004) sont proches de celles calculées à l'aide de Andra (2005b). Les deux modèles semblent donc capables de déterminer quantitativement les propriétés initiales de la bentonite MX-80. En comparaison, la pression obtenue par le biais de la méthode Komine (2004) est nettement inférieure (3 MPa). Ce dernier modèle n'est pas calé sur des données expérimentales relatives à la bentonite MX-80, mais sur deux autres bentonites (Kunigel et Volclay). Les variations observées ne font que traduire des différences de capacité de gonflement entre les trois matériaux (MX-80, Kunigel et Volclay), la bentonite MX-80 possédant le plus fort potentiel. Le modèle proposé par Komine (2004b) n'est donc pas adapté à notre étude où, comme pour l'ensemble des travaux conduits sur les argiles par l'Andra depuis 1999, le matériau argileux support aux modélisations est la bentonite MX-80. Ce constat met en évidence que la portée des lois de gonflement, utilisées dans ce paragraphe, est limitée au type de bentonite employé en tant que barrière ouvragée (MX-80, Kunigel etc.).

Le profil d'altération de la barrière ouvragée jusqu'à 100 000 ans (figure 5.23) est retenu afin d'estimer les pressions de gonflement à partir des modèles de Tripathy *et al.* (2004), Andra (2005b) et de Komine (2004b). L'évolution de la pression calculée par le modèle empirique issu de Andra (2005b) est fournie dans la figure 6.10.

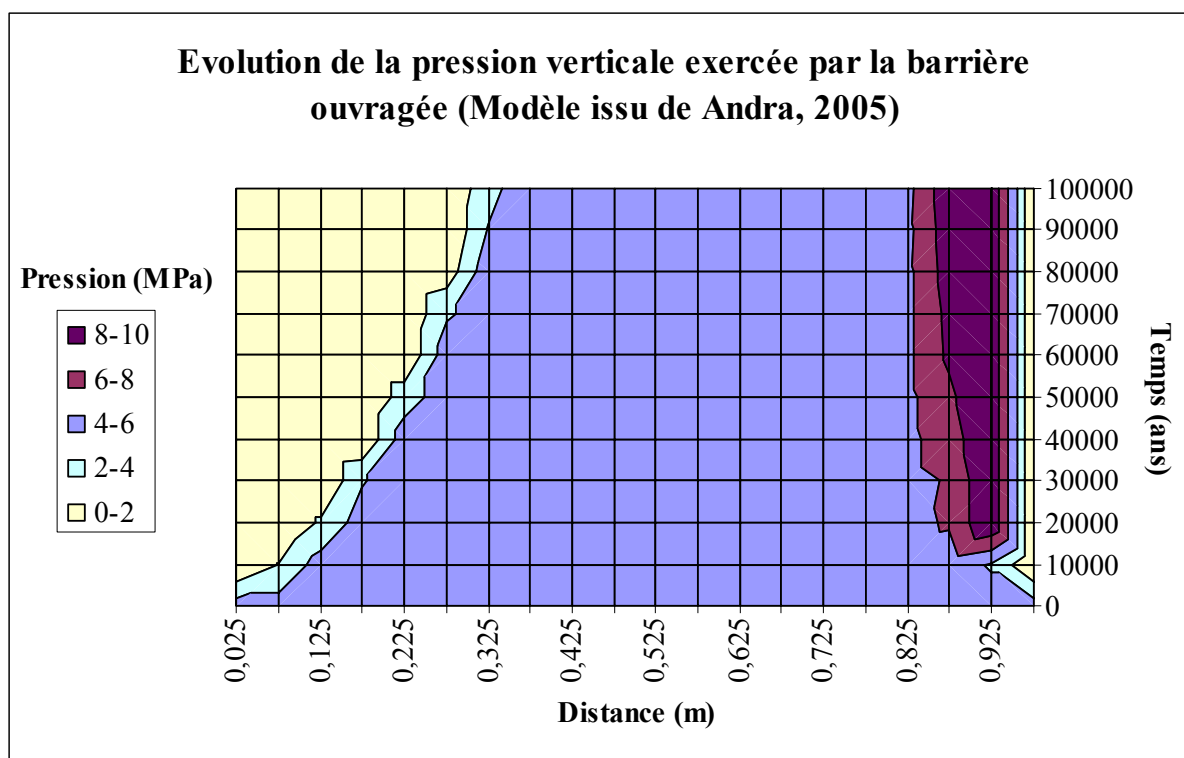


Figure 6.10 : Evolution de la pression de gonflement calculée à l'aide du modèle issu de Andra (2005b). Les variations obtenues sont relatives à la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche des profils) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (à droite des profils).

Dans la zone en contact avec le milieu géologique (à gauche de la figure), les pressions exercées par la barrière ouvragée sur les parois de l'alvéole de stockage diminuent au cours du temps simulé. Ce phénomène s'explique en majorité par l'illitisation de la montmorillonite. En effet, l'illite ne gonfle pas, et sa formation aux dépens de la montmorillonite diminue le pouvoir gonflant de l'ouvrage de stockage. De même, directement au contact des surconteneurs en acier (à droite de la figure), la chloritisation et la saponification de la montmorillonite autorisent une décroissance de la pression verticale engendrée par la barrière ouvragée. Cette tendance ne concerne que la dernière cellule de barrière ouvragée à l'interface avec le surconteneur. Notons cependant que la formation des produits de corrosion dans la cellule « surconteneur » est à l'origine d'une extension volumique (chapitre V). Cette évolution de la paroi du surconteneur n'est pas prise en compte dans les méthodes d'estimation de la pression de gonflement. Par conséquent, il est fortement probable que cette zone de barrière exerce, en réalité, une pression sur les murs de soutènement de l'alvéole de stockage. Après 10 000 ans, dans une zone un peu plus éloignée du fer métal (~0.9 m), la présence de montmorillonite et la précipitation massive de minéraux secondaires autorisent une augmentation du rapport entre le volume de montmorillonite et le

volume disponible pour la déformation de l'argile (porosité hors volume interfoliaire, voir figure 6.1). Il s'en suit alors un accroissement des pressions verticales (la montmorillonite ayant moins d'espace pour se déformer). Ce mécanisme est équivalent à une augmentation de la densité de la MX-80 pouvant être obtenue expérimentalement par l'accroissement du taux de compaction du matériau argileux. Dans la cellule en contact avec le surconteneur (la plus à droite du profil), ce ratio est nul, puisque la montmorillonite constitutive de la bentonite est totalement transformée (saponite, chlorite etc.). Le rapport entre le volume de montmorillonite et le volume disponible pour la déformation de l'argile est donc un paramètre déterminant dans l'évolution des pressions de gonflement de la barrière ouvragée.

Le modèle Komine (2004b) considère aussi le volume de montmorillonite et l'espace permettant l'extension volumique de la phase argileuse. Les variations obtenues sont présentées dans la figure 6.11. Bien que ce dernier modèle fournisse des valeurs de pression nettement plus faibles, les deux méthodes de calcul (Andra, 2005b et Komine, 2004) permettent l'identification du même mode d'altération de la capacité de gonflement de la barrière argileuse.

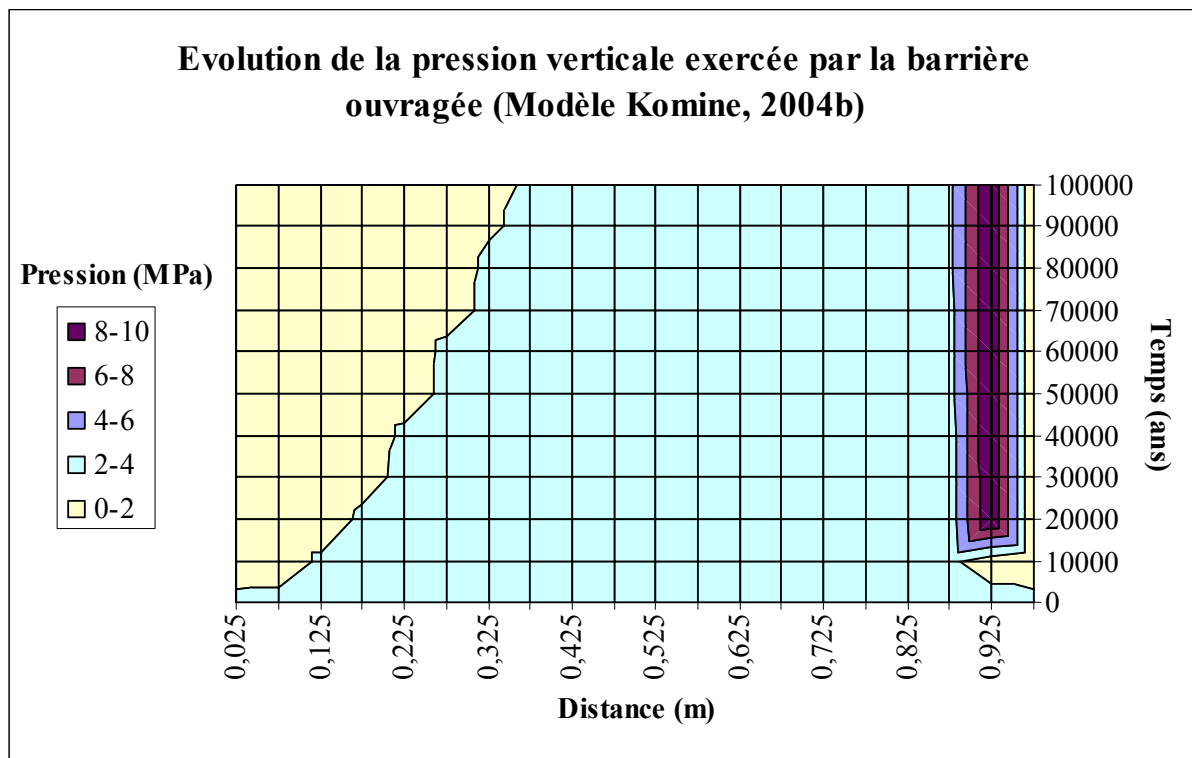


Figure 6.11 : Evolution de la pression de gonflement calculée à l'aide du modèle de Komine (2004b). Les variations obtenues sont relatives à la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche des profils) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (à droite des profils).

Il faut cependant avoir un regard critique sur l'augmentation de pression de gonflement obtenue à 0.9 m par les différents modèles. En effet, même si la précipitation massive de phases secondaires semble augmenter le rapport entre le volume de montmorillonite et le volume disponible pour son gonflement, et par conséquent la pression de gonflement, il est possible que cette précipitation engendre la cimentation des grains de minéraux présents dans la barrière ouvragée. Si un tel mécanisme était avéré, la pression de gonflement s'en trouverait diminuée. Le processus inverse peut être observé avec l'argilite du Callovo-Oxfordien. Les grains constitutifs de cette argilite sont fortement cimentés. La pression de gonflement exercée par un échantillon brut est alors extrêmement faible. Par contre, si par broyage en laboratoire, les grains sont mécaniquement désolidarisés (formation d'une poudre) puis recompactés, le matériau réhydraté est capable d'exercer des pressions de gonflement pouvant atteindre 700 kPa (Andra, 2005d). De plus, l'expérimentation réalisée *in situ* à Stripa (Jullien *et al.*, 1999 ; Perronnet, 2004) a mis en évidence une induration de la bentonite FoCa à l'interface avec l'acier au carbone à 170°C. La cimentation des grains pouvant potentiellement survenir dans la zone située à proximité du fer corrodé, il est difficile de tirer des conclusions sur le pouvoir gonflant de cette partie de la barrière ouvragée, et ceci malgré l'augmentation de pression calculée par les modèles.

Le modèle de gonflement, basé sur la théorie de la double couche diffuse (Tripathy *et al.*, 2004) est le plus complexe. Le modèle tient compte de la chimie de la solution interstitielle. Comme la relation empirique issue de Andra (2005b), le modèle n'est valable que pour la bentonite MX-80. Les variations obtenues sont présentées dans la figure 6.12.

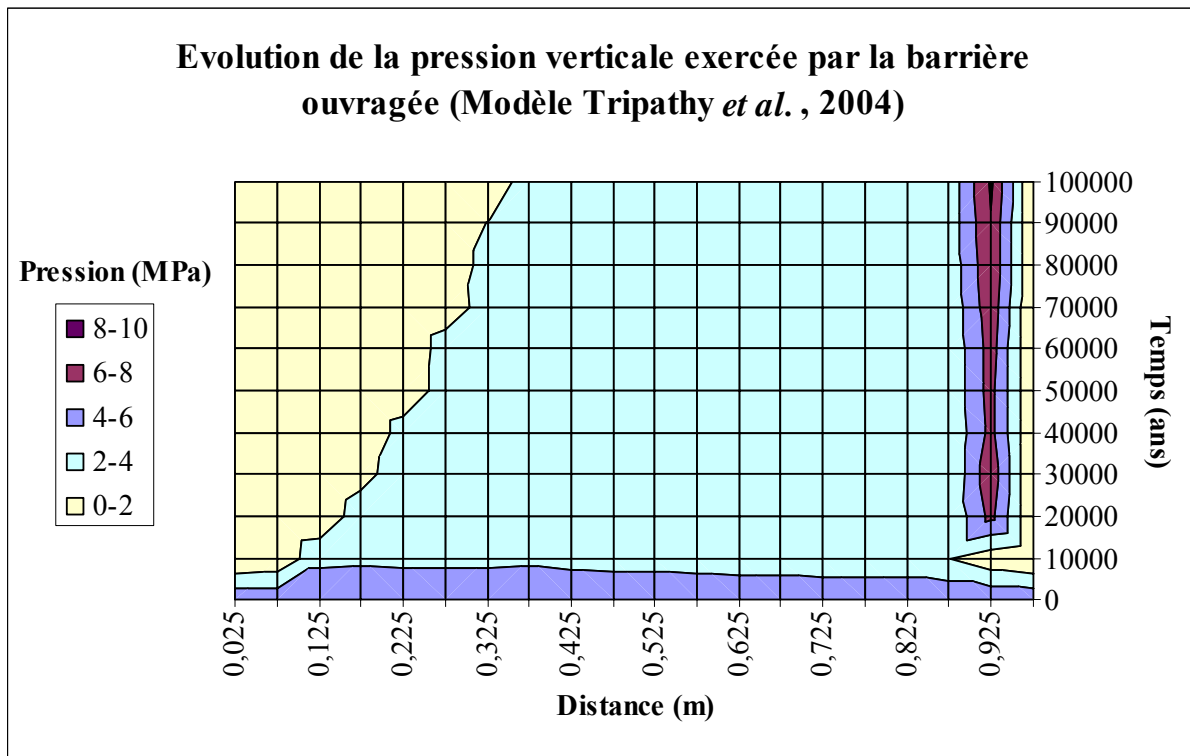


Figure 6.12 : Evolution de la pression de gonflement calculée à l'aide du modèle de Tripathy *et al.* (2004). Les variations obtenues sont relatives à la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche des profils) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réducteur (à droite des profils).

