HAL
open science

Influence d'une température de 70°C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces béton/argile : expérimentations en laboratoire, in situ et modélisation

Philippines Lalan

▶ **To cite this version:**

Philippines Lalan. Influence d'une température de 70°C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces béton/argile : expérimentations en laboratoire, in situ et modélisation. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEM047 . tel-01710583

HAL Id: tel-01710583

https://pastel.hal.science/tel-01710583v1

Submitted on 16 Feb 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Influence d'une température de 70 °C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces béton / argile : expérimentations en laboratoire, *in situ* et modélisation

Ecole doctorale n°398

Géosciences, Ressources Naturelles, Environnement

Spécialité Géosciences et géo-ingénierie

COMPOSITION DU JURY :

Dr. André NONAT
CNRS, Président

Dr. Barbara LOTHENBACH
EMPA – ETH, Rapporteur

Dr. Jacques PIRONON
CNRS, Rapporteur

Dr. Francis CLARET
BRGM, Examinateur

Dr. Laurent DE WINDT
Mines-ParisTech, directeur de thèse

Dr. Alexandre DAUZERES
IRSN, co-encadrant

Dr. Valéry DETILLEUX
BelV, Invité

Soutenue par Philippines LALAN
le 4 octobre 2016

Dirigée par **Laurent De Windt**

Remerciements

Tâche ardue que celle des remerciements ! Après ces trois années, nombreuses sont les personnes rencontrées, chacune ayant d'une manière ou d'une autre contribuée à l'aboutissement de ce projet. Je tiens à remercier tout d'abord mon jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux ainsi que mes encadrants, Laurent De Windt et Alexandre Dauzères. Laurent, d'avoir été mon directeur et notamment de m'avoir initié à la modélisation en transport réactif. Ce n'était pas une mince affaire ! Et Alexandre, mon maître de thèse, sans qui je n'aurais jamais eu affaire au monde de la chimie des bétons et sans qui je n'aurais jamais réussi à l'apprécier.

Je remercie chaleureusement le laboratoire d'analyse LT2S de l'IRSN, ancien LAME, pour la montagne d'analyses effectuées et la disponibilité des personnels. Merci à Evelyne, Sylvain, Olivier, Anthony, Gilles mais aussi ceux qui n'y sont plus Aurélie et Nicolas. Je remercie aussi mes collègues du LETIS, Pierre, Jean-Michel, Charles, Emilie, Justo, Jean-Do et Patrice parce qu'il ne faut pas oublier Tournemire ! Les missions là-bas resteront inoubliables, surtout la semaine au Combalou. Je remercie également mes encadrants et les chefs, Flavien et Jean-Do, de m'avoir fait confiance et permis de participer à tant d'évènements et de conférences.

Je remercie également tous ceux avec qui j'ai pu collaborer pendant cette thèse, tout particulièrement Danièle Bartier, Marjia Siitari-Kauppi et Isabelle Techer, ainsi que tous ceux avec qui j'ai pu travailler à Nancy, Christophe et Odile, à Nîmes, Claire et Ludovic, et en Finlande, Juuso, Mikko et Joni. Merci tout particulièrement à Juuso d'en plus, m'avoir fait découvrir Helsinki ainsi que quelques coutumes finlandaises et à Danièle pour l'accueil à Nancy. Je tiens également à remercier Ludovic à l'IPMC pour sa disponibilité et l'accès à la DRX.

Et pour ma vie au jour le jour, je remercie mes co-bureaux Liên, Kathy et Chloé, celles qui ont le plus longtemps partagés et marqué le 831. Et Maxime ! Nos paupauses avec Liên m'ont bien manqué après ton départ. Merci aussi aux autres occupants du 8ème qui m'ont permis de m'aérer, notamment à Grégory, Camille, François, Maxence et Amélie pour les footings dans le bois de Clamart. Une pensée pour Nicolas, Ellina et Sophie. Merci aux copains aussi, je n'ai pas été ultra présente ces dernières années, mais vous étiez quand même là. Pour finir, je remercie Grégoire qui a vécu une thèse par procuration et à ma famille sans qui je ne serais pas allée aussi loin.

Table des matières

Remerciements ---------- **1**

Table des matières ---------- **3**

Introduction générale ---------- **7**

Chapitre 1 La température et ses effets sur les matériaux cimentaires ---------- **13**

1.1. Le comportement des matériaux cimentaires en température, état de l'art ---------- **13**

1.1.1. Rappel sur les matériaux cimentaires ---------- 13

1.1.1.1. La notation cimentaire ---------- *13*

1.1.1.2. Le ciment Portland ---------- *14*

1.1.1.3. L'hydratation du ciment ---------- *14*

1.1.1.4. Les hydrates ---------- *15*

1.1.1.5. La solution interstitielle ---------- *16*

1.1.2. Effet de la température sur des systèmes simplifiés ---------- 17

1.1.2.1. Effet de la température sur le système C-A(-S)-S-H ---------- *17*

1.1.2.2. Effet de la température sur le système C-A-F-S-H ---------- *17*

1.1.3. Effet de la température sur l'hydratation ---------- 18

1.1.4. Effet d'une augmentation de température après la cure ---------- 18

1.1.5. Conclusion ---------- 19

1.2. Etude du comportement chimique de la pâte de ciment Val d'Azergues entre 20 et 70°C ---------- **19**

1.2.1. Protocoles ---------- 19

1.2.1.1. Caractérisation du solide à 20°C ---------- *19*

1.2.1.2. Out-diffusion ---------- *19*

1.2.1.3. Dissolution sélective ---------- *20*

1.2.2. Résultats ---------- 20

1.2.2.1. Caractérisation du solide à 20°C ---------- *20*

1.2.2.2. Caractérisation du solide à 70°C ---------- *22*

1.2.2.3. Modélisation du cortège minéralogique avec CHESS ---------- *23*

1.2.2.4. Analyses des eaux porales à 20 et 70°C ---------- *24*

1.2.3. Discussion ---------- 24

1.3. Conclusion ---------- **30**

Chapitre 2 Etudier les interfaces : outils analytiques et numériques, propriétés des matériaux et protocoles expérimentaux ---------- **31**

2.1. Moyens analytiques ---------- **31**

2.1.1. Analyses des phases solides ----------31
2.1.1.1. Outils d'étude de la chimie et de la minéralogie ----------31
2.1.1.2. Outils d'étude de la microstructure ----------34
2.1.2. Analyses des phases aqueuses ----------35

2.2. Présentation des matériaux et préparation des eaux synthétiques ----------36
2.2.1. Caractéristiques et propriétés de l'argilite de Tournemire ----------36
2.2.1.1. Minéralogie du solide et microstructure ----------36
2.2.1.2. L'eau porale et propriétés de diffusion ----------37
2.2.1.3. Les échanges cationiques et les sites de complexation de surface ----------37
2.2.1.4. Vérification du cortège minéralogique et de la porosité de l'argilite de Tournemire ----------39
2.2.2. Préparation de l'eau porale synthétique d'argilite ----------40
2.2.3. La pâte de ciment CEM I ----------41
2.2.4. Eau hyperalcaline ----------41

2.3. Protocoles expérimentaux ----------42
2.3.1. Expérimentation en condition in situ (CEMTEX in situ) ----------42
2.3.2. Expérimentation en cellule de diffusion (CEMTEX labo) ----------45

2.4. Outils numériques et bases de données ----------47
2.4.1. Rappels des objectifs de modélisation ----------47
2.4.2. Formalisme et rappels théoriques ----------47
2.4.3. Les codes de calculs CHESS et Hytec ----------50
2.4.3.1. Le code de géochimie CHESS ----------50
2.4.3.2. Le code de transport réactif Hytec ----------51
2.4.4. Choix de la base de données thermodynamiques ----------51
2.4.5. Modèles minéralogique des matériaux et des eaux porales ----------53
2.4.6. Choix des coefficients de diffusion et dépendance en température ----------54
2.4.7. Modèle d'échange cationique et sélection des données ----------55
2.4.8. Sélection des données de cinétique ----------56

2.5. Conclusion ----------57

Chapitre 3 Evolution géochimique d'une une interface béton / argile à 70°C ---------- 59

3.1. Conséquences des interactions entre les matériaux cimentaires et argileux sur leur minéralogie : état de l'art 59
3.1.1. Comportement de matériaux cimentaires en contact avec une solution se rapprochant d'une eau porale d'argilite ----------59
3.1.1.1. Evolution en solution simple ----------59
3.1.1.2. Evolution en solution multi-ionique ----------61
3.1.1.3. Effet de la température sur la lixiviation sous eau ----------63
3.1.2. Comportement des roches argileuses en contact avec une solution alcaline ----------63
3.1.3. Comportement des interfaces matériau cimentaire / roche argileuse ----------65
3.1.4. Modélisation des interfaces béton / argile ----------68

3.2. Caractérisation des interfaces CEM I / argilite après un an de contact en condition in situ ----------73
3.2.1. Localisation de l'interface initiale ----------73
3.2.2. Evaluation de la perturbation non minérale : l'apport de l'isotopie du strontium ----------76
3.2.3. Evolutions minéralogiques ----------78
3.2.3.1. Décalcification et carbonatation de la pâte de ciment ----------78
3.2.3.2. Altération des phases argileuses et dissolution partielle du quartz dans l'argilite ----------81
3.2.3.3. Précipitation de phases silicatées dans la zone d'interface ----------83
3.2.3.4. Précipitation d'ettringite dans la pâte de ciment ----------88
3.2.4. Conclusion sur les évolutions géochimiques des interfaces pâte de ciment CEM I / argilite à 70°C en condition in situ ----------89

3.3. Caractérisation des interfaces CEM I / argilite reproduites en laboratoire et évolution temporelle --------90

3.3.1. Evolution et aspect de l'interface ----------90
3.3.1.1. Remarque sur la tenue de l'interface lors du démantèlement ----------90
3.3.1.2. Qualité de l'interface ----------90
3.3.1.3. Conséquence d'une interface initiale non jointive ----------91
3.3.2. Suivi temporel des évolutions minéralogiques ----------91
3.3.2.1. Décalcification et carbonatation de la pâte de ciment ----------91
3.3.2.2. Cas de l'ettringite ----------94
3.3.2.3. Possible altération des phases de l'argilite ----------95
3.3.2.4. Précipitation de phases silicatées à l'interface ----------96
3.3.2.5. Bilan et extension des évolutions minéralogiques ----------97
3.3.3. Suivi temporel du pH dans les réservoirs ----------97
3.3.4. Conclusion sur les évolutions géochimiques des interfaces reproduites en cellules de diffusion ---------98

3.4. Modélisation en transport réactif des interfaces pâte de ciment CEM I / argilite ----------99
3.4.1. Modélisation complète des cellules de diffusion – évolutions minéralogiques à l'interface ----------99
3.4.2. Extrapolation du modèle des cellules à la géométrie in situ ---------- 101
3.4.3. Discussion sur la cinétique de précipitation de la tobermorite ---------- 103

3.5. Discussion sur les similitudes et divergences de résultats des protocoles in situ et en cellules de diffusion, apport de la modélisation en transport réactif - conclusions sur les évolutions géochimiques d'une interface pâte de ciment CEM I / argilite ---------- 105

Chapitre 4 Conséquences des modifications de la minéralogie des interfaces béton / argile à 70°C sur la microstructure des matériaux et étude des transferts diffusifs ---------- 109

4.1. Conséquence des modifications de la minéralogie sur la microstructure et les propriétés de transport des interfaces béton / argile, état de l'art ---------- 109
4.1.1. Outils d'analyse de la microstructure et leurs limites ---------- 109
4.1.2. Effet des mécanismes d'altération sur la microstructure des matériaux et sur leurs propriétés diffusives110
4.1.3. Formalisation et modélisation ---------- 111

4.2. Evolution de la microstructure d'interfaces CEM I / argilite à 70°C ---------- 113
4.2.1. Evolution de la macroporosité dans la pâte de ciment ---------- 113
4.2.2. Evolution de la porosité totale connectée ---------- 116
4.2.3. Conclusion sur les évolutions de la microstructure ---------- 120

4.3. Analyses des transferts dans les matériaux – intérêt des réservoirs des cellules de diffusion ---------- 121
4.3.1. Démarche de modélisation ---------- 121
4.3.2. Conception du modèle complet – de réflexions sur des cas simples à la complexification jusqu'au modèle final ---------- 121
4.3.2.1. Remarque préalable sur la géométrie des cellules de diffusion ---------- 121
4.3.2.2. Considérations sur les coefficients de diffusion à partir du comportement des « traceurs » en transport diffusif seul ---------- 122
4.3.2.3. Evolution de la concentration des cations fixés par l'échangeur dans l'argilite en fonction du temps126
4.3.2.4. Importance de la prise en compte de la température sur la diffusion ---------- 127
4.3.2.5. Détermination de la séquence minéralogique thermodynamique ---------- 127
4.3.2.6. Considération sur la réactivité des argiles : une résistance texturale de l'argilite à la dissolution cinétique 129
4.3.1. Le modèle complet, considérations sur les transferts, lien avec la minéralogie ---------- 133
4.3.1.1. Suivi de la migration des alcalins : K^+ et Na^+ ---------- 133
4.3.1.2. Suivi des alcalino-terreux : Ca^{2+} et Mg^{2+} ---------- 133
4.3.1.3. Suivi des traceurs en solution : Li^+, Br^- et Cl^- ---------- 134
4.3.1.4. Suivi des sulfates ---------- 134
4.3.1.5. Evolution de la concentration en silicium dans les réservoirs ---------- 135
4.3.1.6. Evolution du carbone inorganique en solution ---------- 135
4.3.1.7. Evolution de la concentration en solution du carbone organique total dans les réservoirs, une dissolution de la matière organique ? ---------- 136
4.3.1.8. Lien entre l'évolution des eaux des réservoirs et la minéralogie des matériaux ---------- 137

4.3.2. Considérations sur les variations de porosité à une interface béton / argile à 70°C ---------- 138

4.4. Conclusion ---------- 140

Conclusion générale et perspectives ---------- 143

Références ---------- 149

Annexes ---------- 159

Annexe A : Protocole d'extraction - CEMTEX in situ ---------- 161

Annexe B : diffractogrammes X – dispositif in situ 1 an côté argilite ---------- 162

Annexe C : diffractogrammes X – dispositif in situ 1 an côté pâte de ciment ---------- 163

Annexe D : diffractogrammes X – cellule de diffusion C (2,5 mois) ---------- 164

Annexe E : diffractogrammes X - cellule de diffusion D (6 mois) ---------- 165

Annexe F : diffractogrammes X - cellule de diffusion E (12 mois) ---------- 166

Annexe G : diffractogrammes X - cellule de diffusion T (13 mois) ---------- 167

Annexe H : Cartographies élémentaires MEB-EDS – dispositif in situ 1 an côté argilite ---------- 168

Annexe I : Cartographies élémentaires MEB-EDS – dispositif in situ 1 an côté pâte de ciment ---------- 169

Annexe J : Cartographies élémentaires MEB-EDS – Cellules de diffusion ---------- 170

Annexe K : Suivi des nitrates dans les réservoirs des cellules de diffusion ---------- 171

Annexe L : Exemple de script Hytec ---------- 172

Introduction générale

LE STOCKAGE GEOLOGIQUE DES DECHETS RADIOACTIFS EN COUCHE GEOLOGIQUE PROFONDE

La conception d'une installation industrielle de stockage réversible des déchets radioactifs dans des conditions pouvant permettre le confinement des radionucléides est, en France, au cœur des travaux de recherche de l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs). Le stockage souterrain dans un environnement argileux, connu pour ses propriétés favorables au confinement, a été retenu (loi N°91-1381 du 30 décembre 1991). Une couche de roche du Callovo-Oxfordien de type argilite en Meuse/Haute-Marne a été choisie pour installer un laboratoire souterrain (décret du 3 août 1999). Ce laboratoire construit à Bure a pour mission d'étudier la faisabilité d'un tel stockage (Figure 1). Deux classes de déchets sont concernées par l'enfouissement géologique profond : les déchets de Haute Activité (HA) et les déchets de Moyenne Activité à Vie Longue (MAVL) dont les alvéoles de stockage sont illustrées dans la figure 2.

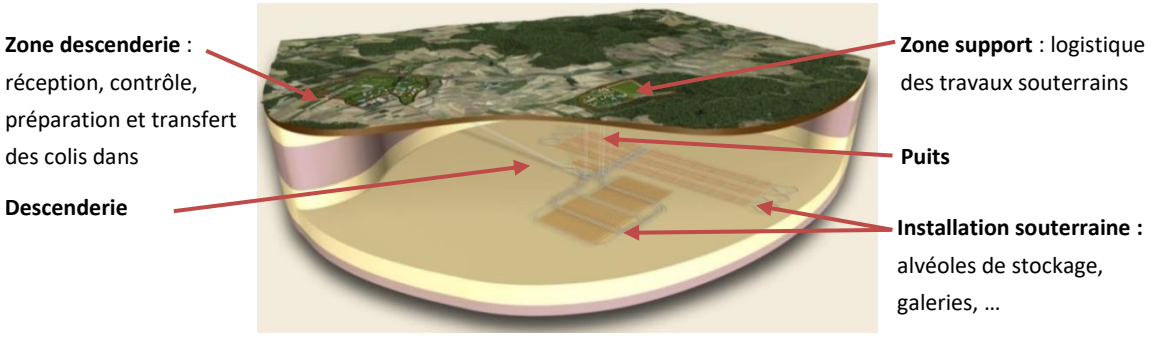


Figure 1 : vue générale des installations de Cigéo - schéma de principe (Andra.fr)

La loi du 28 juin 2006 entérine la conception et l'implantation d'un centre de stockage réversible en couche géologique profonde, appelé Cigéo, dans la région du site de Bure. La réversibilité de cette infrastructure est une exigence du Parlement depuis 2006 au cas où l'état des recherches sur le traitement des déchets radioactifs connaisse dans le futur une avancée importante permettant un recyclage de ces derniers. Cette exigence contraint d'autant plus les choix de construction de cette structure souterraine.

Le stockage géologique profond pour les déchets les plus actifs ou de vie longue est aussi l'option de référence envisagée par d'autres états. D'autres laboratoires d'étude en milieu géologique non nécessairement argileux existent (Tableau 1).

Tableau 1 : liste des laboratoires d'étude souterrains

Roche sédimentaire			Roche plutonique		
Site	Pays	Roches	Site	Pays	Roches
Mol	Belgique	Argile de Boom	Whiteshell	Canada	Granite
Mont Terri	Suisse	Argile à Opaline	Olkiluoto	Finlande	Granite
Horonobe	Japon	Schiste siliceux	Mizunami	Japon	Granite
		ou à diatomées	Kaeri	Corée du Sud	Granite
Bure	France	Argilite	Äspö	Suède	Granite
			Grimsel	Suisse	Granite

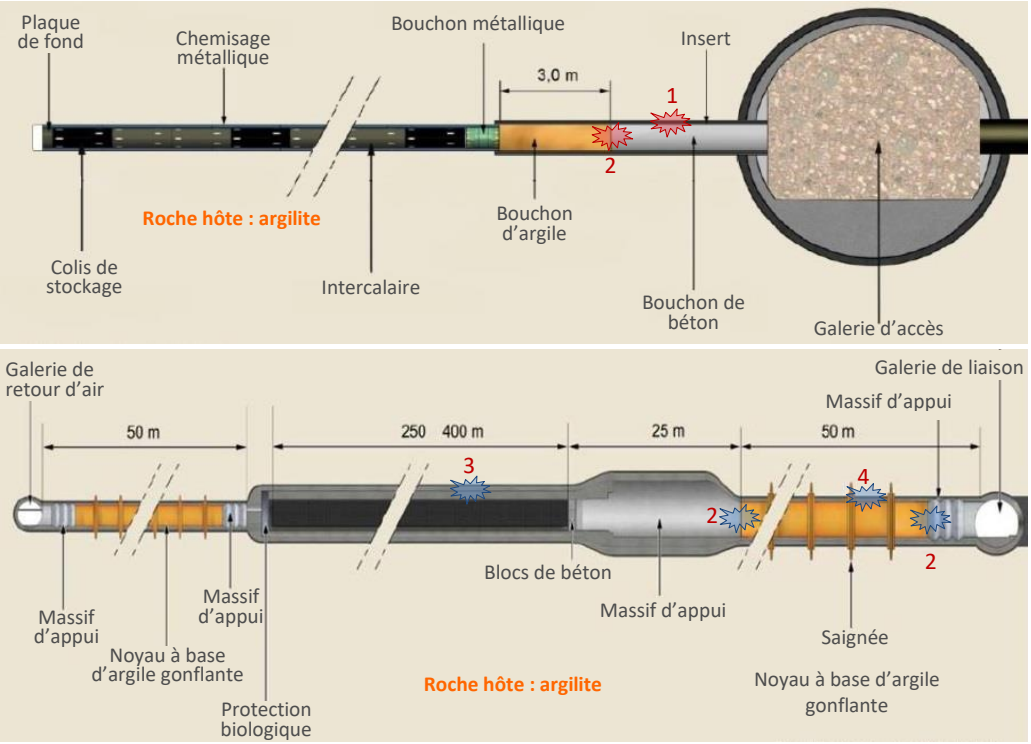


Figure 2 : alvéoles de stockage des déchets HA (haut) et MAVL (bas) (d'après Andra 2009)

Les options d'architecture fournies par l'Andra sont en constante évolution, notamment pour les alvéoles HA. Le présent programme de recherche, démarré en 2012 par l'IRSN, s'est appuyé sur l'architecture fournie dans le dossier 2009 (Andra 2009). L'insert présent autour de la zone de scellement y était incertain. La formulation des matériaux cimentaires utilisés pour les massifs d'appui n'était pas arrêtée.

LES MATERIAUX CIMENTAIRES

Dans l'option retenue par la France, la réalisation des installations de stockage nécessitera l'emploi de matériaux anthropiques, tels que des matériaux cimentaires, métalliques et les argiles gonflantes. Des zones de contact existent entre ces matériaux et la roche hôte, l'argilite. Dans le cadre de la présente étude, les seuls matériaux anthropiques étudiés seront les matériaux cimentaires. Un béton CEM I (Portland) est fortement basique et son eau porale contient des alcalins alors qu'une argilite est neutre et son eau porale s'approche de celle d'une eau minérale. Les forts contrastes de propriétés chimiques de ces deux types matériaux peuvent être à l'origine de leur déstabilisation mutuelle et de la perte d'une partie de leurs propriétés d'intérêt dont la principale, dans cette thématique, est la rétention des radionucléides par l'argilite. Les matériaux cimentaires envisagés pour la conception de Cigéo sont les des bétons CEM I (Portland), CEM V (mélange de Portland, laitiers et cendres volantes), et bas-pH (Portland et ajouts pouzzolaniques). Ces derniers ont été spécifiquement développés pour notamment réduire le pH de sa solution porale par rapport à un CEM I. Le ciment CEM I susceptible d'être choisi dans le cadre de Cigéo est le ciment Val d'Azergues de Lafarge.

Les points de contact entre les matériaux argileux et les matériaux cimentaires sont nombreux et numérotés sur la figure 2. Il est à noter que dans le concept actuel, la présence d'un insert dans les alvéoles HA n'est pas fixée et est potentiellement un autre point de contact entre la roche hôte et les matériaux cimentaires :

1. Contact béton / argilite (en absence d'insert) ou béton en contact de l'eau porale de l'argilite (en présence d'insert) dans les HA au niveau de leur massif d'appui
2. Contact béton / argile gonflante des bouchons de scellement
3. Contact béton / argilite au niveau du revêtement des MAVL
4. Contacts béton / argilite et béton / argile gonflante au niveau des bouchons de scellement des MAVL.

LA TEMPERATURE : UN PARAMETRE ESSENTIEL

La désintégration des éléments radioactifs contenus dans les colis dégage de la chaleur qui sera libérée pendant le stockage. Cette période s'appelle le transitoire thermique. Ce phénomène sera d'autant plus important dans les alvéoles de haute activité de par les caractéristiques des déchets qu'elles contiennent. La température pourrait atteindre près de 100°C au cœur des alvéoles HA (Figure 3).

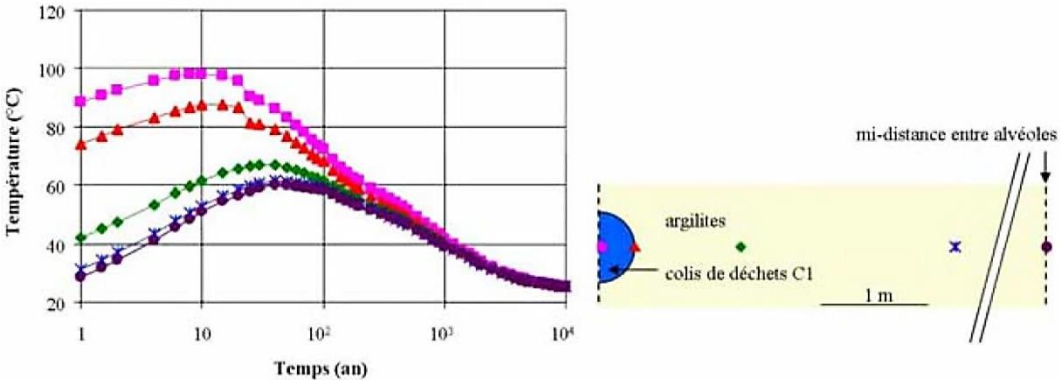


Figure 3 : Evolution de la température dans et à proximité d'une alvéole HA (Andra 2005a)

Dans les alvéoles HA, aux interfaces entre les matériaux cimentaires et les argiles (contacts signalés en rouge sur la figure 2), pendant le transitoire thermique, la température pourrait atteindre jusqu'à 70°C. Dans la roche, autour des alvéoles HA, la température est comprise entre 60 et 85°C dans la période la plus chaude du transitoire thermique (Figure 3). Ces conditions de température élevée viennent modifier les équilibres chimiques, les propriétés de diffusion et de structure au sein même des matériaux, et par conséquent, le comportement des différents éléments à l'interface.

GENERALITES

Une vaste littérature existe sur le comportement chimique des matériaux argileux en conditions alcalines pour des gammes de température allant de température ambiante à 200°C sous pression atmosphérique. Des études expérimentales lors desquelles des phases argileuses pures, telles que la smectite (e.g. Bauer & Berger 1998; Eberl et al. 1993; Mosser-Ruck & Cathelineau 2004) ou la kaolinite (e.g. Bauer & Berger 1998), ou des roches argileuses (Chermak 1992; Chermak 1993; Claret et al. 2002; Devol-Brown et al. 2006; Elie et al. 2004; Ramírez et al. 2005) sont exposées à des solutions alcalines montrent principalement des modifications au niveau des minéraux argileux et la formation de silicates de calcium hydratés (C-S-H). A des températures supérieures à 80°C, des zéolithes sont également mise en évidence (e.g. Chermak 1992; Chermak 1993; Mosser-Ruck & Cathelineau 2004; Ramírez et al. 2005). Dans un milieu alcalin contenant des carbonates, la précipitation de calcite est aussi avérée (e.g. Jefferies et al. 1987).

La littérature est également abondante sur le pendant cimentaire, à savoir le comportement physico-chimique des matériaux cimentaires dans un environnement argileux. La majeure partie des études se concentre sur l'impact de solutions (eau pure, eau et carbonates, eau et sulfates, solution multi-ionique se rapprochant d'une eau porale) sur les matériaux cimentaires.

Seule une poignée d'études se concentre sur les interfaces entre les matériaux. A température ambiante, de telles interfaces ont été créées en remplissant des trous de forages par des gâchées dans un massif rocheux (e.g. Bartier et al. 2013b; Gaboreau et al. 2011; Jenni, A. et al. 2014) ou en mettant en contact en laboratoire des disques de matériaux dans des cellules de diffusion (Dauzères et al. 2010). A température plus élevée, en laboratoire, les travaux s'attachant à l'étude en température d'interface entre une roche naturelle et des matériaux anthropiques sont également peu nombreuses (Cuevas, J. et al. 2006; Dauzères 2010b; Fernández et al. 2006; Necib et al. 2012; Read et al. 2001; Romaine et al. 2013), et encore plus rares en condition *in situ*. En effet seules deux études se sont concentrées sur le comportement des interfaces à relativement haute température, une sur des interfaces fer / argilite (Necib et al. 2016) et une sur des interfaces pâte de ciment portland / argile de Boom (Read et al. 2001).

PROBLEMATIQUES ET OBJECTIFS DE LA THESE

La problématique dans ce contexte est de savoir si les contacts entre les matériaux cimentaires et argileux à 70°C sont susceptible d'altérer la sûreté du stockage. Les problématiques scientifiques et techniques qui en découlent sont les suivantes :

- Quel est l'effet de l'augmentation de la température sur des matériaux cimentaires coulés à température ambiante ?
- Quelles altérations minéralogiques et microstructurales se produisent aux interfaces matériaux cimentaires / argilite à 70°C ? Quelle est l'extension de ces perturbations ?
- Les résultats obtenus lors d'études antérieurs sur des matériaux immergés dans une eau porale synthétique agressive (un matériau argileux plongé dans une eau alcaline et réciproquement un matériau cimentaire placé dans une eau minérale) sont-ils comparables aux résultats obtenus dans un système en interface ?
- La température change-t-elle significativement leur comportement physico-chimique ?
- Quel est l'effet sur le transport diffusif au niveau de ces interfaces ?
- Est-il possible de modéliser de manière robuste de telles altérations physico-chimiques ?

Un autre point de questionnement à la vue des éléments présentés aurait pu être l'effet d'une augmentation de la température d'ambiante à 70°C sur l'argilite. Il s'avère que les argilites sont peu sensibles à cette gamme de température. Des études sur un analogue montrent une faible illitisation de la roche lorsqu'elle est soumise à un gradient thermique, c'est-à-dire une transformation des smectites en illite (Jullien et al. 2005; Kohler et al. 2006). Dans le cadre de cette étude l'effet d'une augmentation de la température sur les matériaux argileux n'a donc pas été étudié. L'accent sera mis principalement sur le matériau cimentaire et la zone d'interface.

APPROCHE CHOISIE

La problématique générale de ce travail est donc de comprendre l'**évolution des propriétés de diffusion** au niveau des interfaces béton / argilite à 70°C. La détermination de ces propriétés n'est pas directe et demande la caractérisation d'autres phénomènes afin d'en être déduites.

Ainsi, pour répondre à cette question, il est nécessaire dans un premier temps de comprendre les **évolutions minéralogiques** ayant lieu aux interfaces béton / argilite. Dans la littérature, ces évolutions sont relativement bien connues et décrites jusqu'à environ 50°C. A température plus élevée, les protocoles utilisés sont moins représentatifs d'une interface entre matériaux et la question de la représentativité des résultats obtenus dans ces conditions peut se poser.

Ces évolutions de la minéralogie des matériaux, c'est-à-dire les précipitations et dissolutions de phases dans la matrice, vont avoir des conséquences sur la microstructure et donc sur le volume poral. Or, c'est dans ce volume poral que les processus de diffusion vont avoir lieu. La compréhension des **évolutions de la microstructure** aux interfaces est donc indispensable. Sur ces questions, la littérature est bien moins fournie. En effet, ces phénomènes sont beaucoup plus délicats à suivre et nécessitent des outils d'analyse puissants. L'évolution des moyens analytiques tels que la micro- et nanotomographie aux rayons X ainsi que le développement des méthodes d'autoradiographie a permis des avancées non négligeables dans la caractérisation de ces phénomènes.

Il est nécessaire enfin de connaitre les **évolutions de la composition des eaux porales à l'interface**. Le suivi en continu de l'eau porale d'un matériau est impossible. Les quantités d'eau emprisonnées dans le volume poral sont très faibles et les capteurs développés aujourd'hui ne permettent pas de suivre ces évolutions directement dans le matériau. Des moyens indirects peuvent néanmoins permettre de les déduire.

C'est pourquoi une étude en **cellule de diffusion** a été choisie. Le principe est de créer une interface entre les matériaux, et, de part et d'autre de ces derniers, de placer des réservoirs contenant de l'eau à l'équilibre avec le matériau. Ces réservoirs ont une double fonction, ils sont un modèle d'une grande épaisseur de matériau ramenée uniquement à l'eau poral qu'elle contiendrait et permettent aussi d'avoir un accès indirect à la composition de l'eau porale des matériaux. En effet, par diffusion, les produits des altérations se produisant au contact des matériaux vont se propager jusqu'à chacun des réservoirs. L'eau étant en plus grande quantité et plus facilement prélevable dans ces réservoirs que dans les matériaux, les analyses de solution seront rendues possibles. Après un temps donnés les

cellules sont démontées et les évolutions minéralogiques et microstructurales peuvent être déterminées. Les cellules de diffusion, de par leurs dimensions, permettent également d'avoir une plus grande maîtrise des conditions expérimentales. Dans notre cas, il s'agit de la maîtrise de la température, de la chimie des solutions, de la saturation en eau des matériaux ainsi que de la qualité des interfaces.

Pour un souci de représentativité vis-à-vis du stockage profond, une autre étude se déroule simultanément dans un massif naturel d'argilite, en **condition *in situ***. Les conditions expérimentales sont moins bien maîtrisées quoique plus réalistes, mais l'accès aux solutions porales n'est pas possible. Néanmoins, le démantèlement des dispositifs expérimentaux donne accès aux matériaux et à leur analyse *post-mortem*.

En parallèle, des **modélisations géochimiques et en transport réactif** du comportement de telles interfaces sont effectuées. La littérature donne accès à certaines données thermodynamiques, de cinétique réactionnelle et de diffusion nécessaires à la construction de tels modèles. La littérature apporte aussi des modèles notamment à température ambiante. Il va s'agir d'adapter les modèles préexistants en température. Ils seront contraints à partir des données expérimentales initiales et validés par les données expérimentales acquises pendant les expérimentations. L'objectif est d'utiliser cet outil pour mieux comprendre et quantifier les phénomènes observés.

Une étape préalable est la compréhension des effets d'une augmentation de la température de 20 à 70°C sur le matériau cimentaire préparé à température ambiante, cela sera l'objet du chapitre 1. Le chapitre 2 décrira les outils et les techniques utilisés pour caractériser les interfaces. Les deux derniers chapitres s'attarderont à la caractérisation de ces interfaces. Le chapitre 3 s'attachera à caractériser les évolutions géochimiques et à développer un modèle en transport réactif alors que le chapitre 4 s'interrogera sur les conséquences de telles évolutions sur la microstructure des matériaux et sur les propriétés de transfert diffusif.

Chapitre 1
La température et ses effets sur les matériaux cimentaires

Ce premier chapitre s'applique à décrire les équilibres chimiques entre la pâte de ciment Val d'Azergues et son eau porale en fonction de la température dans une gamme de température relativement basse (20 à 100°C). Cette étape est nécessaire pour connaitre le matériau sain à 70°C, point initial de l'étude du comportement des interfaces pâte de ciment / argilite en température. Cette analyse s'appuie sur un état de l'art de la stabilité des matériaux cimentaires en température et une expérience d'out-diffusion suivie d'une dissolution sélective du matériau. Les résultats obtenus seront discutés et permettront d'aboutir à la description du cortège minéralogique de la pâte de ciment à 20 et 70°C ainsi que de l'eau porale à l'équilibre à ces deux températures. Ces données sont essentielles à la construction du modèle géochimique du matériau utilisé dans les chapitres suivants.