Après 10 000 ans, le modèle de Tripathy *et al.* (2004) rend compte d'une diminution de pression au centre de la barrière (dans la zone où la montmorillonite est toujours dominante, de 0.1 m à 0.9 m). Cette décroissance est due à l'augmentation des concentrations en sodium et calcium au sein de la bentonite MX-80, suite à la diffusion du fluide caractéristique de la formation géologique et aux modifications minéralogiques générées par la corrosion du fer en milieu réducteur. En effet, les concentrations influent considérablement sur la détermination de la longueur de Debye (figure 4.15). Ceci se répercute alors sur le calcul des pressions résultantes (Karnland *et al.*, 2002). Aux niveaux des interfaces, les mêmes mécanismes que pour les deux précédents modèles (Andra, 2005b et Komine, 2004b) sont identifiés.

Il est à noter que les trois méthodes de calcul de pressions verticales ne considèrent que la montmorillonite comme possédant des propriétés de gonflement. Les simulations ont mis en évidence des néoformations de smectite comme les saponites et les vermiculites. Cependant, en l'absence de lois relatives à leurs capacités de gonflement, ces phases secondaires ont été négligées et les bilans décrits reflètent donc l'altération maximale du

pouvoir gonflant de la barrière ouvragée. Par conséquent, les modèles proposés sous estiment probablement la capacité de gonflement de la barrière ouvragée qui garde un fort potentiel de gonflement, et ceci même 100 000 ans après sa mise en place.

6.5 Conclusion

Afin de connaître l'évolution des propriétés physiques de la barrière ouvragée, des lois plus ou moins empiriques ont été utilisées. La pertinence de ces lois en matière d'évolution de perméabilité et de pression de gonflement est difficile à évaluer. Elles sont souvent calées sur les densités standard des ouvrages en argile, et se limitent à la considération de quelques paramètres (porosité, teneur en argile etc.). Les évolutions de la perméabilité et du coefficient de diffusion effectif sont souvent reliées à la porosité, à un facteur empirique près.

L'analyse quantitative (absolue) des lois de perméabilité suggère que les relations empiriques, déterminées à partir de mesures expérimentales (e.g. Imbert *et al.*, 2004), caractérisent assez bien cette propriété physique de la barrière ouvragée. Cependant, cette approche se limite au matériau étudié, ce qui réduit la portée d'utilisation de ce type de loi. L'analyse qualitative (relative) démontre que les lois de perméabilité observent la même tendance, avec une diminution des valeurs calculées à mesure de la diminution de la porosité. L'application du modèle de Komine (2004a), destiné à déterminer les conductivités hydrauliques des bentonites compactées, fait cependant exception à la règle. En effet, la relation se base principalement sur la quantité de montmorillonite présente dans le système. Elle n'est donc pas adaptable lorsque la phase minérale disparaît suite aux processus d'illitisation, de saponification ou de chloritisation. La loi se situe plus près d'une évaluation de type sûreté que de l'évaluation du comportement phénoménologique. Malgré des différences de plusieurs ordres de grandeur, les modèles généraux de type Carman-Kozeny et Fair-Hatch, ainsi que la relation empirique issue de Imbert *et al.* (2004) convergent vers une diminution de la perméabilité à l'interface avec le milieu géologique, et à l'interface avec le surconteneur. Il est cependant difficile de chiffrer cette évolution, et ceci même avec la relation calée expérimentalement (Imbert *et al.*, 2004) puisqu'elle sort de son domaine de validité. Contrairement à une perception intuitive, les lois étudiées montrent que les transformations minéralogiques au sein de la barrière ouvragée n'ont pas d'effets négatifs sur la perméabilité de l'ouvrage de stockage.

Les lois de pression de gonflement, relatives à la présence d'argiles gonflantes, ont quant à elles des difficultés à prendre en compte la transformation de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. Elles montrent des évolutions dramatiques aux interfaces où cette phase disparaît. L'ensemble des relations utilisées se base sur des résultats expérimentaux relatifs à une bentonite saine (n'ayant subi aucune transformation minéralogique). Il est difficile de prévoir les pressions dans les zones de barrière où la montmorillonite est transformée en une autre phase argileuse gonflante (saponite ou vermiculite). En effet, la littérature existante ne fournit que très peu de renseignements relatifs à leur gonflement. Les trois modèles retenus afin d'évaluer le gonflement de la barrière convergent vers une décroissance de la pression à l'interface avec le milieu géologique (suite à l'illitisation de la montmorillonite). A l'interface avec le surconteneur, les modèles calculent une augmentation de pression. Ce phénomène résulte de la réduction de l'espace disponible pour la déformation de la montmorillonite. Cependant, la précipitation de phases secondaires peut engendrer une diminution de pression par cimentation des grains présents dans la barrière ouvragée. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans les relations fournies par la littérature. Ces incertitudes ne demeurent que sur des parties limitées de la barrière. En effet, seules ces extrémités ont subi des modifications notables de minéralogie.

Dans la majorité du profil, les propriétés physiques de la barrière ouvragée (perméabilité et pression de gonflement) ne semblent pas être drastiquement affectées par son évolution en situation de stockage. Par conséquent, les modèles vont dans le sens d'une barrière ouvragée qui conserve sa fonctionnalité sur le long terme (100 000 ans).

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

L'objectif de cette thèse était de développer la modélisation du comportement des barrières ouvragées en argiles en présence de fer libéré par les conteneurs métalliques, dans les conditions envisagées pour le stockage de déchets radioactifs. Ce travail de thèse aborde des aspects méthodologiques et fondamentaux, en raison de la complexité de la prise en compte des propriétés des matériaux. Ces différents aspects peuvent profiter à l'étude d'autres systèmes tels que les systèmes géothermiques, de stockage de CO₂, de diagenèse etc. En replaçant les travaux de la thèse dans le contexte du stockage de déchets radioactifs, il est possible de dégager plusieurs points marquants.

(1) La thèse a permis de mettre en place un modèle géochimique robuste. Une revue des données thermodynamiques et cinétiques a été conduite afin de simuler les processus géochimiques pouvant survenir lors de la mise en oeuvre d'une barrière ouvragée en bentonite compactée. Il s'agissait d'une part de compiler et de faire une analyse critique des données existantes sur les phases d'intérêt pour la modélisation de l'alvéole de combustible usé, et d'autre part, de mettre en oeuvre des méthodes empiriques de calcul de constantes d'équilibre afin de pallier aux insuffisances relevées dans les bases de données actuelles, principalement pour les phases argileuses.

(2) La modélisation des transformations minéralogiques est effectuée sur le long terme (100 000 ans). La température de 100°C appliquée sur l'ensemble du profil et durant toute la simulation provoque une altération maximale de la barrière ouvragée. Les modèles d'altération proposés semblent pertinents, puisque la plupart des résultats, acquis par simulations, sont cohérents avec les observations expérimentales réalisées à court terme (quelques mois) sur de l'argile en suspension en présence de fer métal (Perronnet, 2004 ; Lantenois, 2003 ; Guillaume, 2002 etc.). Schématiquement, la corrosion engendre des perturbations sur la chimie du fluide interstitiel (baisse du potentiel d'oxydoréduction ainsi qu'une augmentation du pH), ce qui crée une déstabilisation de la montmorillonite, avec une incorporation d'une partie des ions (Fe²⁺) dans des chlorites (Fe^{II}Al) et des saponites (Fe^{II}).

Des néoformations de magnétite, zéolite, greenalite, et chrysotile sont aussi identifiées au niveau de cette interface. Bien que KIRMAT n'ait pas été conçu dans le but de simuler la corrosion des métaux, les estimations calculées des produits de corrosion obtenus sur la paroi du surconteneur sont cohérents avec les expérimentations de Bataillon (1997). La magnétite est essentiellement néoformée. La sidérite est aussi identifiée, cependant les volumes calculés sont extrêmement faibles. La précipitation limitée de cette phase est essentiellement due à la pression partielle en dioxyde de carbone non renouvelée dans le système considéré. La formation de sidérite épuise alors cette réserve et le minéral ne peut plus être précipité. Au niveau de l'interface avec le milieu géologique, l'illitisation et la saponification de la montmorillonite sont les principales modifications minéralogiques obtenues.

(3) Un des objectifs de thèse était de quantifier le plus précisément possible l'apparition des fronts d'altération à l'interface avec la formation géologique et avec un surconteneur en acier. Au niveau de la première interface, l'exercice a permis de conclure à une avancée du front d'altération en fonction de la diffusion du fluide géologique au cours du temps simulé. Les simulations ont identifié une illitisation et une saponification de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80. De par les modifications minéralogiques qu'il engendre au sein de la barrière, le fluide géologique constitue le principal vecteur d'altération de la MX-80. Cependant, la composition se voulant caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien n'a pas été mesurée *in situ*, mais calculée pour être à l'équilibre avec l'argilite. Il existe par conséquent des incertitudes sur la chimie du fluide utilisé, notamment sur la concentration en potassium déterminante dans le processus d'illitisation. L'étude de sensibilité de la concentration en potassium (revue à la baisse), conduite dans cette thèse, montre une progression du front d'altération par la diffusion du fluide géologique inférieure à l'avancée observée dans les simulations de référence. En ce qui concerne l'interface entre l'argile et le fer, les simulations du comportement de la bentonite en présence de fer font apparaître des modifications minéralogiques se limitant à la partie située à proximité de la source de fer (néoformation de saponite et de chlorite), en cohérence avec les données expérimentales. Du point de vue chimique et minéralogique, la majorité de la barrière n'est que peu affectée par le processus de corrosion. Le front d'altération ne progresse pas à l'intérieur de toute la barrière ouvragée au cours du temps simulé (7.5 cm à 100 000 ans pour une température de 100°C), il se caractérise surtout par une précipitation massive de phases secondaires à proximité du surconteneur.

(4) L'originalité de ce travail est d'aborder, pour des argiles mises en situation de stockages, les effets en retour de la modification chimique et minéralogique des argiles sur leurs caractéristiques de transport (porosité, coefficient de cimentation, coefficient de diffusion effectif, et perméabilité). La diffusion moléculaire est le vecteur principal du transport de masse dans les bentonites compactées. Les simulations ont mis en évidence une réduction de porosité au niveau des interfaces barrière ouvragée / milieu géologique et barrière ouvragée / surconteneur en acier. Cette tendance reflète le transport de masse avec un apport d'éléments au sein de la bentonite compactée. Il en résulte une diminution du coefficient de diffusion effectif au niveau des deux extrémités de barrière. Ce coefficient intervenant dans le calcul du transport de masse diminue à son tour le flux d'éléments migrants vers la MX-80. Bien que les processus de convection puissent être négligés, compte tenu des propriétés de conductivité hydraulique du milieu étudié, l'effet en retour sur les perméabilités intrinsèques a été abordé. On note alors une baisse drastique de la capacité à laisser circuler les fluides dans la zone en contact avec le surconteneur, et dans une moindre mesure dans la zone en contact avec le milieu géologique. Avec la description géochimique employée, et bien que dans ces zones, les lois de perméabilité utilisées sortent de leurs domaines de validité, la tendance générale va vers une diminution de la conductivité hydraulique. Il est cependant délicat de conclure à une optimisation des propriétés de confinement de la bentonite MX-80 au niveau de ces deux extrémités. Toutefois, au regard des simulations obtenues, la majeure partie de la barrière conserve ses propriétés initiales (dans la partie centrale des profils), et ceci même après 100 000 ans d'altération à 100°C.

(5) L'évolution des pressions de gonflement ont été abordées *via* trois modèles différents : un premier modèle basé sur la théorie de la double couche diffuse et deux autres modèles basés sur des relations empiriques. Les trois méthodes convergent en prévoyant une diminution des pressions de gonflement exercées au niveau de la zone en contact avec le milieu géologique. Cette baisse du gonflement suit la progression du front d'altération généré par la diffusion du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (illitisation et saponification de la montmorillonite). La barrière ouvragée perd alors une partie de sa capacité de gonflement à mesure du temps simulé (environ 35 cm de barrière est affecté après 100 000 ans à 100°C). Dans la maille en contact direct avec le conteneur, une diminution de pression est aussi constatée suite à la saponification et à la chloritisation de la montmorillonite, qui est totalement transformée. Cependant, l'extension volumique de la paroi du surconteneur par la formation des produits de corrosion n'a pas été considérée dans

le calcul de la pression de gonflement. A l'inverse, dans la partie un peu plus éloignée de l'interface avec le fer, une augmentation de pression est générée par l'accroissement du rapport entre le volume de montmorillonite et le volume permettant la déformation de la phase argileuse. Ce phénomène est initié par la néoformation de phases secondaires et la conservation du volume initial de montmorillonite. Les trois modèles convergent alors vers une augmentation de pression. Cependant, la néoformation de minéraux secondaires dans cette zone peut créer, localement, une cimentation des grains au sein de la barrière. Si un tel mécanisme se produit, la capacité de gonflement sera affectée. Le modèle de pression de gonflement basé sur la théorie de la double couche diffuse prédit après 100 000 ans une diminution de pression dans la majorité du profil. Cette décroissance est attribuée à une augmentation de la force ionique de la solution interstitielle de la barrière. Ce phénomène est généré par la rupture de l'équilibre initial entre le fluide interstitiel et l'ensemble des phases minérales constitutives de la bentonite MX-80. Cependant, même après 100 000 ans, plus de la moitié de la barrière conserve des pressions de gonflement satisfaisantes (entre 2 MPa et 6 MPa selon les modèles). Les variations de pression obtenues font suite à une altération maximale de la barrière, puisqu'une température constante de 100°C a été appliquée au système géochimique sur toute la durée simulée. De plus, les simulations ont mis en évidence la néoformation de smectite comme les saponites et les vermiculites. Ces phases n'ont pas été prises en compte dans l'estimation des pressions de gonflement. Les valeurs calculées sont de ce fait légèrement sous estimées.

Perspectives

Au terme de ce travail, plusieurs points restent à approfondir. Dès à présent, il est possible de dégager quelques perspectives pour des travaux expérimentaux ou de modélisation.

(1) Les modélisations futures doivent intégrer dans KIRMAT une meilleure prise en compte des gaz et notamment de l'hydrogène, produit par la corrosion des métaux en milieu réducteur, en traitant le problème d'un volume de gaz en milieu non saturé. Ceci devrait permettre d'améliorer le modèle de corrosion. En conditions réduites, la corrosion libère du fer et de l'hydrogène gazeux susceptible de perturber l'environnement proche des colis de déchets. De même, la réaction d'hydrolyse du fer métal peut être limitée par la désaturation en fluide de la zone concernée, surtout si le milieu est peu perméable, engendrant une éventuelle accumulation de ce gaz. Pour être en mesure de confirmer la stabilité et la sûreté du stockage à long terme, la réactivité du gaz vis-à-vis de son environnement doit être appréhendée. De plus, la diffusion de l'hydrogène (en relation directe avec la perméabilité) et les pressions qu'il engendre dans le matériau argileux doivent être considérées.