Les techniques d'analyse ne seront pas décrites dans ce chapitre, le lecteur est renvoyé au chapitre 2 pour plus de détails.

1.1. Le comportement des matériaux cimentaires en température, état de l'art

1.1.1. Rappel sur les matériaux cimentaires

1.1.1.1. La notation cimentaire

Les chimistes, dans le domaine des matériaux cimentaires, utilisent une nomenclature spécifique. L'initiale seule de chaque oxyde composant les constituants des matériaux cimentaires est utilisée afin d'alléger l'écriture habituelle où chaque élément chimique est cité. Les oxydes les plus communs sont listés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : notation cimentaire des oxydes communs

Oxydes	Notation cimentaire
CaO	C
MgO	M
Al_2O_3	A
Fe_2O_3	F
SiO_2	S
SO_3	$\bar{S}$
H_2O	H

La nomenclature des anhydres et des hydrates des ciments combine celles des oxydes. Les principales phases rencontrées lors de cette étude sont listées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : notation cimentaire des anhydres et des hydrates principaux

Anhydres		Hydrates	
Dénomination	Notation cimentaire	Dénomination	Notation cimentaire
Silicate tricalcique, alite	C_3S	Portlandite	CH
Silicate dicalcique, bélite	C_2S	Silicate de calcium hydraté	C-S-H
Aluminate tricalcique	C_3A	Ettringite	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$
Ferro-aluminate	C_4AF	Monosulfoaluminate	$C_4A\bar{S}H_{12}$
tétracalcique, brownmillérite		Katoïte silicatée	C_3ASH_4
Sulfate de calcium, anhydrite	$C\bar{S}$	Gypse	$C\bar{S}H_2$

1.1.1.2. Le ciment Portland

Le ciment Portland est une poudre de grains anhydres essentiellement composée de clinker et de sulfate de calcium dans un rapport massique d'environ 95-5 %. Le clinker est obtenu par cuisson à 1450°C d'un mélange d'argile et de calcaire dans une proportion de 20-80%. C'est donc un mélange anhydre. Les quatre phases majeures se formant pendant la cuisson du clinker sont les suivantes (Taylor 1997):

- l'alite (C3S), représentant en proportion 50 à 70 % massique du clinker
- la bélite (C_2S), 15 à 30%
- l'aluminate tricalcique (C_3A), 5 à 10 %
- la ferrite, 5 à 15%, regroupant une solution solide entre un pôle C_2F et C_6A_2F souvent approximée par la brownmillérite (C_4AF) (Taylor 1964).

Des fillers calcaires, du calcaire finement broyé, peuvent être ajoutés au ciment Portland dans la limite de 5% du mélange clinker/filler. Les fillers sont considérés comme inertes et quasi insolubles en milieu neutre ou alcalin.

La part de clinker peut être réduite au profit d'ajouts tels que de la fumée de silice, des cendres volantes, de la pouzzolane ou bien des laitiers de haut fourneau. Ces ajouts viennent modifier les propriétés du matériau. Selon la proportion de clinker et le type d'ajout, les ciments sont classés en 5 grandes catégories, de CEM I à CEM V (norme EN 197-1). Certains CEM II ne comportant que des ajouts calcaires (entre 6 et 35 %) sont relativement proches du CEM I. Leur comportement peut être comparé à celui des CEM I.

1.1.1.3. L'hydratation du ciment

Le mélange du ciment avec de l'eau provoque la dissolution des anhydres du ciment jusqu'à la sursaturation des hydrates qui, moins solubles que les anhydres, précipitent. La pâte obtenue est appelée pâte de ciment durcie. Ce processus est bien le résultat d'un ensemble de réactions chimiques.

HYDRATATION DES SILICATES DE CALCIUM, C_3S ET C_2S

En solution, le C_3S se dissout libérant des ions calcium et hydroxyde ainsi que du silicium. Une fois la limite de solubilité des C-S-H atteinte, ces derniers précipitent avec en moyenne un rapport calcium sur silicium (C/S) de 1,7 pour un ciment de Portland (Taylor 1997). Cette réaction, limitée par le silicium, ne consomme pas tous les ions calcium en solution. Une fois la limite de solubilité de l'hydroxyde de calcium atteinte, ce dernier précipite sous la forme de portlandite.

L'ensemble de ces réactions peut être résumé par l'équation bilan suivante (Eq 1-1).

$$C_3S + H \Rightarrow \text{C-S-H}(1{,}7) + 1{,}3\ \text{CH} \qquad \text{Eq 1-1}$$

Suivant le même processus, la dissolution du C_2S conduit également à la précipitation de C-S-H et de portlandite. Apportant moins de calcium en solution, la précipitation de portlandite est plus faible en comparaison avec la même quantité de départ de C_3S. L'équation bilan Eq 1-2 résume ce processus.

$$C_2S + H \Rightarrow \text{C-S-H}(1{,}7) + 0{,}3\ \text{CH} \qquad \text{Eq 1-2}$$

Ces réactions sont exothermiques et catalysent la suite de l'hydratation du ciment.

HYDRATATION DES ALUMINATES DE CALCIUM, C_3A ET C_4AF

Le C_3A est l'anhydre du clinker le plus réactif. L'ajout de sulfate de calcium, généralement du gypse (sulfate de calcium dihydraté), au clinker favorise la précipitation de sulfoaluminates hydratés dont la limite de solubilités est plus basse que celles des phases aluminate de calcium hydratés. La phase la moins soluble est ainsi le trisulfoaluminate de calcium aussi appelé ettringite. L'équation bilan Eq 1-3 résume ce processus.

$$3C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \Rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \qquad \text{Eq 1-3}$$

Les ions aluminates non consommés par cette réaction interviennent dans la précipitation des aluminates de calcium hydratés et, en présence de carbonates, du monocarboaluminate de calcium. Si les aluminates de calcium anhydres sont en excès par rapport au gypse, les ions sulfate font défaut. L'ettringite formée se dissout au profit du monosulfoaluminate de calcium selon l'équation bilan Eq 1-4.

$$2C_3A + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 4H \Rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} \qquad \text{Eq 1-4}$$

Le gypse agit comme un régulateur de prise. Il semble que les aiguilles d'ettringite se forment autour des grains d'anhydre et ralentissent son hydratation.

Une faible proportion de C_3A améliore la résistance du matériau cimentaire à l'attaque sulfatique, en limitant le stock d'aluminium, élément nécessaire à la précipitation d'ettringite (Taylor 1997).

Les vitesses de réaction des réactions décrites ci-dessus sont différentes, de la plus rapide à la plus lente : dissolution du C_3A, du C_3S, du C_2S puis du C_4AF (Escalante-García & Sharp 1998).

1.1.1.4. Les hydrates

LA PORTLANDITE

L'hydroxyde de calcium cristallisé ou Portlandite a pour formule $Ca(OH)_2$ et cristallise sous la forme de cristaux hexagonaux. Sa structure cristalline est constituée de feuillets d'hydroxydes de calcium composés de plans d'ions calcium de part et d'autres desquels s'organisent des ions hydroxydes (e.g. Nonat 2008).

La dissolution de la portlandite dans l'eau est exothermique (Taylor 1997), cet équilibre s'écrit de la manière suivante (Eq 1-5).

$$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^- \qquad \text{Eq 1-5}$$

Une augmentation de la température favorise donc sa précipitation venant diminuer sa solubilité (principe de Le Châtelier). La portlandite est la phase la plus soluble d'une pâte de ciment Portland et maintient par son équilibre avec la solution interstitielle un pH de 12,5 à 25°C.

LES SILICATES DE CALCIUM HYDRATES OU HYDROSILICATES DE CALCIUM (C-S-H)

Les silicates de calcium hydratés constituent en volume la phase dominante des matériaux cimentaires. Ils sont semi-cristallins et présentent une structure nanométrique, formant des particules structurées en feuillets de l'ordre de 60*40*5 nm^3 (Gauffinet et al. 1998). Les feuillets sont composés d'un double plan d'ions calcium coordonnés de part et d'autre par des chaines de tétraèdres de silicium. Suivant le rapport CaO/SiO_2 des C-S-H, ces chaines de tétraèdres sont de longueur différente (e.g. Chen et al. 2004). Dans les pâtes de ciment, elles forment principalement, des dimères ou des pentamères. Plus le rapport est élevé, plus les chaînes sont sous la forme de dimères ; plus le rapport est faible, plus des tétraèdres pontant entre deux dimères se mettent en place formant alors des pentamères (Nonat 2004), voire des chaînes plus longues dans les C-S-H de synthèse. Le rapport C/S informe ainsi sur le type de C-S-H et la longueur des chaînes de tétraèdres de silicates. Il est en général de l'ordre de 1,7 dans un CEM I mais varie de 0,8 à 2,0. Il existe des phases cristallisées naturelles présentant des similitudes avec C-S-H, telles que la tobermorite 14 Å ($C_5S_6H_9$). De rapport C/S faible, C/S = 0,83, elle est rapprochée des C-S-H de faible rapport C/S. Sa structure selon certains est un modèle de celle des C-S-H (e.g. Taylor 1997).

Les oxygènes non pontant au sommet des tétraèdres de silicium entrainent un déséquilibre de charge à l'origine d'une charge de surface légèrement négative. Elle est également fonction du rapport C/S du C-S-H. Un faible C/S conserve la

plupart des protons des groupements silanols, -SiOH. Cependant une augmentation du rapport C/S entraine une déprotonisation des silanols, $-SiO^-$. La charge est alors compensée par des ions présents dans l'interfeuillet tels que les ions calcium. Les C-S-H ont la capacité d'incorporer d'autres ions à leur structure. L'aluminium s'incorpore principalement dans les chaines silicatées au niveau des tétraèdres pontant ou sous la forme de third-aluminate-hydrate (e.g. L'Hôpital et al. 2015). Pour les alcalins, les conclusions entre les auteurs sont divergentes. Les alcalins sont incorporés pour équilibrer les charges négatives soit à la place d'un ion Ca^{2+} dans l'espace interfoliaire, soit à la place d'un proton au niveau d'un groupe silanol ou bien au niveau d'un site vide (e.g. Lognot et al. 1998) mais n'interagisse pas avec la surface des C-S-H. Parmi les alcalins, seul le césium peut être spécifiquement adsorbé à leur surface (Viallis-Terrisse et al. 2001; Viallis-Terrisse et al. 2002). Selon Bach et al. (2013), la taille de l'ion solvaté joue sur l'incorporation des alcalins dans l'interfeuillet des C-S-H. En suivant ce raisonnement, le césium devrait être préférentiellement incorporé devant le potassium, le sodium puis en dernier lieu le lithium qui présente la plus large sphère de solvatation. Ceci est en accord avec les constatations de certaines études (Bach et al. 2013; Viallis-Terrisse et al. 2001), mais contradictoire avec d'autres études où le lithium est préférentiellement incorporé devant le sodium et lui-même devant le potassium (Leemann et al. 2014; Stade 1989; Taylor 1987; Tits et al. 2006). En ce qui concerne les anions, les sulfates peuvent s'adsorber spécifiquement à la surface des C-S-H alors que les bromures, chlorures et nitrates ne jouent qu'un rôle de compensateurs de charge dans la couche diffuse des particules de C-S-H. Les sulfates forment alors des ponts avec les ions calcium (e.g. Plusquellec 2014).

LES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATES DE TYPE HYDROGRENAT

Les hydrogrenats sont présents dans les ciments plutôt alumineux et plus rares dans les pâtes de ciment Portland durcies. Néanmoins, en absence de calcite dans le ciment, la présence d'hydrogrenat à la place du monocarboaluminate peut être signalée (Lothenbach & Wieland 2006). Leur structure cristalline cubique est proche de celle du grenat ($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$). De formule générale $Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$, ils forment une solution solide entre 4 pôles : C_3FH_6, C_3AH_6, C_3AS_3 et andradite (C_3FS_3) en fonction du nombre de substitution de Si0 par OH, jusqu'à quatre, ou des substitutions de l'aluminium par du fer. La série C_3AH_6 / C_3AS_3 est appelée hydrogrossulaire. Plus précisément, si le rapport S/A est inférieur à 1,5 le nom de katoïte peut être utilisé, s'il est supérieur hibschite (Dilnesa, B. Z. et al. 2014; Taylor 1997).

LES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATES DE TYPE AFM

Les AFm (Al_20_3-Fe_2O_3-mono) ont une structure hexagonale dérivant de celle de la portlandite dans laquelle un ion Ca^{2+} sur trois est substitué par un ion Al^{3+} ou Fe^{3+}. L'excès de charges positives est compensé par des anions mono ou divalents (OH^-, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, …) dans l'espace interfoliaire. Le monosulfoaluminate de calcium ($C_4A\bar{S}H_{12}$) ou le monocarboaluminate ($C_4A\bar{C}H_{11}$) en sont des exemples.

LES PHASES AFT

Les composés de type AFt (Al_20_3-Fe_2O_3-tri) désignent une famille de phases minérales de même structure cristalline dont le représentant le plus important est l'ettringite, aussi nommée trisulfoaluminate, de formule chimique $C_6A\bar{S}_3H_{32}$. Sa structure cristalline est constituée de colonnes hexagonales de cations entre lesquelles les ions sulfates assurent l'électroneutralité. Ces ions sulfate peuvent être remplacés par d'autres anions et du fer peut se substituer à l'aluminium.

1.1.1.5. La solution interstitielle

La pâte de ciment durcie se compose d'une phase solide, poreuse, et d'une phase aqueuse résultant de l'eau de gâchage. Présente dans les vides entre les minéraux, elle est le produit de la dissolution des anhydres dans l'eau et de l'équilibre avec les hydrates. Les alcalins, Na et K ne sont pas intégrés dans les hydrates lors de leur précipitation. La concentration de ces derniers est donc indépendante de l'équilibre chimique avec les hydrates. L'électroneutralité de la solution est alors assurée par le relargage d'ions hydroxyde. Le pH est ainsi très élevé, supérieur à 13 à température ambiante. Parfois, les pores peuvent être remplis d'une phase gazeuse. Le matériau est alors dit non saturé.

La concentration des autres éléments est contrôlée par une phase minérale, le calcium par la portlandite, le silicium par les C-S-H, les sulfates par l'ettringite ou le monosulfoaluminate, l'aluminium par un autre aluminate que les deux

précédents, cela peut être par exemple un hydrogrenat, les carbonates par les fillers ajoutés au ciment ou bien le monocarboaluminate.

Cette solution est susceptible de changer en fonction du temps et des conditions environnementales dans lesquelles le matériau cimentaire est placé.

1.1.2. Effet de la température sur des systèmes simplifiés

La surface réactionnelle des phases cimentaires est importante. Il est conventionnellement accepté que les matériaux cimentaires de type Portland aient ainsi une réactivité importante. C'est pourquoi, la stabilité des phases est souvent considérée à l'équilibre thermodynamique.

1.1.2.1. Effet de la température sur le système C-A(-S)-$\bar{S}$-H

La température modifie les équilibres chimiques et par conséquent la stabilité des phases.

Dans le système C-A-$\bar{S}$-H, thermodynamiquement l'ettringite est stable à température ambiante. A des températures supérieure à 45 °C, le monosulfoaluminate est de plus en plus stable aux dépens de l'ettringite (Atkins et al. 1991; Christensen et al. 2004; Damidot & Glasser 1992; Damidot & Glasser 1993) comme la Figure 1.1. l'illustre. Ainsi, alors que quelques millimoles de sulfates suffisent à stabiliser l'ettringite à température ambiante, il en faut 50 fois plus à 85 °C. Néanmoins, l'ettringite peut se maintenir en température notamment à des pH autour de 11 (25°C), valeur relativement basse pour une pâte de ciment (Damidot & Glasser 1992). Dans de l'eau déionisée et à pression atmosphérique, l'ettringite est stable jusqu'à au moins 90°C et se décompose également principalement en monosulfoaluminate (Ogawa & Roy 1981).

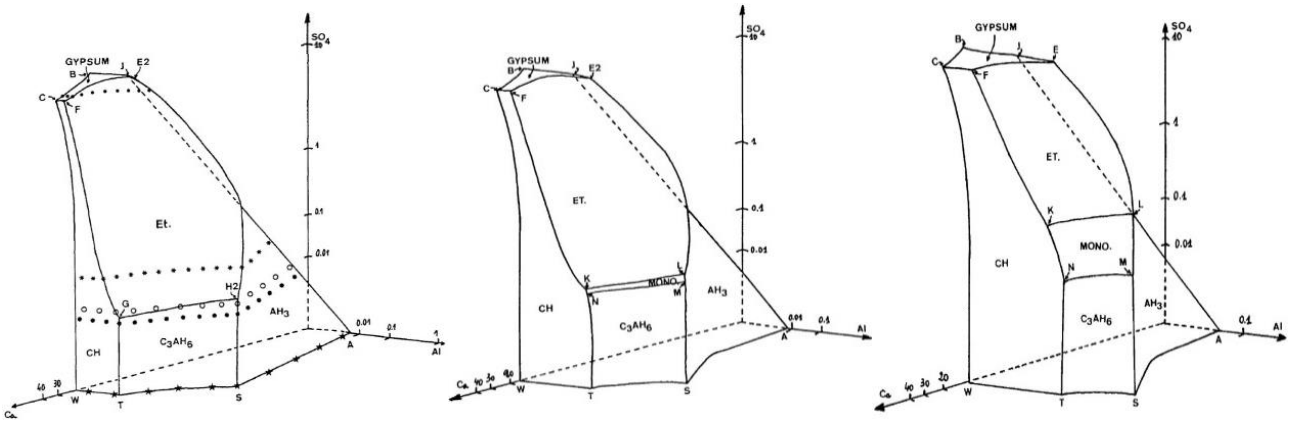


Figure 1.1 : diagrammes de phases du système C-A-$\bar{S}$-H à 25, 50 et 85°C en fonction de la concentration en Ca^{2+}, Al^{3+} et SO_4^{2-} (Damidot & Glasser 1992; Damidot & Glasser 1993)

En présence d'alcalins, la concentration en hydroxyde augmente et par conséquent le pH également, les équilibres sont alors modifiés. La concentration du calcium en solution diminue alors que celles de l'aluminium et des sulfates augmentent. Dans ce cas, la quantité de sulfates nécessaire à la stabilisation de l'ettringite est multipliée par plusieurs ordres de grandeur (Damidot & Glasser 1993).

Dans le même système en présence de silicium et de KOH, c'est-à-dire lors de l'hydratation de C_3A et C_3S en présence de gypse et de KOH, seuls la portlandite et des C-S-H se forment. L'ettringite ne se forme pas (Brown & Bothe Jr 1993).

1.1.2.2. Effet de la température sur le système C-A-F-S-H

Les résultats d'une étude sur la stabilité thermodynamique des hydrogrenats à partir de phases de synthèse sont rassemblés dans le Tableau 1.3 (Dilnesa, B. Z. et al. 2014). Plus précisément, les phases $C_3(A,F)H_6$ sont stables quelle que soit la température. L'ajout de silicium à ces systèmes favorise la phase $C_3FS_yH_x$ dans le système ferrique et $C_3AS_yH_x$ dans le système alumineux. Dans ce dernier cas, l'hydrogrossulaire n'est pas mis en évidence dans cette étude à température ambiante. Il est mis en évidence qu'autour de 100°C.

Tableau 1.3 : synthèse des résultats expérimentaux sur la stabilité des phases du système C-A-F-S-H en température (d'après Dilnesa, B. Z. et al. 2014)

Sans Si	C-A-H			C-F-H			C-A-F-H		
	A 20°C	A 50°C	A 110°C	A 20°C	A 50°C	A 110°C	A 20°C	A 50°C	A 110°C
Stable	C_3AH_6	C_3AH_6	C_3AH_6	CH, FH C_3FH_6, C_4FH_x	CH, FH C_3FH_6	CH, FH C_3FH_6	CH, FH, C_3AH_6, C_3FH_6	CH, FH, C_3AH_6, C_3FH_6	CH, FH, C_3AH_6, C_3FH_6
Métastable	C_4AH_{19}								
Instable		C_4AH_{19}	C_4AH_{19}		C_4FH_x	C_4FH_x			
Avec Si	C-A-S-H			C-F-S-H					
	A 20°C		A 110°C	A 20°C		A 110°C			
Stable	C_3AH_6 C-S-H		C-S-H, $C_3AS_{0,41}H_{0,58}$ $C_3S_{0,84}H_{4,32}$	$C_3FS_{0,84}H_{4,32}$ $C_3FS_{1,34}H_{3,32}$		$C_3FS_{0,84}H_{4,32}$ $C_3FS_{1,34}H_{3,32}$			
Métastable									
Instable	$C_3AS_yH_{6-y}$								

FH : Ferrihydrite, $(Fe^{3+})_2O_3 \bullet 0,5H_2O$

1.1.3. Effet de la température sur l'hydratation

Dans ce paragraphe et le suivant, l'objectif est de comprendre l'effet de l'augmentation de la température avant ou après la préparation de la gâchée sur le cortège minéralogique. Dans ce paragraphe, tous les éléments nécessaires à la préparation de la pâte de ciment sont montés en température avant que l'eau ne soit mélangée au ciment. Dans le paragraphe suivant, la gâchée est préparée à température ambiante et la température n'est augmentée qu'après la prise du matériau.

Dans le cas d'un ciment de Portland, SRPC (sulfate-resisting Portland cement – ciment résistant aux sulfates) ou avec ajouts calcaires (CEM II), entre 40 et 50°C la quantité d'ettringite est plus faible que dans les pâtes de ciment préparées à une température plus basse. Le faciès des cristaux est également altéré, les aiguilles formées sont plus courtes dans cette gamme de température. A 50°C, la présence de monosulfoaluminate est mise en évidence. Le monocarboaluminate, présent en plus grande quantité dans le CEM II que dans le SRPC, voit également sa quantité diminuer avec la température. Les autres hydrates sont peu affectés par le changement de température. Dans l'eau porale, la quantité de sulfate augmente alors que celle du fer et de l'aluminium diminuent avec l'augmentation de la température (Lothenbach et al. 2007; Thomas et al. 2003).

Dans des ciments bas-pH, l'ettringite est présente dans les échantillons dont la gâchée a été préparée à température ambiante mais est absente dans les échantillons préparés à 50 ou à 85°C. Aucune autre phase sulfatée n'a été cependant mise en évidence à ces températures (Bach et al. 2012).

Il faut remarquer également que les différentes températures ont des conséquences sur la microstructure et la porosité du matériau. L'hydratation étant accélérée par l'augmentation de la température, les C-S-H formés sont plus denses, la porosité est ainsi plus grossière (Escalante-García & Sharp 1998; Lothenbach et al. 2007). La taille des aiguilles d'ettringite pourrait également jouer sur la cohérence du matériau cimentaire (Lothenbach et al. 2007).

1.1.4. Effet d'une augmentation de température après la cure

Dans une pâte de ciment Portland préparée à température ambiante, l'ettringite ne se maintient pas à une température supérieure à 85°C (Alonso & Fernandez 2004; Paul & Glasser 2000; Scrivener & Taylor 1993). L'apparition de monosulfoaluminate à 100°C n'est pas mise en évidence (Alonso & Fernandez 2004). A 85°C, le cortège minéralogique d'une telle pâte de ciment est composé de portlandite, de C-S-H de rapport C/S de 1,5 de katoïte et d'hydrotalcite (carboaluminate de magnésium hydraté). La température provoque la déstabilisation de l'ettringite observée avant l'augmentation de température et provoque la précipitation de katoïte (Buck et al. 1985; Paul & Glasser 2000).

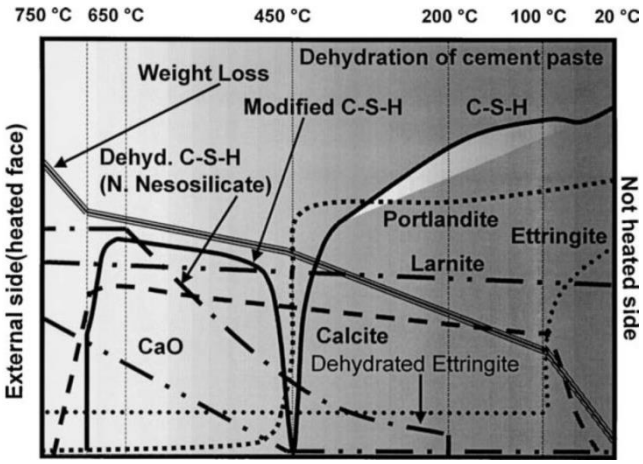


Figure 1.2 : évolution de la minéralogie d'une pâte de ciment Portland en fonction de la température (Alonso & Fernandez 2004)

1.1.5. Conclusion

Deux familles de phases sensibles à la température sont mises en évidence : les hydrogrenats et les phases sulfatées, monosulfoaluminate et ettringite. L'augmentation de la température avant l'hydratation ou après les premières phases de celles si semblent avoir un rôle sur le cortège minéralogique se mettant en place. Plusieurs cortèges minéralogiques à 70°C peuvent être proposés :

Portlandite, C-S-H, monosulfoaluminate, calcite, monocarboaluminate
Portlandite, C-S-H, ettringite, calcite, hydrogrenat
Portlandite, C-S-H, calcite, hydrogrenat signifiant la dissolution totale de l'ettringite

1.2. Etude du comportement chimique de la pâte de ciment Val d'Azergues entre 20 et 70°C

1.2.1. Protocoles

1.2.1.1. Caractérisation du solide à 20°C

Des pâtes de ciment Val d'Azergues de rapport eau sur ciment de 0,42 préparées à température ambiante (gâchage et cure) sont caractérisées par DRX et ATG après 28 jours afin de déterminer la minéralogie et d'évaluer quantitativement la quantité de portlandite et de calcite. Puis la porosité est caractérisée par mesure à l'eau, imprégnation au ^{14}C-PMMA et BET pour quantifier la porosité par deux méthodes différentes ainsi que pour évaluer la distribution des pores et la surface spécifique du matériau par la dernière méthode citée.

1.2.1.2. Out-diffusion

Le principe est de déterminer la composition de l'eau à l'équilibre avec une pâte de ciment à 20 et 70°C. Le prélèvement de l'eau porale directement dans le matériau étant impossible, de l'eau de composition proche de l'eau porale est mise en contact avec un échantillon de matériau. L'eau extérieure s'équilibre avec l'eau porale et le matériau. Une fois l'équilibre atteint, la composition de cette eau permet de déterminer la composition de l'eau porale. Pour ne pas déstabiliser le matériau, la quantité d'eau dans laquelle il est placé doit être réduite.

Des cylindres de pâte de ciment Val d'Azergues avec un rapport eau sur ciment de 0,42 de 34 cm^3 sont coulés à température ambiante. Après 28 jours, les cylindres sont placés dans un flacon contenant 19,5 mL d'eau hyperalcaline (250 mmol.L^{-1} de KOH et 50 mmol.L^{-1} de NaOH, pH = 13,35 à 20°C). Une fois les flacons fermés de manière étanche, les

échantillons sont placés à 20 ou 70°C. L'eau est analysée après 47 heures et 29 jours par pH-métrie, ICP-OES et chromatographie anionique.

Une modélisation préalable avec Hytec a permis de déterminer les temps de prélèvement.

1.2.1.3. Dissolution sélective

Lors de la caractérisation par DRX d'un solide, les pics des phases majoritaires peuvent recouvrir les pics des phases en moins grande quantité. Pour éviter cela et caractériser la totalité du cortège minéralogique, une dissolution sélective est effectuée. Cette étape consiste à dissoudre les phases facilement identifiables de par leur quantité pour révéler les phases mineures.

Pour les matériaux cimentaires, un protocole a été proposé dès 1958 (Takashima 1958), pour dissoudre les silicates de calcium notamment. Le protocole utilisé dans cette étude est celui proposé par Dilnesa et al. (2014). Préalablement les échantillons de pâte de ciment sont séchés au lyophilisateur puis broyés dans un mortier. 20 g d'acide salicylique sont mélangés à 300 ml de méthanol auxquels sont ajoutés 5 g de pâte de ciment. La suspension est agitée pendant 2 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Le mélange est ensuite filtré sous vide avec un entonnoir Büchner et un filtre HVHP avec une taille de pore de 0,45 µm (polyfluorure de vinylidène – Merck Millipore). Le résidu est ensuite séché au lyophilisateur pour des analyses ultérieures par DRX.

Ce protocole permet la dissolution de la portlandite, des C-S-H, de l'alite, de la bélite ainsi que des AFm et AFt. La brownmillérite, l'hydrotalcite et les hydrogrenats ne sont pas affectés par cette étape.

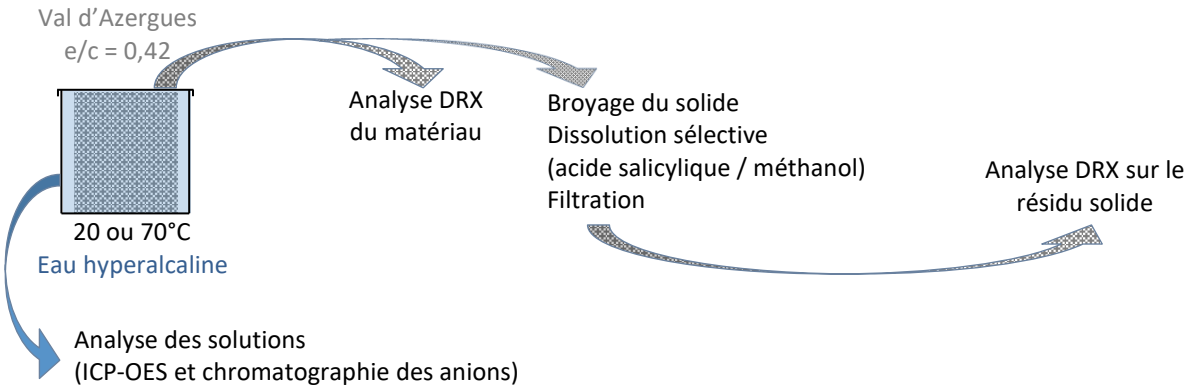


Figure 1.3 : schéma de principe des expériences pour la détermination du cortège minéralogique et de l'eau porale à l'équilibre avec un matériau cimentaire

1.2.2. Résultats

1.2.2.1. Caractérisation du solide à 20°C

CORTEGE MINERALOGIQUE A 20°C

Par DRX sur une pâte de ciment entière saturée en eau et conservée à 20°C (Figure 1.7 - bas, courbe noire), trois phases cristallines, calcite, ettringite et portlandite, sont révélées ainsi qu'un bombement centré autour de 3,0 Å traduisant la présence des C-S-H. Cette mesure révèle également la présence de phases anhydres, brownmillérite et larnite.

Une deuxième analyse est effectuée sur la poudre résiduelle obtenue après dissolution sélective au méthanol et à l'acide salicylique d'un échantillon de pâte de ciment conservée à température ambiante (Figure 1.7 - haut, courbe noire). La dissolution sélective a permis de se débarrasser de toutes les phases majoritaires de la pâte de ciment pour mettre en avant les phases minoritaires. Ainsi, en plus de la brownmillérite et de la larnite déjà mise en évidence lors de la première analyse, une katoïte silicatée, C_3ASH_4, est révélée.

MESURE QUANTITATIVE DE LA PORTLANDITE ET DE LA CALCITE

La thermogravimétrie est une technique quantitative. Dans le cadre de cette étude seule la portlandite et la calcite ont pu être quantifiées par cette technique. Ces mesures sont des valeurs de validation du calcul du cortège minéralogique effectué avec CHESS.

Le thermogramme (Figure 1.7) a été effectué sur 40 mg de pâte de ciment stockée à température ambiante puis réduite en poudre. Les quantités de portlandite et de calcite sont déduites de la masse d'eau et respectivement de la masse de CO_2 perdue lors du chauffage de l'échantillon. Ainsi, 1,75 mg d'eau ont été perdus autour de la température de déshydroxylation de la portlandite (450°C) et 0,14 mg de CO_2 autour de la température de décarbonatation de la calcite (820°C). Ceci correspond à 7,20 mg de portlandite et 0,35 mg de calcite. En prenant une densité de 2,23 pour la portlandite et 2,70 pour la calcite, la pâte de ciment contient une proportion volumique de 17,7 % de portlandite et de 0,70% de calcite.

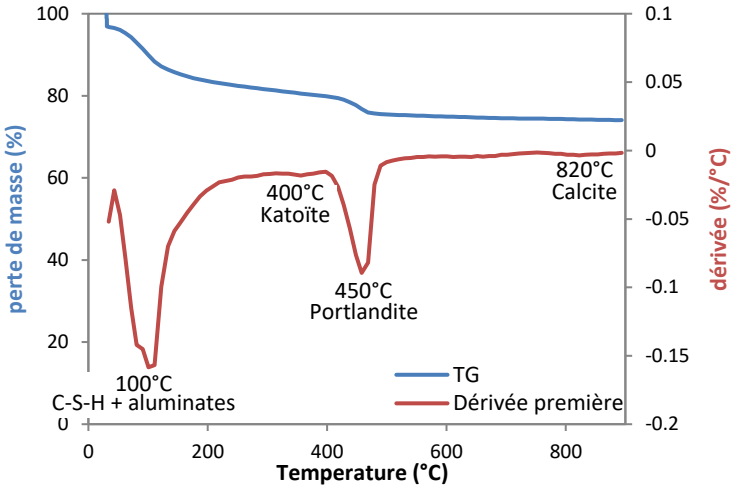


Figure 1.4 : thermogramme (TG) et sa dérivée première de la pâte de ciment saine Val d'Azergues (e/c = 0,42, température ambiante)

POROSITE, DISTRIBUTION DES PORES ET SURFACE SPECIFIQUE

La porosité connectée mesurée à l'eau sur 6 échantillons de la pâte de ciment CEM I de rapport e/c = 0,42 âgée de 5 mois est de 35 % dans les échantillons sains. Cette valeur est relativement importante pour un matériau cimentaire mais il faut signaler que le rapport e/c est relativement haut. Pour une pâte de ciment Val d'Azergues avec un e/c de 0,40, une porosité entre 33 et 37% avait déjà été mesurée dans des études précédentes (Dauzères 2010a; Drouet 2010).

La porosité au mercure est une autre méthode souvent utilisée. Sur une pâte de ciment identique avec un e/c de 0,40 la porosité avec cette méthode est de 25 % (Dauzères 2010a).

Par la méthode d'imprégnation au ^{14}C-PMMA, la valeur moyenne de porosité obtenue est de 32±3% (Figure 1.5).

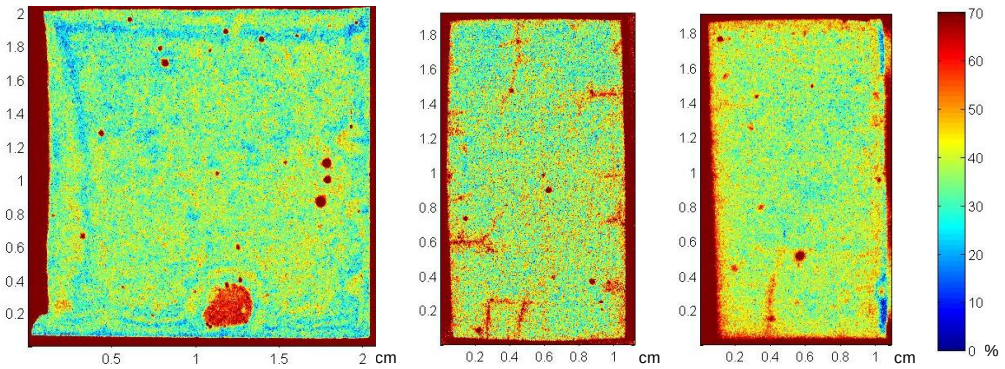


Figure 1.5 : cartes de porosité obtenues sur 3 échantillons de pâte de ciment saine après séchage au lyophilisateur, imprégnation en ^{14}C-MMA, irradiation au ^{60}Co et autoradiographie

La surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. est de 65 m²/g (± 5) et la distribution des pores déterminée par la méthode B.J.H. est présentée par la Figure 1.6.

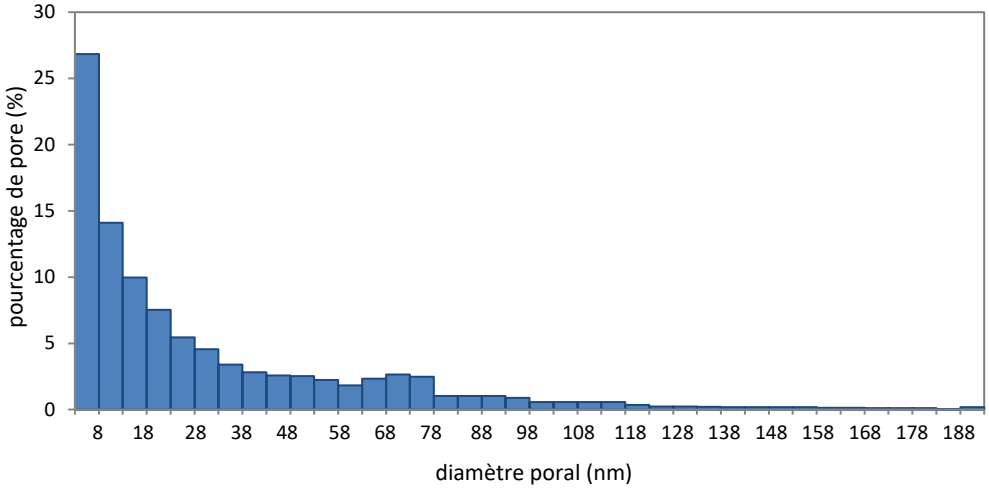


Figure 1.6 : distribution des pores dans une pâte de ciment CEM I (adsorption)

27 % des pores possèdent un diamètre inférieur à 8 nm (Figure 1.6), ce sont des mésopores fins ou des micropores correspondant à la porosité des feuillets de C-S-H. C'est la porosité la plus fine du matériau cimentaire. La population des pores du matériau cimentaire est majoritairement représentée par des pores très fin, 50 % des pores sont inférieurs à 18 nm. Il faut néanmoins noter que par cette technique, les macrobulles de la pâte de ciment ne sont pas prises en compte.

1.2.2.2. Caractérisation du solide à 70°C

Le matériau sain est après gâchage et cure à température ambiante et placé sous eau hyperalcaline pendant 7 jours. L'analyse en DRX sur le matériau entier confirme la présence de portlandite, de C-S-H, de Si-katoïte et d'anhydres (Figure 1.7 – bas, courbe grise). L'ensemble des pics de la katoïte est bien identifiable sur le diffractogramme de la pâte de ciment entière. Il n'est plus nécessaire d'effectuer une dissolution sélective (Figure 1.7 – haut, courbe grise) pour la mettre en évidence. La katoïte est en plus grande quantité que dans l'échantillon conservé à température ambiante.

L'ettringite n'est par contre pas visible sur les diffractogrammes. L'augmentation de la température a provoqué la dissolution de toute l'ettringite que le matériau contenait. Aucune autre phase sulfatée n'a été observée.

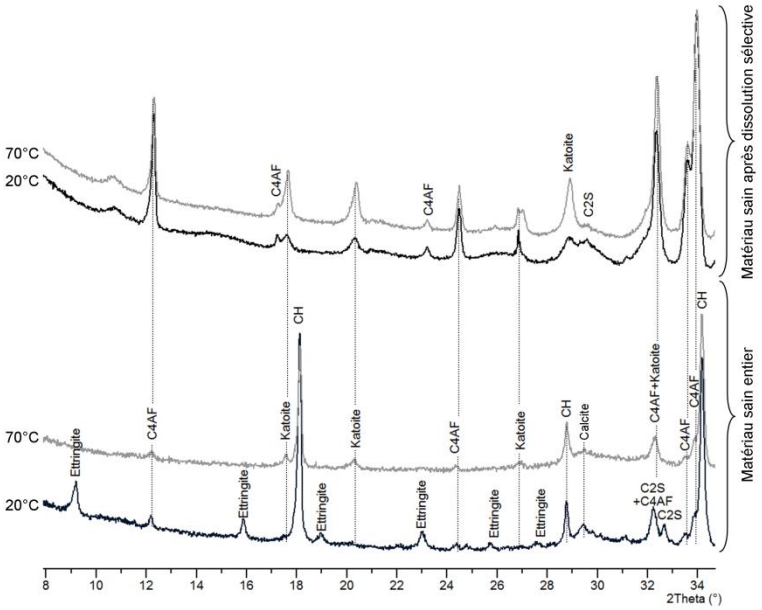


Figure 1.7 : diffractogrammes de la pâte de ciment CEM I Val d'Azergues à 20 et 70°C avant et après dissolution sélective

La décomposition de l'ettringite au profit de la katoïte est concordant avec les analyses de Drouet (2010) conduits sur le même matériau, mais avec un rapport e/c de 0,4.

1.2.2.3. Modélisation du cortège minéralogique avec CHESS

La composition de départ du ciment est connue et détaillée dans la fiche technique Lafarge (Tableau 2.6). Pour rappel, les bilans d'hydratation des constituants du ciment sont les suivants :

C3S : $Ca_3SiO_5 + 3H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 4OH^-$

C2S : $Ca_2SiO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 2OH^-$

C3A : $Ca_3Al_2O_6 + 6H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 12OH^-$

Anhydrite : $CaSO_4 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + SO4^{2-} + H_2O$

C4AF : $Ca_4Al_2O_{10}Fe_2 + 10H_2O \rightarrow 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2Fe^{3+} + 20OH^-$

En supposant qu'après un mois, l'hydratation du ciment est complète, en ayant choisi un rapport e/c de 0,42, alors par des calculs d'avancement sur un litre de pâte, les quantités élémentaires sont calculées et notées dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : calcul d'hydratation totale du ciment Lafarge CEM I ramené en quantité élémentaire

Elément	Quantité élémentaire (mol.L^{-1} de pâte)
Si	4,96
Ca	15,84
Mg	0,201
Fe	0,756
Al	0,846
SO_4	0,390
Calcite (filler)	0,394

Le cortège minéralogique et l'eau porale à l'équilibre sont ensuite calculés à partir des données du tableau précédent, à l'aide du code de calcul CHESS et de la base de données THERMODDEM considérée dans son ensemble. Pour cela, le magnésium, présent en faible quantité, est négligé ; la somme de l'aluminium et du fer est faite et renseignée comme étant la quantité d'aluminium seul. En effet, l'aluminium peut être substitué, par exemple dans l'ettringite, par du fer. En quelque sorte, cet artifice affirme qu'ils ont le même comportement. La concentration de sodium est fixée à 190 mmol.L^{-1} de solution et celle de potassium à 290 mmol.L^{-1}. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1.5.

Tableau 1.5 : assemblage minéralogique de la pâte de ciment CEM I et eau associée calculés à 20°C

Minéraux	Concentration (mol.L^{-1} de pâte)	Volume des minéraux (L.L^{-1} de pâte)	Volume des minéraux Porosité imposée à 35% (L.L^{-1} de pâte)	Espèce	Concentration totale en solution (mmol.L^{-1})
Portlandite	6,3	0,21	0,18	Ca	0,65
Ettringite	0,13	0,092	0,079	SO_4	1,1
Katoïte silicatée	0,68	0,097	0,084	Al	0,24
C-S-H(1,6)	4,4	0,34	0,30	H_4SiO_4	0,068
				HCO_3	0,34
Calcite	0,39	0,014	0,012	K	290
				Na	190
pH	13,6			OH	400

Le carboaluminate bien que présent dans la base de données thermodynamiques lors de ce calcul CHESS n'apparait pas parmi les espèces du cortège minéralogique de la pâte de ciment. Le volume de portlandite simulée est le même que le volume mesuré par thermogravimétrie. Pour la calcite, la valeur est plus basse. La pâte de ciment est donc légèrement carbonatée.

Le cortège minéralogique est donc validé.

APRES UNE AUGMENTATION DE TEMPERATURE DE 20 A 70°C

A l'aide du code de calcul CHESS, une montée en température jusqu'à 70°C est simulée. Les données obtenues sont résumées dans le Tableau 1.6.

La température ne change pas le cortège minéralogique de la pâte de ciment. Une partie de l'ettringite se dissout, libérant dans le volume porale une grande quantité de sulfates. La concentration en sulfates dans l'eau porale est multipliée par 100. Ces sulfates restent en solution et ne précipitent pas sous une autre forme telle que le monosulfoaluminate, le gypse ou l'anhydrite. Le pH diminue de 13,6 à 11,9 à l'issue de la montée en température. Cette évolution n'est pas la conséquence d'une transformation chimique. Elle n'est due qu'à l'augmentation de la constante de dissociation de l'eau avec la température.

Tableau 1.6 : cortège minéralogique d'une pâte de ciment calculé après une montée en température de 20 à 70°C et eau porale associée

Minéral	Concentration ($mol.L^{-1}$ de pâte)	Espèce aqueuse	Concentration totale en solution ($mmol.L^{-1}$)
Portlandite	6,4	Ca	1,8
Ettringite	0,082	SO_4	140
Katoïte silicatée	0,71	Al	0,20
C-S-H(1,6)	4,3	H_4SiO_4	0,22
		HCO_3	0,43
Calcite	0,38	K	290
		Na	190
pH	11,9	OH	180

1.2.2.4. Analyses des eaux porales à 20 et 70°C

DETERMINATION DE L'EAU PORALE EN TEMPERATURE A PARTIR DES DONNEES D'OUT-DIFFUSION

A partir des données brutes des solutions acquises par analyse en chromatographie pour les anions et en ICP-AOS pour les cations et la silice, il est possible, en connaissant la quantité et les caractéristiques de l'eau alcaline de départ ainsi que les propriétés des cubes de pâte de ciment (porosité, volume, masse), de déduire la quantité de chaque élément libéré par la pâte de ciment. A partir de ces valeurs, la composition de l'eau porale du matériau est déduite.

D'après les données expérimentales, les concentrations des éléments à l'équilibre avec une phase minérale sont directement celles analysées dans la solution. Pour les phases non contrôlées par une phase minérale, la concentration mesurée a été corrigée par un facteur de dilution. Les concentrations dans l'eau porale selon ce raisonnement sont regroupées dans le Tableau 1.7. Pour les sulfates, le choix de l'hypothèse portant à discussion selon la température, les résultats selon les deux hypothèses sont intégrés au tableau.

Tableau 1.7 : composition de l'eau porale déduite de l'expérience d'out-diffusion

Hypothèse	A l'équilibre avec une phase minérale				Non contrôlés par phase minérale						
$mmol.L^{-1}$ de solution	Ca	Si	SO_4	Mg	Na	K	Li	Cl	Br	NO_3	SO_4
20°C	2,3	$8,5.10^{-2}$	1,7	$<3,8.10^{-3}$	210*	380*	2,2	8,0	<LD	0,47	4,0
70°C	3,7	$4,7.10^{-2}$	100	$<3,8.10^{-3}$	270*	290	4,3	25	<LD	8,6	270

*ces valeurs sont rediscutées dans le paragraphe 1.2.3. LD : limite de détection

Cette expérience démontre également que le matériau cimentaire contient une quantité non négligeable de lithium. Cet élément n'est cependant pas signalé dans la fiche technique du ciment Val d'Azergues.

1.2.3. Discussion

DISCUSSION SUR LE CORTEGE PROPOSE A 20°C

Le cortège minéralogique modélisé est le même que le cortège minéralogique déterminé expérimentalement, c'est-à-dire portlandite, C-S-H, katoïte silicatée, ettringite et calcite (Figure 1.7 et Tableau 1.5). La katoïte est en relative

grande quantité par rapport aux autres minéraux (Tableau 1.5). Thermodynamiquement stable à 20°C, CHESS l'introduit dans le cortège mais cette phase a une cinétique lente et est rarement vue dans une pâte jeune dont la cure est effectuée à température ambiante (Dilnesa, B. Z. et al. 2014; Lothenbach & Wieland 2006; Paul & Glasser 2000). Expérimentalement, sur les pâtes de ciment utilisées dans le cadre de cette étude, la katoïte a certes été mise en évidence mais une dissolution sélective a été nécessaire pour valider sa présence. Sa quantité est donc relativement faible. Il est probable que la proportion de katoïte dans le cortège minéralogique soit surestimée par CHESS.

Il est à noter que le volume total occupé par les minéraux dans ce calcul CHESS représente 75% du volume total et qu'ainsi le volume théorique laissé à la porosité est de 25 % (Tableau 1.5 colonne 3). Or la porosité mesurée dans la pâte de ciment est de 35% (Tableau 1.5). La différence peut être expliquée par le degré d'hydratation. En effet, les hydrates ont un volume molaire plus grand que les anhydres et dans cette modélisation, l'hypothèse a été fait que la pâte de ciment est hydratée à 100%. Or l'hydratation est un processus long (Lothenbach et al. 2008a) et n'est pas terminée sur les échantillons analysés (Figure 1.7). La quantité des minéraux a donc été adaptée à une porosité de 35% pour la suite des calculs (Tableau 1.5 colonne 4 et Tableau 1.8). Une autre option aurait été de rajouter les anhydres comme une phase inerte afin de mieux reproduire la porosité.

Tableau 1.8 : cortège minéralogique de la pâte de ciment à 20°C (porosité = 35%)

	Portlandite	C-S-H	Ettringite	Katoïte Si	Calcite
$kg.L^{-1}$ de solution porale	1,20	2,13	0,333	0,700	0,0966

Le cortège minéralogique trouvé à la fois expérimentalement et numériquement n'est pas le cortège consensuel (1.1.2 et 1.1.3). La katoïte silicatée n'est pas une espèce couramment rencontrée dans les ciments de type portland. Les hydrogrenats sont en effet plus courants dans les ciments avec ajouts. De plus, la katoïte silicatée est souvent présentée comme une espèce ne se formant pas à température ambiante (Dilnesa, B. Z. et al. 2014) ou, dans le cas de la katoïte non siliceuse, de cinétique de formation extrêmement lente bien que thermodynamiquement stable à température ambiante. Ceci explique pourquoi elle est souvent retirée des modèles (e.g. Lothenbach et al. 2008b). Cette espèce ayant été cependant mise en évidence expérimentalement dans la présente étude, elle sera considérée comme faisant partie du cortège minéralogique du matériau sain.

DISCUSSION SUR L'EFFET DE L'AUGMENTATION DE TEMPERATURE SUR LA STABILITE DES PHASES MINERALES

Le Tableau 1.6 et la Figure 1.8-a montrent une transformation partielle de l'ettringite en Si-katoïte quand la température augmente de 20 à 70°C. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la concentration en sulfates dans l'eau porale de deux ordres de grandeur. Il est intéressant de signaler que la masse absolue de l'ettringite qui se dissout est indépendante de la masse initiale de ce minéral dans les simulations. Ainsi la dissolution de l'ettringite correspond bien à un réarrangement de l'équilibre ettringite / katoïte silicatée en température. En effet les diagrammes de stabilité (Figure 1.8 b) montrent que le domaine de stabilité de l'ettringite diminue au profit de la katoïte silicatée à 70°C. L'augmentation des sulfates en solution devient réellement significative au-delà de 40°C (Figure 1.8-a).

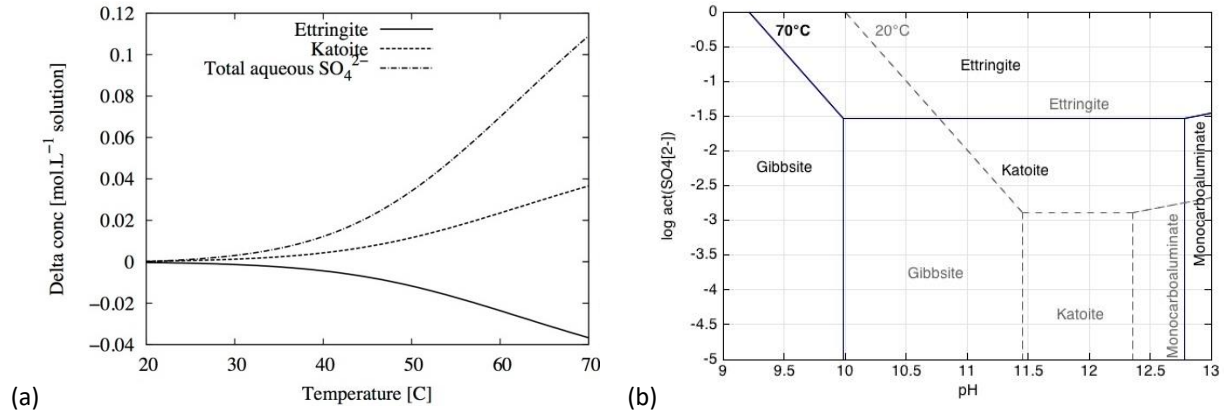


Figure 1.8 : (a) évolution calculée de la concentration en ettringite sulfate et katoïte silicatée lors de la montée en température d'une pâte de ciment hydratée de 20 à 70°C ; (b) diagramme de stabilité des phases aluminate à 20 et 70°C (act. Ca^{2+} = act. AlO_2^- = 10^{-3}, $[HCO_3^-]_{total}$ = $[H_4SiO_4]_{total}$ = 10^{-3} molal).

L'augmentation de la température favorise thermodynamiquement la katoïte silicatée et probablement cinétiquement également. En effet, dans des échantillons dont la cure a été effectuée à température élevée (supérieure à 70°C) la présence d'hydrogrenat siliceux a été signalée dans des études précédentes (Buck et al. 1985; Dilnesa, B. Z. et al. 2014; Paul & Glasser 2000). La proportion de katoïte silicatée calculée par CHESS à 70°C (Tableau 1.6) semble ainsi plus réaliste que celle calculée à 20°C.

La dissolution partielle de l'ettringite en faveur de la katoïte silicatée prédite par le modèle semble être un phénomène plus fort encore dans les échantillons. En effet, la montée en température conduit à une dissolution totale et non partielle de l'ettringite avec la libération des sulfates dans l'eau porale. L'anhydrite, le gypse ou le monosulfoaluminate restent sous-saturés contrairement à ce que prédit la modélisation dans le cas où la dissolution de l'ettringite est forcée.

Dans certaines études (e.g. Liu et al. 2014; Lothenbach et al. 2008b), il a été choisi de ne pas considérer la katoïte silicatée dans les modèles numériques car cette phase n'a pas été mise en évidence expérimentalement. Dans la présente étude, puisque la présence de la katoïte silicatée dans les échantillons a été prouvée quelle que soit la température, elle a été conservée dans la base de données. La présence de katoïte silicatée est peu avérée dans la littérature où il est plus commun de rencontrer à température ambiante du monocarboaluminate et de l'ettringite et à plus haute température du monosulfoaluminate et du monocarboaluminate (Damidot & Le Bescop 2008; Lothenbach et al. 2008b). Cette différence dans la pâte de ciment peut peut-être être expliquée par la relativement haute quantité de C4AF en comparaison du C3A dans le ciment Val d'Azergues utilisé dans la présente étude. Ceci pourrait avoir modifier les équilibres entre l'ettringite et le monosulfoaluminate tels qu'ils sont souvent décrits. Ainsi la katoïte silicatée est la phase contenant de l'aluminium la plus stable. En piégeant l'aluminium elle promeut l'ettringite (trois sulfates pour un aluminium) face au monosulfoaluminate (un sulfate pour un aluminium) même à haute température.

La formation de monosulfoaluminate n'a jamais été observée dans les échantillons. Néanmoins, si dans les modèles à la place de la katoïte silicatée (C_3ASH_4), une katoïte non siliceuse est introduite (C_3AH_6), la balance ettringite / monosulfoaluminate se retrouve à 65°C (Figure 1.9). Ceci confirme l'importance de bien considérer la katoïte silicatée dans les modèles et pas un autre hydrogrenat.

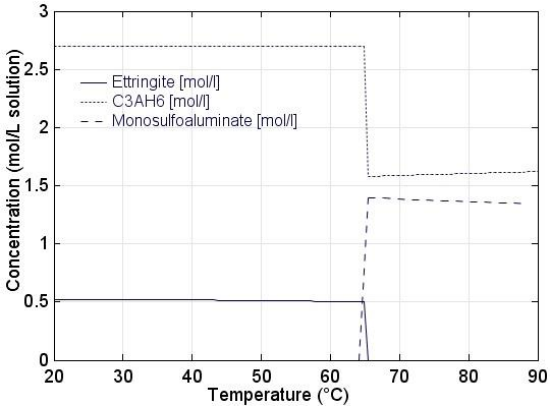


Figure 1.9 : modélisation de l'effet de la température sur l'équilibre de l'ettringite lorsque la katoïte silicatée est remplacée par un hydrogrenat non siliceux (C_4ASH_{13}).

Le diagramme de stabilité des phases aluminate (Figure 1.8) soutient cette hypothèse. La température augmente la stabilité relative et décale l'équilibre katoïte / ettringite vers des concentrations plus élevées en sulfate évitant la formation du monosulfoaluminate. Le domaine de stabilité du monocarboaluminate est de même significativement réduit dans ces conditions entre 20 et 70 °C. Cette dernière phase n'a également pas été détectée par DRX dans les échantillons.

MODELISATION DE L'EXPERIENCE D'OUT-DIFFUSION AVEC HYTEC : TESTS SUR LA COMPOSITION DE L'EAU PORALE

Pour tester les concentrations élémentaires dans l'eau porale déterminées par l'expérience d'out-diffusion, ces valeurs sont intégrées à un modèle en transport réactif représentatif de l'expérience :

- la composition de la pâte de ciment est celle déterminée par CHESS à 20°C (Tableau 1.8)
- la porosité est de 35%
- les coefficients de diffusion en fonction de la température sont ceux discutés dans le dernier chapitre
- la composition de l'eau porale dans un premier temps est celle déterminée après l'expérience d'out-diffusion (Tableau 1.7)
- la composition de l'eau hyperalcaline est celle mesurée par chromatographie et ICP-OES
- la géométrie présente une symétrie radiale par rapport à l'axe vertical (Figure 1.10) ; la pâte de ciment en gris forme donc bien un cylindre entouré d'eau hyperalcaline en bleu.

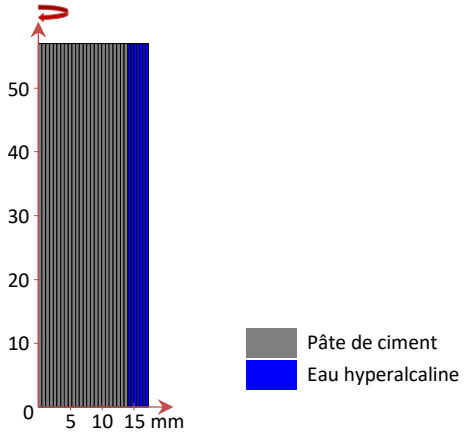


Figure 1.10 : géométrie et maillage de la simulation de l'expérience d'out-diffusion avec Hytec

La base de données thermodynamique utilisée est THERMODDEM réduite aux phases du cortège minéralogique. Les modèles sont considérés à l'équilibre thermodynamique. Les cinétiques de réaction ne sont pas prises en compte.

Pour plus de détails sur le code de calculs Hytec, le lecteur est renvoyé au chapitre 2.

Une première série de simulation a été lancée avec les concentrations décrites dans le Tableau 1.7. L'évolution de la concentration du lithium à 20°C et celle du sodium quelle que soit la température était mauvaise. Ces deux éléments n'étant pas à l'équilibre avec une phase de la pâte de ciment, leur concentration a été adaptée en conséquence. Pour

mieux correspondre au modèle et puisque la concentration du lithium n'est pas la conséquence d'un équilibre avec une phase minérale, la valeur déterminée à 70°C a été également été celle choisie à 20°C pour la composition de l'eau porale.

Pour le sodium, la concentration simulée était beaucoup plus haute que les valeurs mesurées expérimentalement. Le choix a été fait de l'abaisser. Dans le modèle, la valeur s'adaptant au mieux aux données expérimentales est celle de 190 mmol.L^{-1}. Une autre source indirecte d'informations sur l'eau porale est la fiche technique du ciment Val d'Azergues. En effet, en considérant qu'un élément passe totalement en solution lors de l'hydratation, et en connaissant le rapport e/c et la porosité, la concentration dans l'eau porale de cet élément peut être évaluée par calcul. Ce calcul a été fait pour le sodium mais il peut également être fait pour d'autres éléments (Tableau 1.9). Les valeurs obtenues à partir de la fiche technique ne peuvent être que des valeurs majorantes puisque l'hypothèse est faite que tout l'élément considéré, présent dans le ciment initial, est passé dans la phase aqueuse lors de l'hydratation.

Tableau 1.9 : évaluation des éléments en solution à partir de la fiche technique du ciment Val d'Azergues selon l'hypothèse d'une dissolution totale dans l'eau porale

	Na	K	Cl_{moy}	Cl_{max}	SO_4
mmol.L^{-1} de solution	114	594	66	108	1314

Les calculs ne sont pas développés. Néanmoins voici avec l'exemple du chlore le détail de l'approche utilisée. D'après la fiche technique Lafarge, en moyenne dans le ciment Val d'Azergues, 0.06% de la masse est du chlore. Fabriquer un litre de pâte avec un rapport e/c = 0,42 nécessite 1,358 kg de ciment. Donc pour fabriquer le disque de pâte de ciment du dispositif de volume 2,1.10^{-2} L, il faut 28,8 g de ciment dont par conséquent 1,7.10^{-2} g de chlore soit 0,49 mmol. Si l'hypothèse suivante est faite, tout le chlore est en solution dans l'eau porale du matériau dont la porosité est de 35 % alors la concentration en chlorures est de 66 mmol.L^{-1}.

Pour le sodium la valeur déduite de la fiche technique est beaucoup plus basse que la valeur déterminée à partir de l'expérience d'out-diffusion (210 à 20°C et 270 mmol.L^{-1} à 70°C). La valeur de 190 mmol.L^{-1} déterminée à l'aide de la simulation semble un bon compromis et est celle conservée pour les modélisations à venir.

Une seconde série de simulation a donc été lancée en tenant compte des changements discutés dans les paragraphes ci-avant. Les résultats sont consignés dans la Figure 1.11 en trait plein. Pour tous les éléments non pilotés par une phase minérale (Li, Na K, Cl), les résultats sont satisfaisants. Néanmoins, les simulations à 20°C surestiment la sortie du lithium, du sodium et des chlorures. Ces éléments peuvent être retenus notamment dans l'interfeuillet des C-S-H pour le premier et dans la couche diffuse des C-S-H pour les seconds. Une température plus élevée pourrait favoriser leur libération et expliquer pourquoi la cohérence est meilleure à 70°C entre les données simulées et les données expérimentales. Il est à noter que comme attendu la diffusion est plus rapide à 70°C qu'à 20°C, cela sera commenté dans les chapitres 2 et 4.

Pour les phases pilotées par une phase minérale, la sortie du calcium montre bien l'équilibre de cet élément avec la pâte de ciment. Le silicium est moins bien contraint, mais cohérent avec les basses concentrations rencontrées dans les pâtes de ciment. Les sulfates sont correctement modélisés à 20°C et à 70°C. Or, pour rappel, dans cette modélisation, l'ettringite est maintenue, en contradiction avec les analyses du solide. L'accord entre la modélisation et l'expérience est probablement fortuit. Si, dans le modèle, la dissolution totale de l'ettringite est forcée, pour correspondre aux résultats expérimentaux, et la précipitation de l'anhydrite inhibée, car également non observée expérimentalement, les résultats de simulation sont les courbes rouges tiretées (Figure 1.11). Ce cas a des conséquences sur la concentration en sulfates, calcium et silicium. La concentration en calcium et en sulfate est trop importante.

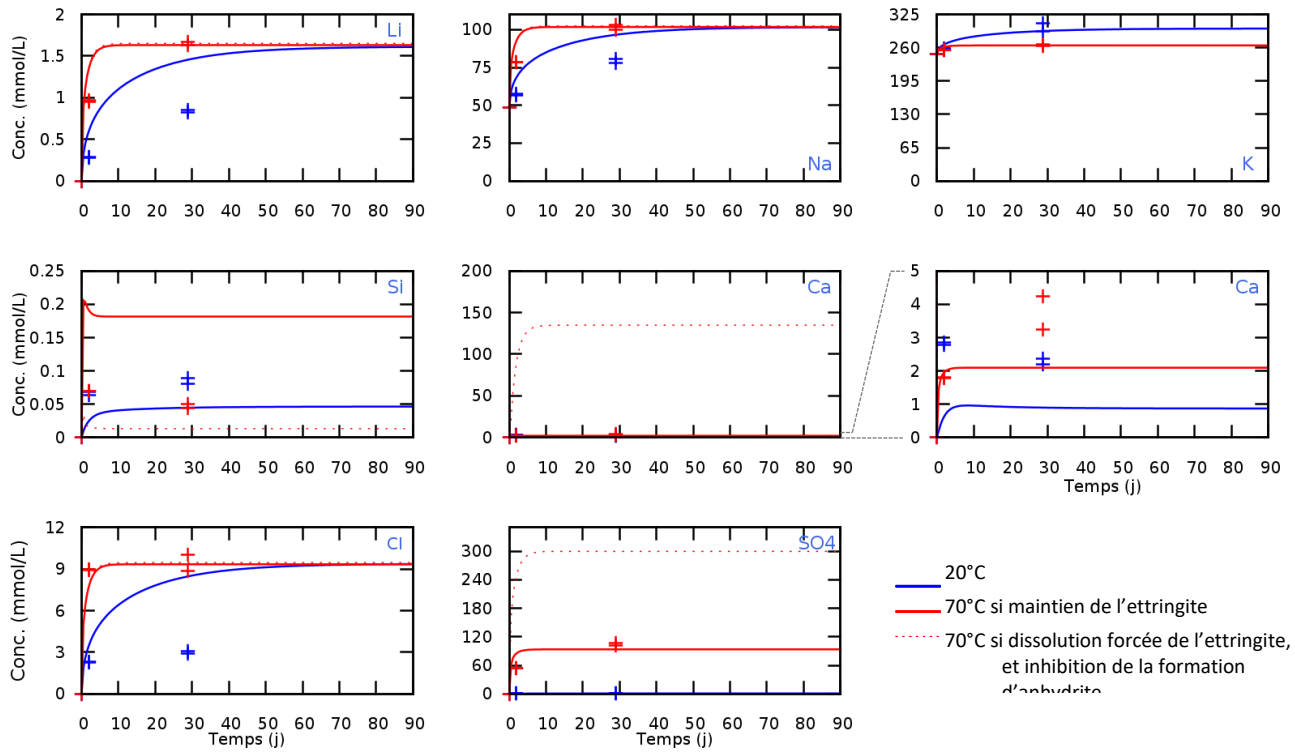


Figure 1.11 : simulation de l'évolution de la concentration de chaque élément dans l'eau à 20 °C (bleu), à 70°C (rouge) et à 70°C en forçant la dissolution de l'ettringite (tireté rouge) ;
les valeurs expérimentales sont indiquées par des croix avec le même code couleur

Pour conclure, les concentrations des éléments en solution non pilotés par une phase minérale déterminées à partir des résultats d'out-diffusion et de sa modélisation sont consignées dans le Tableau 1.10. Ces valeurs sont reprises pour les modélisations des chapitres 3 et 4.

Tableau 1.10 : bilan sur la concentration des phases non pilotées
par une espèce minérale de la pâte de ciment Val d'Azergues pour les modélisations

	Li	Na	K	Cl	Br
mmol.L^{-1} de solution	4,3	190	290	25	0

BILAN DE MATIERE ET HYPOTHESE SUR LES SULFATES : ADSORPTION SUR LES C-S-H

Si, comme le montrent les diffractogrammes de la pâte de ciment à 70°C, l'ettringite s'est totalement dissoute alors la totalité des sulfates mesurés en solution proviendraient de la dissolution de l'ettringite. L'ettringite étant un trisulfoaluminate, un rapport de 3 existe entre la quantité d'ettringite initiale et la quantité de sulfate dans la solution. La concentration à 70°C en sulfate dans la solution porale d'après l'expérience d'out-diffusion est de 272 mmol.L^{-1}. Ramenée au volume de solution porale, il y a donc 3,2 mmol de sulfate et donc 1,1 mmol d'ettringite, c'est-à-dire 32 mmol d'ettringite par litre de pâte. Cette valeur est le quart de celle calculée par CHESS à 20 °C (Tableau 1.5, 130 mmol.L^{-1}). Cela signifie que tous les sulfates n'ont pas été relargués dans l'eau porale et qu'ils se sont maintenus dans le solide sous une autre forme que l'ettringite, une forme non identifiée par DRX.

A partir de la fiche descriptive de la chimie du matériau de Lafarge (Tableau 1.9), les concentrations en solution des éléments qui ne sont pas pilotés par une espèce minérale peuvent être calculées en considérant que, lors de l'hydratation, la totalité de ces éléments sont relargués dans l'eau porale. Alors, pour les sulfates, la concentration calculée dans l'eau porale est de 1314 mmol.L^{-1}. Cette valeur est très élevée mais si la totalité de l'ettringite calculée par CHESS se dissout libérant tous les sulfates dans le volume poral alors la concentration en sulfate serait de : (130/0,35)*3 = 1114 mmol.L^{-1} de solution porale. Les deux valeurs sont relativement cohérentes entre elles.