(2) L'introduction dans les modèles d'un gradient de température, variant dans le temps et dans l'espace, serait plus représentative des conditions de stockage. Les simulations présentées dans le manuscrit de thèse ne tiennent pas compte de cette évolution, une température constante de 100°C ayant été appliquée au système géochimique. Les modifications minéralogiques ainsi obtenues reflètent une altération maximale de la barrière ouvragée. Il serait cependant pertinent de fournir des modèles plus proches de la réalité de confinement. Des modèles thermiques développés par l'Andra intègrent les variations de température, dues à la décroissance de la radioactivité, ainsi que les variations des vitesses de corrosion des parois métalliques (fonctions de la température). Cette perspective présuppose que les constantes thermodynamiques et cinétiques des phases d'intérêt pour le stockage soient identifiées pour des gammes de température comprises entre 25°C et 100°C (échelle de température supposée dans les conditions de stockage). Des modélisations ont été menées au CGS en considérant différents profils de température, représentatifs des concepts de l'Andra à cette époque (Kluska, 2001a ; Kluska, 2001b ; Kluska et Fritz, 2002). Cependant, la complexité du système était telle que les modèles n'excédaient pas plus de 20 ans de

simulation. De plus, les transferts de chaleur dans la barrière ouvragée doivent continuer à être étudiés en milieu biphasique (solide et liquide), mais surtout en milieu triphasique (solide, liquide et gaz) afin de pouvoir relier les modèles au point précédent (migration de l'hydrogène).

(3) De nombreuses études ont été menées afin d'évaluer les pressions de gonflement des barrières ouvragées en bentonite compactée. Cependant, les lois de pression de gonflement ne portent que sur des matériaux sains, n'ayant subi aucune modification minéralogique. L'effort doit être poursuivi vers l'estimation des pressions de gonflement en considérant les phases argileuses susceptibles de se former dans le système (saponite et vermiculite). Les impacts respectifs de la température et de la chimie de la solution hydratant le matériau doivent aussi être mieux caractérisés. L'acquisition de données expérimentales complémentaires est nécessaire au développement de modèles de pression de gonflement plus rigoureux, prenant en compte la température, la force ionique de la solution, la densité du matériau, et la proportion de phases gonflantes.

(4) Un jeu de constantes thermodynamiques pour les phases d'intérêt pour le stockage doit être établi pour toutes les conditions de pression et de température attendues durant la période de confinement. Le développement d'une telle base de données thermodynamiques est une perspective sur laquelle l'Andra travaille. Dans le futur, cette base permettra de respecter une cohérence entre les différents travaux réalisés par ou pour l'Agence.

(5) Il est aussi nécessaire de porter les efforts vers le développement d'une base de données cinétiques plus complète afin de mieux prendre en compte les résultats expérimentaux acquis sur le court terme, dans des modélisations à très long terme. De plus, la cinétique de précipitation des produits de corrosion (notamment la magnétite) intervient dans le processus d'altération des surconteneurs en milieu réduit (vitesse de corrosion, pression en hydrogène), et semble cruciale sur le comportement de l'argile en présence de fer.

(6) Le dernier point des perspectives concerne le changement d'échelle. En effet, la barrière ouvragée n'est pas le seul constituant du système de confinement. D'autres matériaux rentrent dans l'architecture de l'ouvrage de stockage (béton, conteneur, argilite du Callovo-Oxfordien etc.), et sont en cours d'étude. On peut donc espérer que dans un futur proche

l'ensemble des connaissances soit compilé dans un modèle, en trois dimensions, présentant ainsi une vision complète de l'évolution d'une alvéole de stockage de déchets radioactifs.

Références bibliographiques

- Aagaard P. and Helgesson H.C.** (1982) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions, 1. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, Volume 282, pages 237-285
- Aagaard P., Jahren J.S., Harstad A.O., Nilsen O. and Ramm M. (2000)** - Formation of grain-coating chlorite in sandstones. Laboratory synthesized vs. natural occurrences. *Clay Minerals*, Volume 35, Pages 261-269
- Acker J. G. and Bricker O. P.** (1992) - The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 56, Issue 8, August 1992, Pages 3073-3092
- ADEME** (2002) - Bilan environnemental sur les filières de recyclage : l'état des connaissances, Mai 2002. ISBN 2-86817-663-1, 40 pages
- Alekseyev V. A., Medvedeva L. S., Prisyagina N. I., Meshalkin S. S. and Balabin A. I.** (1997) - Change in the dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral precipitation and approach to equilibrium, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 61, Issue 6, March 1997, Pages 1125-1142
- Alkattan M., Oelkers E. H., Dandurand J.-L. and 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*, Volume 151, Issues 1-4, 1 October 1998, Pages 199-214
- Andra** (2005a) - Dossier 2005, référentiel du site Meuse/Haute-Marne, tome 1, Histoire géologique et état actuel, rapport n° CRPADS040022A.DOC, 664 pages
- Andra** (2005b) - Dossier 2005, référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue, tome 1, matériaux à base d'argiles gonflantes, rapport n° CRPASC040015T1.DOC, 581 pages
- Andra** (2005c) - Dossier 2005, référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue, tome 3, corrosion des matériaux métalliques, rapport n° CRPASC040015T3.DOC, 581 pages
- Andra** (2005d) - Dossier 2005, référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue, tome 4, matériaux à base d'argilites excavées et remaniées, rapport n° CRPASC040015T4.DOC, 72 pages

- Andra** (2005e) - Dossier 2005, Référentiel de comportement des radionucléides et des toxiques chimiques d'un stockage dans le Callovo-Oxfordien jusqu'à l'homme, Site de Meuse/Haute-Marne, *Tome 1/2, rapport n° CRPASTR040032, 598 pages*
- Archie G. E.** (1942) - The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Trans. AIME, Volume 146, Pages 54-61*
- Arvidson R. S., Ertan I. E., Amonette J. E. and Luttge A.** (2003) - Variation in calcite dissolution rates : A fundamental problem? *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 67, Issue 9, 1 May 2003, Pages 1623-1634*
- Awad A., van Groos A. F. K. and Guggenheim S.** (2000) - Forsteritic olivine: effect of crystallographic direction on dissolution kinetics, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 64, Issue 10, May 2000, Pages 1765-1772*
- Badaut D., Besson G., Decarreau A. and Rautureau R.** (1985) - Occurrence of a ferrous trioctahedral smectite in recent sediments of Atlantis II Deep, Red Sea, *Clay Minerals, Volume 20, Pages 389-404*
- Bataillon C.** (1997) - Étude des couches formées sur un acier XC38 corrodé en milieu argileux. *Rapport CEA n° RT-SCECF 441*
- Bataillon C., Musy C. et Roy M.** (2001) - Corrosion des surconteneurs de déchets, cas d'un surconteneur en acier faiblement allié, *Journal de Physique IV France, Volume 11, Pages 267-274*
- Bauer A. and Berger G.** (1998) - Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C, *Applied Geochemistry, Volume 13, Issue 7, September 1998, Pages 905-916*
- Bear J.** (1972) – Dynamics of fluids in Porous Media, *Dover Publications, New York, 764 pages*
- Berner R. A.** (1980) - Early diagenesis: A theoretical approach, *Holland H. D. (ed), Princeton Series in geochemistry, 241 Pages*
- Berner, R. A. and Schott, J.** (1982) - Mechanism of pyroxene and amphibole weathering: II. Observations of soil grains. *American Journal of Science, Volume 282, Pages 1214-1231*
- Bettison-Varga L. and Mackinnon I.D.R.** (1997) - The role of randomly mixed-layered chlorite/smectite in the transformation of smectite to chlorite, *Clays and Clay Minerals, Volume 45, Pages 506-516*
- Bickmore B.R., Bosbach D., Hochella M.F. Jr., Charlet L.** (2001) - In situ Atomic Force Microscopy study of Hectorite and Nontronite dissolution: Implications for

- phyllosilicate edge structures and dissolution mechanisms, *American Mineralogist*, Volume 86, Pages 411-423
- Bildstein O., Trotignon L., Perronnet M. and Jullien M.** (2006) - Modelling iron–clay interactions in deep geological disposal conditions, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, Volume 31, Issues 10-14, Pages 618-625
- Bird G., Boon J. and Stone T.** (1986) - Silica transport during steam injection into oil sands : 1. Dissolution and precipitation kinetics of quartz: New results and review of existing data, *Chemical Geology*, Volume 54, Issues 1-2, 30 January 1986, Pages 69-80
- Blanc P.** (1996) - Organisation de l'empilement des minéraux interstratifiés illite/smectite : modélisation thermodynamique et application au domaine expérimental, *Thèse de l'université de Strasbourg*, 204 pages
- Börgesson L. and Hernelind J.** (1999) - Coupled Thermo-Hydro-Mechanical calculations of the water saturation phase of a KBS-3 deposition hole. *SKB technical report TR-99-41*, Stockholm, Sweden, 87 pages
- Bosbach D. and Rammensee W.** (1994) - In situ investigation of growth and dissolution on the (010) surface of gypsum by Scanning Force Microscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 58, Issue 2, January 1994, Pages 843-849
- Brouard C., Melkior T., Motellier S., Berne P., Thoby D., Yahiaoui S., Alincant D. and Alberto J.C.** (2004) - Projet GL -Migration de radionucléides dans la bentonite MX80, *Rapport CEA n°C.RP.3CEA.04.002*
- Bultel F.** (2001) - Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels, *Thèse de l'école nationale des ponts et chaussées*, 290 pages
- Busenberg E. and Plummer L. N.** (1986) - A comparative study of the dissolution and crystal growth kinetics of calcite and aragonite, *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1578, Pages 139-168
- Cai C., Worden R.H., Bottrell S.H., Wang L. and Yang C.** (2003) - Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China, *Chemical Geology*, Volume 202, Issues 1-2, 15 December 2003, Pages 39-57
- Cairanne G., Aubourg C., Pozzi J.P., Moreau M.-G., Decamps T. and Marolleau G.** (2004) - Laboratory chemical remanent magnetization in a natural claystone: a record of two magnetic polarities, *Geophys. J. Int.*, Volume 159, Pages 909–916

- Canals M. and Meunier J. D.** (1995) - A model for porosity reduction in quartzite reservoirs by quartz cementation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 59, Issue 4, February 1995, Pages 699-709
- Casey W. H., Carr M. J. and Graham R. A.** (1988) - Crystal defects and the dissolution kinetics of rutile, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 52, Issue 6, June 1988, Pages 1545-1556
- Cathelineau M. and Izquierdo G.** (1988) - Temperature - composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system, *Contribution to Mineralogy & Petrology*, Volume 100, Pages 418-428
- Chaïrat C.** (2005) - Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques. Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs, *Thèse de l'université de Toulouse III*, 266 p.
- Chermak J.A. and Rimstidt J.D.** (1989) - Estimating the thermodynamic properties (G_f and H_f) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions, *American Mineralogist*, Volume 74, Pages 1023-1031
- Chermak J.A. and Rimstidt J.D.** (1990) - Estimating the free energy of formation of silicate minerals at high temperatures from the sum of polyhedral contributions, *American Mineralogist*, Volume 75, Pages 1376-1380
- Chiarello R. P., Wogelius R. A. and Sturchio N. C.** (1993) - In-situ synchrotron X-ray reflectivity measurements at the calcite-water interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 57, Issue 16, August 1993, Pages 4103-4110
- Chivot J.** (2004) – Thermodynamique des produits de corrosion, *Andra*, Février 2004, collection sciences et techniques, 341 pages
- Chivot J.** (1998) - Sélections de données thermodynamiques concernant le système Fe-H₂O, *Rapport CEA, RT-SCECF 481*
- Chivot J.** (1995) - Identification et solubilité des produits de corrosion des conteneurs ou surconteneurs métalliques, *Rapport Andra, C NT 5CEA 95-001*, 78 pages
- Chou L. and Wollast R.** (1985) - Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite, *American Journal of Science*, December 1985, Volume 285, Pages 963-993
- Chou L. and Wollast R.** (1984) - Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 48, Issue 11, November 1984, Pages 2205-2217
- Cornell R.M. and Schwertmann U.** (1996) - The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, *VCH, Weinheim*.

- Coudrain-Ribstein A.** (1988) - Transport d'éléments et réactions géochimiques dans les aquifères, , *Thèse de l'université de Strasbourg*, 375 pages
- Criaud A., Fouillac C. and Marty B.** (1989) - Low enthalpy geothermal fluids from the Paris Basin. 2 - Oxidation-reduction state and consequences for the prediction of corrosion and sulfide scaling, *Geothermics, Volume 18, Pages 711-727*
- 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, *Rapport Andra n° C NT AMAT 98-053/A*
- Desgranges C., Bertrand N., Gauvain D., Terlain A., Poquillon D. and Monceau D.** (2004) - Model for low temperature oxidation during long-term interim storage, *Andra, Proceedings of the 2nd International Workshop, Nice septembre 2004, collection sciences et techniques, 201 pages*
- Devineau K., Bihannic I., Michot L., Villiéras F., Masrouri F., Cuisinier O., Fragneto G. and Michau N.** (2006) - In situ neutron diffraction analysis of the influence of geometric confinement on crystalline swelling of montmorillonite, *Applied Clay Science, Volume 31, Issues 1-2, January 2006, Pages 76-84*
- Devineau K., Bihannic I., Villiéras F., Montargès-Pelletier E., Maddi S., Barrés O., Pelletier M., Razafitianamaharavo A., Michot L. and Jdid E.A.** (2005) - Compréhension du comportement à long terme d'une barrière ouvragée en argile pour le stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde, *rapport Andra n° CRPIENG051, 133 pages*
- Dove P. M.** (1994) - The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25 to 300°C, *American journal of sciences, Volume 294, Issues 6, Pages 665-712*
- Dove P. M. and Platt F. M.** (1996) - Compatible real-time rates of mineral dissolution by Atomic Force Microscopy (AFM), *Chemical Geology, Volume 127, Issue 4, 31 May 1996, Pages 331-338*
- Drever J.I. and Clow D.W.** (1995) - Weathering rates in catchments, *Brantley, S., and White, A., eds., Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals: Reviews in Mineralogy: Washington DC, Mineralogical Society of America, Pages 463-483*
- Drits V. A., Lindgreen H., Sakharov B. A. and Salyn A. S.** (1997) - Sequence structure transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales, North Sea, *Clay Minerals., Volume 33, Pages 351-371*

- Eberl D.** (1978) - The reaction of montmorillonite to mixed-layer clay: the effect of interlayer alkali and alkaline earth cations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 42, Issue 1, January 1978, Pages 1-7
- Eberl D. and Hower J.** (1977) - The hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay, *Clays and Clay Minerals*, July 1977, Volume 25, Issue 3, pages 215-227
- Eriksen T.E. and Jansson M.** (1996) - Diffusion of I⁻, Cs⁺ and Sr²⁺ in compacted bentonite - Anion exclusion and surface diffusion, *SKB Technical Report 96-16*, SKB, Stockholm, Sweden
- Eslinger E. and Peaver D.** (1988) - Clay minerals for petroleum geologists and engineers, *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course Notes*, Number 22
- Farquhar M. L., Wogelius R. A. and Tang C. C.** (1999) - In situ synchrotron x-ray reflectivity study of the oligoclase feldspar mineral–fluid interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 63, Issue 10, May 1999, Pages 1587-1594
- Faivre D.** (2004) - Propriétés cinétiques, minéralogiques et isotopiques de la formation de nanomagnétites à basse température : implication pour la détermination de critères de biogénicité, *thèse de l'université Paris 7*, 236 pages
- Faivre D., Agrinier P., Menguy N., Zuddas P., Pachana K., Gloter A., Laval J. Y. and Guyot F.** (2004) - Mineralogical and isotopic properties of inorganic nanocrystalline magnetites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 68, Issue 21, 1 November 2004, Pages 4395-4403
- Foct F. et Vigne P.** (2004) - Influence du degré de saturation de l'argile MX80 sur la corrosion de l'acier au carbone. *Rapport EDF R&D HT-29/04/024/A*
- Fritz B., Noguera C., Clement A. and Baronnet A.** (2005) - Nanokin: a geochemical computer model for dissolution, nucleation and growth of clay minerals of clay minerals in aqueous solutions, *TOURS 2nd international meeting, March 14-18 2005, Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*.
- Fritz B.** (1981) - Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques, *Thèse Sci., Strasbourg, Université Louis Pasteur et Sci. Géol., Mém.*, 65, 197 pages
- Gailhanou H.** (2005) - Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux, thèse de l'université Aix Marseille II

- Ganor J., Huston T. J. and Walter L. M.** (2005) - Quartz precipitation kinetics at 180°C in NaCl solutions-Implications for the usability of the principle of detailed balancing, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 69, Issue 8, 15 April 2005, Pages 2043-2056
- Gaucher É.C., Blanc P., Bardot F., Braibant G., Buschaert S., Crouzet C., Gautier A., Girard J.-P., Jacquot E., Lassin A., Negrel, G., Tournassat, C., Vinsot, A., and Altmann, S.** (2006) - Modelling the porewater chemistry of the Callovian–Oxfordian formation at a regional scale, *Comptes Rendus Geosciences*, Volume 338, Issues 12-13, October 2006, Pages 917-930
- Gérard F.** (1996) - Modélisation géochimique thermodynamique et cinétique avec prise en compte des phénomènes de transport de masse en milieu poreux saturés, *Thèse de l'université de Strasbourg*, 250 p.
- Gérard F., Clément A. and Fritz B.** (1998) - Numerical validation of an Eulerian hydrochemical code using a 1D multisolute mass transport system involving heterogeneous kinetically controlled reactions, *Journal of Contaminant Hydrology*, Volume 30, Issues 3-4, April 1998, Pages 201-216
- Goutelard F. and Charles Y.** (2004) - Etude de l'effet de la température et de la viscosité de l'eau sur les paramètres de la diffusion dans les argilites du Callovo-oxfordien et la bentonite, *rapport Andra n°C.NT.PSTR.04.009*
- Grandstaff D. E.** (1978) - Changes in surface area and morphology and the mechanism of forsterite dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 42, Issue 12, December 1978, Pages 1899-1901
- Gras J.-M.** (2001) - Modélisation semi-empirique de la corrosion des aciers non alliés en situation de stockage. Actualisation du modèle EDF 1996. *Rapport EDF R&D*, HT-40/01/004
- Gueguen and Palciauskias** (1992) - Introduction à la physique des roches, *Hermann éditeurs des sciences et des arts, Paris*, 229 pages
- Guillaume D.** (2002) - Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C, *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I*, 210 pages
- Guillaume D., Abdelmoula M., Pironon J., Ghanbaja J.** (2001) - Valence determination of iron in clays by electron energy loss spectroscopy. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beih. z. European Journal of Mineralogy*, Volume 13, page 70

- Guillaume D., Neaman A., Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villieras F., Baronnet A. and Michau N.** (2003) - Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic Fe. *Clay Minerals, Volume 38, Pages 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°C and 300°C in the presence of Fe oxides. *Clay Minerals, Volume 39, Pages 17-34*
- Guy C. and Schott J.** (1989) - Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide, *Chemical Geology, Volume 78, pp. 181-204.*
- Hayashi H. and Yamada M.** (1990) – Kinetics of dissolution of noncrystalline oxides and crystalline clay minerals in a basic Tiron solution, *Clays Clay Minerals, Volume 38, Pages 308-314*
- Hees P. A. W. v., Lundström U. S. and Mörth C. -M.** (2002) - Dissolution of microcline and labradorite in a forest O horizon extract: the effect of naturally occurring organic acids, *Chemical Geology, Volume 189, Issues 3-4, 30 September 2002, Pages 199-211*
- Helgeson H.C., Murphy W. M. and Aagaard P.** (1984) - Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 48, Issue 12, December 1984, Pages 2405-2432*
- Hellmann R.** (1994) - The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200 and 300°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 58, Issue 2, January 1994, Pages 595-611*
- Hillier S. and Velde B.** (1992) - Chlorite interstratified with a 7 Å mineral an example from offshore Norway and possible implications for the interpretations of the compositions of diagenetic chlorites, *Clay Minerals, volume 27, Pages 475-486*
- Hochella M.F. Jr and Banfield J.F.** (1995) - Chemical weathering of silicates in nature : a microscopic perspective with theoretical considerations, *White A.F. & Brantley S.F. eds. Reviews in mineralogy, Volume 31, Pages 353-406*
- Hökmark H.** (2004) - Hydration of the bentonite buffer in a KBS-3 repository, *Applied Clay Science, Volume 26, Issues 1-4, August 2004, Pages 219-233*
- Holmes P. R. and Crundwell F. K.** (2000) - The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 64, Issue 2, January 2000, Pages 263-274*

- Hower J., Eslinger E.V., Hower M.E. and Perry E.A.** (1976) - The mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. *Geological Society of America Bulletin*, Volume 87, Pages 727-757
- Huang W.L., Longo J.M. and Pevear D.R.** (1993) - An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer, *Clays and Clay Minerals*, Volume 41, Pages 162-177
- Huertas F. J., Caballero E., Jiménez de Cisneros C., Huertas F. and Linares J.** (2001) - Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions, *Applied Geochemistry*, Volume 16, Issue 4, March 2001, Pages 397-407
- Idemitsu K., Yano S., Xiaobin X., Inagaki Y., Arima T., Mitsugashira T., Hara M. and Suzuki Y.** (2002) - Diffusion behavior of iron corrosion products in buffer materials, *Proceedings of Materials Research Society Symposium on Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV*, Volume 713, Pages 113-120
- Imbert C., Billaud P., Touzé G. and Dang D.** (2004) - Comportement Thermo-hydro-mécanique d'une argile gonflante méthodologique en situation de stockage. Lot 1-1 : acquisition des paramètres de comportement hydraulique et hydromécanique de base de l'argile MX80 à l'état saturé. Rapport final. Note technique NT-SCCME 202
- Inoue A. and Utada M.** (1983) - Further investigations of a conversion serie of dioctaedral mica/smectite in the Shinzan hydrothermal alterartion area, northern Japan, *Clays and Clay Minerals*, Volume 31, Pages 401-412
- Inoue A. and Utada M.** (1991) - Smectite-to-chlorite transformation in thermally metamorphosed volcanoclastic rocks in the Kamikita area, North Honshu, Japan, *American Mineralogist*, Volume 76, Pages 628-640
- Inskeep W. P. and Bloom P. R.** (1985) - An evaluation of rate equations for calcite precipitation kinetics at pCO_2 less than 0.01 atm and pH greater than 8, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 49, Issue 10, October 1985, Pages 2165-2180
- Jacquot E.** (2000) - Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques entre fluides de bassin et socle cristallin: application au site expérimental du programme européen de recherche en géothermie profonde (Soultz-sous-Forêts, Bas-Rhin, France). *Thèse de l'université de Strasbourg*, 202 pages
- Jacquot E.** (2002) – Composition des eaux interstitielles des argilites du Callovo-Oxfordien non perturbées : état de la modélisation à juillet 2002, *Direction Scientifique de l'ANDRA, Note Technique D NT ASTR 02-041*, 29 juillet 2002, 13 pages

- Jennings A.A. and Kirchner D.J.** (1984) - Instantaneous equilibrium approximation analysis, *J. Hydraul. Eng., Proc. Am. Soc. Civ. Eng., Volume 11, Pages 1700-1717*
- Johnson J.W., Oelkers E. H. et Helgeson H. C.** (1992) - SUPCRT92 : Software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions among them as functions of temperature and pressure, *Computers and Geosciences, Volume 18, Pages 899-947*
- Jordan G., Higgins S. R., Eggleston C. M., Swapp S. M., Janney D. E. and Knauss K. G.** (1999) - Acidic dissolution of plagioclase: in-situ observations by hydrothermal atomic force microscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 63, Issues 19-20, October 1999, Pages 3183-3191*
- Jullien M., Pozo C., Latrille C., Papillon F., Gatabin C., Habert B., Raynal J., Poinsot C. and Bataillon C.** (1999) - Evolution d'une barrière ouvragée sous gradient thermique, expériences in situ de Stripa. Comportement du fer et du silicium dans l'argile FoCa. Commissariat à l'Energie Atomique. DCC/DESD/SESD/LMGS-LGEM, NT SESD 99- 49, 132
- Kalinowski B. E. and Schweda P.** (1996) - Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 60, Issue 3, February 1996, Pages 367-385*
- Karnland O.** (1997) - Bentonite swelling pressure in strong NaCl solutions. Correlation between model calculations and experimentally determined data. SKB Technical Report 97-31, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management, Stockholm, Sweden
- Karnland O., Muurinen A., and Karlsson F.** (2002) - Bentonite swelling pressure in NaCl solutions - experimentally determined data and model calculations. *In Symposium on Large-Scale Field Tests in Granite, Sitges, Spain, 2002*
- Kieffer B., Jové C. F., Oelkers E. H. and Schott J.** (1999) - An experimental study of the reactive surface area of the Fontainebleau sandstone as a function of porosity, permeability, and fluid flow rate, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 63, Issue 21, November 1999, Pages 3525-3534*
- Kluska J.-M.** (2001a) - Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans une barrière ouvragée en bentonite : simulations dans des conditions réductrices, de 60 à 180°C, en absence et en présence d'une source de fer, sur une durée de 20 ans, *Rapport ANDRA C.RP. 0 CGS 01-004*

- Kluska J.-M.** (2001b) - Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans une barrière ouvragée en bentonite, avec prise en compte des phénomènes de transport de masse, *Rapport ANDRA C.RP. 0 CGS 01-005*
- Kluska J.-M. and Fritz B.** (2002) - Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans une barrière ouvragée en bentonite, avec prise en compte des phénomènes de transport de masse (II), *Rapport ANDRA C.RP. 0 CGS 02-006*
- Knapp R.B.** (1989) - Spatial and Temporal Scales of Local Equilibrium in Dynamic Fluid-Rock systems, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 53, Pages 1955-1964*
- Knauss K. G. and Copenhaver S. A.** (1995) - The effect of malonate on the dissolution kinetics of albite, quartz, and microcline as a function of pH at 70°C, *Applied Geochemistry, Volume 10, Issue 1, January 1995, Pages 17-33*
- Knauss K. G. and Wolery T. J.** (1986) - Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 50, Issue 11, November 1986, Pages 2481-2497*
- Komine H.** (2004a) - Simplified evaluation on hydraulic conductivities of sand-bentonite mixture backfill, *Applied Clay Science, Volume 26, Issues 1-4, August 2004, Pages 13-19*
- Komine H.** (2004b) - Simplified evaluation for swelling characteristics of bentonites, *Engineering Geology, Volume 71, Issues 3-4, February 2004, Pages 265-279*
- Komine H. and Ogata N.** (1996) - Prediction for swelling characteristics of compacted bentonite, *Canadian Geotechnical Journal, Volume 33, Pages 11-22*
- Komine H. and Ogata** (2004) - Predicting Swelling characteristics of Bentonites, *Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering, August 2004, Volume 130, Issue 8, Pages 818-829*
- Komine H. and Ogata N.** (2003) - New equations for swelling characteristics of bentonite - based buffer materials, *Canadian Geotechnical Journal, Volume 40, Number 2, April 2003, Pages 460-475*
- Kopp R. E. and Humayun M.** (2003) - Kinetic model of carbonate dissolution in Martian meteorite ALH84001, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 67, Issue 17, 1 September 2003, Pages 3247-3256*
- Kozaki T., Sato H., Sato S. and Ohashi H.** - (1999), Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite, *Engineering Geology, Volume 54, Pages 223-230*

- Lagneau V.** (2000) - Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux : application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique, *Thèse de l'Ecole des Mines de Paris*, 185 pages
- Lajudie A., Raynal J., Petit J.C. and Toulhoat P.** (1994) - Clay based materials for engineered barriers, *Materials Research Society Symposia Proceedings, Volume 353, Pages 221-230*
- Lantenois S.** (2003) - Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C, *thèse de doctorat, ISTO, université d'Orléans*, 188 Pages
- Lasaga A.C.** (1981) - Implications of a concentration-dependent growth rate on the boundary layer crystal-melt model, *Earth and Planetary Science Letters, Volume 56, December 1981, Pages 429-434*
- Lehikoinen J., Carlsson J., Muurinen A., Olin M. and Salonen P.** (1996) - Evaluation of factors affecting diffusion in compacted bentonite, *Materials Research Society Symposia Proceedings, Volume 412, Pages 675-682*
- Leroy** (2005) - Transport ionique dans les argiles. Influence de la microstructure et des effets d'interface. Application aux argilites du site de Bure (Meuse/Haute-Marne), *Thèse de l'université d'Aix-Marseille III*, 222 pages
- Lopez J. and Romanek C. S.** (2004) - Precipitation kinetics and carbon isotope partitioning of inorganic siderite at 25°C and 1 atm, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 68, Issue 3, 1 February 2004, Pages 557-571*
- Luttge A., Bolton E.W., and Lasaga A.C.** (1999) - An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite: The role of reactive surface area, Invited paper in: Biogeochemical cycles and their evolution over geologic time. *D. Canfield (ed) A special triple issue of the American Journal of Science, A tribute to the career of Robert A. Berner, Volume 299, Pages 652-678*
- Madé B.** (1991) - Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau-roche, *Thèse de l'université de Strasbourg*, 308 pages
- Madé B., Clement A., Fritz B.** (1994a) - Modeling mineral-solutions interactions : The thermodynamic and kinetic laws, *Chemical Geology, Volume 84, Pages 1347-1363*
- Madé B., Clement A., Fritz B.** (1994b) - Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions diagenétiques dans les bassins sédimentaires : présentation du modèle géochimique KINDISP, *Revue de l'Institut Français du Pétrole, Volume 49, Pages 569-602*