Il a été montré qu'un quart des sulfates libérés par la dissolution totale de l'ettringite est relâchée dans l'eau porale alors que trois quarts demeurent dans le solide sous une forme non cristalline. Une explication peut-être que les sulfates sont adsorbés sur les C-S-H (Barbarulo et al. 2007; Divet & Randriambololona 1998; Nachbaur et al. 1998; Skapa 2009). Cette adsorption des sulfates par les C-S-H n'est pas prise en compte dans la modélisation Hytec

présentée dans la Figure 1.11. Un haut rapport C/S, comme c'est le cas dans une pâte de ciment saine, favorise l'adsorption des sulfates par les C-S-H (Barbarulo et al. 2007; Divet & Randriambololona 1998; Skapa 2009). Selon Skapa (2009), des C-S-H de Ca/Si de 1,52 à l'équilibre avec une solution $Ca(SO_4)$ présentent un ratio S/Si molaire de 0,018 à 55°C et de 0,025 à 85°C. Si ces résultats sont rapportés à la quantité de C-S-H présents dans la pâte de ciment étudiée, 80 mmol de sulfates peuvent être adsorbés par litre de pâte à 55°C et 110 mmol de sulfates par litre de pâte à 85°C. Il y a 130 mmol d'ettringite par litre de pâte, c'est-à-dire 390 mmol de soufre par litre de pâte. Sur cette quantité, 32 $mmol.L^{-1}$ d'ettringite est dissoute, soit 95 $mmol.L^{-1}$ de sulfate, et une centaine de millimoles sont adsorbées par les C-S-H. Il reste donc environ 190 $mmol.L^{-1}$, soit 6,6 mmol de sulfate dans la configuration de l'expérience, dont le devenir reste inexpliqué. La concentration importante de calcium en solution dans le réservoir prévue par la modélisation où la dissolution de l'ettringite est forcée par rapport aux points expérimentaux suggèrerait que les sulfates manquant précipitent sous une forme sulfatée telle que l'anhydrite. En ce cas, près de 4 mmol d'anhydrite auraient précipitées. Une telle phase n'a néanmoins pas été mise en évidence par DRX dans les échantillons.

La concentration des chlorures calculée à partir de la fiche technique est aussi beaucoup plus élevée que la valeur déterminée à partir des données d'out-diffusion. Cet élément est possiblement piégé dans les anhydres résiduels du matériau.

1.3. Conclusion

L'ettringite est la phase la plus sensible à la température dans une pâte de ciment. La gamme de température autour de 70°C est charnière pour les équilibres entre l'ettringite et le monosulfoaluminate ainsi que pour l'équilibre entre l'ettringite et la katoïte silicatée. La pâte de ciment Val d'Azergues présente une concentration relativement haute en fer favorisant les phases hydrogrenats devant le monosulfoaluminate même lors d'une augmentation de température. La dissolution de l'ettringite est alors totale et les sulfates qu'elle contient sont libérés dans la solution porale. Une partie de ces sulfates sont adsorbés par les C-S-H, phénomène accentué avec la température.

La caractérisation du matériau cimentaire par différentes techniques a permis de décrire le cortège minéralogique (Tableau 1.8) ainsi que la composition de l'eau porale (Tableau 1.10) mais aussi la porosité. Ces valeurs sont au cœur des modélisations et des discussions des chapitres suivants.

Chapitre 2
Etudier les interfaces : outils analytiques et numériques, propriétés des matériaux et protocoles expérimentaux

Après un premier chapitre consacré à l'effet de la température sur la chimie du matériau cimentaire et de son eau porale, ce chapitre décrit les outils d'analyse et de simulation ainsi que les conditions expérimentales et les protocoles expérimentaux. Un grand soin est porté sur la description et l'analyse du matériau argileux ce qui n'avait pas été fait dans le chapitre précédent. La gamme de température d'étude n'est qu'une faible source de déstabilisation de la minéralogie du matériau (Jullien et al. 2005; Kohler et al. 2006). Les protocoles expérimentaux sont ensuite développés. Puis, des rappels théoriques visant à la compréhension des paramètres utilisés pour les modélisations sont apportés.

2.1. Moyens analytiques

2.1.1. Analyses des phases solides

2.1.1.1. Outils d'étude de la chimie et de la minéralogie

MICROSCOPE A BALAYAGE ET SPECTROMETRIE A DISPERSION D'ENERGIE

La microscopie électronique à balayage (MEB) est fondée sur le principe des interactions électron-matière. Un courant électrique excite un filament de tungstène générant un faisceau d'électrons qui est conduit et concentré dans le corps du microscope. Lorsqu'il frappe l'échantillon, une poire d'interaction de quelques microns de profondeur dépendante du matériau et de l'intensité du rayon d'électrons se forme. Ce choc entre le faisceau d'électrons, dits électrons primaires, et la matière provoque l'émission de trois types de rayonnement :

- les électrons secondaires (SE), collectés par le détecteur secondaire, donnent des informations sur la topographie de l'échantillon et sont utilisés pour faire de l'imagerie.
- les électrons rétrodiffusés (BSE), collectés par un détecteur à photoscintillateur annulaire de type Robinson, sont dépendant du numéro atomique des atomes présents à la surface de l'échantillon. Ils permettent d'acquérir des cartes de contraste atomique.
- les photons (rayonnement X), collectés par un ou deux spectromètres à rayon X à dispersion d'énergie (Bruker), couramment appelée par son abréviation anglaise EDS (Energy Dispersive X-ray spectrometry). Les spectres obtenus permettent de faire des analyses semi-quantitatives de répartition des éléments. Des cartes élémentaires obtenues par reconstitution des spectres dans chaque pixel sont construites.

Pour la microphotographie, les échantillons sont découpés à la scie à fil à l'échelle centimétrique puis sont lyophilisés pendant environ une semaine. La surface d'intérêt est ensuite métallisée à l'or / palladium sur une épaisseur de 10 à 15 nm.

Pour les analyses chimiques (BSE et EDS), après découpes, les échantillons sont également lyophilisés puis imprégnés sous vide par une résine époxy afin de maintenir les phases à l'interface et éviter la carbonatation des matériaux cimentaires. Le polissage est ensuite effectué à l'aide d'un tapis de polissage dont le grain est de plus en plus fin (de 500 à 4000 grains). Les sections polies ainsi obtenues sont recouvertes au carbone (10 à 15 nm).

Les observations sont effectuées sur un microscope S3500N (Hitachi) à une tension de 15 keV (IRSN). Pour les analyses EDS, uniquement, une distance de travail entre 15 et 16 mm est nécessaire. Le logiciel Esprit (Bruker) est utilisé pour l'acquisition des spectres et cartographie EDS.

MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION ET SPECTROMETRIE A DISPERSION D'ENERGIE

La microscopie électronique à transmission (MET) repose également sur l'interaction entre le faisceau d'électrons et la matière. Avec cette technique, le faisceau d'électrons transmis au travers de l'échantillon fournit une image de ce dernier.

Les analyses ont été menées sur un microscope CM200 (Philips) opérant à 200 kV et associé à un détecteur Si-Li, (Institut Jean Lamour, Université de Lorraine). La présence de détecteurs EDS a permis également des analyses chimiques ponctuelles et quantitatives.

Les échantillons ont été prélevés par grattage des surfaces d'intérêt. Un grand soin a été porté sur le prélèvement afin de limiter au maximum le mélange des différentes phases présentes sur les surfaces d'intérêt (vérification par diffraction aux rayons X). Les échantillons sont ensuite émulsifiés par ultrasons dans l'éthanol puis placés sur une grille en cuivre pour l'analyse.

DIFFRACTION AUX RAYONS X

La diffractométrie aux rayons X (DRX) s'appuie sur la diffraction des rayons X par la matière. Ces ondes électromagnétiques provoquent un déplacement du nuage électronique des atomes. Ce déplacement est à l'origine de l'émission d'onde de même type et de même fréquence. Les directions de l'espace pour lesquels les interférences entre les X réémis sont constructives sont caractéristiques de la cristallographie d'un minéral. Ainsi la distribution des pics de diffraction permet de retrouver les minéraux contenus dans l'échantillon.

Cette méthode, par son principe, ne permet pas de caractériser une substance non ou peu cristalline. Néanmoins, un bombement de la ligne de fond du diffractogramme peut traduire leur présence.

Cette méthode de caractérisation de la minéralogie est utilisée sur trois types de préparation :

- L'échantillon solide à analyser, préalablement broyé, est analysé sous la forme d'une fine poudre (mode spinner)
- Des échantillons solide, intègres, sont analysés en mode bracket (Albert 2002; Le Saoût et al. 2008). Des diffractogrammes successifs sont alors réalisés. Entre chaque mesure, la surface de l'échantillon est abrasée sur quelques dizaines de microns à la main à l'aide d'un papier abrasif (240 grains). Les évolutions minéralogiques sont alors suivies selon une direction au sein de l'échantillon. L'épaisseur abrasée est contrôlée par un comparateur Mitutoyo (précision au micron). Lorsque l'interface étudiée est jointive, une découpe à la scie à fil est faite dans l'argilite en retrait de l'interface puis par abrasions successives la zone d'altération est caractérisée. Lorsque les matériaux se séparent d'eux-mêmes, les caractérisations et abrasions successives démarrent pour chaque matériau à partir de la surface de séparation.
- Des échantillons sur lesquels une dissolution sélective est préalablement effectuée. Les échantillons sont alors sous la forme d'une poudre qui est également analysée en mode spinner. Ce protocole de dissolution sélective n'est appliqué qu'aux matériaux cimentaires (Dilnesa, B. Z. et al. 2014). Il permet de dissoudre les minéraux majoritaires dans la pâte de ciment (C-S-H, portlandite, AFt, AFm, alite et

bélite) sous l'action de méthanol et d'acide salicylique afin d'enrichir le résidu en phases mineures telles que la brownmillérite ou des hydrogrenats (Chapitre 1).

Les mesures de DRX sont effectuées à l'IMPMC (Université Pierre et Marie Curie) par un diffractomètre X'Pert (PANAlytical) à anode cuivre (λ=1.5405 Å) équipé d'un détecteur X'Celerator avec un masque de 15 mm, un rayon incident d'angle 0,5° traversant une fente de 1° et un rayon diffracté traversant une fente de 5,5 mm. La tension de travail est de 40 kV et son intensité de 40 mA. Le pas choisi est de 0,02° avec un pas de temps de 0,50 s. Pour les matériaux argileux, les mesures s'effectuent entre 4 et 65° et pour les matériaux cimentaires entre 5 et 60° (2*θ). Le logiciel Eva (Bruker) associé à la base de données de l'ICCD (International Centre for Diffraction Data) permet le traitement des diffractogrammes.

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'analyse thermogravimétrique (ATG), comme son nom l'indique, est fondée sur la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et d'un profil de température. En effet, la montée en température libère sous forme gazeuse un certain nombre de composés tels que de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone. Ces départs sont signalés par une diminution de la masse du solide. Les températures de perte sont caractéristiques des minéraux et les variations de masse de l'échantillon permettent d'évaluer quantitativement la masse des minéraux contenue initialement dans celui-ci.

L'appareil est ainsi constitué d'une enceinte étanche dans laquelle se trouvent un four, une balance de précision ainsi qu'un capteur de température. Les analyses ont été effectuées uniquement sur des pâtes de ciment à l'aide d'un appareil Mettler Toledo TGA/DSC 1 (GeoRessources, Université de Lorraine) sous un flux d'azote de 100 $mL.min^{-1}$. Les échantillons pour la thermogravimétrie sont obtenus par abrasions successives d'un volume de pâte de ciment par un trépan diamanté fixé à une fraiseuse. Un comparateur est monté sur la fraiseuse pour vérifier les profondeurs d'abrasion. Seuls 10 mg de la poudre obtenue sont utilisés pour l'analyse. Ces 10 mg sont ensuite placés dans des creusets d'aluminium dans l'enceinte de l'appareil. Le profil de température choisi est composé de 15 minutes à 25 °C pour stabiliser l'échantillon, puis de pas successifs de 10 °C par minute jusqu'à 900 °C.

Le dépouillement des thermogrammes (TG) et de leur dérivée a été fait à l'aide du logiciel STARe Evaluation afin de quantifier la quantité de carbonate et de portlandite dans les matériaux.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

Le principe repose sur la mise en évidence des variations des états d'énergie vibrationnelle et rotationnelle des liaisons atomiques d'une molécule en fonction de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique émis sur l'échantillon. L'analyse du rayonnement transmis par l'échantillon renseigne sur l'énergie absorbée par l'échantillon et plus précisément sur les groupements fonctionnels des molécules.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre infrarouge VERTEX 70, Bruker (GeoRessources, Université de Lorraine). Pour cette technique, environ 0,4 mg d'échantillon sous la forme de poudre est mélangé puis moulu avec 150 g de bromure de potassium anhydre (KBr). Le mélange est comprimé sous presse hydraulique afin d'obtenir une pastille translucide. Le KBr est une molécule qui n'absorbe pas les infrarouges. Elle permet ainsi de limiter les effets de diffusion du rayonnement dans l'échantillon. Le KBr est stocké à l'étuve pour éviter la présence de molécule d'eau qui absorbe dans le domaine des infrarouges.

MESURES ISOTOPIQUES DU STRONTIUM PAR SPECTROSCOPIE DE MASSE

Par cette méthode, les rapports isotopiques du strontium, notamment $^{87}Sr/^{86}Sr$, sont suivis dans les minéraux solubles dans l'acide acétique. Le strontium est un alcalino-terreux, comme le calcium, et présente un rayon ionique proche de ce celui de ce dernier. Il peut ainsi se substituer à lui dans les minéraux. Dans les deux matériaux sains, le ratio $^{87}Sr/^{86}Sr$ est différent. Il est plus élevé dans les matériaux cimentaires que dans l'argilite (Michel 1999; Techer et al. 2012). Les variations de ce ratio dans la zone d'interface renseignent ainsi sur l'origine des fluides à partir desquels les phases calciques secondaires (principalement C-S-H et carbonates) se sont formées.

Le protocole d'extraction du strontium comporte plusieurs étapes. La pâte de ciment étant plus riche en calcium et donc en strontium, seuls 20 mg sont nécessaires contre 60 mg pour l'argilite. Les échantillons sous la forme de poudre

sont lessivés dans 1 mL d'acide acétique suprapur à faible normalité (1N) puis centrifugé 2 fois pendant 5 minutes à température ambiante. A chaque fois le surnageant est récupéré. Cette étape de lixiviation a pour but de dissoudre les phases solubles contenant du calcium et donc potentiellement du strontium. Il s'agit principalement de la calcite, des C-S-H et de la portlandite. Le surnageant est ensuite évaporé sur plaque chauffante à 50°C pendant 4 h. La séparation du strontium du lixivia re-dissout dans HNO_3 est effectué à l'aide d'une résine Sr (Eichrom) selon le protocole proposé par Pin et al. (2003). Après séchage sur plaque chauffante à 50°C, le strontium est ensuite déposé sur un filament de tantale afin d'être analysé par spectroscopie de masse à thermo-ionisation (TIMS). L'appareil utilisé est un Finnigan TRITON TI (Université de Nîmes). Le principe de cet outil est d'ioniser les atomes de strontium puis de discriminer ses isotopes selon leur masse.

2.1.1.2. Outils d'étude de la microstructure

MESURE DE LA POROSITE A L'EAU

Des cubes centimétriques de matériau sont découpés puis placés dans une solution à l'équilibre pour ressaturer totalement leur porosité en eau. Une fois ressaturé, la masse à l'air de l'échantillon est mesurée de même que la masse d'eau distillée déplacée par son immersion afin de déterminer le volume apparent de ce dernier.

En dernier lieu, l'échantillon est placé en étuve à 70°C pour éliminer l'eau présente dans les pores et à la surface de l'échantillon. Une pesée est effectuée chaque jour. Quand la masse est stabilisée, c'est-à-dire après trois mesures successives identiques, les mesures sont arrêtées. La masse sèche de l'échantillon, soit la masse de l'échantillon débarrassé de toute son eau porale, est ainsi déterminée. Le choix de 70°C maximum pour le séchage en étuve a été sélectionné afin de rester dans une zone de stabilité des minéraux. Une température de séchage supérieure pourrait influencer la microstructure et fausser les mesures, notamment en déstabilisant certaines phases comme l'ettringite.

La porosité accessible à l'eau, soit la porosité totale connectée notée ω, est calculée selon l'équation Eq 2-1.

$$\omega = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{eau}} \qquad \text{Eq 2-1}$$

Avec m_{sat} la masse de l'échantillon saturé en eau
m_{sec} la masse de l'échantillon sec
m_{eau} la masse d'eau déplacée lors de la pesée hydrostatique

METHODES B.E.T. ET B.J.H.

L'adsorption physique de gaz est une technique d'analyse qui permet de déterminer la surface spécifique et la distribution de la taille des pores d'un matériau poreux. Une fois l'isotherme d'adsorption et de désorption obtenue, la méthode B.E.T. (Brunauer, Emett et Teller) permet de déterminer la surface spécifique du matériau alors que la méthode B.J.H. (Barrett, Joyner et Halenda) permet d'obtenir la distribution des pores.

L'échantillon est broyé puis lyophilisé afin de permettre son dégazage. La lyophilisation a été préférée au séchage à l'étuve car les matériaux cimentaires sont sensibles à la température et à la carbonatation. L'échantillon est ensuite placé dans un porte-échantillon et une première mesure est effectuée à l'hélium pour évaluer le volume de vide dans le porte-échantillon. Ce gaz neutre ne se fixe pas à la surface de l'échantillon. Dans un second temps, du diazote est envoyé par pas successifs dans le porte-échantillon. La pression partielle en azote, mesurée à intervalle régulier, permet de déduire la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon.

La taille des molécules de diazote ne leur permet pas de pénétrer la porosité inférieure à deux nanomètres. Ainsi les valeurs de surfaces spécifiques obtenues par BET sont sous-estimées dans le cas d'un matériau dont une partie de la porosité est inférieure à 2 nm, ce qui est par exemple le cas des matériaux cimentaires notamment dans les C-S-H.

L'appareil de mesure utilisé est un SA3100 de marque COULTER et muni du logiciel COULTER version 2.13 (IRSN).

MICROTOMOGRAPHIE AUX RAYONS X

La microtomographie aux rayons X est une méthode d'imagerie basée sur la radiographie. L'échantillon est soumis à un balayage de rayons X dont le rayonnement transmis par l'échantillon est mesuré. L'absorption des rayons X par l'échantillon est calculée et permet la reconstruction numérique de l'échantillon en deux dimensions.

Les radiographies ont été acquises par un tomographe Phoenix Nanotom S (GeoRessources, Université de Lorraine) sur des échantillons non imprégnés de taille millimétrique (environ 1,5x1,5x10 mm). Les paramètres de fonctionnement sont de 90 keV et 125 mA avec une taille de voxel de 0,8 µm à 1 µm pour la reconstruction numérique. Le traitement d'image a été effectué à l'aide du logiciel Avizo 9. Pour se défaire des effets des bords (beam hardening effect), le bord des clichés a été exclu. Aucun filtre n'a été appliqué sur les clichés. Des seuillages des niveaux de gris permettent de discriminer la porosité de différents groupes de phases de densité proche. La résolution de cette méthode est limitée par la taille des voxels, c'est-à-dire par la résolution d'image. A cette résolution d'image s'ajoute une notion de résolution spatiale, c'est la distance minimale entre deux objets permettant au système d'acquisition de les distinguer. Ainsi, seuls des éléments de taille supérieur à 9 voxels, soit 2,4 µm de diamètre, peuvent réellement être distingués. Pour la porosité, cela signifie que seuls les pores de taille supérieure à 2,4 µm pourront être pris en compte. La µ-tomographie est donc une méthode ne donnant accès qu'à une partie de la macroporosité. Elle représente quelques pour cents de la porosité totale des matériaux étudiés ici.

IMPREGNATION AU ^{14}C-METHYLMETHACRYLATE ET AUTORADIOGRAPHIE

L'autoradiographie est une technique d'imagerie où l'échantillon est lui-même source d'un rayonnement. La première étape de cette technique consiste à imprégner les échantillons avec un fluide contenant un élément radioactif. Ici, le choix s'est porté sur le MéthylMéthAcrylate marqué au carbone 14 (^{14}C-MMA). Cette méthode est développée au laboratoire de radiochimie de l'Université d'Helsinki (Finlande). Grâce à sa petite taille (1,2 nm^3) et sa basse viscosité, la molécule de MMA peut pénétrer par pure diffusion dans les macropores, les micropores et aussi dans la porosité entre les agrégats de C-S-H et même dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux (Blumstein 1965; Prêt et al. 2004). Néanmoins, la porosité interfeuillet des C-S-H ne peut pas totalement être atteinte.

Les échantillons (taille centimétrique) sont préalablement lyophilisés pendant deux jours afin de débarrasser la porosité de l'eau qu'elle contient puis le ^{14}C-MMA est introduit dans les récipients contenant les échantillons sous 0,5 atmosphère pendant quelques minutes. L'imprégnation continue ensuite pendant un mois sous pression atmosphérique. La résine pénètre alors dans tout l'espace poral connecté (e.g. Gaboreau et al. 2011; Robinet et al. 2015). La polymérisation du MMA en PolyMethylMethAcrylate (PMMA) est initiée par irradiation gamma émise par une source de cobalt 60.

Après avoir découpé et poli l'échantillon imprégné pour révéler une surface d'intérêt, il est déposé sur un film photographique sensible aux émissions β émises par le ^{14}C. Une relation linéaire entre le noircissement du film et l'activité locale de la résine existe. En utilisant des standards d'activité connue, il est possible de quantifier la porosité dans chaque pixel de la version numérisée de l'autoradiographe (Hellmuth et al. 1993; Robinet et al. 2015) et ainsi d'avoir accès la totalité de la porosité connectée. Ces analyses ont été effectuées dans le laboratoire de radiochimie de l'Université d'Helsinki.

2.1.2. Analyses des phases aqueuses

MESURE DU PH

Le pH est mesuré par une sonde pH résistante à des températures inférieures à 140°C (Steamline – SI analytics). La sonde est étalonnée à 50°C avec trois solutions tampons de pH 4,06, 6,97 et 9,73 (Merck) en bain de sable.

Les mesures sont effectuées à 70°C directement dans les réservoirs et chaque mesure est doublée.

MESURE DU CARBONE EN SOLUTION

La concentration en carbone total (CT) et du carbone inorganique (CI) en solution est mesurée par un COT-mètre varioTOC, ELEMENTAR (IRSN). La méthode d'analyse utilisée par l'appareil pour la mesure du CT est la méthode d'oxydation catalytique à haute température. Le carbone en solution est oxydé en CO_2 gazeux en présence d'un catalyseur en platine dans un four équipé d'une colonne de combustion chauffée à 850°C. Le CO_2 est guidé par un gaz vecteur, en l'occurrence l'oxygène, vers le spectromètre infrarouge contenu dans l'appareil. La quantité de CT est déduite de l'air du pic de CO_2 grâce à la courbe d'étalonnage préalablement établie. La mesure du CI s'effectue après

que l'échantillon a été acidifié à l'acide chlorhydrique puis dilué. Le gaz formé est alors conduit au détecteur infrarouge. Le carbone organique est obtenu par différence entre le CT et CI.

CHROMATOGRAPHIE

Les concentrations en anions (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Br^-) sont mesurées par chromatographie. L'appareil utilisé est un chromatographe en phase liquide haute performance 861 Advanced Compact IC, Metrohm (IRSN). Deux colonnes de chromatographie y sont montées en parallèle et reliées à un conductimètre. La différence d'affinité des composés d'une solution pour la phase stationnaire ou pour la phase mobile (éluant) permet de les séparer. Une colonne est consacrée à l'identification des cations et une aux anions.

Les échantillons sont préalablement acidifiés et dilués afin de ne pas saturer les colonnes de chromatographie.

ICP-OES

Les concentrations en cations (Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+, Li^+) et en silicium sont mesurées par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy : couplage plasma induit par haute fréquence / spectrométrie optique) ou aussi appelé ICP-AES (A pour Atomic). Un plasma d'argon à couplage inductif est utilisé pour exciter les atomes d'un échantillon. Quand ils descendent de niveau d'énergie, ils émettent un photon dont la longueur d'onde est caractéristique d'un élément. Le spectromètre d'émission contenu dans l'appareil mesure l'intensité de la lumière émise et grâce à un étalonnage préalable, la concentration des éléments en solution est déduite du spectre d'intensité obtenu. L'appareil utilisé est un ICAP 7000, Thermo Scientific (IRSN).

Afin de ne pas saturer le spectromètre, les échantillons sont préalablement dilués dans de l'acide nitrique (1%).

2.2. Présentation des matériaux et préparation des eaux synthétiques

2.2.1. Caractéristiques et propriétés de l'argilite de Tournemire

Une argilite est une variété de roche sédimentaire indurée de granulométrie très fine (<4 µm) résultant de la consolidation de boue argileuse. Compacte, elle possède généralement une conductivité hydraulique très faible de l'ordre de 10^{-14} m.s^{-1}.

L'argilite de Tournemire, à l'affleurement dans le tunnel du même nom, est un analogue de l'argilite de Bure que l'Andra expertise dans son laboratoire souterrain. Agée du Toarcien, elle est plus ancienne que celle de Bure datée du Callovo-Oxfordien (COx). Sa stratigraphie est quasiment tabulaire. Ce site expérimental, situé dans l'Aveyron, est facile d'accès de par l'existence d'un ancien tunnel ferroviaire datant de 1885 traversant une couche d'argilite de plus de 200 m d'épaisseur.

2.2.1.1. Minéralogie du solide et microstructure

L'argilite de Tournemire est une roche sédimentaire contenant des minéraux argileux (illite, smectite, interstratifiées illite smectite, kaolinite, chlorite) mais aussi d'autres silicates (quartz, feldspaths, micas), des carbonates (calcite, dolomite) et de la pyrite (Tableau 2.1). Une faible proportion de composants organiques (<1% massique) est aussi présente dans cette roche (Chautard et al. 2015; Deniau et al. 2008; Tinseau et al. 2006). Associés principalement aux minéraux argileux, ils forment des macromolécules insolubles appelées kérogène. Les propriétés physiques de la roche sont rassemblées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.1: composition minéralogique de l'argilite de Tournemire au niveau du tunnel déterminée par DRX sur roche totale et sur la fraction inférieure à 2 µm (Tremosa et al. 2012).

Minéraux	% massique
Quartz	17-22
Calcite	11-15
Dolomite	0-4
Pyrite	0-4
Feldspath plagioclase	0-3
Feldspath potassique	0-3
Illite/mica	7-22
Interstratifiées illite/smectite	28-43
Kaolinite	8-15
Chlorite	1-7
Minéraux annexes	0-5

Tableau 2.2 : paramètres physiques et de microstructure de la roche de Tournemire

Paramètres		Références
Densité de grain	2400 - 2750 $kg.m^{-3}$	(Patriarche et al. 2004; Tremosa et al. 2012)
Porosité	7 - 16 %	(Tremosa et al. 2012; Wittebroodt et al. 2012)
Taille des pores	15 - 22 Å	(Patriarche et al. 2004)
Surface spécifique	24 $m^2.g^{-1}$	(Devol-Brown et al. 2007; Patriarche et al. 2004)
Capacité d'échange cationique	8,64 meq/100	(Tremosa et al. 2012)
Conductivité hydraulique	10^{-14} – 10^{-15} $m^2.s^{-1}$	(Boisson et al. 2001; Patriarche et al. 2004)

2.2.1.2. L'eau porale et propriétés de diffusion

Dans les conditions naturelles, la porosité de l'argilite de Tournemire est saturée en eau. A la profondeur du tunnel de Tournemire, cette eau contenue dans la porosité de la roche a la composition résumée dans le Tableau 2.3. De pH proche de la neutralité, 7,8, elle se rapproche d'une eau de mer diluée. Les chlorures et les sulfates ne sont pas contrôlés par les phases minérales et sont la trace de la composition de la mer dans laquelle les sédiments se sont mis en place et aujourd'hui disparue. Le pH faible pour une eau de mer s'explique par une pression partielle en CO_2, contrôlée par les carbonates, comprise entre $1,6.10^{-2}$ et $4,0.10^{-2}$ atm (Beaucaire et al. 2008), soit 100 fois supérieure à celle de l'atmosphère.

Tableau 2.3 : composition de l'eau porale de l'argilite de Tournemire à 512 m de profondeur, température ambiante de 15°C (d'après Tremosa et al. 2012). Concentrations en $mmol.L^{-1}$, salinité en $g.L^{-1}$.

pH	Salinité	Alcalinité	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Sr	Si
7,8	1,99	4,43	9,5	4,5	1,5	0,75	22,6	0,77	0,03	0,13

Cette composition n'est valable qu'à la température du tunnel de Tournemire (15°C). Une température plus élevée modifie les équilibres eau/roche entre l'argilite et son eau porale. Ainsi à 60°C, l'eau à l'équilibre avec l'argilite par modélisation est présentée dans le tableau ci-après. Les modifications de l'eau porale liées à l'augmentation de la température sont néanmoins relativement faibles.

Tableau 2.4 : composition en $mmol.L^{-1}$ de l'eau de Tournemire après modélisation à 60 °C (Chautard et al. 2012)

pH	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-
7,3	11,2	7,2	1,7	0,8	21,3	1,1	3,6

Les coefficients de diffusion effectifs mesurés à température ambiante par diffusion d'eau tritiée sont de $0,77.10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$ perpendiculairement à la stratigraphie et de $2,6.10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$ parallèlement (Motellier et al. 2007). Des phénomènes d'exclusion anionique existent de par la charge négative portée par les feuillets d'argile et viennent réduire le coefficient de diffusion des anions par rapport à l'eau tritiée (e.g. Wittebroodt et al. 2012).

2.2.1.3. Les échanges cationiques et les sites de complexation de surface

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates dont les feuillets sont composés de successions de couches de tétraèdres d'oxygène encadrant un atome de silicium et de couche d'octaèdres d'oxygène encadrant un atome d'aluminium, de magnésium ou de fer (Figure 2.1). Des substitutions isomorphiques telles que la substitution du

silicium (Si^{4+}) par l'aluminium (Al^{3+}) dans les tétraèdres ou bien celle de l'aluminium par le magnésium (Mg^{2+}) dans les octaèdres entrainent un déficit de charge structurel compensé par l'incorporation de cations dans l'espace interfoliaire. En fonction des conditions dans laquelle la roche est placée, la composition de l'eau porale peut changer et les cations fixés sur l'argile peuvent s'échanger avec ceux de l'eau porale. Ce phénomène s'appelle échange cationique.

Il existe, de plus, un phénomène de complexation de surface à l'extrémité des feuillets argileux. En effet, l'interruption du réseau cristallin dévoile des sites hydroxyles principalement de type silanols, Si-OH et aluminols, Al-OH. Ils prennent part aux réactions acido-basiques et aux phénomènes de sorption.

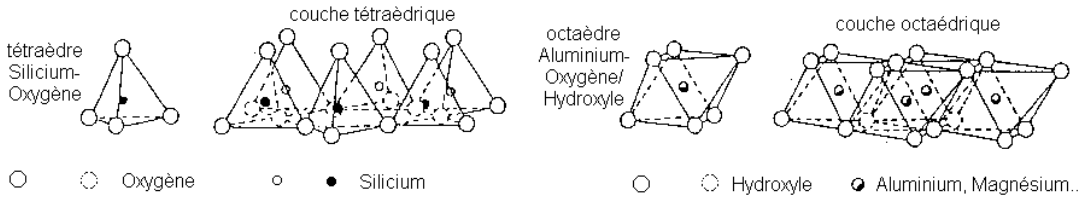


Figure 2.1 : structure des couches tétraédriques et octaédriques des phyllosilicates (d'après Sigg 1991)

SORPTION SUR LA KAOLINITE

La kaolinite est un minéral argileux de formule idéale $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ (Figure 2.2). Les siliciums des tétraèdres sont peu substitués dans ce type d'argile et la charge globale des feuillets proche de zéro (Sposito 1989). Les sites de sorption de la kaolinite sont uniquement des sites de surface. La kaolinite est ainsi un échangeur de cation quasi négligeable.

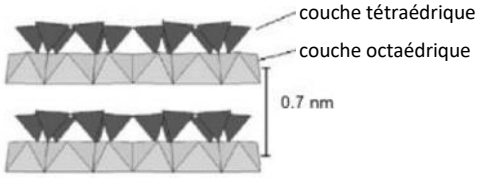


Figure 2.2 : structure cristalline de la kaolinite (d'après Bergaya & Lagaly 2013)

SORPTION SUR LA MONTMORILLONITE

La montmorillonite est un minéral argileux de la famille des smectites de formule idéale $Si_4(Al_{2-y}Mg_y)O_{10}(OH)_2$, $yM^+ \cdot nH_2O$ avec M^+ un cation. Les substitutions d'ions aluminium par des ions magnésium entrainent un déficit de charge structurel de l'ordre de de 0,2 à 0,6 $mol_c.kg^{-1}$ compensé par la sorption de cations et de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires (Sposito 1989) (Figure 2.3). Cette argile possède ainsi une capacité importante de gonflement et est un bon échangeur cationique. Des sites de surfaces existent également à l'extrémité des feuillets.

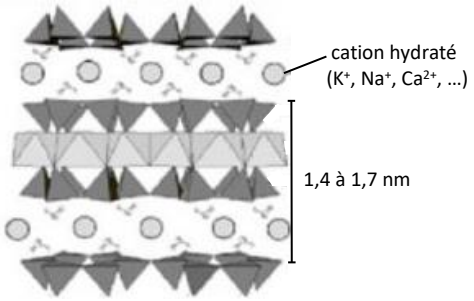


Figure 2.3 : structure cristalline des smectites (d'après Bergaya & Lagaly 2013)

SORPTION SUR L'ILLITE

L'illite est un minéral argileux de formule idéale $(Si_{4-x}Al_x)(Al_{2-y}Mg_y)O_{10}(OH)_2$, $(x+y)K^+$, pouvant être rapproché de la famille des micas (Figure 2.4). Le taux de substitutions isomorphiques est plus grand dans ce minéral que dans la montmorillonite entrainant un déficit de charge des feuillets plus important, de 1 à 1,3 $mol_c.kg^{-1}$ (Sposito 1989). Des

ions potassium sont sorbés dans l'espace interfoliaire et fortement retenus à la surface des feuillets. Non échangeables, ces ions potassium suffisent à compenser la plus grande partie du déficit de charges et réduisent ainsi la capacité d'échangeur cationique de l'illite. Dans le cas d'une illite pure, les échanges sont nuls. L'illite a donc une capacité de sorption plus faible que la montmorillonite. Néanmoins, dans l'argilite de Tournemire, ce minéral est en très grande quantité. C'est pourquoi, l'illite a un effet non négligeable sur les échanges cationiques dans la roche étudiée.

Des sites de surface à l'extrémité des feuillets existent.

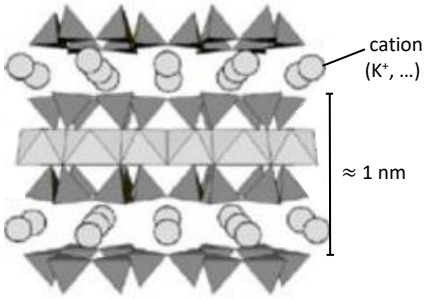


Figure 2.4 : structure cristalline des illites (d'après Bergaya & Lagaly 2013)

SORPTION SUR LES INTERSTRATIFIEES

Les interstratifiées regroupent des minéraux dont les feuillets sont une superposition de feuillets argileux de nature différente (Figure 2.5). Cette succession, la nature et la proportion des feuillets permettent de classifier ces minéraux. Dans l'argilite de Tournemire, il s'agit d'interstratifiées d'illite / smectite dont la proportion est en moyenne de 70% d'illite pour 30 % de montmorillonite. L'illite et la smectite étant des minéraux capables de participer à des échanges cationiques et à de la complexation de surface, ces mêmes propriétés se retrouvent, par conséquent, au sein des interstratifiées de Tournemire.