- Madsen F.T.** (1998) - Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal, *Clay Minerals, Volume 33, Pages 109-129*
- Malmström M. and Banwart S.** (1997) - Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 61, Issue 14, July 1997, Pages 2779-2799*
- Malmström M., Banwart S., Lewenhagen J., Duro L. and Bruno J.** (1996) - The dissolution of biotite and chlorite at 25°C in the near-neutral pH region, *Journal of Contaminant Hydrology, Volume 21, Issues 1-4, February 1996, Pages 201-213*
- Marsily G. de** (1981) - Hydrogéologie quantitative, *collection sciences de la terre, Masson, Paris, 215 Pages*
- Marsily G. de** (1986) - Quantitative hydrogeology, *groundwater hydrology for engineers, Acad. Press, New York, 440 Pages*
- Melkior T., Mourzagh D., Yahiaoui S., Thoby D., Alberto J. C., Brouard C. and Michau N.** (2004) - Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species, *Applied Clay Science, Volume 26, Issues 1-4, August 2004, Pages 99-107*
- Meunier A., Lanson B. and Beaufort D.** (2000) - Vermiculitization of smectite interfaces and illite layer growth as a possible dual model for illite-smectite illitization in diagenetic environments: a synthesis, *Clay Minerals, Volume 35, Pages 573-586*
- Michard G.** (1989) - Equilibres chimiques dans les eaux naturelles, *Editions Publisud, Paris*
- 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 de l'université de Strasbourg, 184 pages*
- Molera M., Eriksen T. and Jansson M.** (2003) - Anion diffusion pathways in bentonite clay compacted to different dry densities, *Applied Clay Science, Volume 23, Issues 1-4, August 2003, Pages 69-76*
- Montes-H G., Duplay J., Martinez L., Geraud Y. and Rousset-Tournier B.** (2003) - Influence of interlayer cations on the water sorption and swelling–shrinkage of MX80 bentonite, *Applied Clay Science, Volume 23, Issues 5-6, October 2003, Pages 309-321*
- Montes-H G., Fritz B., Clement A. and Michau N.** (2005a) - A simplified method to evaluate the swelling capacity evolution of a bentonite barrier related to geochemical transformations, *Applied Geochemistry, Volume 20, Issue 2, February 2005, Pages 409-422*

- Montes-H G., Marty N., Fritz B., Clement A. and Michau N.** (2005b) - Modelling of long-term diffusion–reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement, *Applied Clay Science, Volume 30, Issues 3-4, November 2005, Pages 181-198*
- More D. M. and Hughes R. E.** (2000) - Ordovician and Pennsylvanian berthierine bearing Flintclays, *Clays and Clay Minerals, Volume 48, Pages 145-149*
- Mosser-Ruck R., Pironon J., Cathelineau M. and Trouiller A.** (2001) - Experimental illitization of smectite in a K-rich solution, *European Journal of Mineralogy, Volume 13, Pages 829-840*
- Motellier S., Ly J., Gorgeon L., Charles Y., Hainos D., Meier P. and Page J.** (2003) - Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation, *Applied Geochemistry, Volume 18, Issue 10, October 2003, Pages 1517-1530*
- Murphy W. M. and Helgeson H. C.** (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 et Cosmochimica Acta, Volume 51, Issue 12, December 1987, Pages 3137-3153*
- Muurinen A., Penttilä-Hiltunen P. and Uusheimo K.** (1989) - Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 127, 743-748*
- Naish C.C., Balkwill P.H., O'Brien T.M., Taylor K.J. and Marsh G.P.** (1991) - The anaerobic corrosion of carbon steel in concrete, *UK Nirex Ltd. Report, NSS/R273.*
- Nagy K. L. and Lasaga A. C.** (1992) - Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 56, Issue 8, August 1992, Pages 3093-3111*
- Neaman A., Pelletier M. and Villieras F.** (2003) - The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite, *Applied Clay Science, Volume 22, Issue 4, February 2003, Pages 153-168*
- 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 de doctorat de l'université de technologie de Compiègne*

- Neff D., Dillmann P., Bellot-Gurlet L. and Beranger G.** (2005) - Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system, *Corrosion Science*, Volume 47, Issue 2, February 2005, Pages 515-535
- Neretnieks I.** (1982) - Diffusivities of some dissolved constituents in compacted wet bentonite clay MX-80 and the impact on radionuclide migration in the buffer, *KBS TR 82-27, SKB, Stockholm, Sweden*
- Neretnieks I. and Skagius C.** (1978) - Diffusivity measurements of methane and hydrogen in wet compacted clay, *KBS 86, SKB, Stockholm, Sweden*
- Noguera C., Baronnet A., Clément A. and Fritz B.** (2006a) - Nucleation, growth and ageing in closed systems I : a unified model for precipitation in solution, condensation in vapor phase and crystallization in the melt, *Journal of Crystal Growth*, Volume 297, Issue 1, 15 December 2006, Pages 180-186
- Noguera C., Baronnet A., Clément A. and Fritz B.** (2006b) - Nucleation, growth and ageing in closed systems II : dynamics of formation of a new phase, *Journal of Crystal Growth*, Volume 297, Issue 1, 15 December 2006, Pages 187-198
- Nourtier-Mazauric E.** (2003) - Modélisation géochimique et numérique des interactions entre des solutions solides et une solution aqueuse, *Thèse de doctorat de l' Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne et de l'université Jean Monnet*, 31 mars 2003, 206 pages
- Ochs M., Talerico C., Sellin P. and Hedin A.** (2006) - Derivation of consistent sorption and diffusion parameters and their uncertainties for compacted MX-80 bentonite, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, Volume 31, Issues 10-14, Pages 600-609
- Oelkers E. H. and Schott J.** (1995) - Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 59, Issue 24, December 1995, Pages 5039-5053
- Oelkers E. H., Schott J. and Devidal J. L.** (1994) - The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 58, Issue 9, May 1994, Pages 2011-2024
- Panda M.N. and Lake L.W.** (1994) - Estimation of single-phase permeability from parameters of particle-size distribution, *AAPG Bulletin*, Volume 78, Issue 7, Pages 1028-1039
- Panda M.N. and Lake L.W.** (1995) - A physical model of cementation and its effects on single-phase permeability, *AAPG Bulletin*, Volume 79, Issue 3, Pages 431-443

- Papillon F., Jullien M. and Bataillon C.** (2003) - Carbon steel behaviour in compacted clay: two long term tests for corrosion prediction. In *“Prediction of the long term corrosion behaviour in nuclear waste systems” Féron and MacDonald Eds., European Federation of Corrosion Publications, n°36, 439-454, Maney Publishing, UK*
- Papillon F., Michaud V., Bataillon C., Locoge P. and Jullien M.** (1999) - Expériences Module Corrosion à 25 et 80°C : Synthèse et analyse des résultats. *Rapport CEA NT SESD 99-35*
- Parkhurst D.L. and Appelo C.A.J.** (1999) - User’s Guide to PhreeqC (Version 2). A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, U.S. *Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259, Denver, CO*
- Perronnet M.** (2004) - Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique, application au stockage des déchets radioactifs en site argileux, *Thèse de doctorat, 14 octobre 2004, Laboratoire Environnement et Minéralurgie, 283 pages*
- Pitzer K. S.** (1973) - Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations, *Journal of Chemical Physics, Volume 77, 268– 277*
- Platts N., Blackwood D.J. and Naish C.C.** (1994) - Anaerobic oxidation of carbon steel in granitic groundwaters: a review of the relevant literature. *Rapport technique SKB 94-01, , Stockholm, Sweden*
- Pocachard J., Mourzagh D., Melkior T., Alberto J.C, Barthès V., Thoby D., Abdelkader D., Duding B., Andre C. and Marmier N.** (2000) - Etude méthodologique de l’influence d’additif et de l’influence du degré de compaction sur les propriétés de la barrière ouvragée de type argile gonflante, *rapport CEA n°C RP 3CEA 00-005*
- Pokrovsky O. S. and Schott J.** (2004) - Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 68, Issue 1, 1 January 2004, Pages 31-45*
- Pusch R.** (2001) - The Buffer and Backfill Handbook. Part 2: Materials and techniques, *SKB Technical Report TR-02-12, Stockholm, Sweden*
- Pusch R.** (1980) - Swelling pressures of highly compacted bentonite, *SKB/KBS Technical Report 80-13, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management, Stockholm, Sweden*
- Rafal’Skiy R. P., Prisyagina N. I., and Kondrushin I. B.** (1990) - Reaction of microcline-perthite with aqueous solutions at 150 and 250°C, *Geochemistry International, Volume 27, Pages 56-66*

- Roberson H. E. and Lahann R. W.** (1981) - Smectite to illite conversion rates: Effect of solution chemistry, *Clays and Clay Minerals, Volume 29, Pages 129-135*
- Rosanne M., Mammar N., Koudina N., Prunet-Foch B., Thovert J. -F., Tevissen E. and Adler P. M** (2003) - Transport properties of compact clays: II. Diffusion, *Journal of Colloid and Interface Science, Volume 260, Issue 1, 1 April 2003, Pages 195-203*
- Sali D.** (2003) - Modélisation du comportement physico-chimique des argiles de barrières ouvragées au contact de solutions naturelles, *Thèse de l'université de Strasbourg, 235 pages*
- Sato H., Ashida T., Kohara Y., Yui M. and Sasaki N.** (1992) - Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite, *Journal of Nuclear Science and Technology, Volume 29, Issue 9, Pages 873-882*
- Sauzéat E., Guillaume D., Neaman A., Dubessy J., François M., Pfeiffert C., Pelletier M., Ruch R., Barres O., Yvon J., Villéras F., Cathelin M.** (2000) - Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX80. *Rapport Andra No. CRPOENG 01-001, 82 Pages*
- Savage D.** (2005) - The Effects of High Salinity Groundwater on the Performance of Clay Barriers, *SKI Report, ISRN SKI-R-05/54-SE, 46 pages*
- Schott J., Brantley S., Crerar D., Guy C., Borcsik M. and Willaime C.** (1989) - Dissolution kinetics of strained calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 53, Issue 2, February 1989, Pages 373-382*
- Schott J. and Petit J-C.** (1987) - New evidence for the mechanism of dissolution of silicates minerals. *Aquatic Surface Chemistry. John Wiley and sons Ed. New York, pp. 293-315*
- Schiffman P. and Fridleifsson G.O.** (1991) - The smectite-chlorite transition in drillhole Nj-15, Nesjavellir geothermal field, Iceland: XRD, BSE, and Electron Microprobe Investigations, *Journal of Metamorphic Geology, Volume 9, Pages 679-696*
- Schiffman P. and Staudigel H.** (1995) - The smectite to chlorite transition in a fossil seamount hydrothermal system: the basement complex of La Palma, Canary Islands, *Journal of Metamorphic Geology, Volume 13, Pages 487-498*
- Shau Y.H., Peacor D.R. and Essene E.J.** (1990) - Corrensite and mixed-layer chlorite/corrensite in metabasalt from northern Taiwan : TEM/AEM, EMPA, XRD, and optical studies, *Contribution to Mineralogy and Petrology, Volume 105, Pages 123-142*
- Shibata M., Kubota M., Nemoto K., Song-Yong K., Fujishima A. and Sato T.** (2002) Analysis of compacted bentonite contacted with carbon steel under anaerobic conditions, International Meeting, Clays in Natural and Engineered Barriers for

Radioactive Waste Confinement., *December 9-12, 2002, Reims, France O-10b-4, Page 151*

Shibata M. (2006) - Natural analog and experimental study on Fe-bentonite interaction, *Workshop on Fe-Clay interactions in repository environments, a joint initiative by Andra, SKB and Nagra, 9-10 May 2006, Basel, Switzerland*

Shillings L. L., Drever J. I., Brantley S. L., Sun Y. and Oxburg R (1996) - Rates of feldspar dissolution at pH 3–7 with 0–8 m M oxalic acid, *Chemical Geology, Volume 132, Issues 1-4, October 1996, Pages 79-89*

Smart N. R., Blackwood D. J. and Werme L. (2001) - The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters, *SKB Technical Report TR-01-22, 47 pages*

Soler J. M. and Lasaga A. C. (1998) - An advection–dispersion–reaction model of bauxite formation, *Journal of Hydrology, Volume 209, Issues 1-4, August 1998, Pages 311-330*

Sridharan A. and Jayadeva M.S. (1982) - Double layer theory and compressibility of clays, *Geotechnique, Volume 32, Pages 133-144*

Steeffel C.I. and Lasaga A.C. (1990) - The evolution of dissolution patterns: Permeability change due to coupled flow and reaction, *In Chemical Modeling of Aqueous Systems II (eds. D. Melchior and R.L. Bassett), ACS Symposium Series 416, American Chemical Society, Washington, Pages 212-225*

Steeffel C.I. and Lasaga A.C. (1994) - A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems, *American Journal of Science 294, 529-592.*

Steeffel C. I. and Lichtner P. C. (1994) - Diffusion and reaction in rock matrix bordering a hyperalkaline fluid-filled fracture, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 58, Issue 17, September 1994, Pages 3595-3612*

Stillings L. L. and Brantley S. L. (1995) - Feldspar dissolution at 25°C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 59, Issue 8, April 1995, Pages 1483-1496*

Stumm S. (1992) - Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems, *John Wiley & Sons, 1992, 428 pages*

Stum W. and Morgan J.J. (1981) - Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, New York, 780 pages

Sun N. Z. (1995) - Mathematical modeling of groundwater pollution, *Springer, 377 Pages*

- Sweeton F.H. and Baes Jr. C.F.** (1970) - The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures. *J. Chem. Thermodyn* 2, pp. 479–500.
- Tardy Y., Garrels R.M.** (1974) - A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 38, Pages 1101-1116
- Tardy Y., Garrels R.M.** (1976) - Prediction of Gibbs energies of formation I: Relationships among Gibbs energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous ions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 40, Pages 1051-1056
- Tardy Y., Garrels R.M.** (1977) - Prediction of Gibbs energies of formation: of compounds from the elements II: Monovalent and divalent metal silicates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 41, Pages 87-92
- Torikai Y., Sato S. and Ohashi H.** (1996) - Thermodynamic properties of water in compacted sodium montmorillonite, *Nuclear technology*, Volume 115, Pages 73-80
- Tournassat C., Neaman A., Villieras F., Bosbach D. and Charley L.** (2003) - Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations, *American Mineralogist*, Volume 88, Pages 1989-1995
- Tripathy S., Sridharan A. and Schanz T.** (2004) - Swelling pressures of compacted bentonites from diffuse double layer theory, *Canadian Geotechnical Journal*, Volume 41, Number 3, June 2004, Pages 437-450
- Trotignon L., Fauré M.H., Granga M. and Peycelon H.** (1998) - Numerical simulation of the interaction between granitic groundwater, engineered clay barrier and iron canister, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII*, Mat. Res. Soc. Proc., 556, pp 599-606.
- Vaunat J.** (2004) - Modèle THM pour le mélange sable/MX80, *Rapport Andra n°C.RP.0UPC.04.002*. 32 p.
- Vieillard Ph.** (2000) - A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale, *Clays Clay Minerals*, Volume 48, Number 4, Pages 459-473
- Vieillard Ph.** (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 Clay Minerals*, Volume 50, Number 3, Pages 352-363

- Villar M.V.** (2002) - Thermo-hydro-mechanical characterisation of a bentonite from Cabo de Gata. A study applied to the use of bentonite as sealing material in high level radioactive waste repositories, *Publication Enresa 01/2002, Madrid, Spain, 258 pages*
- Weaver C.E. and Pollard L.D.** (1973) - The chemistry of clay minerals, *Developments in sedimentology, Elsevier, 213 pages*
- White A. F., Peterson M. L. and Hochella M. F.** (1994) - Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 58, Issue 8, April 1994, Pages 1859-1875*
- White A. F., Blum A. E., Bullen T. D., Vivit D. V., Schulz M. and Fitzpatrick J.** (1999) - The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 63, Issues 19-20, October 1999, Pages 3277-3291*
- Williamson M. A. and Rimstidt J. D.** (1994) - The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 58, Issue 24, December 1994, Pages 5443-5454*
- Wolery T.J.** (1979) - Calculations of chemical equilibrium between solutions and minerals: The E3/6 Software Package: UCRL-52658, *Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California*
- Wolery T.J.** (1992) - EQ3NR, a Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoretical Manual, Users Guide, and Related Documentation (Version 7.0). *Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-MA-110662 PT IV, Livermore California, USA*
- Wolery T.J. and Daveler S.A.** (1992) EQ 3/6, A software package for geochemical modeling of aqueous systems, *Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, UCRL-MA-110772 PT I-IV*
- Xia X., Idemitsu K., Arima T., Inagaki Y., Ishidera T., Kurosawa S., Iijima K. and Sato H.** (2005) - Corrosion of carbon steel in compacted bentonite and its effect on neptunium diffusion under reducing condition, *Applied Clay Science, Volume 28, Pages 89-100*
- Zhang Y. and Grattoni C. A.** (1998) - Comment on "Precipitation kinetics of calcite in the system $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$: the conversion to CO_2 by the slow process $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ as a rate limiting step" by W. Dreybrodt, L. Eisenlohr, B. Madry, and S. Ringer, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 62, Issues 23-24, December 1998, Pages 3789-3790*

Zysset M. and Schindler P. W. (1996) - The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 60, Issue 6, March 1996, Pages 921-931

Liste des figures

Figure 1.1 : Représentation schématique de l'architecture du confinement multibarrières.....	25
Figure 1.2 : Phases annexes présentes dans la bentonite MX-80. Les photographies sont issues de Sauzéat <i>et al.</i> (2000). Les auteurs ont déterminé la présence de carbonates (ankérite, photo 1) et calcite, de phosphates Ca-Na (photo 2), de pyrites (photo 3) et pyrites framboïdales (photo 4), d'oxydes de fer (photo 5) et fer-titane, de feldspaths plagioclases Na-Ca (photo 6), de biotites (photo 7) et biotites ferrifères (annite), de blende (photo 8), de feldspaths potassiques (photo 9) et orthose (photo 10), de quartz (photo 11), de sulfates de Ca (anhydrite, photo 12) et de Ba-Sr (baritine-celestine, photo 13) et de zircons (photo 14).....	29
Figure 1.3 : Fractions volumiques des minéraux présents majoritairement dans la bentonite MX-80 estimées à partir des travaux de Sauzéat <i>et al.</i> (2000).....	30
Figure 1.4: Représentation schématique des subdivisions de la porosité et des techniques analytiques qui permettent d'y accéder (Sauzéat <i>et al.</i> , 2000).	32
Figure 1.5 : Représentation d'une particule d'argile et d'une maille d'argile avec les cotes (Sauzéat <i>et al.</i> , 2000).....	33
Figure 1.6 : Evolution de la porosité en fonction de la densité apparente de la bentonite MX-80, le graphique a été tracé à partir des résultats de Sauzéat <i>et al.</i> (2000).....	34
Figure 1.7 : Perméabilité intrinsèque de la bentonite MX-80 en fonction de la porosité ω (d'après Vaunat, 2004 dans Andra, 2005b).....	35
Figure 1.8 : Évolution de la pression de gonflement en fonction de la masse volumique sèche du matériau argileux (d'après Madsen, 1998 issu de Andra, 2005b).	37
Figure 1.9 : Anneau de bentonite MX-80 compactée (Andra, 2005b). L'anneau possède un diamètre de 1.65 m.	38
Figure 1.10 : Nouvelle porosité totale après comblement de l'espace disponible. $V_{\text{Total}} = V_{\text{compactée}} + V_{\text{Esp}}$ représente le volume de l'alvéole de stockage, V_{Esp} est le volume disponible permettant la mise en place des anneaux de bentonite, et $V_{\text{compactée}}$ est le volume des anneaux avant gonflement.	39
Figure 1.11 : Alvéole de stockage avant gonflement. Un jeu fonctionnel de 3 cm de part et d'autre de l'anneau compacté est prévu.	39

Figure 1.12 : Evolution de la porosité totale lors de la reprise d'un jeu fonctionnel estimé à 3 cm de part et d'autre de l'anneau compacté (a), et calcul des densités sèches apparentes correspondantes (b).	40
Figure 1.13 : Terminologie adoptée par Neff (2005) à la vue transversale du système de corrosion.....	44
Figure 1.14 : Diagramme d'équilibre Eh-pH du système Fe-H ₂ O et Fe-CO ₂ -H ₂ O (Chivot, 2004) à 100°C, $\Sigma[\text{Fe}]=10^{-5}$ mol.kg ⁻¹ , $\Sigma[\text{C}]=10^{-3}$ mol.kg ⁻¹ , pH de neutralité : 6.13.....	46
Figure 1.15 : Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-S-H ₂ O (Chivot, 2004) à 25°C, $\Sigma[\text{Fe}]=10^{-5}$ mol.kg ⁻¹ , $\Sigma[\text{S}]=10^{-3}$ mol.kg ⁻¹ , pH de neutralité : 7.00.....	50
Figure 1.16 : Schéma réactionnel des transformations minéralogiques majeures pouvant survenir dans la bentonite MX-80. MG fait référence au milieu géologique, et BO à la barrière ouvragée.....	51
Figure 2.1 : Valeurs de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction d'hydrolyse de la montmorillonite de la MX-80. Légende : (♦) méthode de décomposition en polyèdres (Sali 2003 d'après Tardy et Garrels 1974, 1976, 1977), (◇) méthode développée par Vieillard (2000, 2002) à 25°C, la courbe rouge représente l'extrapolation pour les autres températures.....	66
Figure 2.2 : Diagramme d'équilibre Eh-pH du système Fe-H ₂ O (Chivot, 2004) à 100°C, $\Sigma[\text{Fe}]=10^{-6}$ mol.kg ⁻¹ , pH de neutralité : 6.13.....	70
Figure 2.3 : Diagramme d'équilibre Eh-pH du système S-H ₂ O (Chivot, 2004) à 100°C, $\Sigma[\text{S}]=10^{-2}$ mol.kg ⁻¹ , pH de neutralité : 6.13.....	71
Figure 2.4 : Diagramme $\Omega_{\text{Na}}=f(\Omega_{\text{Ca}})$ appliqué à une solution solide idéale de montmorillonite constituée d'un pôle calcique et d'un pôle sodique. Le point I représente la solution solide initiale, de composition donnée ($X_{\text{Ca}} = 0.5263$, $X_{\text{Na}} = 0.4737$). (E_{Ca}) est la droite de saturation du fluide vis-à-vis du pôle calcique, (E_{Na}) est la droite de saturation du fluide vis-à-vis du pôle sodique, (S_{T}) est la droite d'équilibre thermodynamique du fluide vis-à-vis de la solution solide.....	81
Figure 2.5 : Diagrammes de répartition des espèces hydrolysées du fer ferreux (Fe ^{II}) à 25°C et 150°C en fonction du pH (Chivot, 2004).	84
Figure 2.6 : Diagrammes de solubilité de la magnétite Fe ₃ O ₄ entre 25°C et 150°C dans l'eau pure en fonction du pH (d'après Chivot, 2004). Légende : (noir) 25°C, (bleu) 50°C, (mauve) 75°C, (orange) 100°C, (vert) 125°C et (noir) 150°C.....	86
Figure 3.1 : Vitesse de dissolution normalisée à 25°C en fonction de l'affinité chimique.....	97
Figure 3.2 : Relation d'Arrhenius entre le facteur de fréquence A et la température.....	99

Figure 3.3 : Variation de la vitesse de dissolution de la smectite en fonction du pH (Huertas <i>et al.</i> , 2001). Les données relatives à d'autres études sont incluses (Hayashi & Yamada, 1990 ; Zysset & Schindler, 1996 ; Bauer & Berger, 1998). Les vitesses de dissolution en conditions alcalines à 20°C sont estimées à partir de Bauer & Berger (1998).	103
Figure 3.4 : Variation de la vitesse de dissolution de la biotite en fonction du pH. Les données relatives aux études de Malmström & Banwart (1997), Kalinowski & Schweda (1995) ainsi que Acker & Bricker (1992) sont incluses.	106
Figure 3.5 : Variation de la vitesse de dissolution de l'albite en fonction du pH et de la température. Les données relatives aux études de Hellmann (1994) ainsi que Chou & Wollast (1984 ; 1985) sont incluses.	108
Figure 3.6 : Variation de la vitesse de dissolution du microcline en fonction du pH et de la température. Les données relatives aux études de Knauss & Copenhaver (1995), van Hees <i>et al.</i> (2002), Rafal'Skiy <i>et al.</i> (1990), ainsi que Stillings <i>et al.</i> (1996) sont incluses.	109
Figure 3.7 : Variation de la vitesse de dissolution du quartz en fonction du pH et de la température. Les points expérimentaux sont donnés par la revue bibliographique de Dove (1994).	111
Figure 3.8 : Variation de la vitesse de dissolution de la calcite à 25°C en fonction du pH. Les points expérimentaux sont tirés de Busenberg & Plummer (1986) dans Arvidson <i>et al.</i> (2003).	112
Figure 3.9 : Décomposition massique de la MX-80 en différentes fractions granulaires (Sauzéat <i>et al.</i> , 2000).	123
Figure 3.10 : Rappel des formules de calcul de la surface et du volume d'une sphère (avec r défini comme étant le rayon de la sphère).	123
Figure 3.11 : Vitesse de précipitation de la magnétite et état de saturation de la phase minérale par rapport à un kilogramme de solution (d'après les données corrigées de Faivre <i>et al.</i> , 2004).	131
Figure 3.12 : Répartition des tailles de particules de magnétite précipitée (Faivre <i>et al.</i> , 2004). L'histogramme est réalisé à partir de 5 échantillons différents, avec un total de 395 particules analysées.	132
Figure 3.13 : Aspect sur coupe micrographique d'un échantillon en acier au carbone corrodé à 90°C en milieu désaéré dans un mélange argile FoCa7-eau granitique. De gauche à droite : métal (XC38)-couche « barrière » d'oxyde de fer-sidérite (d'après Bataillon, 1997). 136	

Figure 3.14 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier A37 en fonction de l'humidité relative (HR) dans de la bentonite MX-80 compactée (Foct & Vigne, 2004 issus de Andra, 2005b), et comparaison avec les résultats du modèle de Gras (2001) à 100% d'HR.....	138
Figure 4.1 : Transport de masse et effet du maillage sur la concentration des espèces en solution. Les mailles a et b possèdent la même section mais des longueurs d différentes. M_{solution} représente la masse de la solution dans a et b, et n_i fait référence au nombre de moles d'un élément i dans chacun des volumes considérés. Initialement, les concentrations de i sont identiques dans les deux volumes ($[i]_a=[i]_b$).	147
Figure 4.2 : Profil parabolique dans un capillaire du champ des vitesses locales ou microscopiques (a). Hétérogénéité du champ des vitesses microscopiques dans un milieu poreux non fissuré (b). Les deux schémas sont modifiés d'après Gérard (1996).	149
Figure 4.3 : Illustration du mécanisme de diffusion moléculaire.....	150
Figure 4.4 : Représentation schématique d'une rupture de l'équilibre partiel dans le modèle KIRMAT (Gérard, 1996). La variation de la quantité d'un élément e ($\Delta m_e/\Delta t$) dans le fluide contenu dans une maille M est égale à la somme entre le flux géochimique ($\phi_{\text{géoch.}}^{n-1}$), et la différence de la masse entrant et sortant de la maille par unité de temps ($\phi_{\text{transport}}^{n-1} = \phi_{\text{transp.}(IN)}^{n-1} - \phi_{\text{transp.}(OUT)}^{n-1}$), à travers de la surface de contact S.	156
Figure 4.5 : Evolution théorique de la porosité interfoliaire sèche en fonction de la porosité hors volume interfoliaire dans la bentonite MX-80.	158
Figure 4.6 : Evolution théorique du coefficient de diffusion effectif moyen en fonction de la densité sèche apparente de la bentonite MX-80. Hypothèses de calcul : $D_0=10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $c=\text{cte}$ ou $c=f(\omega)$. Les résultats expérimentaux de Melkior <i>et al.</i> (2004) sont reportés dans le graphique. Les données de Eriksen & Jansson (1996), Neretnieks (1982), Neretnieks & Skagius (1978) et Muurinen <i>et al.</i> (1989) sont issues de Ochs <i>et al.</i> (2006). Les données de Brouard <i>et al.</i> (2004), Pocachard <i>et al.</i> (2000) et Goutelard & Charles (2004) sont issues de Andra (2005e).	161
Figure 4.7 : D'après Canals & Meunier (1995), illustration schématique du modèle permettant de prédire l'évolution de la porosité en fonction de la cimentation de grains de quartz. Sc et B sont respectivement la surface de la portion de la sphère et la surface à l'intersection.....	164
Figure 4.8 : Les différents paramètres intervenant dans le calcul de $\varepsilon_{\text{sv}}^*$ (D'après Komine & Ogata, 2003).....	168