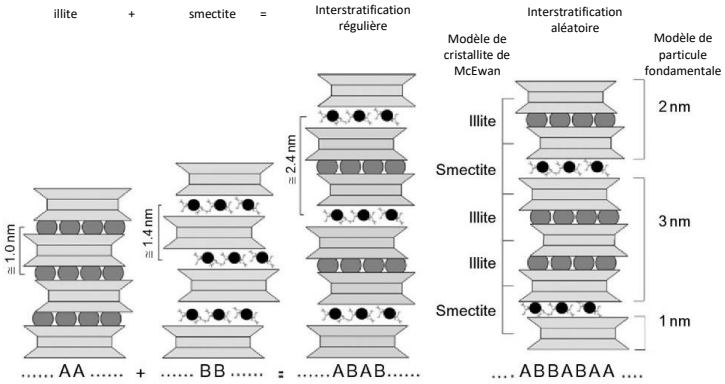


Figure 2.5 : structure des interstratifiées (d'après Bergaya & Lagaly 2013)

2.2.1.4. Vérification du cortège minéralogique et de la porosité de l'argilite de Tournemire

La quantification des différents minéraux de l'argilite n'a pas été effectuée sur les échantillons de roche utilisés pour cette étude. Les résultats de la littérature pour cette roche seront utilisés comme données d'entrée pour les modélisations. Néanmoins, le cortège a été vérifié sur des échantillons utilisés lors de cette étude et retrouvé par DRX (Figure 2.6).

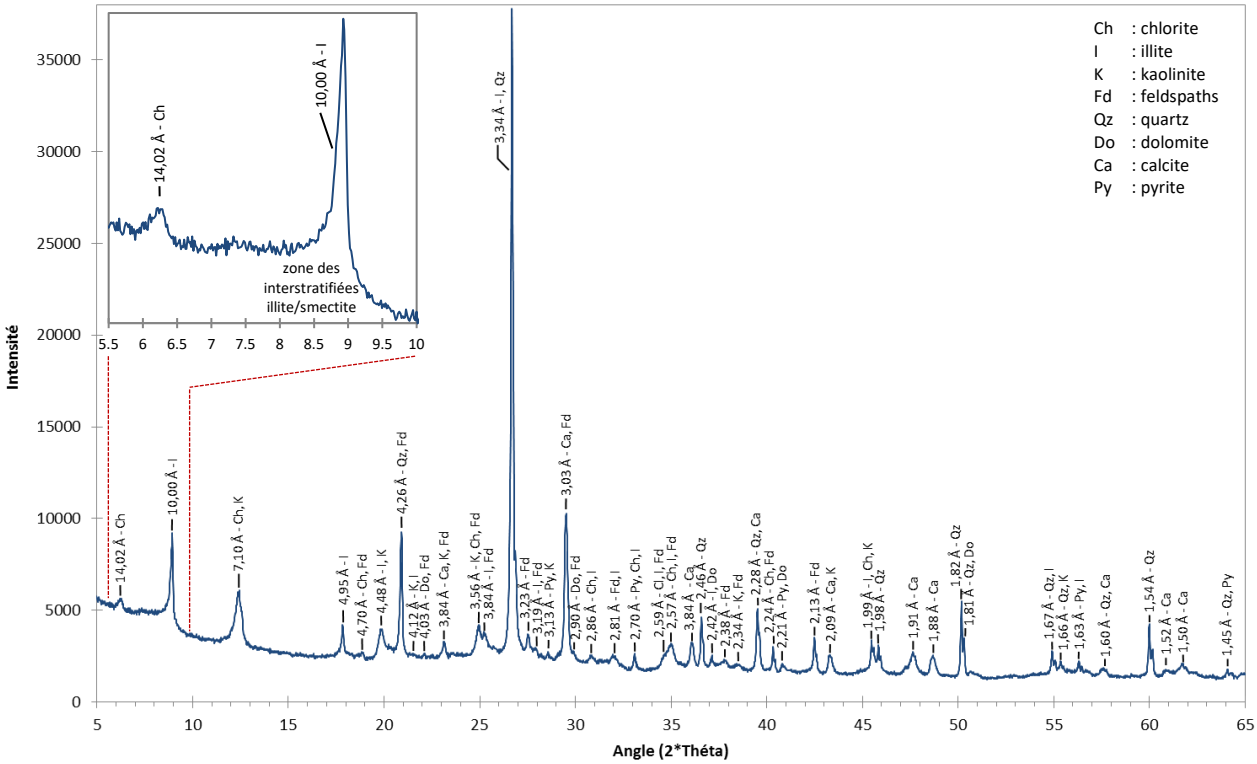


Figure 2.6 : diffractogramme en roche totale de l'argilite saine de Tournemire conditionnée à température ambiante

La porosité a été un deuxième point qui a tenu à être contrôlé. La méthode choisie est l'imprégnation par ^{14}C-MMA suivie d'une autoradiographie. Les fissures sont seuillées et omises pour le calcul de la porosité. Les résultats donnent une valeur moyenne de 12,7 % (±1,3) (Figure 2.7). Cette valeur est cohérente à celles de la littérature pour l'argilite de Tournemire (Wittebroodt et al. 2012).

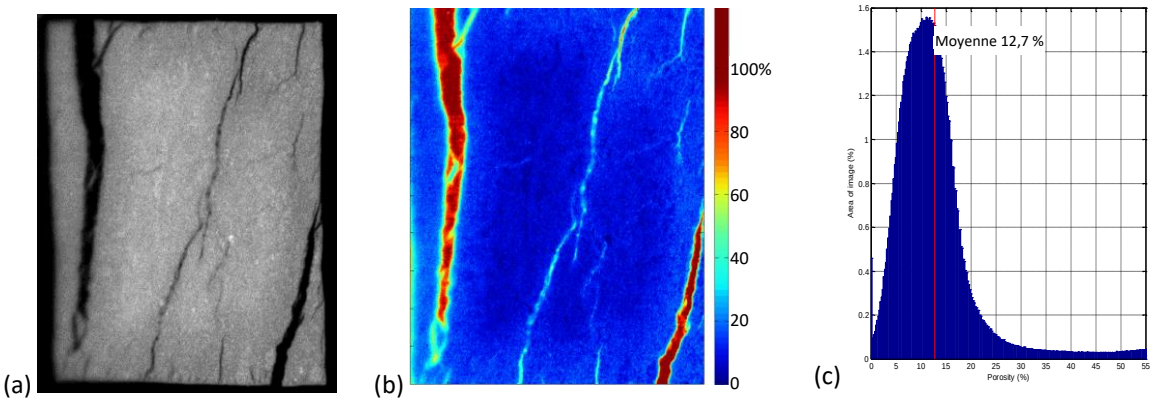


Figure 2.7 : mesure de la porosité de l'argilite de Tournemire par autoradiographie du ^{14}C-PMMA
(a) autoradiogramme, (b) cartographie de porosité, (c) histogramme de porosité

2.2.2. Préparation de l'eau porale synthétique d'argilite

La composition d'eau porale synthétique d'argilite choisie est celle proposée par Chautard et al. (2012), présentée dans le Tableau 2.4. Elle a été déterminée à l'aide du logiciel CHESS à 60°C à l'équilibre avec la calcite et la dolomite. Bien que la température d'étude soit 70 °C la même composition été reprise sachant que dans cette gamme de température, les équilibres eau/roche sont peu modifiés. L'eau porale synthétique est fabriquée à partir de sels dissous dans de l'eau déionisée au laboratoire (Tableau 4).

Tableau 2.5: fabrication d'un litre d'eau porale synthétique d'argilite

	Concentration mmol.L^{-1}	Masse (g) à peser pour 1 kg de solution
$NaHCO_3$	3,6	0,3026
Na_2SO_4	8,1	1,1560
NaCl	1,4	0,0806
KCl	0,7	0,0541
$CaCl_2$, $2H_2O$	1,7	0,2525
$MgCl_2$, $6H_2O$	0,8	0,1606

Cette solution de pH 8,1 à température ambiante est ensuite acidifiée en faisant buller du CO_2 gazeux à 1%, soit 10^{-2} atm, de manière à obtenir un pH équivalent à celui de la solution porale d'argilite à Tournemire, soit 7,4 à température ambiante (Tremosa et al. 2012). Elle est conservée dans une bouteille en verre à 70°C.

Une deuxième eau a été conçue à partir de la première afin de pouvoir avoir un traceur ionique, le lithium. Pour cela, 5 mmol.L^{-1} soit 0,2120 g par kg de solution sont ajoutées sous la forme LiCl. La quantité de chlorure est alors quasiment doublée dans la solution. Cette quantité totale étant très faible et les chlorures étant peu réactifs envers les matériaux dans cette gamme de concentration, il a été décidé qu'il n'était pas nécessaire de rééquilibrer la quantité de chlorures en solution.

2.2.3. La pâte de ciment CEM I

Le matériau cimentaire utilisé tout au long des expérimentations est une pâte de ciment CEM I de rapport eau sur ciment e/c = 0,42. Le ciment utilisé est un ciment Portland résistant aux sulfates (SRPC) provenant de l'usine Val d'Azergues (Lafarge). Ce ciment est pressenti pour être un de ceux utilisés pour la construction du futur stockage (Andra 2005b). La composition chimique et minéralogique de ce ciment apparaît dans le tableau ci-après. La composition minéralogique du ciment est déterminée par calcul avec la formule de Bogue et l'analyse chimique en oxydes par analyses Rietveld principalement. Pour un ciment, il se compose d'un clinker riche en C4AF (brownmillérite : ferrite) et très pauvre en C3A (aluminate).

Tableau 2.6 : composition du ciment Lafarge utilisé dans cette étude – CEM I 52,5 N (d'après fiche technique Lafarge)

Composition minéralogique (g/100g)		Analyse chimique (g/100g)	
Clinker	93,2	CaO	64,6
dont Alite	65,3	SiO_2	20,7
Bélite	13,5	Al_2O_3	3,2
Aluminate	0,9	Fe_2O_3	4,5
Ferrite	13,5	CaO (libre)	1,8
Gypse	3,9	MgO	0,6
		K_2O	0,6
Filler	2,9	Na_2O	0,1
		CO_2	1,1
Eau	e/c = 0,42 (massique)	SO_3	2,8

La description du comportement de ce matériau en température a fait l'objet du Chapitre 1.

2.2.4. Eau hyperalcaline

L'eau porale d'une pâte de ciment est riche en alcalins provenant des anhydres du ciment. Pour reproduire cette eau, en laboratoire, de l'eau déionisée est ajoutée à de la chaux, de l'hydroxyde de sodium et de l'hydroxyde de potassium. Pour produire un kilogramme de solution les quantités rassemblées dans le Tableau 2.7 sont utilisées. L'eau utilisée dans les expérimentations *in situ* ne contient pas de chaux. Les concentrations de sodium et de potassium sont cependant les mêmes.

Une deuxième eau alcaline a été conçue dans laquelle un ion traceur a été intégré, le bromure. Le bromure est intégré à la solution sous la forme de KBr. Pour ne pas trop augmenter la quantité déjà très élevée de potassium en solution,

la quantité de KOH a été diminuée par rapport à la solution alcaline sans traceur. La composition de cette eau est donnée dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7 : fabrication d'un kilo d'eau hyperalcaline

	Eau hyperalcaline		Eau hyperalcaline avec traceur	
	Concentration (mmol.L^{-1})	Masse à peser (g)	Concentration (mmol.L^{-1})	Masse à peser (g)
NaOH	50	1,9995	50	1,9995
KOH	270	15,1483	265	14,8678
$Ca(OH)_2$	0,6	0,0427	0,6	0,0427
KBr	-	-	5	0,5950

Ces solutions étant agressives vis-à-vis du verre, elles sont conservées à 70°C en bouteille plastique.

2.3. Protocoles expérimentaux

2.3.1. Expérimentation en condition in situ (CEMTEX in situ)

Le système expérimental est situé au fond de la galerie ouest 2008 de la station expérimentale de Tournemire. Il comprend six forages de 1,25 m de profondeur et 250 mm de diamètre dont 3 dans lesquels une pâte de ciment de type CEM I a été coulée et 3 autres où une pâte de ciment bas-pH l'a été. Les forages ont été effectués suffisamment profondément pour sortir de l'EDZ (Excavation Disturbed Zone), zone fracturée de quelques dizaines de centimètres de profondeur crée lors du creusement de la galerie. Les essais CEM I ont été mis en place en juin 2012 et les essais bas-pH en février 2013.

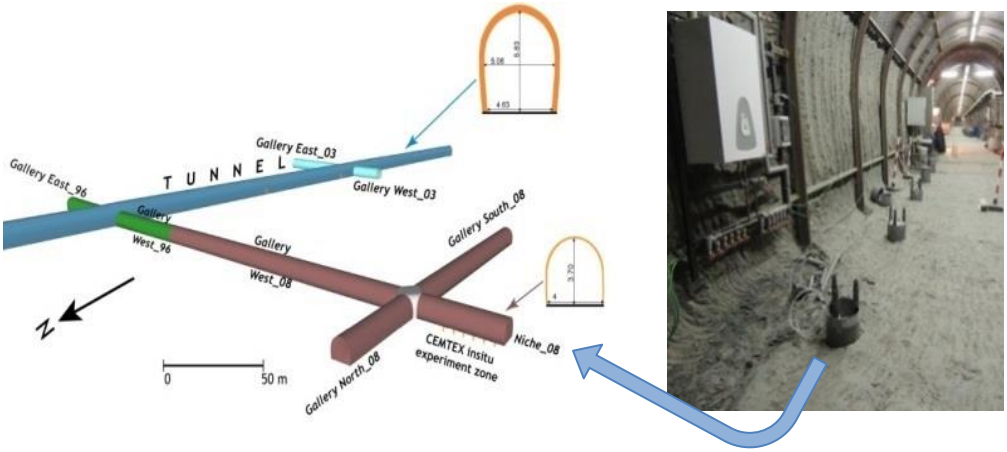


Figure 2.8 : localisation des dispositifs expérimentaux dans le laboratoire de recherche souterrain de Tournemire

Chaque forage est préparé avant que la pâte de ciment ne soit coulée. Le fond de forage est finement poli (<100 µm) avec une fraise de nettoyage de 250 mm de diamètre (DATC). La poudre d'argilite présente dans le fond du forage est ensuite aspirée. Une étape importante du protocole est la ressaturation de l'argilite avant que la pâte de ciment ne soit coulée. En effet, les découpes ainsi que la mise à nu de l'argilite par les forages entraînent nécessairement son desséchement et sa déstabilisation. La ressaturation de la roche est faite par phase vapeur et contrôlée par une sonde d'hygrométrie placée sur le fond du forage. Des coupelles remplies d'eau sont placées à différente hauteur du forage avant qu'il ne soit fermé de manière étanche. La roche est estimée ressaturée quand l'humidité relative dans le forage se stabilise au-dessus de 99% (Figure 2.9). La hauteur du forage est alors isolée par un tube PVC. Le dispositif de chauffe est monté.

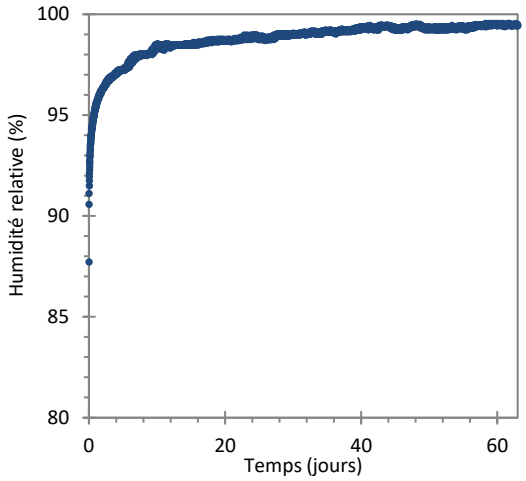


Figure 2.9 : évolution de l'humidité relative dans le forage d'argilite
lors de la ressaturation par phase vapeur (exemple du forage CEM0)

Le système de chauffe retenu lors de la conception du dispositif est un serpentin de cuivre nickelé (Figure 2.10-a). Le serpentin est fixé à une coque en PVC. A cette coque, sont également fixées les sondes de température (Figure 2.10). Les sondes sont placées de manière à ce que deux soient au niveau de l'interface (M1 au milieu et M2 à la périphérie) et deux au milieu de la colonne de pâte de ciment (M0 au centre et M3 à la périphérie). Le serpentin est ensuite relié via des tuyaux PFA au thermostat et à la chaudière. Ce dispositif de chauffe est ensuite descendu dans le forage de l'argilite sur un joint en caoutchouc pour assurer l'étanchéité entre le tubage interne et externe (Figure 2.11).

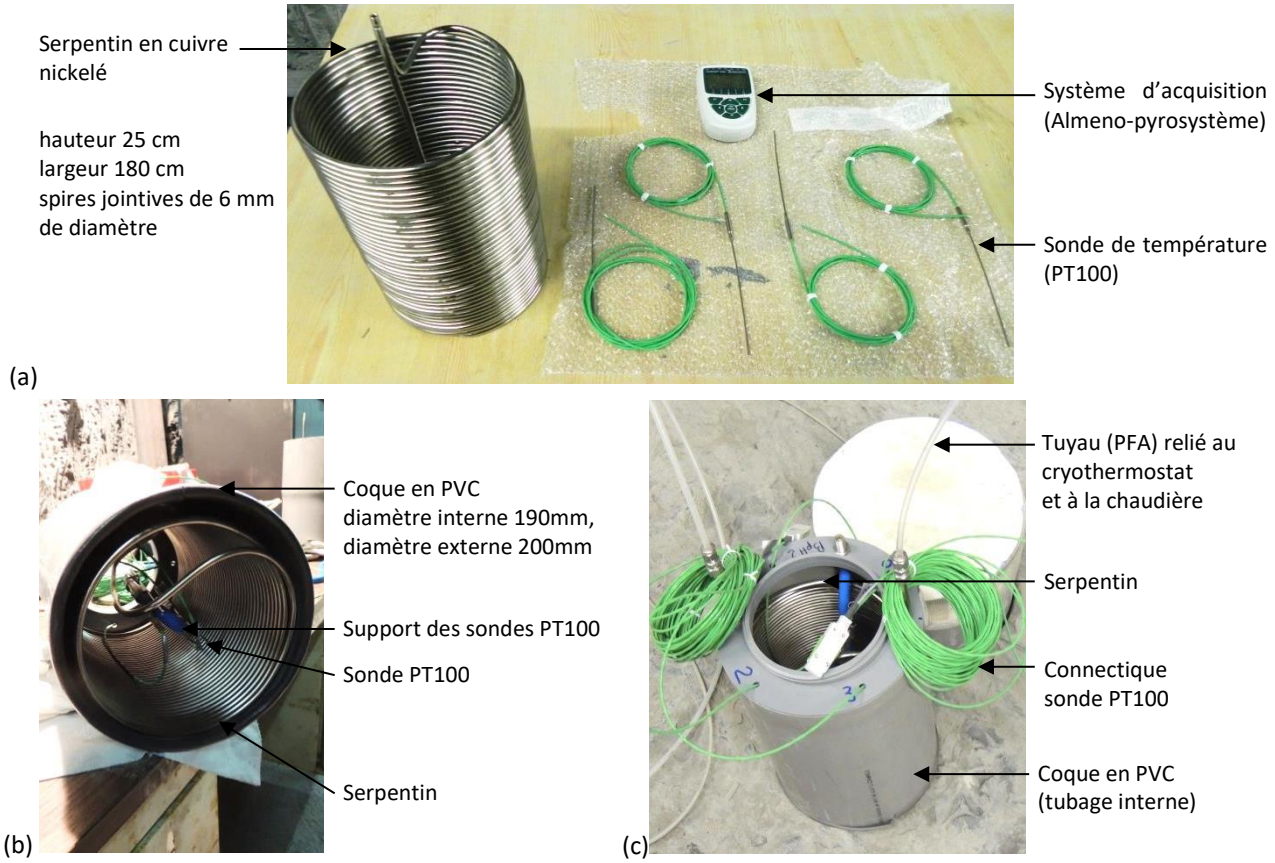


Figure 2.10 : système de chauffe et de mesure de la température – dispositif *in situ*
(a) matériel, (b) vue de dessous et (c) vue de dessus du dispositif de chauffe monté

La pâte de ciment est coulée à l'aide d'une pompe sur le dispositif de chauffe jusqu'en haut du serpentin, soit sur 25 cm. De la pâte de ciment est aussi coulé entre les deux tubages de PVC à hauteur de 5 cm pour faire usage de bouchon et ainsi protéger l'argilite lorsque l'eau alcaline sera versée au-dessus du dispositif.

Un mois après le début de l'hydratation du ciment, le chauffage est allumé et le dispositif est recouvert d'eau hyperalcaline pour assurer la saturation de la pâte de ciment tout au long de l'essai. Au-dessus du dispositif du papier bulle et un bouchon de polystyrène sont installés pour limiter les pertes d'eau par évaporation et les pertes thermiques. Le tout est recouvert d'un couvercle étanche en PVC. La valeur de consigne de la chaudière est adaptée de manière à ce que la température mesurée par la sonde M1 soit comprise entre 67 et 70°C. Une mesure est enregistrée toutes les deux heures (Figure 2.12). La différence de température mesurée entre les quatre sondes peut facilement être expliquée par la position des sondes dans le dispositif.

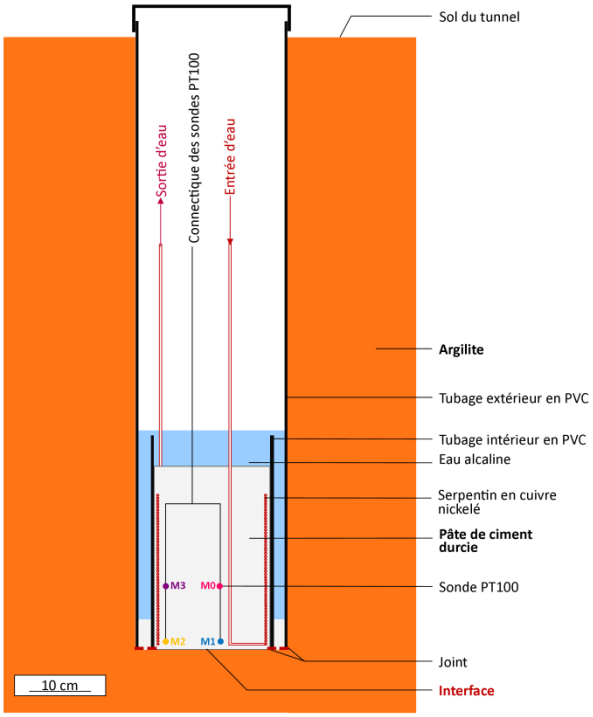


Figure 2.11 : schéma du dispositif expérimental *in situ*

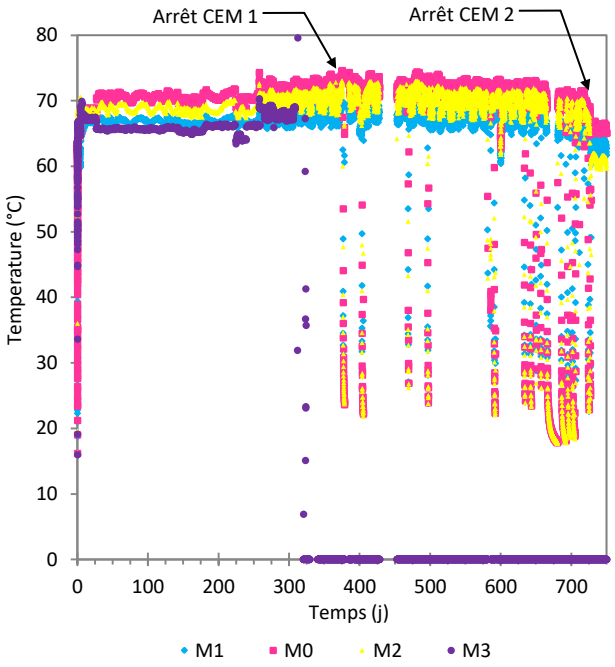


Figure 2.12 : suivi de la température dans le dispositif *in situ* (exemple du forage CEM5)

Après 310 jours, la sonde de température M3 ne fonctionne plus. Les variations cycliques visibles dans les mesures de température sont liées aux cycles de chauffe de la chaudière. A partir de 375 jours, des chutes brutales de températures liées à des pannes de l'installation électrique ou de la chaudière ont lieu. Quand un arrêt du chauffage survient, la diminution de température dans le système est rapide (diminution de 70 à 20°C en une journée), après la remise en route du système, le retour à la valeur de consigne est tout aussi rapide. Ces variations brusques de température pourront avoir un impact sur les résultats expérimentaux. Néanmoins, l'expérimentation CEM I d'échéance un an n'a pas été touchée par ces soucis techniques.

Le démantèlement du système nécessite une attention toute particulière afin de maintenir l'intégrité de l'interface entre la pâte de ciment et l'argilite. Un protocole d'extraction très précis a ainsi été mis en place (annexe B). Le système est stabilisé en insérant deux tiges filetées en acier, puis une résine est coulée sur le dessus de la colonne de ciment et enfin, le tout est surcarroté (Figure 2.13). L'argilite rompt selon sa stratification sous l'action d'un éclateur (outil spécialement conçu pour les besoins de cette extraction). La carotte extraite, longue de 70 cm pour 40 cm de diamètre, est ensuite découpée à l'aide d'une scie circulaire d'un mètre de diamètre (Gölz – BS1000). Les découpes plus fines sont effectuées à l'aide d'une scie à fil (Figure 2.14).

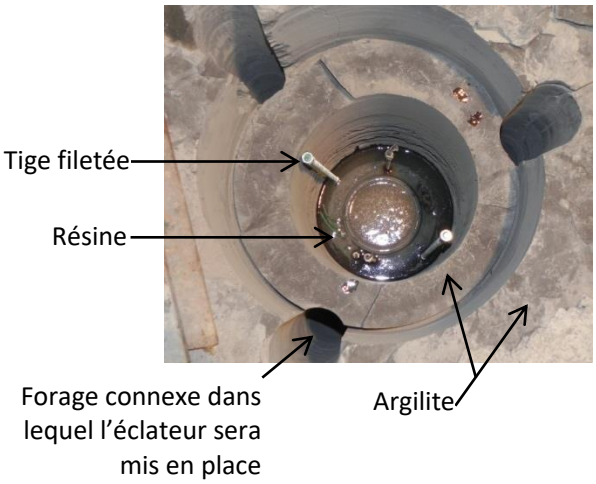


Figure 2.13 : dispositif CEM1 surcarroté en place

Figure 2.14 : découpe du dispositif CEM1

Dans le cadre de cette étude n'est analysée que la première échéance d'un an, CEM 1. Un deuxième dispositif a été extrait après 2 ans, CEM 2. Il s'est avéré que le bloc de pâte de ciment était fracturé et que la zone d'interface était difficilement interprétable. De l'eau est présente dans certaines fissures et une boue est visible dans la zone d'interface (Figure 2.15). Les variations brutales de température (Figure 2.12) liés aux problèmes techniques rencontrés expliquent les fractures dans le plot de pâte de ciment.

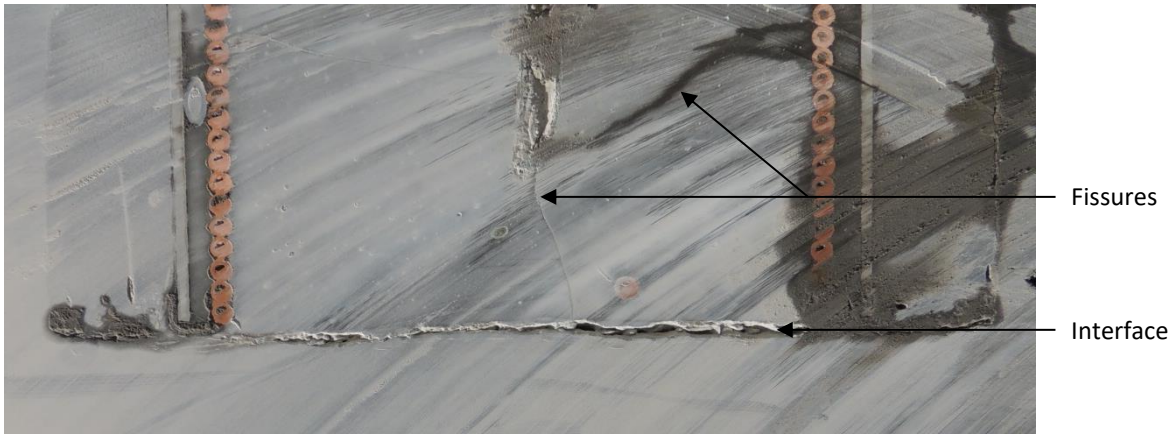


Figure 2.15 : aspect du dispositif CEM 2 – coupe transversale du dispositif

2.3.2. Expérimentation en cellule de diffusion (CEMTEX labo)

Les cellules de diffusion utilisées sont en polypropylène, longues de 25 cm. Chaque réservoir a une contenance de 165 mL et les matériaux montés dans le porte-échantillon sont des disques de 52 mm de diamètre et 1 cm de hauteur. Les réservoirs ont une double utilité, ils permettent d'avoir accès à la chimie des eaux et de simuler une épaisseur plus importante de matériaux. En effet, 165 mL de solution porale correspondent à un cylindre de pâte de ciment de 22 cm de long et à un cylindre de 7 m de long d'argilite en appliquant les porosités des matériaux présentées ci-avant. Les bouchons sur le dessus de chaque réservoir permettent de les remplir et prélever les solutions en temps voulu (Figure 2.16). Ces solutions sont ensuite analysées de manière à suivre l'évolution de leur chimie. Pendant le premier mois d'expérimentation, les prélèvements ont lieu deux fois par semaine dans chacune des cellules et chacun des réservoirs puis seulement une fois par semaine. Côté eau synthétique d'argilite, 4 mL sont prélevés et 2 mL côté eau alcaline. La

quantité prélevée est remplacée par l'eau initiale correspondant au réservoir. Lors de chacun des prélèvements, le pH des solutions est mesuré.

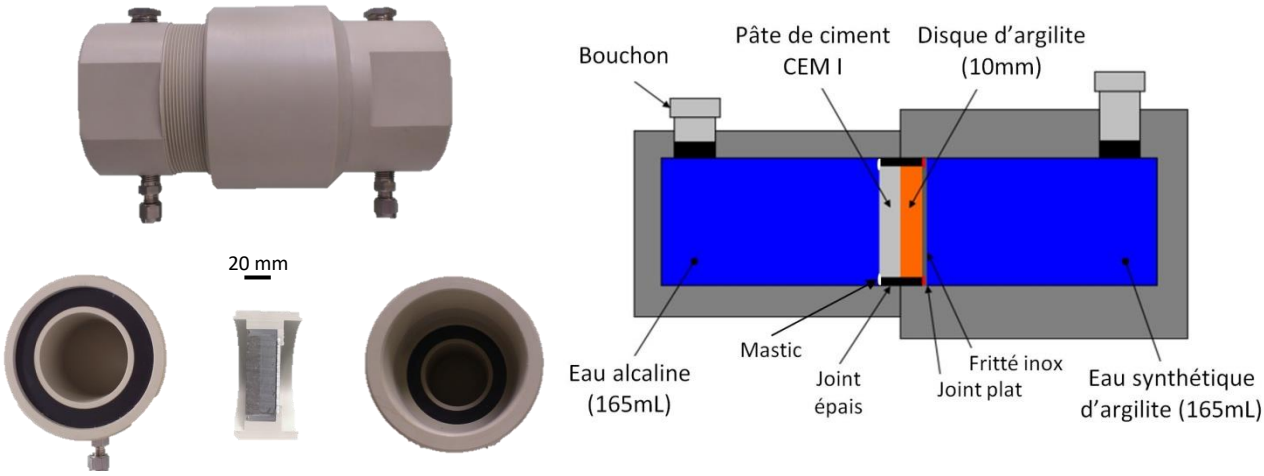


Figure 2.16 : cellule de diffusion, photo et schéma

Plus précisément, préalablement à l'expérience, les disques usinés d'argilite sont stockés dans une atmosphère saturée en eau. Quatre porte-échantillon, C, D, E et T, sont préparés simultanément. Pour cela, un fritté en acier inoxydable est déposé sur le fond du porte-échantillon en polypropylène (Figure 2.17-a). Sur la circonférence est collé un joint plat à l'aide du mastic Résoltech 3030 (b). Un disque d'argilite dont la tranche a été préalablement enduite de mastic et maintenue dans un joint épais (circonférence intérieure 52 mm, épaisseur 1 cm) est déposé au-dessus du fritté (c). La partie supérieure du joint épais est à son tour enduite de mastic (d). Puis un second joint épais est posé sur le mastic encore frais (e). Après la prise du mastic, soit après 24h, une même gâchée est préparée avec un rapport e/c de 0,42 puis coulée dans l'espace délimité par le joint épais (f et g). Les porte-échantillon sont placés en atmosphère saturée en eau pendant la prise de la pâte de ciment (24h). Afin de parfaire l'étanchéité, le haut du dernier joint épais et le bord du porte-échantillon sont enduits de mastic (h), puis stockés encore 24h en atmosphère saturée en eau.