Figure 4.9 : Evolution de la perméabilité intrinsèque en fonction de la masse volumique sèche de la bentonite MX-80, Imbert <i>et al.</i> (2004).	169
Figure 4.10 : Evolution de la perméabilité intrinsèque en fonction de la porosité de la bentonite MX-80, modifié de Imbert <i>et al.</i> (2004).	170
Figure 4.11 : Comparaison des différentes lois permettant de relier la porosité à la perméabilité intrinsèque de la bentonite MX-80. Les modèles retenus sont : l'équation de Carman-Kozeny (Guégen & Palciauskas, 1992), l'équation de Fair-Hatch (Bear, 1972), la relation de Imbert <i>et al.</i> (2004), et la relation de Komine (2004a).	171
Figure 4.12 : Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse : Modèle de Gouy Chapman (d'après Eslinger & Peaver, 1988).	173
Figure 4.13 : Modèle de distribution des cations adjacents à une surface argileuse : Modèle de Stern (d'après Eslinger & Peaver, 1988).	174
Figure 4.14 : Montmorillonite représentée par deux surfaces chargées placées dans un liquide interstitiel.	175
Figure 4.15 : Calcul de la longueur moyenne de Debye κ^{-1} (m) en fonction de la concentration en ions sodium et calcium dans la solution et de la valence moyenne de ces ions pour une température de 298 K.	177
Figure 4.16 : Relation entre la mi-distance d entre deux couches parallèles de montmorillonite et la tension volumique de gonflement de la montmorillonite (ε_{sv}^*), pour un rayon moyen des ions situés dans l'espace interfoliaire égal à $1,028 \times 10^{-10}$ m.	179
Figure 4.17 : Relation entre la pression de gonflement de la bentonite MX-80 et la fonction de distance non dimensionnelle κd (Tripathy <i>et al.</i> , 2004). Les données expérimentales de Bucher & Müller-Vonmoos (1989) sont issues de Tripathy <i>et al.</i> (2004).	181
Figure 4.18 : Comparaison des valeurs calculées avec les données expérimentales de Komine & Ogata (2004) sur la bentonite MX-80 en contact avec une solution possédant une concentration en ions comprise entre 10 et 20 mol.m ⁻³	183
Figure 4.19 : Effets de l'augmentation de la salinité sur la pression de gonflement des argiles. Les concentrations en NaCl (M) sont données à droite de la figure. D'après Karnland <i>et al.</i> (2002) dans Savage (2005).	184
Figure 4.20 : Relations entre la tension volumique de gonflement de la montmorillonite (ε_{sv}^*) et la pression verticale résultant du gonflement (Komine 2004b).	185

Figure 4.21 : Relation issue de Andra (2005b) entre les pressions de gonflement et les masses volumiques sèches de la bentonite MX-80 (a), et relation entre les pressions de gonflement et les porosités obtenues à différents taux de compaction (b).....	186
Figure 5.1 : Stratégie de modélisation adoptée afin de simuler les interactions entre le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien et la barrière ouvragée.....	193
Figure 5.2 : Evolution à 100°C de la bentonite MX-80 mise au contact d'un fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien.....	194
Figure 5.3 : Variation du pH en fonction du temps, dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien.	196
Figure 5.4 : Variation du potentiel d'oxydoréduction en fonction du temps, dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien.....	197
Figure 5.5 : Diagramme de stabilité de l'eau à 100°C et conditions de pH et d'oxydoréduction du fluide interstitiel de la barrière ouvragée au début et en fin de simulation.	198
Figure 5.6 : Evolutions des concentrations des éléments majeurs dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise au contact avec la formation du Callovo-Oxfordien.	200
Figure 5.7 : Variation de la concentration totale en potassium en fonction du temps, dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec la formation du Callovo-Oxfordien.	201
Figure 5.8 : Evolution à 100°C de la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien dont la concentration en potassium a été diminuée d'un facteur dix.	205
Figure 5.9 : Variation de la concentration totale en potassium en fonction du temps, dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec la composition du fluide géologique modifiée.....	206
Figure 5.10 : Comparaison des concentrations totales en potassium obtenues à 100 000 ans, après modification ou non de la composition du fluide géologique.	207
Figure 5.11 : Stratégie de modélisation adoptée afin de simuler les interactions entre la barrière ouvragée et le fer métal en milieu réduit.	208
Figure 5.12 : Evolution à 100°C de la bentonite MX-80 mise au contact d'une paroi métallique corrodée en milieu réduit.....	210
Figure 5.13 : Intrusion du fer dans une bentonite mise au contact d'une paroi métallique (modifié de Shibata, 2006).	212

Figure 5.14 : Evolution du pH dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée. Les valeurs obtenues dans la maille simulant la corrosion du fer se trouvent à droite du trait rouge.	214
Figure 5.15 : Evolution du potentiel d'oxydoréduction dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée. Les valeurs obtenues dans la maille simulant la corrosion du fer se trouvent à droite du trait rouge.	214
Figure 5.16 : Variation de la concentration totale en fer en fonction du temps, dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit.	216
Figure 5.17 : Evolutions des concentrations des éléments d'intérêts pour les simulations dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise au contact avec du fer métal.	218
Figure 5.18 : Produits de corrosion observés à la surface d'une paroi métallique corrodée en milieu réduit.	220
Figure 5.19 : Evolution de la position de l'interface en fonction du nombre d'itération : Interface métal/oxyde en bleu, interface oxyde/gaz en rose. Les lignes pleines sont obtenues pour un système fermé et les pointillés pour un système ouvert. D'après Desgranges <i>et al.</i> (2004).....	221
Figure 5.20 : Variation de la vitesse de corrosion du fer métal pour une température de 100°C en conditions réduites.....	222
Figure 5.21 : Evolution en fonction du temps de la fugacité en hydrogène dans la cellule modélisant le processus de corrosion.....	223
Figure 5.22 : Stratégie de modélisation adoptée afin de simuler les interactions subies par la barrière ouvragée placée en couche géologique profonde et soumise à la corrosion du fer métal en milieu réduit.....	226
Figure 5.23 : Evolution à 100°C de la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit.....	228
Figure 5.24 : Variation du pH en fonction du temps dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien et en présence de fer métal corrodé en milieu réduit (croix bleu, MG/BO/Fer). La modélisation considérant uniquement le fluide géologique est représentée par des triangles noirs (MG/BO), et celle considérant uniquement la corrosion métallique est représentée par des carrés noirs (BO/Fer).	230

Figure 5.25 : Variation du potentiel d'oxydoréduction en fonction du temps dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en contact avec le fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien et en présence de fer métal corrodé en milieu réduit (croix bleu, MG/BO/Fer). La modélisation considérant uniquement le fluide géologique est représentée par des triangles noirs (MG/BO), et celle considérant uniquement la corrosion métallique est représentée par des carrés noirs (BO/Fer).....	232
Figure 5.26 : Positionnement des modélisations (MG/Bo/Fer) dans un diagramme d'équilibre Eh-pH du système Fe-H ₂ O (Chivot, 2004) pour une température 100°C, avec $\Sigma[\text{Fe}]=10^{-6}$ mol.kg ⁻¹ (pH de neutralité : 6.13).	234
Figure 5.27 : Evolutions des concentrations des éléments majeurs dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée mise en situation de stockage.	236
Figure 5.28 : Simulation de l'échange cationique de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80 par le biais d'une solution solide idéale et bipolaire.	237
Figure 5.29 : Variation de la répartition du Na et Ca dans la montmorillonite après 2000 ans. (X) représente la partie commune de l'argile $[(\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{10})(\text{OH})_2](\text{Al}_{1.55}\text{Mg}_{0.28}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.08}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.09})$ des pôles Na et Ca, y et z sont respectivement le nombre de mole de sodium et calcium dans la formule structurale de la solution solide.	239
Figure 6.1 : Evolution de la porosité de la barrière ouvragée en bentonite MX-80 mise en situation de stockage.	242
Figure 6.2 : Observation à 4 ans de la zonation de la réactivité à partir d'un corps chauffant métallique des tests in situ de Stripa, Perronnet (2004).	244
Figure 6.3 : Estimation de l'évolution de la porosité totale à sec de la bentonite MX-80 mise au contact avec la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche des profils) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (à droite des profils).....	245
Figure 6.4 : Représentation schématique de l'augmentation de l'espace interfoliaire des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en position échangeable.	246
Figure 6.5 : Modèle de gonflement d'une bentonite compactée (d'après Komine & Ogata, 1996).....	247
Figure 6.6 : Evolution du coefficient de cimentation dans la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche du profil) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (à droite du profil).	249
Figure 6.7 : Evolution du coefficient de diffusion effectif dans la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche du	

profil) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (à droite du profil).....	250
Figure 6.8 : Evolution de la perméabilité intrinsèque de la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche des profils) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (à droite des profils). .	252
Figure 6.9 : Evolution du volume total de phases gonflantes et non gonflantes dans l'ensemble de la bentonite MX-80 (1 m de long pour une section de 25 cm ²) mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit.....	254
Figure 6.10 : Evolution de la pression de gonflement calculée à l'aide du modèle issu de Andra (2005b). Les variations obtenues sont relatives à la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche des profils) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (à droite des profils).	257
Figure 6.11 : Evolution de la pression de gonflement calculée à l'aide du modèle de Komine (2004b). Les variations obtenues sont relatives à la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche des profils) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (à droite des profils).	258
Figure 6.12 : Evolution de la pression de gonflement calculée à l'aide du modèle de Tripathy <i>et al.</i> (2004). Les variations obtenues sont relatives à la bentonite MX-80 mise au contact du fluide caractéristique de la formation du Callovo-Oxfordien (à gauche des profils) et en contact avec une paroi métallique corrodée en milieu réduit (à droite des profils). .	260

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Répartition des déchets radioactifs issus de l'activité civile française (source Andra).....	17
Tableau 1.2 : Décroissance de la radioactivité en fonction du nombre de périodes écoulées..	18
Tableau 1.3 : Solutions à l'étude pour la gestion à long terme des déchets radioactifs (document Andra).	20
Tableau 1.4 : Composition chimique du fluide interstitiel du milieu géologique (Fluide de référence de l'Andra).	26
Tableau 2.1 : Données thermodynamiques des minéraux accessoires de la bentonite MX-80.	67
Tableau 2.2 : Fluide interstitiel initial de la bentonite MX-80.....	69
Tableau 2.3 : Test d'équilibre des réactions d'hydrolyses réalisé entre les minéraux constitutifs bentonite MX-80 et son fluide interstitiel pour une température de 100°C. .	69
Tableau 2.4 : Données thermodynamiques des minéraux secondaires.....	72
Tableau 2.5 : Données thermodynamiques retenues pour les minéraux secondaires sursaturés par rapport à la solution équilibrée à 100°C avec la bentonite MX-80.....	73
Tableau 2.6 : Formules structurales des minéraux secondaires sursaturés par rapport à la solution équilibrée à 100°C avec la bentonite MX-80.	73
Tableau 2.7 : Distribution des pôles sodique et calcique de la solution solide idéale de montmorillonite.....	78
Tableau 2.8 : Fugacités en hydrogène à 100°C obtenues à partir de la réaction d'hydrolyse du fer métal (<i>Eq. 11</i>), en fonction des conditions de pH et de la concentration en Fe ²⁺	85
Tableau 2.9 : Volumes molaires des minéraux considérés dans les simulations	91
Tableau 3.1 : Facteurs de fréquence (mol.m ⁻² .an ⁻¹) calculés afin de corriger les constantes de dissolution des minéraux en fonction de la température.	105
Tableau 3.2 : Constantes cinétiques de précipitation de la calcite.	121
Tableau 3.3 : Décomposition massique de la MX-80 en différentes fractions granulaires à 105°C (Sauzéat <i>et al.</i> , 2000). Le complément à 100% est attribué à l'eau moléculaire. La distribution massique à 105°C est calculée en attribuant toute l'eau à la fraction argileuse (< 105 µm).....	122
Tableau 3.4 : Surfaces réactives des minéraux primaires.	126

Tableau 3.5 : Vitesse de précipitation et états de saturation de la magnétite par rapport à un kilogramme de solution (d'après les données de Faivre <i>et al.</i> , 2004).....	128
Tableau 3.6 : Vitesse de précipitation de la magnétite et états de saturation corrigés de la magnétite par rapport à un kilogramme de solution.....	130
Tableau 3.7 : Quantité de magnétite précipitée après 100 minutes dans un kilogramme de solution.....	132
Tableau 3.8 : Estimation de la surface spécifique de la magnétite dans un kilogramme de solution.....	133
Tableau 3.9 : Constantes cinétiques de dissolution à 100°C introduites dans les simulations.	141
Tableau 3.10 : Constantes cinétiques de précipitation à 100°C utilisées dans les simulations.	141
Tableau 4.1 : Coefficient de cimentation, surface spécifique, et paramètre ε_{sv}^* calculés pour la MX-80 en fonction de la porosité.	171
Tableau 4.2 : Calcul du rayon moyen de cations échangeables.....	178
Tableau 4.3 : Calcul de la pression de gonflement en fonction de la masse volumique sèche de la bentonite MX-80. Pour une température de 298K et pour un fluide possédant une concentration en soluté $[Na] = [Ca] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$	182
Tableau 5.1 : Composition à 25°C du fluide géologique calculé à l'aide de KIRMAT.	202
Tableau 5.2 : Test d'équilibre réalisé à 25°C entre le fluide géologique calculé par KIRMAT et les phases minérales constitutives de l'argilite.....	203
Tableau 6.1 : Pressions initiales exercées par la barrière ouvragée. La barrière possède une densité de 1.6 g.cm^{-3} , et est saturée initialement avec un fluide en équilibre avec l'ensemble des phases minérales.....	256

Table des matières

Sommaire	3
Introduction générale.....	9
1 Chapitre I : Contexte général de l'étude.....	15
1.1 Introduction	15
1.2 Les déchets radioactifs	16
1.2.1 Origine des déchets radioactifs	16
1.2.2 Intensité et durée de vie des éléments radioactifs	17
1.2.3 Classification des déchets radioactifs.....	19
1.2.4 Quelques ordres de grandeur.....	20
1.3 Axes de recherches.....	21
1.3.1 Réduction de masse et de toxicité	21
1.3.2 Stockages en formations géologiques profondes	22
1.3.3 Conditionnement et entreposage de longue durée.....	23
1.4 Le laboratoire souterrain de la Meuse Haute-Marne.....	24
1.4.1 L'ouvrage et son architecture.....	24
1.4.2 Caractéristiques de l'argilite du Callovo-Oxfordien	25
1.5 La barrière ouvragée.....	27
1.5.1 Fonction de la barrière ouvragée en bentonite	27
1.5.2 Présentation du matériel de référence	28
1.5.2.1 Minéralogie	28
1.5.2.2 Porosité du matériel de référence	31
1.5.2.3 Perméabilité intrinsèque du matériel de référence	34
1.5.2.4 Gonflement et pression de gonflement.....	36
1.5.3 Mise en place de la barrière ouvragée	38
1.6 Les conteneurs et surconteneurs en acier	40
1.6.1 Choix des matériaux.....	41
1.6.2 Les colis de déchets radioactifs mis en situation de stockage.....	41
1.6.2.1 Evolution après fermeture du système de stockage	41
1.6.2.2 Corrosion durant la phase dite aérée	42
1.6.2.3 Corrosion durant la phase anoxique	43
1.7 Produits d'altération attendus durant les simulations.....	43