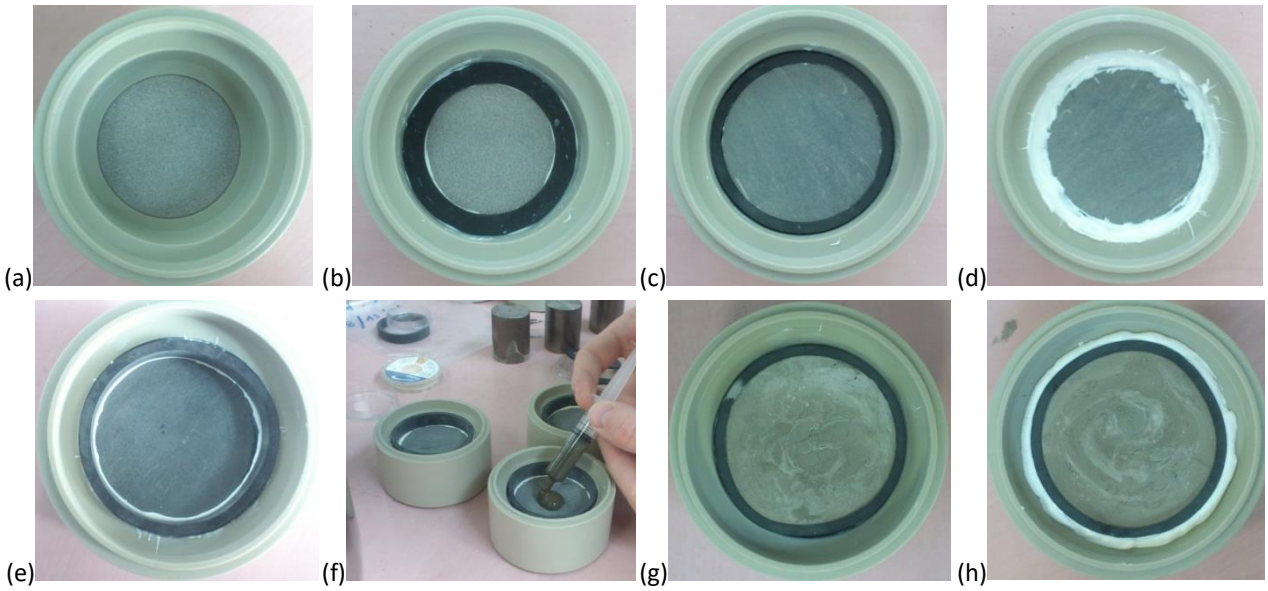


Figure 2.17 : étapes de préparation du porte-échantillon des cellules de diffusion

Le corps des cellules de diffusion ainsi que la solution alcaline et les eaux de site sont maintenues à 70°C dans l'enceinte climatique. Une fois les porte-échantillon préparés, ils sont montés dans les cellules. Les réservoirs sont ensuite remplis. Il s'est avéré que le pas de vis du corps d'une des cellules s'est déformé avec la température lorsque le corps de la cellule a été placé à 70°C. Le porte-échantillon E a été stocké 2 jours supplémentaires en atmosphère

saturée en eau avant que la cellule E ne soit finalement montée. Un décalage de deux jours existe ainsi entre les cellules C, D, T et la cellule E.

Chaque cellule a une durée de vie différente : 2,5 mois (cellule C), 6 mois (cellule D), 12 mois (cellules E) et 13 mois (cellule T). La cellule T est la cellule pour laquelle les réservoirs ont été remplis avec de l'eau contenant un traceur, Br côté alcalin et Li côté argilite.

L'intérêt des réservoirs est de pouvoir indirectement suivre dans le temps les variations de composition de l'eau porale des matériaux. En effet, l'eau porale est en faible quantité dans le matériau et est difficile à extraire. De ce fait, la composition de l'eau n'est pas imposée dans le temps et les renouvellements n'ont pas pour but de maintenir les concentrations. Au contraire, la quantité devant être renouvelée a été réduite au minimum, 2 mL dans le réservoir alcalin et 4 mL dans celui d'eau de site, de manière à créer le moins d'interférence possible dans le système. Néanmoins, la totalité des réservoirs est renouvelée au bout de 41 prélèvements côté argilite et de 83 côté réservoir alcalin. Ainsi dans le cas de l'échéance la plus longue (cellule T), le réservoir côté argilite a été renouvelé une fois alors que le réservoir alcalin n'a été renouvelé que de moitié. Ce mode de travail engendre des dilutions ou des enrichissements en certains éléments non négligeables qui seront pris en compte dans les modèles numériques.

2.4. Outils numériques et bases de données

2.4.1. Rappels des objectifs de modélisation

L'objectif principal des modélisations est de construire un modèle à 70 °C reproduisant au mieux les processus mis en évidence expérimentalement. Plusieurs données expérimentales sont utilisées :

- les conditions initiales bien caractérisées : géométrie, matériaux et eaux de départ,
- les conditions en cours d'expérimentation : température, les évolutions des concentrations aqueuses dans les réservoirs des cellules de diffusion,
- les mesures en fin d'expérimentation : les évolutions de la porosité, les évolutions minéralogiques ainsi que les épaisseurs des différentes zones d'altération.

Le modèle s'appuie également sur des données de la littérature pour les données thermodynamiques et de cinétique.

2.4.2. Formalisme et rappels théoriques

EQUILIBRES CHIMIQUES

Les équilibres chimiques sont décrits par une loi d'action de masse. Cette loi affirme que les activités des réactifs et des produits d'un système réactionnel sont liées par une constante K dite **constante d'équilibre**. Elle caractérise l'équilibre entre les réactifs et les produits d'une réaction chimique.

Soit la réaction chimique suivante :

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_i A_i = 0 \qquad \text{Eq 2-2}$$

Avec N le nombre d'espèce chimique
A une espèce chimique
ν_i le coefficient stœchiométrique de l'espèce A_i
(ν est négatif pour un réactif et positif pour un produit)

K est défini par la relation suivante :

$$K = \prod_{i=1}^{N} {a_{i,eq}}^{\nu_i} \qquad \text{Eq 2-3}$$

Avec $a_{i,\,eq}$ l'activité à l'équilibre de l'espèce i

Le modèle de correction d'activité pour les espèces en solution utilise la formule de Davies tronquée qui est une extension empirique de la théorie de Debye-Hückel. La forme tronquée de la formule de Davies considère que lorsque la force ionique de la solution dépasse 0,3 mol.kg^{-1} alors dans la formule de Davies la force ionique est imposée à une valeur de 0,3 mol.kg^{-1} (Colston et al. 1990). Les modèles B-dot ou SIT peuvent être utilisé dans le cas de solutions plus concentrées (force ionique supérieure à 0,5 mol.kg^{-1}). Le modèle B-dot a été testé et ne modifie pas significativement les sorties du modèle.

Dans le cas d'une réaction de dissolution, K est appelée constante de dissolution et notée K_S, dans le cas de la dissociation de l'eau, K est appelée produit ionique de l'eau et notée K_e, dans le cas d'une réaction d'échange cationique, K est appelée constante de sélectivité et est notée $K_{i2/i1}$ (avec i1 l'ion échangé avec l'ion i2).

K d'une réaction est liée à l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^0$. Pour une réaction à pression et température T constante, alors $\Delta_r G_T^0 = -RTlnK_T$, avec R la constante universelle des gaz parfait (8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}) et T la température absolue (K). La constante d'équilibre est donc une grandeur thermodynamique, elle décrit l'équilibre du système réactionnel en fonction de la température.

Le **quotient de réaction**, Q, peut également être défini : $Q = \prod_{i=1}^{N} a_i{}^{\nu_i}$,
ainsi que l'**indice de saturation** : IS = log (Q/K).

L'indice de saturation renseigne sur l'état du système réactionnel. Si IS est nul alors le système est à l'équilibre (Q=K), s'il est négatif alors le système évolue vers l'augmentation de la quantité des produits (Q<K), s'il est positif alors le système évolue dans le sens de l'augmentation de la quantité des réactifs (Q>K).

ECHANGES CATIONIQUES

Les échanges cationiques sont un processus connu et significatif dans les roches argileuses (paragraphe 2.2.1.3). Un matériau retient une certaine quantité de charges positives échangeables. Cette capacité s'appelle **capacité d'échange cationique** (CEC). Après avoir écrit la réaction d'échange, la distribution des espèces est donnée par la loi d'action de masse.

Soit l'exemple de l'échange d'un ion sodium par un ion I^{i+} sur le site ≡X :

$$i\ Na \equiv X + I_{aq}^{i+} = i\ Na_{aq}^{+} + I \equiv X$$

alors

$$K_{I/Na} = \frac{a_{I\equiv X}\ (a_{Na^+})^i}{(a_{Na\equiv X})^i\ a_{I^{i+}}} \qquad \text{Eq 2-4}$$

L'activité des espèces en solution est reliée directement à la concentration en solution par la théorie de Debye-Hückel mais il n'existe pas une unique théorie pour évaluer celle des sites d'échange. La convention de Gaines-Thomas (Gaines & Thomas 1953) considère que l'activité d'une espèce adsorbée est égale à la fraction équivalente des sites d'échange qu'il occupe (Eq 2-5). La somme des fractions équivalentes des cations impliqués est égale à 1.

$$a_{I\equiv X} = \beta_I = \frac{i\ *\ meq_{I\equiv X}}{\sum_{I,J,K\ldots} i\ *\ meq_{I\equiv X}} = \frac{i\ *\ meq_{I\equiv X}/kg\ de\ matériau}{CEC} \qquad \text{Eq 2-5}$$

Avec β_I la fraction équivalente de l'ion I^{i+}
I, J, K … les ions échangeables
meq milliéquivalent pour mole de charges positives
CEC la capacité d'échange cationique (meq.kg^{-1})

La constante de sélectivité $K_{I/Na}^{GT}$ selon la convention de Gaines-Thomas est formalisée ainsi :

$$K_{I/Na}^{GT} = \frac{a_{I\equiv X}\ (a_{Na^+})^i}{(a_{Na\equiv X})^i\ a_{I^{i+}}} \qquad \text{Eq 2-6}$$

D'autres conventions existent, e.g. Vanselow, Gapon.

CINETIQUE DE DISSOLUTION ET DE PRECIPITATION

Les processus de dissolution et précipitation font intervenir la phase liquide et la phase solide. Leur cinétique de réaction est ainsi dite hétérogène. Les cinétiques de réaction (mol.L^{-1}.s^{-1}) de dissolution / précipitation peuvent se formaliser ainsi, soit M un minéral :

$$\frac{d[M]}{dt} = k\, S_V\, (\Omega^{p1} - 1)^{p2}\, (OH^-)^q \qquad \text{Eq 2-7}$$
$$= k\, S_V \left(\left(\frac{Q}{K_s}\right)^{p1} - 1\right)^{p2} (OH^-)^q$$

Avec k la constante de vitesse intrinsèque (mol.m^{-2}.s^{-1}), différente en dissolution et en précipitation
S_V la surface volumique propre à M (m².L^{-1} de solution)
Ω état de saturation (-)
Q le quotient de réaction (-)
K_s le produit de solubilité (-)
(OH^-) l'activité des ions hydroxyde (-)
p1, p2, q des coefficients constants, p1 est généralement égal à 1

Si Ω < 1, le système est sous saturé, M se dissout
Ω = 1, le système est à l'équilibre
Ω > 1, le système est sursaturé, M précipite

Les matériaux cimentaires étant très basiques, une dépendance de vitesses vis-à-vis de l'activité des ions hydroxyde peut être ajoutée via q.

La surface volumique peut-être définie par : $S_V = A_s\, [M]$

Avec A_s l'aire surfacique ou surface spécifique (m².kg^{-1})
[M] la concentration du minéral M (kg.L^{-1})

Si [M] nulle, cas par exemple d'une néo-précipitation, il est possible de rentrer directement la valeur de la surface volumique dans le script ou bien il est possible d'introduire une surface égale à la surface d'un autre minéral (nucléation).

La dépendance en température des vitesses de réaction est portée par la constante de vitesse intrinsèque k. k suit la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)} \qquad \text{Eq 2-8}$$

Avec E_a l'énergie d'activation (J.mol^{-1})
T la température (K)
R la constante universelle des gaz parfaits (8,31 J.mol^{-1}.K^{-1})

MECANISMES DE TRANSPORT

Deux mécanismes pilotent le transport d'une espèce en solution, la diffusion et l'advection. A la vue des perméabilités des matériaux utilisés dans la présente étude, seule la diffusion sera prise en compte. L'advection très minoritaire, est négligée par la suite.

La **diffusion** est la conséquence de l'agitation thermique des molécules. Ce mouvement aléatoire conduit à l'homogénéisation de l'espèce dans le milieu considéré, l'équilibre est alors atteint. La première loi de Fick traduit ce processus, elle énonce que le flux de particules au travers d'une surface est inversement proportionnel au gradient de concentration. Dans un milieu infini, selon l'axe x, cette loi s'écrit :

$$J_x = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad \text{Eq 2-9}$$

Avec J_x le flux selon l'axe x (mol.m^{-2}.s^{-1})
D le coefficient de diffusion de la particule considérée (m².s^{-1})
$\frac{\partial C}{\partial x}$ le gradient de concentration (mol.m^{-4})

Dans un milieu poreux, le flux de particules traverse une surface criblée. Le flux effectif $J_{x,e}$, c'est-à-dire le flux moyen de particules au travers d'une surface de milieu poreux est alors :

$$J_{x,e} = -D_e\frac{\partial C}{\partial x}. \qquad \text{Eq 2-10}$$

Avec D_e le coefficient de diffusion effectif ($m^2.s^{-1}$)

Au sein d'un pore de ce milieu poreux, la loi devient :

$$J_{x,p} = -D_p \frac{\partial C}{\partial x}. \quad \text{Eq 2-11}$$

Avec D_p le coefficient de diffusion poral ($m^2.s^{-1}$)

D, D_e et D_p sont liés par la relation suivante :

$$D_e = D_p \varepsilon_a = \frac{\delta}{\tau^2} D \varepsilon_a \quad \text{Eq 2-12}$$

Avec ε_a la porosité accessible du milieu poreux pour la particule considérée, $\varepsilon_a = \omega$ pour l'eau
ω la porosité totale connectée, $1 > \omega \geq \varepsilon_a > 0$
δ le facteur de constrictivité traduisant la variation de la section des pores (<1)
τ le facteur de tortuosité traduisant la non rectilinéarité des chemins poreux (>1)

Ainsi $D > D_p > D_e$, le milieu poreux ralentit la diffusion moléculaire.

La seconde loi de Fick, déduite de la première et de la loi de conservation de la matière, décrit l'évolution de la concentration dans le temps, elle est proportionnelle à la dérivée seconde de la concentration par rapport à la distance (Eq 2-13).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Eq 2-13}$$

La diffusion résulte de l'agitation moléculaire. L'agitation moléculaire dépend de la température. Le coefficient de diffusion est donc dépendant de la température. La dépendance en température est formalisée par la loi de Stocke-Einstein ou par la loi d'Arrhenius. La première lie la dépendance en température vis-à-vis de la viscosité du fluide (Eq 2-14). La seconde est utilisée dans les milieux plus complexes et lie le coefficient de diffusion à une énergie d'activation (Eq 2-15).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h} \quad \text{Eq 2-14}$$

$$D = D_0 e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)} \quad \text{Eq 2-15}$$

Avec η la viscosité dynamique du solvant ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)
r_h le rayon de la molécule supposée sphérique, nommé rayon hydrodynamique (m)
k_B la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$)
E_a l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)
T la température (K)
R la constante universelle des gaz parfaits (8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

2.4.3. Les codes de calculs CHESS et Hytec

Les codes de calcul CHESS et Hytec sont développés par le pôle Géochimie-Transport du Centre de Géosciences de MINES - ParisTech.

2.4.3.1. Le code de géochimie CHESS

CHESS (CHemical Equilibrium of Species and Surfaces) est un code de géochimie simulant la chimie en phase aqueuse (Van der Lee 1998). Le code effectue des calculs de spéciation en solution en prenant en compte des mécanismes d'oxydoréduction mais aussi simule les interactions de la solution avec une phase gazeuse ou des phases minérales : précipitation, dissolution, sorption, avec ou sans cinétique, etc. La résolution des calculs à l'équilibre suit la méthode itérative de Newton-Raphson.

CHESS est utilisé dans cette étude notamment pour calculer les concentrations et les compositions des matériaux à l'équilibre thermodynamique. Il est également possible de construire des diagrammes de stabilité simplifiés. Ce sont des diagrammes représentant les domaines de stabilité ou de solubilité de phases selon l'activité d'une espèce en solution en fonction du pH. Tous ces diagrammes sont construits sous des conditions représentatives des systèmes étudiées dans le cadre de cette étude à savoir la température (entre 20 et 70°C), le pH et les concentrations totales ou les activités des espèces considérées en solution ; conditions précisées dans les légendes des diagrammes. Ils permettent de mieux comprendre les phénomènes induits par l'augmentation de la température et les évolutions minéralogiques aux interfaces pâte de ciment / argilite. Ces diagrammes sont construits à l'équilibre thermodynamique.

2.4.3.2. Le code de transport réactif Hytec

Hytec est un code de transport réactif développé pour modéliser tout type de problème complexe liant la chimie du milieu naturel et les phénomènes de transport (advection-dispersion et diffusion) en milieu saturé ou non saturé (van der Lee et al. 2003). Il procède en couplant le code de géochimie CHESS à un modèle d'écoulement et de transport de fluide contenu dans le module R2D2 (Lagneau 2003). Ce module permet par exemple de simuler, selon la méthode des éléments finis, écoulement et transport dans des modèles 1D, 2D ou 3D. Le couplage entre les deux modules s'effectue selon une approche séquentielle itérative. En diffusion pure, le couplage entre la chimie et le transport est assuré par l'équation Eq 2-16.

$$\frac{\partial \omega c_a}{\partial t} = \nabla.(D_e(\omega)\nabla c_a) - \frac{\partial \omega \overline{c_a}}{\partial t} \qquad \text{Eq 2-16}$$

Avec c_a et $\overline{c_a}$ représentent respectivement les concentrations mobiles, en solution, et les concentrations fixées par sorption ou dans les phases solides, des éléments chimiques a
D_e est le coefficient de diffusion effectif
ω est la porosité

En mode multi-espèces, Hytec permet de ne prendre en compte qu'un seul coefficient de diffusion pour l'ensemble des éléments en solution.

L'effet des variations de concentration des minéraux sur le transport, par conséquent, l'effet des variations de porosité sur le transport (rétroaction chimie / transport) est implémenté dans Hytec sous la forme de la loi d'Archie (Eq 2-17).

$$D_e(\omega) = D_e(\omega_0)\left(\frac{\omega - \omega_c}{\omega_0 - \omega_c}\right)^{\alpha} \qquad \text{Eq 2-17}$$

Avec ω_0 est la porosité au temps initial
ω_c est la porosité critique sous laquelle le transfert par diffusion est négligeable
α est un coefficient empirique, généralement égal à 3 pour les matériaux cimentaires

Dans le code de calcul Hytec, la rétroaction de la chimie sur la porosité et les paramètres de diffusion via la loi d'Archie ne fonctionne qu'à l'équilibre thermodynamique et non en cinétique. La cinétique étant prépondérante dans cette étude, il n'a pas été possible de prendre en compte cette option dans les modélisations effectuées.

2.4.4. Choix de la base de données thermodynamiques

Deux bases de données rassemblant des informations sur les phases cimentaires ont été envisagées : CEMDATA07 développée par l'EMPA (Suisse) et Thermoddem développée par le BRGM. La base de données CEMDATA07 (Lothenbach et al. 2008b) est plus aboutie pour les phases cimentaires mais les phases argileuses et les zéolithes n'y sont pas présentes, contrairement à la seconde. De plus, l'ensemble des constantes thermodynamiques de réaction (K) n'y est donné qu'à température ambiante (25°C), là où la seconde, donne des valeurs de K à différentes température, or K dépend de la température et le projet CEMTEX se déroule uniquement à 70°C.

Il aurait été possible de calculer les K à 70°C en utilisant les paramètres donnés dans CEMDATA07, tout d'abord en calculant les capacités calorifique Cp :

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} + a_3 T^{-0,5}$$, les constantes a_i étant connues,

puis, en en déduisant les enthalpies libres apparentes de formation $\Delta_a G_T^0$.

et enfin en déterminant les K sachant que $\log K(T) = -\frac{\Delta_a G_T^0}{RT}$.

La nouvelle version de CEMDATA07, CEMDATA14, est maintenant accessible. Il est possible d'avoir accès aux valeurs de K en température. Il est alors nécessaire de passer par le code de calcul GEMS développé par PSI pour obtenir les valeurs.

Dans les bases de données CEMDATA, les C-S-H ne sont pas discrétisés en fonction de leur ratio Ca/Si mais considérés comme une solution solide de tobermorite (C-S-H naturel avec C/S=0,83) et de jennite (C-S-H naturel avec Ca/Si=1,5). Le code de calcul choisi pour cette étude, Hytec, ne prends pas en charge les modèles de solution solide. C'est pourquoi, la base de données THERMODDEM a été préférée (Blanc et al. 2007; BRGM 2011). Il faut ajouter de plus que les phases cimentaires de Thermoddem sont pour beaucoup communes à celles de CEMDATA07.

Dans Thermoddem, la même méthode a été utilisée pour obtenir les K en température (0°C à 300°C) mais la formule des C_p y utilise les coefficients de Mayer-Kelley.

La base de données thermodynamiques est réduite aux seules phases primaires et secondaires observées ou susceptibles de se former d'après la littérature. Ces phases sont regroupées et présentée dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 : Tableau récapitulatif des phases solides, de leur réaction de formation et des constantes d'équilibres associées utilisées pour la modélisation et les diagrammes de stabilité (BRGM 2011)

Phase	Réaction de formation	Log K		
		25°C	60°C	100°C
Hydrates du ciment				
C-S-H 0,8	$0{,}8Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 0{,}34\ H_2O \rightarrow Ca_{0,8}SiO_{32,8}(OH)_{0,6}{:}1{,}24H_2O + 1{,}6H^+$	-11,050	-10,196	-9,461
C-S-H 1,2	$1{,}2Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 1{,}26H_2O \rightarrow Ca_{1,2}SiO_{3,2}(OH)_{1,08}{:}1{,}52H_2O + 2{,}4H^+$	-19,301	-17,704	-16,312
C-S-H 1,6	$1{,}6Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 2{,}18H_2O \rightarrow Ca_{1,6}SiO_{3,6}(OH)_{1,54}{:}1{,}81H_2O + 3{,}2H^+$	-28,002	-25,592	-23,475
Ettringite	$2Al^{3+} + 6Ca^{2+} + 3SO_4^{2-} + 38H_2O \rightarrow Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}{\cdot}26H_2O + 12H^+$	-57,009	-49,893	-43,158
Katoïte Si	$3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + H_4SiO_4 + 8H_2O \rightarrow Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8 + 12H^+$	-71,168	-61,149	-52,044
Monocarboaluminate	$2Al^{3+} + 4Ca^{2+} + 1HCO_3^- + 16{,}7\ H_2O \rightarrow Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12}{\cdot}5H_2O + 13H^+$	-80,567	-70,851	-62,072
Monosulfoaluminate	$2Al^{3+} + 4Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 18\ H_2O \rightarrow Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12}{\cdot}6H_2O + 12\ H^+$	-73,088	-63,108	-53,875
Portlandite	$Ca^{2+} + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H^+$	-22,812	-20,429	-18,271
Strätlingite	$2Al^{3+} + 2Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 10{,}5H_20 \rightarrow Ca_2Al_2SiO_2(OH)_{10}{\cdot}2{,}5H_2O + 10H^+$	-49,671	-42,213	-35,517
Tobermorite-14Å	$5Ca^{2+} + 6H_4SiO_4 + 3{,}5H_2O \rightarrow Ca_5Si_6(OH)O_{16,5}{\cdot}10H_2O + 10H^+$	-62,944	-57,410	-52,601
Zéolithes				
Analcime	$0{,}99Al^{3+} + 0{,}99Na^+ + 2{,}01H_4SiO_4 \rightarrow Na_{0,99}Al_{0,99}Si_{2,01}O_6{\cdot}H_2O + 3{,}96H^+ + 1{,}04H_2O$	-6,643	-4,769	-3,088
Clinoptilolite-Ca	$1{,}1\ Al^{3+} + 0{,}55Ca^{2+} + 4{,}9H_4SiO_4 \rightarrow Ca_{0,55}(Si_{4,9}Al_{1,1})O_{12}{\cdot}3{,}9H_2O + 4{,}4H^+ + 3{,}7H_2O$	2,112	3,362	4,437
Clinoptilolite-K	$1{,}1\ Al^{3+} + 1{,}1K^+ + 4{,}9H_4SiO_4 \rightarrow K_{1,1}(Si_{4,9}Al_{1,1})O_{12}{\cdot}2{,}7H_2O + 4{,}4H^+ + 4{,}9H_2O$	1,169	2,257	3,204
Clinoptilolite-Na	$1{,}1\ Al^{3+} + 1{,}1Na^+ + 4{,}9H_4SiO_4 \rightarrow Na_{1,1}(Si_{4,9}Al_{1,1})O_{12}{\cdot}3{,}5H_2O + 4{,}4H^+ + 4{,}1H_2O$	0,139	1,235	2,138
Heulandite-Ca	$2{,}14\ Al^{3+} + 1{,}07Ca^{2+} + 6{,}86H_4SiO_4 \rightarrow Ca_{1,07}Al_{2,14}Si_{6,86}O_{18}{\cdot}6{,}17H_2O + 8{,}56H^+ + 3{,}27H_2O$	-2,457	0,348	2,834
Heulandite-Na	$2{,}14\ Al^{3+} + 2{,}14Na^+ + 6{,}86H_4SiO_4 \rightarrow Na_{2,14}Al_{2,14}Si_{6,86}O_{18}{\cdot}6{,}17H_2O + 8{,}56H^+ + 3{,}27H_2O$	-2,797	-0,257	1,902
Phillipsite-Ca	$Al^{3+} + 0{,}5Ca^{2+} + 3H_4SiO_4 \rightarrow Ca_{0,5}AlSi_3O_8{\cdot}3H_2O + 4H^+ + H_2O$	-2,319	-0,806	0,527
Phillipsite-K	$Al^{3+} + K^+ + 3H_4SiO_4 \rightarrow KAlSi_3O_8{\cdot}3H_2O + 4H^+ + H_2O$	-0,039	0,794	1,510
Phillipsite-Na	$Al^{3+} + Na^+ + 3H_4SiO_4 \rightarrow NaAlSi_3O_8{\cdot}3H_2O + 4H^+ + H_2O$	-1,449	-0,297	0,672
Autres phases				
Anhydrite	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4$	4,436	4,877	5,497
Brucite	$Mg(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2H_2O$	-17,112	-15,023	-13,154
Calcite	$Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + H^+$	-1,847	-1,333	-0,786
Dolomite	$Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow MgCa(CO_3)_2 + 2H^+$	-3,533	-2,254	-0,928
Gibbsite	$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$	-7,738	-5,851	-4,132
Gypse	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4{\cdot}2H_2O$	4,605	4,714	4,986
Hydrotalcite	$4Mg^{2+} + 2Al^{3+} + 17H_2O \rightarrow Mg_4Al_2O(OH)_{12}{\cdot}4H_2O + 14H^+$	-73,757	-63,144	-53,756
Illite	$2{,}35Al^{3+} + 0{,}85K^+ + 0{,}25Mg^{2+} + 3{,}4H_4SiO_4 \rightarrow K_{0,35}Mg_{0,25}Al_{2,35}Si_{3,4}O_{10}(OH)_2 + 8{,}4H^+ + 1{,}6H_2O$	-11,603	-6,792	-2,370
Kaolinite	$2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+$	-6,472	-3,351	-0,493
Microcline	$K^+ + Al^{3+} + 3H_4SiO_4 \rightarrow KAlSi_3O_8 + 4H^+ + 4H_2O$	-0,044	0,992	1,939
Montmorillonite-MgCa	$0{,}34Mg^{2+} + 0{,}17Ca^{2+} + 1{,}66Al^{3+} + 4H_4SiO_4 \rightarrow Ca_{0,17}Mg_{0,34}Al_{1,66}Si_4O_{10}(OH)_2 + 6H^+ + 4H_2O$	-4,262	-1,416	1,173
Quartz	$H_4SiO_4 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$	3,740	3,347	2,983
Sépiolite	$4Mg^{2+} + 6H_4SiO_4 \rightarrow Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2{\cdot}6H_2O + 8H^+ + H_2O$	-31,419	-27,121	-23,427

2.4.5. Modèles minéralogique des matériaux et des eaux porales

L'ARGILITE

La minéralogie moyenne de l'argilite de Tournemire est présentée dans l'article de Tremosa et al, 2012. Les résultats à hauteur du tunnel sont reportés dans le tableau ci-après.

Tableau 2.9 : Minéralogie moyenne de l'argilite de Tournemire à hauteur du tunnel (d'après Tremosa et al. 2012)

	Mica illite	I/S	Kaolinite	Chlorite	Quartz Opale	Calcite	Dolomite Ankérite	K-feldspath	Plagioclase	Pyrite	Minéraux annexes
% massique moyen	14,5	35,5	11,5	4,0	19,5	13,0	2,0	1,5	1,5	2,0	2,0

Les argiles interstratifiées sont mal définies. Pour pouvoir les intégrer au modèle, la part d'illite et de smectite qu'elles contiennent ont été séparées. La part d'illite des interstratifiées a été sommée à celle de l'illite de la roche. Les

interstratifiées sont composées à 70% d'illite et 30% de smectite. En dissociant les minéraux des interstratifiées, l'argilite de Tournemire est composée de 39,35 % d'illite pure et 10,65% massique de smectite pure.

Dans les modèles, le choix a été fait de ne pas tenir compte des minéraux annexes et de normaliser à 100% ces pourcentages moyens. La pyrite n'est pas intégrée aux modèles (Tableau 2.10).

Tableau 2.10 : Composition de l'argilite saine dans les modèles

	Illite	Montmo-rillonite	Kaolinite	Chlorite	Quartz	Calcite	Dolomite	Microcline	Pyrite*
% massique	37,5	10,1	11,0	3,8	18,6	12,4	1,9	2,8	1,9
$kg.L^{-1}$ de solution porale	9,43	2,54	2,56	1,00	4,43	3,02	0,49	0,66	0,86

* la pyrite est donnée à titre indicatif

Le calcul en $kg.L^{-1}$ a été effectué en prenant une porosité de 0,1 et les masses volumiques sont celles de Thermoddem.

La composition de l'eau porale introduite dans le modèle de roche est celle modélisée par Tremosa et al. (Tableau 2.3). La composition de l'eau dans le réservoir côté argilite est celle mesurée dans l'eau porale synthétique fabriquée.

LA PATE DE CIMENT

Le cortège minéralogique de la pâte de ciment repris est celui décrit dans le premier chapitre.

Tableau 2.11 : Composition de la pâte de ciment saine dans les modèles

	Portlandite	C-S-H	Ettringite	Katoïte Si	Calcite
$kg.L^{-1}$ de solution porale	1,20	2,13	0,333	0,700	0,0966

La composition de l'eau porale est celle déterminée dans le premier chapitre. La composition de l'eau dans le réservoir côté pâte de ciment est celle mesurée dans l'eau alcaline fabriquée.

LA GEOMETRIE DES MODELES

Les dispositifs expérimentaux sont conçus pour que le transport diffusif soit majoritairement en une dimension afin de simplifier les modélisations. La conception des modèles en une dimension n'induit ainsi pas d'erreur. La géométrie choisie se rapproche le plus fidèlement possible de la géométrie des dispositifs expérimentaux. Le maillage est raffiné autour de l'interface de manière à être à une échelle cohérente avec les processus suivis. Les mailles plus lointaines de cette zone réactive sont plus épaisses afin de limiter le temps de calcul. En effet, le nombre de mailles augmente le nombre de calculs et donc le temps de calcul nécessaire à chaque simulation.

2.4.6. Choix des coefficients de diffusion et dépendance en température

De par la géométrie du dispositif *in situ* et le choix des échantillons d'argilite utilisés dans les cellules de diffusion, la diffusion se produit perpendiculairement à la stratigraphie de la roche. Le coefficient de diffusion effectif retenu pour l'argilite de Tournemire est $7,7.10^{-12}$ $m^2.s^{-1}$ (Motellier et al. 2007). Pour tenir compte de l'effet de la température sur la diffusion, l'hypothèse a été faite que l'argilite de Tournemire se comporte, pour ce paramètre, de la même façon que l'argile à opaline. Le coefficient de diffusion effectif de l'argile à opaline suit une loi d'Arrhenius et est multiplié par 3 entre 20 et 70°C (Van Loon & Soler 2004b). Ce coefficient a été aussi appliqué au coefficient de diffusion effectif de l'argilite de Tournemire.

Le coefficient de diffusion effectif mesuré dans la pâte de ciment Val d'Azergues avec un e/c de 0,4 est de $5,8.10^{-12}$ $m^2.s^{-1}$ (Dauzères 2010a). Cette valeur a été reprise pour les modélisations. La loi d'Arrhenius peut aussi être utilisée dans les matériaux cimentaire (Ollivier & Torrenti 2008). La valeur de l'énergie d'activation dépend du ciment utilisée et du rapport e/c (Nguyen 2006; Page et al. 1981). A partir des résultats de Page et al. (1981), pour une pâte de ciment CEM I entre 20 et 70°C, le coefficient de diffusion est augmenté par un facteur 10.

2.4.7. Modèle d'échange cationique et sélection des données

Le modèle d'échange cationique retenu pour l'argilite de Tournemire est décrit par Tremosa et al. (2012) (Tableau 2.12). C'est un modèle d'échange cationique multi-site avec trois sites d'échange pour l'illite (sites X_P, X_{ii} et X_{fes} - modèle de Bradbury et Baeyens, 2000) et un site d'échange pour la smectite (site Z - modèle de Tournassa et al, 2009). Il est supposé que seules l'illite et la smectite contrôlent les échanges. Les effets de la kaolinite et de la matière organique ne sont pas pris en compte. Les constantes de réaction d'échange calculées selon le formalisme de Gaines-Thomas sont ajoutées à la base de données thermodynamiques. En plus de ces données, le lithium est également introduit dans l'échangeur sur les sites X_p et Z avec un log $K_{Na/Li}$ égal à 0 (Appelo & Postma 2005).

Tableau 2.12 : Tableau récapitulatif des échanges cationiques : réactions et constantes d'équilibre associées

Echangeur	Site	Réaction d'échange	Log K 25°C Gaines-Thomas	Référence
Illite	X_p	$Na \equiv X_p + K^+_{aq} = Na^+_{aq} + K \equiv X_p$	1,1	(Bradbury & Baeyens 2000)
		$2Na \equiv X_p + Ca^{2+}_{aq} = 2Na^+_{aq} + Ca \equiv X_p$	1,0	(Baeyens & Bradbury 2004)
		$2Na \equiv X_p + Mg^{2+}_{aq} = 2Na^+_{aq} + Mg \equiv X_p$	1,0	(Baeyens & Bradbury 2004)
		$Na \equiv X_p + Li^+_{aq} = Na^+_{aq} + Li \equiv X_p$	1,0	(Appelo & Postma 2005)
	X_{ii}	$Na \equiv X_{ii} + K^+_{aq} = Na^+_{aq} + K \equiv X_{ii}$	2,1	(Bradbury & Baeyens 2000)
	X_{fes}	$Na \equiv X_{fes} + K^+_{aq} = Na^+_{aq} + K \equiv X_{fes}$	2,4	(Bradbury & Baeyens 2000)
Smectite	Z	$Na \equiv Z + K^+_{aq} = Na^+_{aq} + K \equiv Z$	0,85	(Tournassat et al. 2009)
		$2Na \equiv Z + Ca^{2+}_{aq} = 2Na^+_{aq} + Ca \equiv Z$	0,62	(Tournassat et al. 2009)
		$2Na \equiv Z + Mg^{2+}_{aq} = 2Na^+_{aq} + Mg \equiv Z$	0,55	(Tournassat et al. 2009)

Dans l'argilite de Tournemire à la hauteur du tunnel (512 m), la quantité moyenne d'illite et d'interstratifiées illite/smectite est respectivement de 14,5 et 35,5 % massique. L'hypothèse suivante est admise par Tremosa et al. (2012) : les interstratifiées sont composées à 70% d'illite et 30% de smectite. En dissociant les minéraux des interstratifiées, l'argilite de Tournemire est composée de 39,35 % d'illite pure et 10,65% massique de smectite pure. Il est possible de calculer la CEC de la roche, connaissant la CEC de l'illite et celle de la smectite, soit respectivement 20.10^{-2} et 75.10^{-2} $mol_c.kg^{-1}$ (Appelo et Postma, 2011), et connaissant la masse volumique des minéraux (Thermoddem).