1.7.1	Interface barrière ouvragée/conteneur en acier	43
1.7.1.1	Modifications minéralogiques engendrées par la corrosion du fer métal en condition oxydante	44
1.7.1.2	Modifications minéralogiques engendrées par la corrosion du fer métal en condition réductrice	45
1.7.2	Interface barrière ouvragée/argilite du Callovo-Oxfordien.....	47
1.7.2.1	Illitisation de la montmorillonite.....	47
1.7.2.2	Formation de sulfures.....	49
1.7.3	Synthèse	50
1.8	Rôle et importance des simulations numériques	51
1.9	Conclusion.....	52
2	Chapitre II : Thermodynamique des interactions fluides minéraux	55
2.1	Introduction.....	55
2.2	Fondements thermodynamiques.....	56
2.2.1	Potentiel chimique.....	56
2.2.2	Variation d'enthalpie libre	57
2.2.3	Etats stationnaires.....	58
2.2.3.1	Equilibre chimique et loi d'action de masse	58
2.2.3.2	Etat stationnaire de non équilibre chimique	60
2.3	L'oxydoréduction.....	60
2.3.1	Equation de Nernst.....	60
2.3.2	Potentiel d'oxydoréduction	61
2.3.3	L'oxydoréduction dans les codes géochimiques.....	62
2.4	Réactions en phase homogène et espèces aqueuses de base	63
2.4.1	Réactions en phase homogène.....	63
2.4.2	Espèces aqueuses de base.....	64
2.5	Constantes thermodynamiques des minéraux constitutifs de la bentonite MX-80 ..	64
2.5.1	Détermination de la constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse de la montmorillonite.....	65
2.5.2	Constantes thermodynamiques des phases minérales accessoires	67
2.6	Composition du fluide thermodynamiquement équilibré à 100°C avec la bentonite MX-8068	
2.7	Constantes thermodynamiques des phases minérales testées en précipitation	71

2.7.1	Minéraux secondaires sous-saturés par rapport à la solution équilibrée à 100°C avec la bentonite MX-80	72
2.7.2	Minéraux secondaires sursaturés par rapport à la solution équilibrée à 100°C avec la bentonite MX-80	73
2.8	Solution solide	74
2.8.1	Généralités	74
2.8.2	L'échange sodicalcique par le biais d'une solution solide bipolaire et idéale de montmorillonite	76
2.8.2.1	Solution solide et échange cationique	76
2.8.2.2	Répartitions des pôles sodique et calcique de la solution solide	77
2.8.2.3	Détermination des constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse des pôles sodique et calcique de la solution solide	78
2.8.2.4	Constante d'échange sodium calcium de la montmorillonite	79
2.8.2.5	Diagramme reliant les degrés de saturation des deux pôles et traitement de la solution solide idéale de montmorillonite	80
2.9	Thermodynamique de la corrosion	82
2.9.1	Réaction de corrosion en milieu réduit	83
2.9.2	Le fer ferreux en solution	83
2.9.3	Prise en compte de l'hydrogène dans le modèle	84
2.9.4	Simulation de la corrosion du fer métal en milieu réduit	88
2.10	Volumes molaires des minéraux considérés dans les simulations	90
2.11	Conclusion	92
3	Chapitre III : Cinétique des interactions fluides minéraux	95
3.1	Introduction	95
3.2	Rappels cinétiques	96
3.2.1	Cinétique de dissolution	96
3.2.2	Cinétique de précipitation	98
3.2.3	Effet de la température	98
3.2.4	Principe de microréversibilité	99
3.3	Cinétique de dissolution des minéraux constitutifs de la bentonite MX-80	103
3.3.1	Montmorillonite	103
3.3.2	Biotite	106
3.3.3	Albite	108

3.3.4	Microcline	109
3.3.5	Quartz	110
3.3.6	Calcite.....	112
3.3.7	Pyrite	113
3.4	Cinétique de précipitation des minéraux primaires.....	115
3.4.1	Montmorillonite	115
3.4.2	Biotite.....	116
3.4.3	Albite.....	117
3.4.4	Microcline	118
3.4.5	Quartz.....	119
3.4.6	Calcite.....	120
3.4.7	Pyrite	122
3.5	Surfaces réactives des minéraux primaires	122
3.6	Cinétique des phases néoformées.....	126
3.6.1	Cinétique des minéraux résultant d'une transformation minéralogique de la barrière ouvragée.....	126
3.6.2	Cinétique de formation des produits de corrosion	127
3.6.2.1	Magnétite.....	128
3.6.2.2	Sidérite	134
3.6.3	Surface réactive des minéraux secondaires.....	135
3.7	Cinétique de la réaction d'hydrolyse du fer métal	137
3.8	Synthèse	140
3.9	Conclusion.....	142
4	Chapitre IV : Transport réactif et effets en retour.....	145
4.1	Introduction.....	145
4.2	Le transport de masse.....	146
4.2.1	Notion de volume élémentaire représentatif et effets du maillage.....	146
4.2.2	La convection	148
4.2.3	La dispersion cinématique.....	148
4.2.4	La diffusion moléculaire	150
4.2.5	Bilan des flux transportés.....	152
4.3	La modélisation du transport réactif.....	154
4.3.1	Solution analytique.....	154

4.3.2	Méthode numérique.....	154
4.3.3	Méthode semi-analytique	155
4.3.4	Principe du modèle KIRMAT	155
4.4	Evolution de la porosité.....	156
4.4.1	Calcul des variations volumiques résultant des modifications chimiques	156
4.4.2	Détermination de la nouvelle porosité (après dissolution et/ou précipitation de phases minérales primaires et/ou secondaires).....	157
4.4.3	Détermination et variation de la porosité interfoliaire des argiles présentes dans la barrière ouvragée	157
4.5	Calcul du coefficient de cimentation.....	159
4.6	Calcul du coefficient de diffusion	160
4.7	Variation de la surface réactive des minéraux	163
4.8	Estimation de la perméabilité intrinsèque	164
4.8.1	Le modèle Carman-Kozeny	165
4.8.2	Le modèle Fair-Hatch.....	166
4.8.3	Le modèle de Komine (2004a).....	167
4.8.4	Le modèle de Imbert <i>et al.</i> (2004).....	169
4.8.5	Comparaison des différents modèles de perméabilité.....	170
4.9	Pression de gonflement de la barrière ouvragée en bentonite MX-80	172
4.9.1	Modèle de gonflement issu de la théorie de la double couche diffuse.....	173
4.9.1.1	Longueur de Debye	173
4.9.1.2	Test de sensibilité de la longueur de Debye en fonction de la charge et de la concentration des cations présents dans le fluide interstitiel.....	175
4.9.1.3	Distance 2d entre deux feuillets de montmorillonite	177
4.9.1.4	Modèle de pression de gonflement.....	179
4.9.1.5	Validation de la méthode de calcul de la pression de gonflement	182
4.9.2	Evaluations simplifiées de la pression de gonflement	184
4.9.2.1	Modèle de pression de gonflement Komine (2004b).....	185
4.9.2.2	Modèle de pression de gonflement issu de Andra (2005b).....	185
4.10	Conclusion.....	186
5	Chapitre V : Modélisation des modifications minéralogiques subies par la barrière ouvragée	189
5.1	Introduction	189

5.2	Conditions physico-chimiques et paramètres des simulations.....	189
5.2.1	Données propres aux conditions de stockage.....	190
5.2.1.1	La barrière ouvragée.....	190
5.2.1.2	Température	190
5.2.1.3	Fluide interstitiel de la barrière ouvragée.....	190
5.2.1.4	Pressions partielles en CO ₂ et en H ₂	190
5.2.1.5	Porosité et perméabilité de la barrière ouvragée	190
5.2.1.6	Transport de masse.....	191
5.2.1.7	Fluide caractéristique du Callovo-Oxfordien.....	191
5.2.1.8	Corrosion du fer en milieu réduit.....	192
5.2.2	Données propres aux minéraux testés dans les simulations.....	192
5.3	Interactions entre le fluide caractéristique du Callovo-Oxfordien et la barrière ouvragée	192
5.3.1	Stratégie de modélisation	192
5.3.2	Résultats et interprétation.....	193
5.3.2.1	Modifications minéralogiques.....	193
5.3.2.2	Conditions de pH et d'oxydoréduction du fluide interstitiel de la barrière ouvragée	196
5.3.2.3	Chimie du fluide interstitiel de la barrière ouvragée.....	198
5.3.3	Etude de sensibilité du modèle à la concentration en potassium	202
5.3.3.1	Calcul de la composition du fluide caractéristique de la formation géologique.....	202
5.3.3.2	Effet de la concentration en potassium sur la progression du front d'illitisation	204
5.4	Interactions entre la barrière ouvragée et les surconteneurs en acier.....	207
5.4.1	Stratégie de modélisation	207
5.4.2	Résultats et interprétations	209
5.4.2.1	Modifications minéralogiques.....	209
5.4.2.2	Conditions de pH et d'oxydoréduction du fluide interstitiel de la barrière ouvragée	214
5.4.2.3	Chimie du fluide interstitiel de la barrière ouvragée.....	216
5.4.3	Corrosion du fer métal en milieu réduit	220
5.5	Modélisation de la barrière ouvragée mise en situation de stockage	226
5.5.1	Stratégie de modélisation	226

5.5.2	Résultats et interprétations	227
5.5.2.1	Modifications minéralogiques.....	227
5.5.2.2	Variation du pH dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée	229
5.5.2.3	Variation du potentiel d'oxydoréduction dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée.....	231
5.5.2.4	Diagramme de Pourbaix (Eh-pH)	233
5.5.2.5	Variation de la concentration en ions majeurs dans le fluide interstitiel de la barrière ouvragée.....	235
5.6	L'échange cationique sodium-calcium de la montmorillonite constitutive de la bentonite MX-80	237
5.7	Conclusion.....	239
6	Chapitre VI : Modélisation des modifications des propriétés physiques de la barrière ouvragée mise en situation de stockage	241
6.1	Introduction.....	241
6.2	Variations de volume dans la barrière ouvragée	242
6.2.1	Evolution de la porosité.....	242
6.2.2	Induration de la barrière ouvragée	243
6.2.3	Estimation du volume interfoliaire des argiles présentes dans le système.....	244
6.3	Propriétés de transport de la barrière ouvragée.....	248
6.3.1	Evolution du coefficient de cimentation	248
6.3.2	Evolution de la diffusion moléculaire	249
6.3.3	Evolution de la perméabilité intrinsèque.....	251
6.4	Pression de gonflement de la barrière ouvragée en bentonite MX-80	254
6.4.1	Argiles gonflantes présentes dans le système	254
6.4.2	Application des modèles de pression de gonflement à la barrière ouvragée ayant subi des modifications minéralogiques.....	255
6.5	Conclusion.....	261
	Conclusions générales et perspectives	263
	Références bibliographiques	271
	Liste des figures	293
	Liste des tableaux	303
	Table des matières	305

Résumé / Abstract

L'objectif de cette thèse est de développer la modélisation du comportement d'une barrière ouvragée d'alvéole de combustible usé en argile compactée, dans les conditions envisagées pour le stockage de déchets radioactifs et en présence de fer libéré par la corrosion des conteneurs métalliques.

L'originalité de ce travail est d'étudier les effets en retour de la modification chimique et minéralogique des argiles, mises en condition de stockage, sur leurs propriétés physiques et par conséquent sur leurs caractéristiques de transport (porosité, diffusion moléculaire, perméabilité). Cet effet en retour a été simulé en utilisant le code KIRMAT (Kinetic of Reaction and MAss Transfer). Ce modèle, développé sur la base du modèle géochimique KINDIS, couple les équations de transport (convection et diffusion) et de réaction (thermodynamique et cinétique) dans une approche 1D. L'ensemble des simulations présentées a été effectué en conditions saturées en eau, à 100°C et sur une durée d'interaction de 100 000 ans.

Les résultats obtenus montrent que la montmorillonite de la barrière ouvragée est partiellement transformée, essentiellement aux interfaces avec la roche hôte du stockage (argilite du Callovo-Oxfordien) et avec les conteneurs de déchets en acier. Au contact du fluide du Callovo-Oxfordien, la smectite se transforme principalement en illite et en saponite. Simultanément, le fer libéré par le surconteneur en acier provoque l'apparition de phases porteuses de FeII (oxydes, carbonates, chlorites, argiles di et trioctaédriques). Ces processus localisés aux parties externes du profil modélisé provoquent la dissolution de la smectite. Le suivi des propriétés physiques de la bentonite MX-80 montre une fermeture drastique de la porosité (colmatage) de part et d'autre de la barrière ouvragée, engendrant une diminution du transport de masse par diffusion moléculaire, notamment à l'interface avec le fer. Les lois de perméabilité retenues dans cette étude montrent une diminution de la conductivité hydraulique en corrélation avec l'évolution de la porosité. La pression de gonflement exercée par la barrière diminue à proximité de la formation du Callovo-Oxfordien. Dans la majorité du profil, la barrière ouvragée garde ses propriétés physiques initiales (porosité, diffusion moléculaire, perméabilité et pression de gonflement). Ces modélisations vont dans le sens d'une préservation des fonctionnalités de la barrière ouvragée argileuse sur le long terme.

The originality of this work is to process feed back effects of mineralogical and chemical modifications of clays, in storage conditions, on their physical properties and therefore on their transport characteristics (porosity, molecular diffusion, permeability). These feed back effects are modelled using the KIRMAT code (Kinetic of Reaction and MAss Transfer) developed from the kinetic code KINDIS by adding the effect of water renewal in the mineral-solution reactive cells. KIRMAT resolves mass balance equations associated with mass transport together with the geochemical reactions in a 1D approach.

After 100 000 years of simulated interaction at 100°C, with the fluid of the Callovo-Oxfordian geological level (COX) and with iron provided by the steel overpack corrosion, the montmorillonite of the clay barrier is only partially transformed (into illite, chlorite, saponite ...). Only outer parts of the modelled profile seem to be significantly affected by smectite dissolution processes, mainly at the interface with the geological environment. The modifications of physical properties show a closure of the porosity at the boundaries of the barrier, by creating a decrease of mass transport by molecular diffusion, essentially at the interface with the iron. Permeability laws applied to this system show a decrease of the hydraulic conductivity correlated with the porosity evolution. Near the COX, the swelling pressure of the clays from the barrier decreases. In the major part of the modelled profile, the engineered clay barrier system seems to keep its initial physical properties (porosity, molecular diffusion, permeability, swelling pressure) and functionalities.

Mots - clefs / Keywords :

KIRMAT - modélisation couplée transport-réaction - thermodynamique - cinétique - système fer/argile - barrière ouvragée - stockage

KIRMAT - coupled transport reaction modelling - thermodynamics - kinetics - iron/clay system - engineered barrier - storage