Soit M un minéral, $[M]\ (kg.L^{-1} de\ solution) = \rho_M(kg.L^{-1}) * \frac{1-\omega}{\omega} * M(wt\%)$,

alors la part de la CEC expliquée par M est :

$$CEC_{expliquée\ par\ M}(mol_c.kg^{-1}) = CEC_M(mol_c.kg^{-1}) * [M](kg.L^{-1} de\ solution)$$

et $$CEC_{roche\ totale} = \sum_i CEC_{expliquée\ par\ M_i}$$

Les résultats sont présentés dans les 2ème, 3ème et 4ème colonnes du Tableau 2.13. Par cette méthode, la CEC calculée de la roche est de 3,97 $mol_c.L^{-1}$.

La CEC de l'argilite de Tournemire mesurée à hauteur du tunnel est de $8,64.10^{-2}$ $mol_c.kg^{-1}$ de grain (Tremosa et al, 2012). Pour convertir en $mmol_c.L^{-1}$ de solution porale, la porosité étant de 0,1 et la masse volumique de la roche, ρ_s, de 2,72 $kg.L^{-1}$ (Tremosa et al. 2012), alors $CEC\ (mol_c.L^{-1}) = \rho_s(kg.L^{-1}) * \frac{1-\omega}{\omega} * CEC(mol_c.kg^{-1})$, soit 2,12 $mol_c.L^{-1}$ de solution porale.

La CEC de la roche calculée à partir des données de CEC des minéraux purs est presque deux fois plus importante que la CEC mesurée dans la roche. Pour obtenir dans les modélisations la CEC mesurée, la quantité des deux échangeurs du modèle est normalisée sur la valeur expérimentale. Ces deux échangeurs sont des échangeurs ne pouvant ni se dissoudre, ni précipiter, ils sont dits fictifs. Leur quantité introduite dans le modèle est ainsi de 1,43 $kg.L^{-1}$ pour l'échangeur associé à la smectite et de 5,28 $kg.L^{-1}$ pour celui associé à l'illite.

Tableau 2.13 : calcul des échangeurs de cations de l'argilite de Tournemire

	Quantité moyenne ($kg.L^{-1}$)	CEC expliquée ($mol_c.L^{-1}$)	CEC totale calculée ($mol_c.L^{-1}$)	CEC totale mesurée ($mol_c.L^{-1}$)	Quantité d'échangeur fictif après normalisation ($kg.L^{-1}$)
Smectite	2,67	1,99			1,43
Illite	9,90	1,98			5,28
Argilite			3,97	2,12	

2.4.8. Sélection des données de cinétique

Le système étudié étant dans une gamme de pH allant de neutre à basique, les données de cinétique sont sélectionnées dans ce domaine et sont converties si nécessaire selon une dépendance en OH^- et non en H^+. Le calcul est le suivant :

Sachant $K_e = (H^+)(OH^-) \Rightarrow (H^+)^p = K_e^p * (OH^-)^{-p}$ et à 25°C, $K_e = 10^{-14}$,

Alors, remplacer la concentration en proton par celle en hydroxyde dans l'équation de cinétique revient à changer la constante de réaction et la puissance, soit : $k_{OH^-} = k_{H^+} * 10^{-14\,p}$ et q = -p

Seules les phases de l'argilite sont sous contrôle cinétique. Les autres phases sont considérées à l'équilibre thermodynamique.

Tableau 2.14 : Tableau récapitulatif des données de cinétique utilisées

Minéral	Température	k ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)	E_a (kJ/mol)	q, dépendance en OH^-	Référence
Quartz	25°C	$4{,}0.10^{-11}$	89	0,50	(Knauss & Wolery 1988)
Kaolinite	25°C	$3{,}2.10^{-11}$	18	0,47	(Palandri & Kharaka 2004)
Illite	25°C	$4{,}8.10^{-13}$	67	0,60	(Köhler et al. 2003)
Montmorillonite	70°C	$3{,}1.10^{-10}$	-	0,42	(Rozalen et al. 2009)
Calcite	25°C	$1{,}6.10^{-6}$	24	0	(Palandri & Kharaka 2004)
Dolomite	25°C	$3{,}2.10^{-8}$	52	0	(Palandri & Kharaka 2004)
K-Feldspaths (microcline)	25°C	$2{,}0.10^{-10}$	94	0,82	(Palandri & Kharaka 2004)
Tobermorite*					

* Plusieurs lois sont considérées pour ce minéral, ceci sera discuté dans le chapitre 3

La surface spécifique (A_s) des minéraux est choisie égale à 25 $m^2.g^{-1}$ pour les phases argileuses (Devol-Brown et al., 2007) et est estimée à 10^{-2} $m^2.g^{-1}$ pour le quartz, la calcite, la dolomite et les feldspaths (De Windt et al. 2008).

Dans la présente étude la température est un processus clé qui est pris en compte.

2.5. Conclusion

La démarche scientifique et les outils utilisés dans cette étude afin de répondre aux objectifs et enjeux décrits dans l'introduction générale sont rassemblés dans ce deuxième chapitre. Le schéma ci-après (Figure 2.18) synthétise les informations apportées.

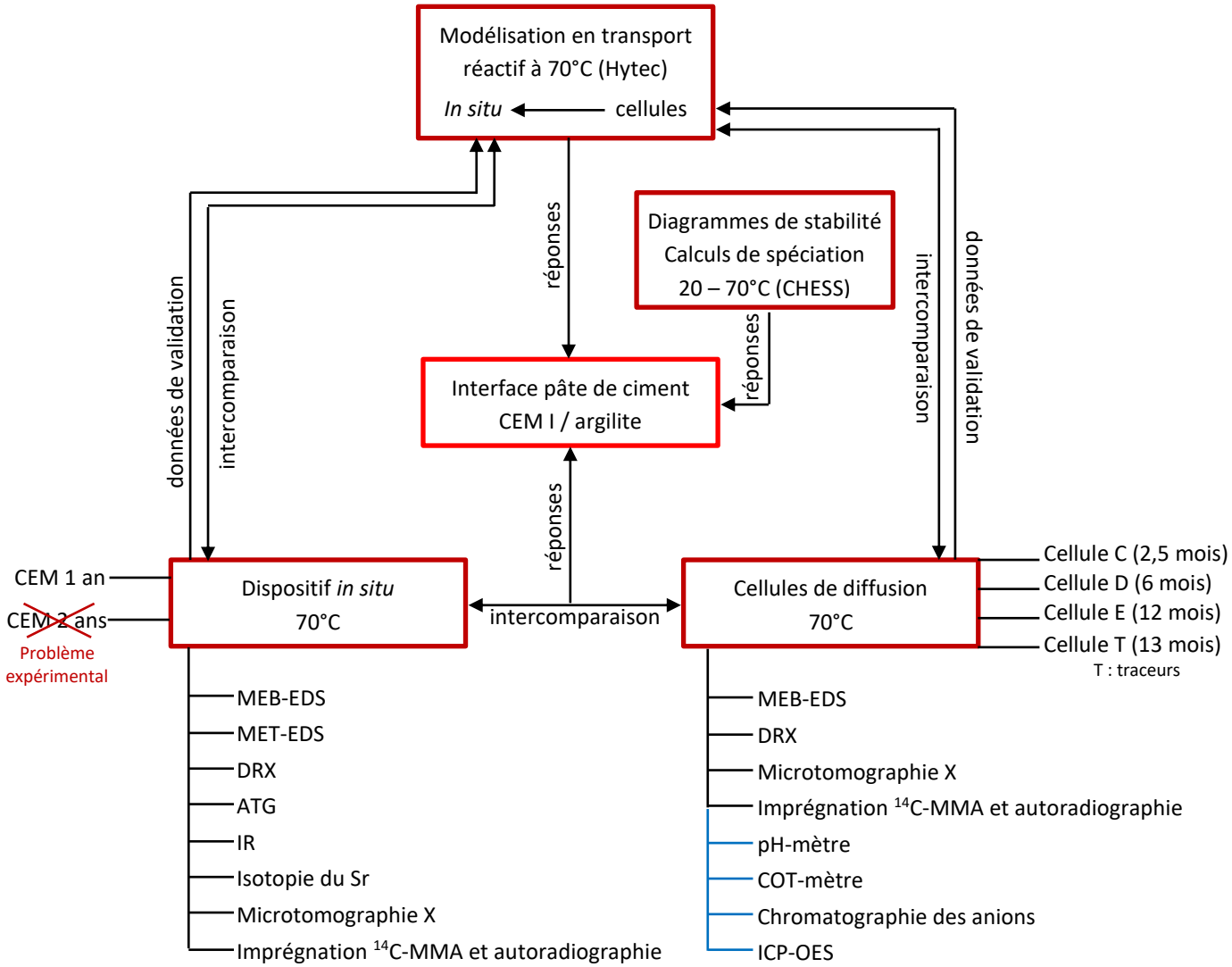


Figure 2.18 : schéma bilan de la démarche scientifique établie

Chapitre 3
Evolution géochimique d'une une interface béton / argile à 70°C

Ce chapitre s'applique à dépeindre et à expliquer les effets géochimiques de la mise en contact d'un matériau cimentaire avec un matériau argileux. Après une description des résultats existant dans la littérature, les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude sur des interfaces pâte de ciment CEM I / argilite de Tournemire à 70°C en condition *in situ* et en cellules de diffusion seront exposés et puis discutés.

3.1. Conséquences des interactions entre les matériaux cimentaires et argileux sur leur minéralogie : état de l'art

3.1.1. Comportement de matériaux cimentaires en contact avec une solution se rapprochant d'une eau porale d'argilite

L'eau porale d'argilite est une solution multi-ionique se rapprochant d'une eau minérale (Tableau 2.3). Son pH est légèrement acide et contient de nombreux ions. Pour étudier les différents mécanismes se produisant lorsque qu'un matériau cimentaire est mis en contact avec une roche argileuse, des études se sont d'abord concentrées sur l'effet de solutions simples (eau pure ou solutions avec quelques ions agressifs) avant de se tourner vers des solutions plus complexes.

L'utilisation de pâte de ciment dans les expériences, et non de béton, est une simplification. En effet, les agrégats (quartz, calcaire, …) sont moins perméables que la matrice elle-même et souvent non réactifs. De ce fait, la majeure partie des processus d'intérêt se produisent dans la matrice cimentaire, à savoir la pâte de ciment entre les agrégats. C'est pourquoi, cette simplification est souvent faite. Selon les techniques d'analyses, les agrégats peuvent également gêner la caractérisation des altérations.

3.1.1.1. Evolution en solution simple

Dans ce paragraphe, les mécanismes sont décrits à titre informatif afin d'éclairer et de hiérarchiser ceux se produisant en contact d'une solution multi-ionique. La bibliographie de ce type d'expérience n'est pas exhaustive, mais permet de poser les mécanismes aujourd'hui bien décrits et consensuels.

EVOLUTION EN EAU PURE

La mise en contact d'une pâte de ciment avec une eau crée un déséquilibre de concentration entre l'eau extérieure et l'eau porale du matériau. Ce déséquilibre déplace les équilibres chimiques de manière à « amene[r] un changement […] de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure » (Le Chatelier 1884). Plus explicitement, le principe de Le Chatelier, cité ci-avant, signifie que les équilibres chimiques, en l'occurrence les équilibres de

dissolution / précipitation, entre l'eau porale et le matériau se déplace vers la dissolution de manière à modérer la dilution des éléments en solution engendrée par la présence de l'eau pure.

L'effet d'une eau déionisée sur des matériaux cimentaires à 20°C (pH=7) a été étudié par Adenot. L'altération se traduit par des fronts de dissolution successifs, dont la distance depuis le front d'attaque augmente linéairement selon la racine carrée du temps (Adenot & Buil 1992; Faucon et al. 1996). Cette affirmation s'appuie sur la deuxième loi de Fick dont une des solutions analytiques est une gaussienne d'écart type $\sqrt{2D_e t}$.

Suivant leur produit de solubilité, la portlandite est la première phase minérale à se dissoudre suivie successivement par le monosulfoaluminate, l'ettringite et les C-S-H. Ces derniers se décalcifient en un gel de silice (Figure 3.1). La précipitation d'ettringite secondaire ou d'AFm secondaires nourrie par la dissolution des phases primaires peut se produire dans la zone lixiviée (Faucon 1997). La dissolution des différentes phases conduit au départ des ions calcium vers l'eau extérieure. Ce phénomène est appelé lixiviation ou lessivage. Plus le pH de la solution agressive est bas, plus la décalcification est importante (Revertegat et al. 1992). L'incorporation d'aluminium dans le gel de silice amorphe est possible (Hidalgo et al. 2007)

	Zones lixiviées				**Matériau sain**
Eau déionisée = milieu agressif	Silice amorphe	C-S-H décalcifiés	C-S-H décalcifiés Ettringite	C-S-H décalcifiés Ettringite Monosulfoaluminate	Portlandite C-S-H Ettringite Monosulfoaluminate

Figure 3.1 : zones de lixiviation d'une pâte ciment Portland (e/c=0,4) soumise à une eau déionisée (pH=7, T=20°C) (d'après Adenot 1992; Adenot & Buil 1992)

Les éléments non pilotés par une phase minérale, alcalins et ions hydroxyde, sont également lixiviés (Konecny et al. 1991). La présence des alcalins dans la pâte de ciment impose un pH de l'ordre de 13 à température ambiante. Après le lessivage de ces alcalins, la portlandite phase la plus soluble, se dissout et libère des ions hydroxyde maintenant un pH de 12,5 et une concentration en calcium de 22 mmol.L^{-1} de solution. Dans ces conditions, la concentration en silicium est faible, inférieure à 0,03 mmol.L^{-1} de solution (Damidot & Glasser 1995). Lorsque la portlandite est totalement dissoute, son effet tampon, protecteur des autres phases cimentaires disparait entrainant la décalcification progressive des C-S-H et la dissolution des autres phases jusqu'à atteindre, après lixiviation de tous les éléments, l'état de silice amorphe. En présence d'une eau pure, le système est principalement en dissolution.

EVOLUTION EN SOLUTION CARBONATEE

La dissolution de dioxyde de carbone dans l'eau est régie par la loi de Henry. Cette loi énonce qu'à température constante et à l'équilibre, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide. La réaction du dioxyde de carbone avec l'eau conduit à la formation d'acide carbonique se dissociant en ion hydrogénocarbonate se dissociant lui-même en ion carbonate (Eq 3-1) (Harned & Scholes 1941; Harned & Davis 1943). Le milieu s'acidifie.

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrows H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^- \leftrightarrows 2H^+ + CO_3^{2-} \qquad \text{Eq 3-1}$$

A pH faible, l'espèce H_2CO_3 est l'espèce prédominante ; à pH basique, CO_3^{2-} est l'espèce prédominante.

L'eau porale de Tournemire est à l' équilibre avec une pression partielle en CO_2 de 1,6 à 4,0.10^{-2} atm (Beaucaire et al. 2008). L'équilibre avec les phases carbonatées de la roche impose cette valeur et fournit les carbonates en solution.

L'acide carbonique se comporte comme un acide faible dans l'eau et réagit selon un mécanisme acido-basique avec les phases de la pâte de ciment. Des carbonates se forment. La portlandite se dissout relarguant des ions calcium qui réagissent avec les ions carbonate en solution (Eq 3-2). Les C-S-H se carbonatent en donnant des carbonates de calcium et un gel de silicium (Suzuki et al. 1985) selon l'équation bilan Eq 3-3. La carbonatation des aluminates et des hydrogrenats aboutit à la précipitation de calcite et de gel d'alumine (Sauman & Lach 1972), tandis que la carbonatation de l'ettringite aboutit à la formation de carbonate de calcium, de gypse et d'un gel alumineux selon l'équation bilan Eq 3-4 (Nishikawa et al. 1992).

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O \quad \text{Eq 3-2}$$

$$xCaO \bullet ySiO_2 \bullet zH_2O + x(H_2CO_3) \rightarrow xCaCO_3 + ySiO_2 \bullet wH_2O + (x + z - w)H_2O \quad \text{Eq 3-3}$$

$$3CaO \bullet Al_2O_3 \bullet 3CaSO_4 \bullet 32H_2O + 3H_2CO_3 \rightarrow 3CaCO_3 + 3(CaSO_4 \bullet H_2O) + Al_2O_3 \bullet xH_2O + (29 - x)H_2O \quad \text{Eq 3-4}$$

La présence des alcalins dans la solution porale abaisse la solubilité de la portlandite et ralentit les mécanismes de carbonatation (Baroghel-Bouny et al. 2008).

En milieu saturé (Figure 3.2), la lixiviation se produit, les ions calcium diffusent jusqu'à la surface du matériau et précipitent à la surface avec la solution carbonatée (Badouix 2000; Dauzères et al. 2009; Revertegat et al. 1992; Revertegat et al. 1997; Thierry 2005). Cette couche est exogène au matériau (Dauzères et al. 2014; Trägårdh & Lagerblad 1998).

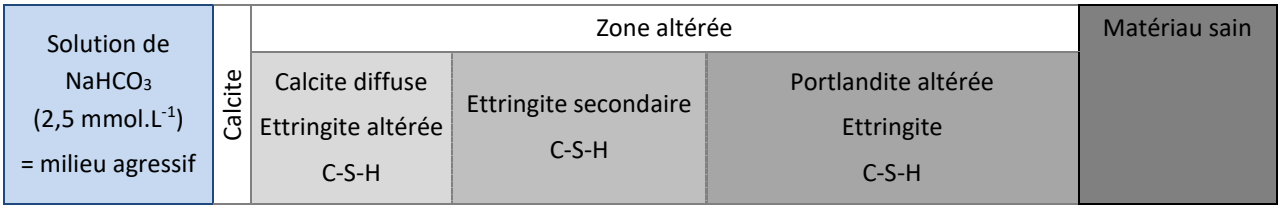


Figure 3.2 : effet de l'altération par une eau carbonatée sur un CEM I après 7 mois de contact à 25°C (d'après Badouix 2000)

Dans des cas plus extrêmes (500 bar, 120°C), mais toujours sous eau, l'apparition d'une croûte de carbonate entrainant une baisse de la porosité à la surface du matériau cimentaire est aussi mise en évidence (Jacquemet 2006)

EVOLUTION EN SOLUTION RICHE EN SULFATES

Dans le cas de pâtes de ciment plongées dans une solution sulfatée, les pâtes subissent une décalcification en surface avec la dissolution de la portlandite et des C-S-H ainsi que la précipitation d'ettringite et de gypse dans la zone altérée (Le Bescop & Solet 2006; Planel et al. 2006; Schmidt et al. 2009). La profondeur d'altération est beaucoup plus importante que pour la carbonatation décrite précédemment puisque qu'elle s'étend sur plusieurs millimètres, là où pour le cas précédent elle était de l'ordre de quelques centaines de micromètres.

Cette attaque intense s'accompagne de la formation de fissures particulièrement dans la zone où le gypse et l'ettringite sont présents simultanément.

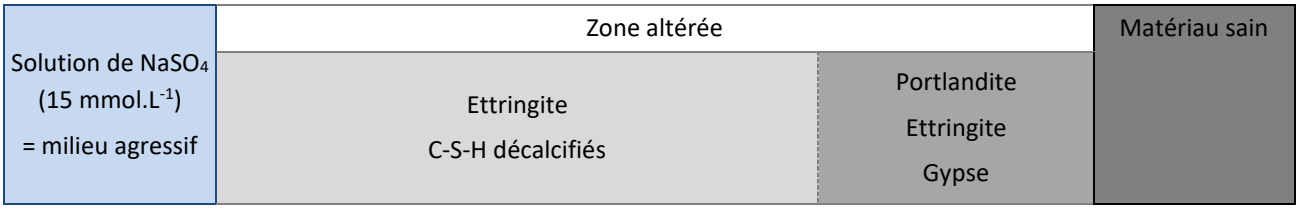


Figure 3.3 : effet de l'altération par une eau sulfatée d'une pâte de ciment CEM I à 25°C après 7 mois (d'après Planel et al. 2006)

L'ettringite et le gypse se forment à partir des sulfates de la solution d'attaque ainsi qu'à partir du calcium et pour la première, de l'aluminium libéré par la dissolution de la portlandite et des AFm.

3.1.1.2. Evolution en solution multi-ionique

Dans le cas d'une eau multi-ionique, les processus décrits précédemment se produisent simultanément. Différents types d'eau ont été testés dans le but de comprendre la hiérarchisation de ces processus. L'eau porale d'une argilite est multi-ionique avec un pH neutre. Le ciment est ainsi en déséquilibre avec ce milieu constituant donc un environnement agressif susceptible de le perturber. De par la nature des ions en présence, chlorures, sulfates, carbonates et alcalins notamment, les mécanismes réactifs sont susceptibles d'être proches de ceux rencontrés pour un béton placé en eau de mer.

EAU DOUCE

Dans le cas d'une eau douce, la concentration en ions est relativement diluée. La lixiviation est le processus le plus important bien qu'une très fine couche de calcite se forme. Cette couche se forme à partir des ions hydrogénocarbonate de la solution et du calcium libéré lors de la lixiviation de la pâte de ciment (Kurashige et al. 2007). Dans le cas d'une eau plus concentrée en calcium (concentration multipliée par deux par rapport à l'étude précédemment citée), Moranville et al. (2004) montrent que l'altération est divisée par 5 et ne se produit que sur les premières centaines de micron par rapport à une eau pure à cause de la formation d'une croûte de calcite qui diminue la cinétique d'altération. La concentration en calcium dans l'eau est donc un point central de la formation d'une croûte de calcite suffisamment épaisse pour entraver le processus de lixiviation.

EAU DE MER

La concentration en ions dans une eau de mer est plus élevée qu'une eau douce. De nombreux ions sont représentés avec une concentration importante, de sodium, calcium, magnésium, des chlorures, des carbonates et des sulfates. En eau de mer, se produit une attaque couplée mettant en jeu les processus décrits précédemment.

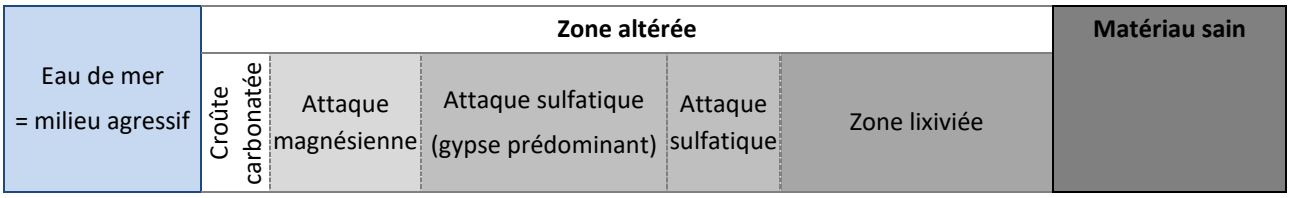


Figure 3.4 : zonation de l'altération engendrée par l'eau de mer (d'après Moskvin et al. 1980)

Dans l'étude de Kurashige et al. (2007) la concentration ions hydrogénocarbonate sur une pâte de ciment est néanmoins la même que l'eau douce dont les résultats sont présentés dans le paragraphe précédent. La carbonatation est le processus le plus important. En effet, la formation de la croûte de calcite est nourrie par les ions hydrogénocarbonates présents dans l'eau de mer, par le calcium issu de la lixiviation de la pâte de ciment et surtout par le calcium dissout dans l'eau de mer. La source de calcium est plus importante et permet la formation de calcite depuis l'extérieur sur la surface du matériau. La croûte de calcite se forme rapidement et est plus épaisse que celle se formant en eau douce limitant la propagation de l'altération dans le matériau cimentaire en comparaison avec le cas précédent (Kurashige et al. 2007).

Les ions sulfate présents dans l'eau de mer entrainent une attaque sulfatique à l'origine de précipitation de gypse et d'ettringite. Cependant, la formation de la croûte de calcite limite son extension dans le matériau (Kamali et al. 2008; Moranville et al. 2004).

Le magnésium, en parallèle de l'action des sulfates, réagit avec les ions hydroxyde libérés par la dissolution de la portlandite pour former une couche de brucite ($Mg(OH)_2$) près de l'interface (Bonen & Cohen 1992; Brown & Hooton 2002). Dans les zones où la portlandite est totalement dissoute, le magnésium interagit avec les C-S-H pour conduire à la formation de silicates de magnésium hydratés, notés M-S-H (Brown & Hooton 2002).

Les chlorures à forte concentration réagissent avec le calcium et l'aluminium libérés par la lixiviation du matériau pour former des chloroaluminates de calcium.

EAU REPRESENTATIVE D'UNE EAU PORALE D'ARGILITE

Une étude s'est intéressée au comportement de pâtes de ciment en eau représentative de l'eau porale d'argilite (Dauzères et al. 2014). L'eau porale de l'argilite de Bure est moins diluée que celle de l'eau de l'argilite de Tournemire. Elle est plus riche en tous les éléments mis à part en carbonate. L'eau du COx est légèrement moins concentrée en carbonate que l'eau de Tournemire, respectivement 3,5 et 4,0 $mmol.L^{-1}$. La lixiviation des ions calcium entraine la dissolution de la portlandite et du monosulfoaluminate ainsi que la décalcification des C-S-H. De l'ettringite précipite dans les pores générés par la dissolution des phases précédemment citées nourrie par les sulfates de la solution et par l'aluminium et le calcium libérés par la dissolution de la portlandite et du monocarboaluminate. Localement dans la zone décalcifiée la calcite peut précipiter. A l'interface entre l'eau et le matériau, une croûte de calcite magnésienne exogène précipite. Après neuf mois, l'extension de l'altération est de 130 µm. La perturbation est très réduite.

3.1.1.3. Effet de la température sur la lixiviation sous eau

La température a un effet accélérateur sur la diffusion. Le coefficient de diffusion augmente avec la température. Deux lois le formalisent, la loi de Stocke-Einstein et celle d'Arrhenius. La viscosité de l'eau est elle aussi affectée. Elle diminue avec l'augmentation de la température. La diffusion étant accélérée, la lixiviation l'est aussi. Ainsi, la vitesse de lixiviation d'une pâte de ciment portland par une eau déionisée est 1,6 fois plus rapide à 50°C qu'à 25°C et 2,9 fois plus importante à 85°C qu'à 25°C ($mm.j^{-0,5}$), selon Peycelon et al. (2006). La profondeur d'altération est multipliée par 2,3 entre 26 et 85°C pour une pâte de ciment Portland (e/c=0,4) selon Kamali et al. (2008).

L'effet s'accélère pour les températures supérieures à 70°C (Kamali et al. 2008). Les auteurs expliquent l'effet de la température par, certes, l'augmentation de la diffusion ionique, mais aussi par l'accélération de la vitesse de dissolution des phases cimentaires, mise à part la portlandite, et par la modification de la stabilité de certains hydrates tels que l'ettringite et les C-S-H avec l'augmentation température. Goñi et al. (1996) prouvent que la cinétique de lixiviation sous eau déionisée entre 20 et 40°C est contrôlée par la diffusion. La dépendance en température suit une loi d'Arrhenius.

Les températures inférieures à 15°C favorisent la précipitation de thaumasite ($3CaOSiO_2CO_2SO_3 \bullet 15H_2O$) lors d'une attaque sulfatique. Elle est le produit du calcium lixivié, des carbonates et des sulfates présents dans la solution d'attaque.

3.1.2. Comportement des roches argileuses en contact avec une solution alcaline

La littérature est très riche sur le comportement des matériaux argileux en milieu alcalin. De nombreux articles traitent des conséquences de la mise en contact de solutions alcalines avec des argiles pures, des bentonites ou bien des roches naturelles argileuses. Le choix a été de fait de ne développer, dans ce paragraphe, que ce dernier cas (Tableau 3.1).

EVOLUTION MINERALOGIQUE

Bien que les études présentées dans le Tableau 3.1 utilisent différentes roches argileuses, la **formation de C-S-H** de faible rapport C/S voire de leur forme cristalline, la tobermorite, est quasiment toujours avérée (Tableau 3.1).

L'action de l'eau alcaline sur les roches argileuses conduit à la **dissolution des minéraux argileux** notamment de la montmorillonite et de la kaolinite. Les feuillets de type smectite sont dissouts. La précipitation d'illite est parfois avancée, mais pas prouvée (Adler et al. 1999). Dans le cas de roche contenant de la matière organique, la présence de cette dernière semble protéger les feuillets argileux (Claret et al. 2002). Néanmoins, l'attaque alcaline conduit à la **solubilisation de la matière organique** (Chautard et al. 2015; Claret et al. 2002; Elie et al. 2004). La **dissolution de quartz** est parfois mise en évidence (Adler et al. 1999; Claret et al. 2002).

En présence de calcium dans la solution d'attaque, **de la calcite précipite**. En présence d'alcalins, la **précipitation de zéolithes** se produit. Elles sont de différents types : phillipsite si le fluide est plutôt de type KOH, analcime si le fluide est plutôt de type NaOH ou bien chabazite, heulandite et clinoptilolite.

Tableau 3.1 : synthèse des expérimentations sur les perturbations de roches argileuses par des solutions alcalines

Roche	Protocole	Solution alcalines	T(°C)	Durée	Résultats	Références
Argilite de Tournemire	Batch	pH 13 NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, Si, Na_2SO_4	20 70	1 à 3 mois	Dissolution de pyrite, de dolomite et de la matière organique Précipitation de calcite	Devol-Brown et al. (2007)
Argilite du COx	Batch	pH 13,2 NaOH KOH $Ca(OH)_2$	60	1 an	Faible réactivité des phases argileuses, surface réactive protégée par la matière organique, solubilisation de la matière organique Dissolution des smectites, formation d'interstratifiées I/S Dissolution du quartz microcristallin Précipitation de C-S-H (tobermorite)	Claret et al. (2002)
Argilite du COx	Batch	pH = 10, 12 ou 14 NaOH KOH $Ca(OH)_2$	60 90 120	6 24 168h	Précipitation de zéolithes (analcime, chabazite, phillipsite), de katoite et de tobermorite, pas de transformation sur les micas et les chlorites, dissolution de la smectite des interstratifiées I/S Augmentation de la CEC avec le pH de la solution d'attaque Avec $Ca(OH)_2$, dissolution des phyllosilicates, précipitation de CH	Ramırez et al. (2005)
Argilite du COx	Batch	pH 12,7 équilibre CEM I	20	4 j	Oxydation et dissolution des composants organiques	Elie et al. (2004)
Argile de Boom	Batch	pH 12,5 – 13,2 NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$	60	90 à 510 j	Pas d'altération des minéraux non argileux, peu de C-S-H notés Dissolution de la kaolinite, de l'illite et des interstratifiées I/S et des composés organiques, diminution de la CEC	Honty et al. (2010)
Argile à opaline	Batch	pH >11,5 NaOH KOH	150 175 200	50 j	Précipitation de zéolithes : analcime (NaOH) ou phillipsite (KOH) Précipitation de rectorite (mica / smectite)	Chermak (1992) (1993)
Argiles à opaline	Cellule de diffusion	pH 13,2 NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$	30	4, 6, 12, 18 mois	Précipitation de zéolithes (temporaire), C-A-S-H, calcite Dissolution de dolomite, ankérite, quartz, kaolinite Formation d'illite ?	Adler et al. (1999)
Argiles schisteuses	Batch	$Ca(OH)_2$	95	11 j	Dissolution des feldspaths Précipitations d'hydrogrenat et de C_2-(A)-S-H	van Aardt and Visser (1977)
Marnes de Maqarin, Jordanie	Analogue naturel	pH 12,8 $Ca(OH)_2$, SO_3	?	-100000 à -1 Ma	Précipitation de C-S-H, de tobermorite, d'ettringite et de thaumasite	Cassagnabere et al. (2001) Milodowski et al. (2001)
Roches argileuses de Searles Lake,	Analogue naturel	pH 9-10	?	3 Ma	Remplacement des argiles détritiques (montmorillonite) par de l'illite-Fe, des analcimes et des feldspaths K	Savage et al. (2010)
Mines de bentonite, Luzon,	Analogue naturel	CaOH pH >11	?	-23 à -0,1 Ma	Formation de Fe-Smectite, feldspaths K, zéolithes (heulandite, clinoptilolite), calcite (fracture)	Fujii et al. (2014)

EFFET DE LA TEMPERATURE

Une température élevée favorise la précipitation de phases mieux cristallisées telles que la tobermorite (Claret et al. 2002; Ramırez et al. 2005), les hydrogrenats (Ramırez et al. 2005; van Aardt & Visser 1977) et les zéolithes. La présence de zéolithes est notamment mise en évidence pour des températures supérieures à 60°C (Chermak 1992; Chermak 1993; Ramırez et al. 2005) bien que Adler et al. (1999) en observent dès 30°C. Dans le cas de l'étude d'Adler et al. (1999), la présence de zéolithes calcite est avérée après 6 mois, mais elles se dissolvent ensuite.

Les études sur les vitesses de dissolution des phases pures montrent une **accélération de la dissolution avec l'augmentation de la température** (loi d'Arrhenius). Il en est ainsi pour le quartz (Knauss & Wolery 1988), les phases argileuses (Bauer & Berger 1998; Köhler et al. 2003; Palandri & Kharaka 2004; Rozalen et al. 2009; Rozalén et al. 2008), les phases carbonatées (Palandri & Kharaka 2004) et les feldspaths (Palandri & Kharaka 2004).

EVOLUTION A LONG TERME, L'APPORT DES ANALOGUES NATURELS

Sont appelés analogues naturels, des sites dont la situation géologique a amené des conditions proches ou du moins d'intérêt de ce qui pourrait se produire dans un site de stockage profond en environnement argileux. Ces sites souvent anciens permettent d'avoir une vision à plus long terme que les études en laboratoire (10^5 à 10^7 ans d'interaction). Néanmoins, les conditions supportées par les roches dans ces analogues sont moins bien caractérisées que celles imposées lors d'une étude en laboratoire. Trois sites sont notables dans le cas des interactions eau alcaline / minéraux argileux : le site de Maqarin en Jordanie, le site de Searles Lake aux Etats-Unis et les mines de bentonite de l'île de Luzon aux Philippines. La précipitation de zéolithes y est également avérée ainsi que la déstabilisation des smectite au profit de l'illite. Pour que cette déstabilisation ait lieu, le pH de la solution d'attaque doit être supérieur à 9 (Savage et al. 2010). La précipitation de feldspaths potassiques est également observée. Dans le cas de Maqarin, la précipitation de phases sulfatées telles que la thaumasite et l'ettringite sont également mise en évidence, ainsi que de C-S-H et de tobermorite. La présence de tobermorite a également été mise en évidence dans d'autres analogues où la roche traversée par un fluide alcalin n'est pas argileuse mais une roche métamorphique (Kolodny et al. 2014) ou des sédiments ultramafiques (Shimbashi et al. 2016). La température favorise, certes, les phases les mieux cristallisées, mais le temps semble également un facteur les favorisant.

Savage (2011) présente une revue sur les analogues soumis à une altération alcaline, il propose la séquence suivante de minéraux secondaires dans les analogues soumis à une altération par un fluide alcalin : **C-(A)-S-H, zéolithes, polymorphes de silice, phyllosilicates (illite), feldspaths** et **carbonates**.

3.1.3. Comportement des interfaces matériau cimentaire / roche argileuse

La littérature est beaucoup moins prolixe sur les contacts entre un matériau argileux et un matériau cimentaire bien que ces dernières années les études en conditions d'interface se soient multipliées (Tableau 3.2 et Tableau 3.3).

EVOLUTION DE LA GEOCHIMIE AUX INTERFACES

Dans le **matériau cimentaire altéré** par le contact avec une roche argileuse, la concentration en calcium décroit (e.g. Jenni, Andreas et al. 2014; Read et al. 2001). Cette **décalcification** est la conséquence de la dissolution de la portlandite et de la décalcification des C-S-H (e.g. Dauzères et al. 2010; Techer et al. 2012). La **carbonatation** du matériau avec la précipitation de calcite notamment ne suffit pas à modifier cette tendance. La précipitation de calcite est plutôt **diffuse**, au sein de la matrice cimentaire (Dauzères et al. 2010). Au contraire, la quantité de S, Mg, Al et Si a tendance à augmenter (Dauzères et al. 2015; Jenni, Andreas et al. 2014; Lerouge et al. 2014; Read et al. 2001). La **précipitation de brucite, d'ettringite et de thaumasite** (à basse température, uniquement pour cette dernière) est ainsi observée (e.g. Abubaker et al. 2014a; 2014b).

Tableau 3.2 : synthèse des études sur les interfaces béton / roches argileuses

Matériau cimentaire	Matériau argileux	Protocole	T (°C)	Durée	Altération matériau cimentaire	A l'interface	Altération matériau argileux	Références
Pâte de CEM I	Argiles de Mol	In situ	25, 85	12, 18 mois	Déplétion en Ca Enrichissement en Mg, S, Al, Si	A 85°C, précipitation de gels proches de l'hydrotalcite et de la sépiolite (10 µm)	Déplétion en Al, Si, Mg Enrichissement en en Ca Au total 100 à 250 µm d'altération	Read et al. (2001)
Béton CEM II + Chaux siliceuse	Argilite de Tournemire	*In situ* (parois du tunnel)	≈ 10 à 15	15, 125 ans	-	Présence de cristaux de calcite et de gypse fibreux	Recristallisation d'argiles interstratifiées, précipitation de zéolithes, de gypse, de calcite et de feldspaths-K Dissolution de pyrite, dolomite, quartz, chlorite Plus de 20 cm d'altération	Tinseau et al. (2006) Devol-Brown et al. (2008)
Béton CEM II + Chaux siliceuse	Argilite de Tournemire	*In situ* (parois du tunnel)	≈ 10 à 15	15, 125 ans	Carbonatation (calcite, vatérite, aragonite)	Idem mais calcite, vatérite, aragonite	Idem mais pas de zéolithe et mélange de calcite, aragonite, vatérite	Yamaguchi et al. (2009)
Mortier CEM I	Bentonite FEBEX	Disques, convection	25, 60, 120	1 an	-	Enrichissement en Mg : brucite, saponite C-S-H (C/S = 0,6 à 1) A 120°C couche de tobermorite (1,5 mm)	Dissolution de la smectite Dissolution partielle du quartz et des feldspaths A 120°C, précipitation d'analcime dans toute la colonne	Fernández et al. (2006) Cuevas, J et al. (2006)
Pâte de CEM I	Argilite du Cox remaniée	Disques, cellules de diffusion	25	2, 6, 12 mois	Précipitation diffuse de calcite, d'ettringite dans les gros pores Dissolution de la portlandite Décalcification des C-S-H	-	Modification des interstratifiées illite/smectite Au total altération <1 mm	Dauzères et al. (2010)
Pâte de ciment bas pH	Argilite du Cox remaniée	Disques, cellules de diffusion	25 et 50	2, 6, 12 mois	Décalcification des C-S-H	Enrichissement en Mg Précipitation de M-S-H ?	Enrichissement léger en Mg	Dauzères (2010a)
Béton CEM II	Argilite de Tournemire	Forage, in situ	15	15 ans	Dissolution de la CH, décalcification des C-S-H, précipitation de calcite 10-15 mm d'altération	-	Précipitation C-S-H, dissolution de la calcite, néoprécipitation de carbonates et de phases riches en Mg à la tête du panache alcalin, 18-20 mm d'altération	Techer et al. (2012)

Tableau 3.3 : synthèse des études sur les interfaces béton / roches argileuses (suite)

Matériau cimentaire	Matériau argileux	Protocole	T (°C)	Durée	Altération matériau cimentaire	A l'interface	Altération matériau argileux	Références
Pâte de ciment CEM II	Argilite de Tournemire	Forage, in situ	15	18 ans	Décalcification : dissolution de la CH, décalcification des C-S-H	Néoformation de C-S-H et de calcite	Précipitation de carbonates et de C-S-H Illitisation possible Altération sur 11 à 13 mm	Bartier et al. (2013a)
CEM I, CEM I + filler calcaires, CEM I + cendres volantes	Argile du lias inférieur, RU	In situ	4,5, 20	1, 9 ans	Précipitation de thaumasite, de calcite, aragonite et brucite Altération sur 1 à 5 cm	-	-	Abubaker et al. (2014a) (2014b)
CEM I + agrégats + cendres volantes	Argilite du Cox	*In situ* (parois des galeries)	T_{amb}	5 ans	Augmentation de la quantité de S sur 3 mm	Perte de cohésion	Oxydation des pyrites : sortie de S Précipitation de gypse (taille µ-métrique)	Lerouge et al. (2014)
CEM I, ciment bas pH (ESDRED, LAC)	Argiles à opaline	Forage, *in situ*	20	2,2 ans	Enrichissement en sulfures (néoformation d'ettringite et monosulfoaluminate profondément dans le béton) et Mg (hydrotalcite, M-S-H que dans bas-pH), déplétion en Ca, carbonatation	Fort enrichissement en Mg (hydrotalcite, M-S-H ?)	Augmentation de la quantité de Mg ou Ca sur 100 µm	Jenni, Andreas et al. (2014)
Matériau cimentaire naturel	Argile de Maqarin	Analogue naturel	?	10^5 ans	Ettringite, C-S-H et tobermorite, calcite	-	-	Dähn et al. (2014)
Béton CEM I	Argile à Opaline	Forage, *in situ*	T_{amb}	2 ans	Diminution de la quantité de C_4AF Augmentation de la quantité de carbonates (calcite, vatérite et dolomite) Absence de tobermorite	-	Maintien de l'illite et de la kaolinite dans la zone d'altération	Dähn et al. (2014)
Bétons bas-pH (ESDRED et LAC)	Argile à Opaline	Forage, *in situ*	T_{amb}	2,5, 5 ans	Forte décalcification des C-S-H Enrichissement en Mg : précipitation de M-S-H ? Carbonatation Altération sur quelques mm	-	Enrichissement en Mg	Dauzères et al. (2015)

Au **contact entre les matériaux**, la mise en place de gels est avérée. Il s'agit de **C-S-H de rapport C/S faible** (Fernández et al. 2006), ou bien de gels de composition proche de l'hydrotalcite et de la sépiolite (Jenni, Andreas et al. 2014; Read et al. 2001) ou de **gels magnésiens** tels que les M-S-H dans le cas des matériaux bas-pH (Dauzères 2010a; Dauzères et al. 2015; Jenni, Andreas et al. 2014). Le pH plus faible de l'eau porale des matériaux cimentaires bas-pH en comparaison avec un CEM I et la richesse en magnésium des eaux porales de l'argile à Opaline et de l'argilite du COx, comparativement à celle de Tournemire, favorise la mise en place de ces phases. La **tobermorite** n'a été mise en évidence qu'à une température élevée, 120°C (Fernández et al. 2006). Des **carbonates** précipitent à l'interface (Bartier et al. 2013a; Devol-Brown et al. 2007; Tinseau et al. 2006).

Globalement, **à proximité de l'interface**, l'**argilite** subit une déplétion en aluminium et en silicium ainsi qu'un enrichissement en calcium. Selon les cas, une déplétion ou un enrichissement en magnésium est mis en évidence. L'altération des argiles est souvent citée. Les **smectites se dissolvent** (Cuevas, J et al. 2006; Fernández et al. 2006), en condition ambiante de température **l'illite et la kaolinite se maintiennent** (Dähn et al. 2014). Le mécanisme d'illitisation est évoqué (Bartier et al. 2013a; Dauzères et al. 2010). La dissolution partielle des feldspaths et du quartz est mise en évidence dans certaines études (Fernández et al. 2006; Tinseau et al. 2006). La **précipitation de zéolithes à température ambiante est controversée** (Devol-Brown et al. 2007; Tinseau et al. 2006; Yamaguchi et al. 2009). Néanmoins, une étude en observe à température plus élevée sous un flux advectif, apportant de ce fait de nombreux agents altérants (Fernández et al. 2006). Pour les études dans un contexte fracturé (par exemple la zone d'EDZ autour des galeries), l'oxydation de la pyrite mène à sa dissolution favorisant la précipitation de **gypse** à l'interface et dans l'argilite (Lerouge et al. 2014; Tinseau et al. 2006).

EFFET DE LA TEMPERATURE

Une température plus élevée favorise également dans ce cas la précipitation de **phases mieux cristallisées**. Ainsi, la **tobermorite** est mise en évidence à 120°C (Fernández et al. 2006), là où des C-S-H, phase amorphe, ont été mis en évidence à température plus basse. Des **zéolithes** de type analcime sont également observées à 120°C et la **saponite**, un phyllosilicate magnésien de la famille des smectites, précipite dès 60°C (Fernández et al. 2006).

A température élevée, l'altération est plus profonde au sein des matériaux (Fernández et al. 2006).

A basse température la thaumasite précipite (Abubaker et al. 2014a; 2014b).

3.1.4. Modélisation des interfaces béton / argile

La durée de vie des futurs stockages géologiques dépassant de loin la durée de vie humaine, les expériences menées au laboratoire ou en conditions *in situ* ont des échéances extrêmement courtes par rapport au temps de stockage des déchets radioactifs. Pour dépasser ce temps expérimental, l'étude des analogues est intéressante, mais les conditions subies sont mal connues et parfois assez lointaines de celles qui seront rencontrées dans les futurs centres de stockage. C'est pourquoi la modélisation apparaît comme un outil puissant, notamment, pour répondre aux interrogations à long terme. Nombreuses sont les modélisations des interfaces béton / argile. Le choix est fait de ne présenter dans ce paragraphe que les modélisations tenant compte des deux matériaux entiers (Tableau 3.4 et Tableau 3.5).

Les stratégies de modélisation sont multiples. Elles peuvent être reliées à des questions géochimiques :

- Les conditions géochimiques sont-elles bien déterminées ?
- Faut-il introduire des cinétiques sur certaines / toutes les phases ? Selon quels modèles (« surface reaction controlled model » d'Aagaard and Helgeson (1982), « shrinking core model » de Fuji and Kondo (1974), …), avec quels paramètres ?
- A long terme, les cinétiques sont-elles négligeables sur les équilibres thermodynamiques ?
- Quelle base de données thermodynamiques utiliser ? Quels proxys choisir si certaines phases n'y sont pas ?
- Quelles sont les surfaces réactives des minéraux ?
- Faut-il introduire une rétroaction de la chimie sur la porosité ? voire sur le transport ?
- Faut-il introduire les phénomènes de sorption, les échanges cationiques ?

Ou à des paramètres physiques :

- Quel type de transport faut-il intégrer ? transport diffusif, advectif, dispersif ?
- Faut-il prendre en compte la température ?

Ou encore à des problèmes numériques :

- Quelle influence a la taille des mailles sur les résultats ?
- Comment concilier le temps de calcul et la finesse des résultats ?

Les modélisations peuvent s'appuyer sur des résultats expérimentaux et s'attacher à les reproduire sur le temps expérimental ou bien partir d'hypothèses raisonnables pour obtenir des résultats à long terme dans un but prédictif.

Sur le plan de la géochimie des interfaces, les différents modèles font consensus sur la décalcification du matériau cimentaire avec la dissolution de la portlandite et la décalcification des C-S-H allant parfois jusqu'à la précipitation de tobermorite (un C-S-H bien cristallisé de faible rapport C/S). La précipitation d'ettringite est plusieurs fois évoquée, notamment lorsque la concentration en sulfate est importante dans l'eau porale du matériau argileux. Par contre la carbonatation du matériau cimentaire, pourtant souvent mise en évidence expérimentalement, ne l'est pas toujours dans les modèles. Côté argilite, des processus de dissolution et de précipitation des phases argileuses font consensus, mais selon les modèles, ce ne sont pas les mêmes argiles qui précipitent ou se dissolvent. Principalement, ce sont la kaolinite, la montmorillonite et la chlorite qui se dissolvent au profit de l'illite. D'autres modèles prédisent la dissolution d'illite et la précipitation de montmorillonite. Une étude montre que quelles que soient les hypothèses sur le modèle, la montmorillonite n'est pas réactive (Soler 2013), ce qui semble peu probable à la vue des résultats présentés jusqu'ici. Au niveau de l'interface, la précipitation de calcite est toujours importante ainsi que de C-(A)-S-H voire de tobermorite. La précipitation de zéolithes est très souvent mise en avant. Or expérimentalement, à température ambiante, la présence de ces phases n'est jamais avérée. Ainsi, Soler (2013) affirme même que les modèles sont meilleurs sans la prise en compte de ces zéolithes. La tobermorite est également une phase qui à température ambiante n'est pas mise en évidence. Le choix des phases à intégrer dans le modèle est donc très important, pour ne pas prédire des phases qui expérimentalement ne se mettent jamais en place et qui viennent altérer les résultats du modèle.

Les résultats obtenus avec un même modèle mais différentes bases de données thermodynamiques peuvent considérablement différer (Neretnieks 2014).

Les profondeurs d'altération proposées par les modèles varient fortement, de quelques mètres à quelques centimètres, et sont fonction des cinétiques choisies, de la prise en compte de la rétroaction de la chimie sur la porosité voire sur la diffusion via la loi d'Archie, mais également du maillage (Marty et al. 2009). Dans tous les cas, les profondeurs proposées par les modèles reproduisant des dispositifs expérimentaux sont plus importantes que celles mesurées expérimentalement (e.g. De Windt et al. 2008; Tinseau et al. 2006). De grandes incertitudes demeurent sur l'effet des évolutions de la minéralogie sur la microstructure des matériaux et donc sur le transport.

Peu de modèles sont proposés à une température autre que 25°C (Fernández et al. 2009; Liu et al. 2014; Soler 2013; Yokozeki et al. 2004). La question de l'adaptation des modèles à d'autres températures se pose sachant l'exothermicité des déchets nucléaires. Ainsi, il est important de savoir sur quels paramètres la température joue et comment formaliser un changement de température dans les codes de calcul.

Les modèles proposés aujourd'hui montrent que les incertitudes sont nombreuses sur les processus à prendre en compte et sur les bases de données. Cela mène à de nombreuses divergences entre les modèles sur le plan de la séquence minéralogique. Néanmoins, la modélisation permet de tester des hypothèses différentes et leur possible conséquence sur le système étudié.

Tableau 3.4 : synthèse des modélisations des interfaces béton / roches argileuses

Matériau cimentaire	Matériau argileux	Code de calcul et base de données	Tempé-rature	Durée	Paramètres / stratégie	Evolutions dans le matériau cimentaire	Evolutions dans le matériau argileux	Référence
Portlandite, afwillite, katoite silicatée	Argile de Boom (calcite, albite, kaolinite , chlorite)	Retraso, EQ3	25 °C	18 mois	Thermodynamique et cinétique (adaptation des surfaces réactives) Echange cationique Porosité variable Diffusion et advection	Dissolution CH Légère précipitation de katoite Ouverture de la porosité	Dissolution de la montmorillonite, chlorite Précipitation de calcite (colmatage localisé à l'interface), hydrotalcite 420 µm d'altération Ouverture de la porosité	Read et al. (2001)
CEM I	Argilite de Tournemire	Hytec, EQ3/6+3C-S-H discrétisés	20°C	100000 ans	Thermodynamique seule Echange cationique Porosité variable Diffusion	Dissolution CH Décalcification des C-S-H Altération sur quelques mètres	Précipitation de C-S-H, brucite, zéolithe calcique, illite, calcite (à l'interface uniquement) Dissolution dolomite, calcite, illite Colmatage à l'interface	De Windt et al. (2004)
CEM I	Bentonite		20 à 80°C	2000 ans	Advection et diffusion Porosité variable	Dégradation en racine carrée du temps Altération sur 8 cm (x2 à 80°C) Importance de la porosité initiale	Dégradation en racine carrée du temps Altération sur 30 cm (x2 à 80°C)	Yokozeki et al. (2004)
CEM I CEM V	Argilite du COx	Hytec Base de données réduite	25°C	10^6 ans	Thermodynamique Diffusion Porosité variable	Dissolution CH : ouverture de la porosité Décalcification des C-S-H Précipitation d'ettringite Altération sur 1,3 m (400000 ans)	Précipitation de zéolithes (scolecite et analcime), illite, quartz, calcite : colmatage Dissolution de la montmorillonite Reprécipitation de montmorillonite à l'interface	Trotignon et al. (2006)
CEM I	Argilite Bentonite	Alliances (PHREEQC/ MT3D)	25°C	100000 ans	Diffusion	Dissolution CH Précipitation de C-S-H	Précipitation de C-S-H 0,8, plus importante si contact avec bentonite Dissolution de la montmorillonite	Montarnal et al. (2007)
CEM I CEM V	Argilite du COx	Hytec Base de données réduite	25°C	10^6 ans	Thermodynamique et cinétique Diffusion Porosité variable + Archie	Dissolution CH Précipitation de tobermorite, à l'interface Précipitation d'ettringite Ouverture de la porosité	Précipitation de zéolithes (laumontite, analcime), C-S-H, illite Dissolution montmorillonite, kaolinite Altération de 2 m en 100000 ans Fermeture de la porosité	Trotignon et al. (2007)
CEM I	Argilite de Tournemire	Hytec	15°C	15 ans	Thermodynamique et cinétique Porosité variable + Archie	Dissolution CH Décalcification des C-S-H Précipitation d'ettringite 5 mm d'altération	Précipitation de calcite, zeolithes, fedspath, clinochlore Dissolution montmorillonite, muscovite, dolomite	De Windt et al. (2008)
CEM I	Bentonite	MC-BENT	60°C	100000 ans	Thermodynamique et cinétique Adaptation de la conductivité hydraulique en température	Précipitation d'ettringite Diminution de la porosité	Précipitation de C-S-H, sépiolite, analcime, gypse Dissolution du quartz, montmorillonite	Yamaguchi et al. (2008)
CEM I	Bentonite	Crunch flow base de données limitée aux phases vues ex-périmentalement	25°C 120°C	10^5 ans	Transport advectif, diffusif et dispersif Constantes thermo. et cinétiques adaptées en T(°C) Echanges cationiques	Décalcification	Précipitation d'analcime, brucite, saponite, tobermorite, C-S-H 0,8 Dissolution de la montmorillonite Diminution de la porosité Altération sur quelques cm	Fernández et al. (2009)

Tableau 3.5 : synthèse des modélisations des interfaces béton / roches argileuses (suite)

Matériau cimentaire	Matériau argileux	Code de calcul et base de données	Tempé-rature	Durée	Paramètres / stratégie	Résultats matériau cimentaire	Résultats matériau argileux	Référence
CEM I	Argilite du COx	Throughreact Thermochimie réduite	25°C	< 4.10^5 ans	Diffusion Thermodynamique et cinétique Porosité variable	Décalcification partielle du matériau cimentaire Carbonatation (calcite) Précipitation d'ettringite, celestine Ouverture de la porosité	Précipitation de zéolithes, clinochlore, saponite, calcite Dissolution de la dolomite, montmorillonite Fermeture de la porosité : altération sur moins de 20 cm	Marty et al. (2009)
CEM II	Argilite de Tournemire	Hytec CEMDATA07 + 7 C-S-H	25°C	18 ans	Diffusion Thermodynamique Cinétique sur quartz Porosité variable + Archie	Dissolution CH Décalcification C-S-H Précipitation de calcite Entrée de calcium le premier jour	Dissolution montmorillonite, calcite Précipitation d'illite, C-S-H Entrée de calcium depuis la pâte de ciment après le premier jour	Bartier et al. (2013a)
Bas-pH (ESDRED)	Argile à opaline	OpenGeoSys-GEM	25°C	30000 ans	Diffusion Cinétique sur quartz et argiles Porosité variable Echange cationique	Dissolution ettringite, C-S-H, CH Précipitation hydrotalcite, gypse phillipsite (temporaire), montmorillonite, calcite Ouverture de la porosité Altération max 10 cm	Dissolution du quartz, calcite, pyrite, illite, kaolinite Précipiation de montmorillonite Diminution de la porosité Altération max 10 cm	Berner et al. (2013)
CEM I	3 roches argileuses	GEMSPSI NAGRA/PSI CEMDATA07	25°C	>4000 ans	Thermodynamique Diffusion, advection Echange cationique Porosité variable, D_e variable	Décalcification Précipitation de brucite et gypse selon la roche Altération maximum 1 m (advection)	Dissolution kaolinite Précipitation calcite, montmorillonite, illite, phillipsite Altération maximum 2 m (advection)	Kosakowski and Berner (2013)
CEM I	Argillite de Tournemire	CrunchFlow EQ3/6 adaptée	15°C	15 ans	Thermodynamique et cinétique Diffusion Echange cationique	Décalcification Précipitation de tobermorite Diminution de la porosité sans échange cationique, ouverture de la porosité sinon	Précipitation de C-A-S-H, calcite, ettringite, gismondine, pas de gypse Dissolution argiles sauf montmorillonite, quartz stable Diminution de la porosité (si échanges cationiques)	Soler (2013)
CEM I	Argile de Boom	Adaptation de PHREEQC CEMDATA07	16°C		Diffusion Thermodynamique et cinétique Porosité variable + Archie	Précipitation de calcite : colmatage Précipitation temporaire de tobermorite, thaumasite, strätlingite Dissolution de CH, jennite, ettringite, monocarboaluminate Altération de quelques mm	-	Liu et al. (2014)
Portlandite + phases non réactives	Bentonite (50% smectite)	PHREEQC Minteq+katoite +tobermorite	-	100000 ans	Diffusion Themodynamique Porosité non variable	Décalcification Evolution des fronts en racine carré du temps 1,3 m d'alteration après 100000 ans	Dissolution totale de la montmorillonite Evolution des fronts en racine carré du temps	Neretnieks (2014)
Bas-pH (EDSRED, LAC)	Argile à Opaline	Hytec CEMDATA07 + C-S-H + M-S-H	25°C	5 ans	Diffusion Thermodynamique Porosité variable	Précipitation calcite, brucite, M-S-H Dissolution C-S-H 0,8, strätlingite Perturbation inférieure au mm	Peu de perturbation	Dauzeres et al. (2016)

CONCLUSION DE L'ETAT DE L'ART SUR LES EVOLUTIONS MINERALOGIQUES ENTRE LES MATERIAUX CIMENTAIRES ET ARGILEUX

L'eau pure est plus agressive qu'une eau minéralisée pour matériaux cimentaires. En effet, la présence d'ions favorise des précipitations. Notamment les carbonates favorisent la précipitation de calcite formant une couche protectrice à la surface du matériau cimentaire.

Dans le cas d'un matériau argileux interagissant avec une eau alcaline, la précipitation de C-S-H, voire de tobermorite ou bien de C-(A)-S-H est mise en évidence ainsi que de zéolithes (phillipsite et analcime le plus souvent). La dissolution des argiles principalement des smectites est montrée. L'illitisation du matériau argileux, c'est-à-dire la conversion de la smectite en illite, est évoquée, mais jamais affirmée. La présence de matière organique dans la roche semble avoir un effet protecteur sur les argiles.

Dans un système en interface, moins d'études existent. Le point notable se trouve au niveau de la précipitation des carbonates. En effet, la croûte de calcite se mettant en place dans le contexte d'une eau carbonatée réagissant avec un matériau cimentaire ne se met pas en place. Au contraire, la carbonatation est diffuse et se produit au sein du matériau cimentaire. Les séquences minéralogiques demeurent globalement les mêmes en système en interface que dans un système où le matériau est plongé dans une eau représentative de l'eau porale de l'autre type de matériau. Néanmoins, l'intensité des mécanismes et l'extension des fronts d'altération diffèrent.

Une température plus élevée accélère les processus réactionnels et favorise les phases les plus cristallines telles que la tobermorite et les zéolithes.

Les modélisations des interfaces béton / argile ne font pas consensus sur une séquence minéralogique à l'interface. Néanmoins, la décalcification du matériau cimentaire et des phénomènes de précipitation et de dissolution des phases argileuses est toujours mise en avant. A l'interface, la précipitation de calcite et de phases bien cristallisées (tobermorite, zéolithes) est prédite bien que ces phases ne soient pas mises en évidence à basse température. La profondeur d'altération est largement supérieure à celle calculée dans les modèles cherchant à reproduire des dispositifs expérimentaux.

Peu de modèles existent à une température autre que 25°C, température standard des données thermodynamiques voire de cinétique.

Les expériences menées en interface sont rares et d'autant plus rares à température élevée. L'objectif de l'étude qui va suivre est de poursuivre ces investigations sur les interfaces argile / béton à 70°C afin de d'étendre la gamme de température de compréhension. Gamme dans laquelle les interfaces de types béton / argile pourront se trouver au sein d'un stockage géologique profond du fait de l'exothermicité des déchets nucléaires de haute activité.

Des interfaces entre des matériaux cimentaires et des matériaux argileux existent dans d'autres contextes, notamment celui du stockage du CO_2 ou de l'exploitation pétrolière, mais les conditions de pH, de température et de pression sont très différentes. La présente bibliographie n'a donc pas été étendue à ces cas éloignés du stockage géologique profond des déchets radioactifs.

Deux expériences sont menées de front. Une étude en conditions *in situ* dans le tunnel de Tournemire et une étude en laboratoire en cellules de diffusion. Leurs résultats expérimentaux ainsi que leur modélisation en termes de minéralogie sont exposés ci-après.

3.2. Caractérisation des interfaces CEM I / argilite après un an de contact en condition *in situ*

Cette section fait l'objet d'un article « Impact of a 70 °C temperature on an ordinary Portland cement paste/claystone interface: An in situ experiment. » *publié dans* Cement and Concrete Research (Lalan et al. 2016).

3.2.1. Localisation de l'interface initiale

Lors de la manipulation et des découpes de la carotte CEM 1, il s'est avéré que les matériaux se séparaient selon un plan laissant apparaitre deux surfaces couvertes de phases blanches et bleutées (Figure 3.5). Quels que soient les efforts, il a été impossible de garder en place les matériaux à cause de ce **plan de fragilité mécanique**. Durant toute la suite de ce manuscrit, ces surfaces seront appelées **surfaces de séparation**.

Figure 3.5 : vue des surfaces de séparation, côté pâte de ciment (gauche) et côté argilite (droite) présence de phases blanches et bleues

Ces phases blanches et bleutées ont été prélevées sur un échantillon à l'aide d'une pointe diamant puis pesées afin d'évaluer leur quantité (Tableau 3.6). La quantité totale de ces phases blanches est de l'ordre de 3,90 mg.cm^{-2} sur la surface côté argilite et de 9,30 mg.cm^{-2} sur la surface coté pâte de ciment a été évaluée par grattage avec une pointe diamant, soit 130 g.m^{-2} de surface de séparation.

Tableau 3.6 : évaluation de la quantité de phases blanches sur les surfaces de séparation

	Surface de prélèvement (cm^2)	Masse (mg)
Bloc B côté pâte de ciment	20	186
Bloc B côté argilite	23,6	92

Deux hypothèses peuvent être faites quant à l'origine de ce plan de séparation :

- ce plan de fragilité mécanique correspond à l'interface initiale,
- ce plan de fragilité est la conséquence de l'altération et ne correspond pas à l'interface initiale.

Deux textures différentes sont visibles sur les microradiographies des échantillons côté pâte de ciment ainsi que des structures litées et formées de framboïdes de haute intensité en niveau de gris, traduisant la présence de structures très denses (Figure 3.6-a). Les résultats en spectroscopie infrarouge montrent également la présence de kaolinite (Figure 3.6-c) et de quartz jusqu'à 200 µm de la surface de séparation côté pâte de ciment. A la lueur de cette remarque, un regard plus précis a été porté sur les cartes élémentaires obtenues en EDS de la zone d'interface. Des taches de haute intensité se superposent à la fois sur les cartographies du fer et du soufre et correspondent à des taches d'intensité nulle sur les cartographies des autres éléments (Figure 3.6-b). Ces structures sont des pyrites. Or, les pyrites ne sont présentes que dans l'argilite. Il existe donc une bande plus ou moins épaisse avec une signature d'argilite contre le matériau cimentaire. **L'interface est cohésive et en retrait de la surface de séparation**, la seconde hypothèse est validée. Il faut préciser qu'aucune structure de type pâte de ciment n'est visible du côté argilite de la surface de séparation.

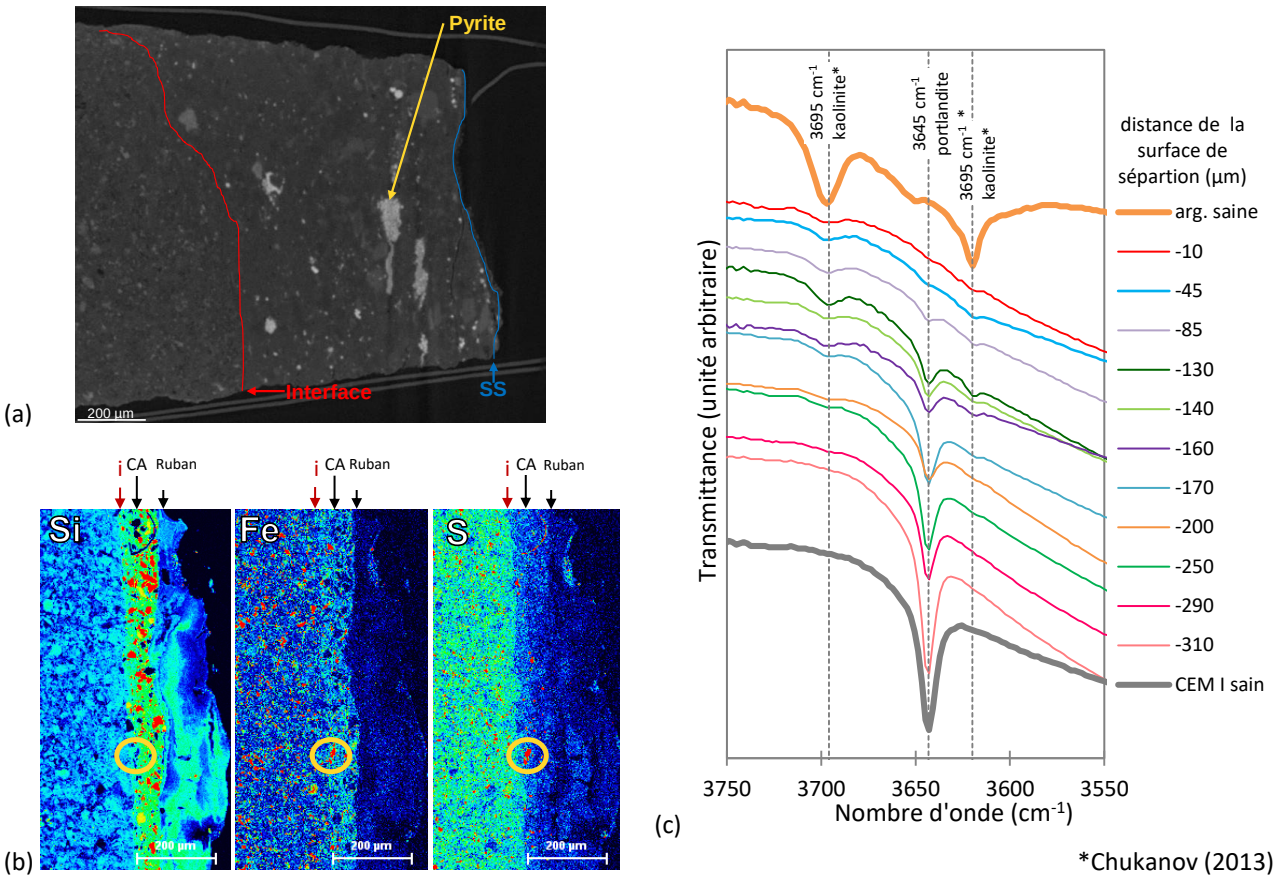


Figure 3.6 : localisation de l'interface sur des échantillons côté pâte de ciment : l'interface (i) est cohésive et en retrait de la de la surface de séparation (SS) derrière une couche d'argilite (CA).
(a) Coupe obtenue par µ-tomographie, (b) carte élémentaire du silicium, du fer et du soufre mise en évidence des pyrites, (c) spectres centrés sur les pics de la kaolinite dans l'infrarouge proche

L'épaisseur de cette couche de type argilite accolée à la pâte de ciment est variable et parfois même absente. Elle est de l'ordre du millimètre sur l'échantillon de µ-tomographie alors qu'elle n'est que d'une cinquantaine de microns sur les extraits de cartographies EDS voire inexistante par endroit (Figure 3.6 et annexes H et J). La **couche d'argilite forme des lentilles entre l'interface et la surface de séparation**. Bien que difficile à interpréter, une explication plausible à la présence de ces lentilles d'argilite collées à la pâte de ciments est qu'elles sont la trace de boue d'argilite se formant à partir des poussières restant au fond du forage et de l'eau de la pâte de ciment fraîche.

La présence de cette couche d'argilite accolée au matériau cimentaire impose une attention particulière pour replacer l'interface par rapport à la surface de séparation. L'interface est la limite entre le matériau cimentaire et la couche d'argilite ou bien l'argilite massive. La surface de séparation est la limite fragile. Elle se situe entre l'argilite massive et la couche à argilite ou bien la pâte de ciment. Elles peuvent ainsi être par endroit confondues. Cette étape est préalablement effectuée sur toutes les analyses. Lorsque des images sont obtenues (MEB, EDS, µ-tomographie, imprégnation ^{14}C-PMMA), la distinction est faite visuellement à partir d'arguments de chimie ou de texture (cf. ci-dessus). Lorsqu'une série de valeurs est obtenue, analyse en aveugle, l'argumentaire est plus difficile. Ci-après est donné un exemple à partir des résultats obtenus en DRX (Figure 3.7).

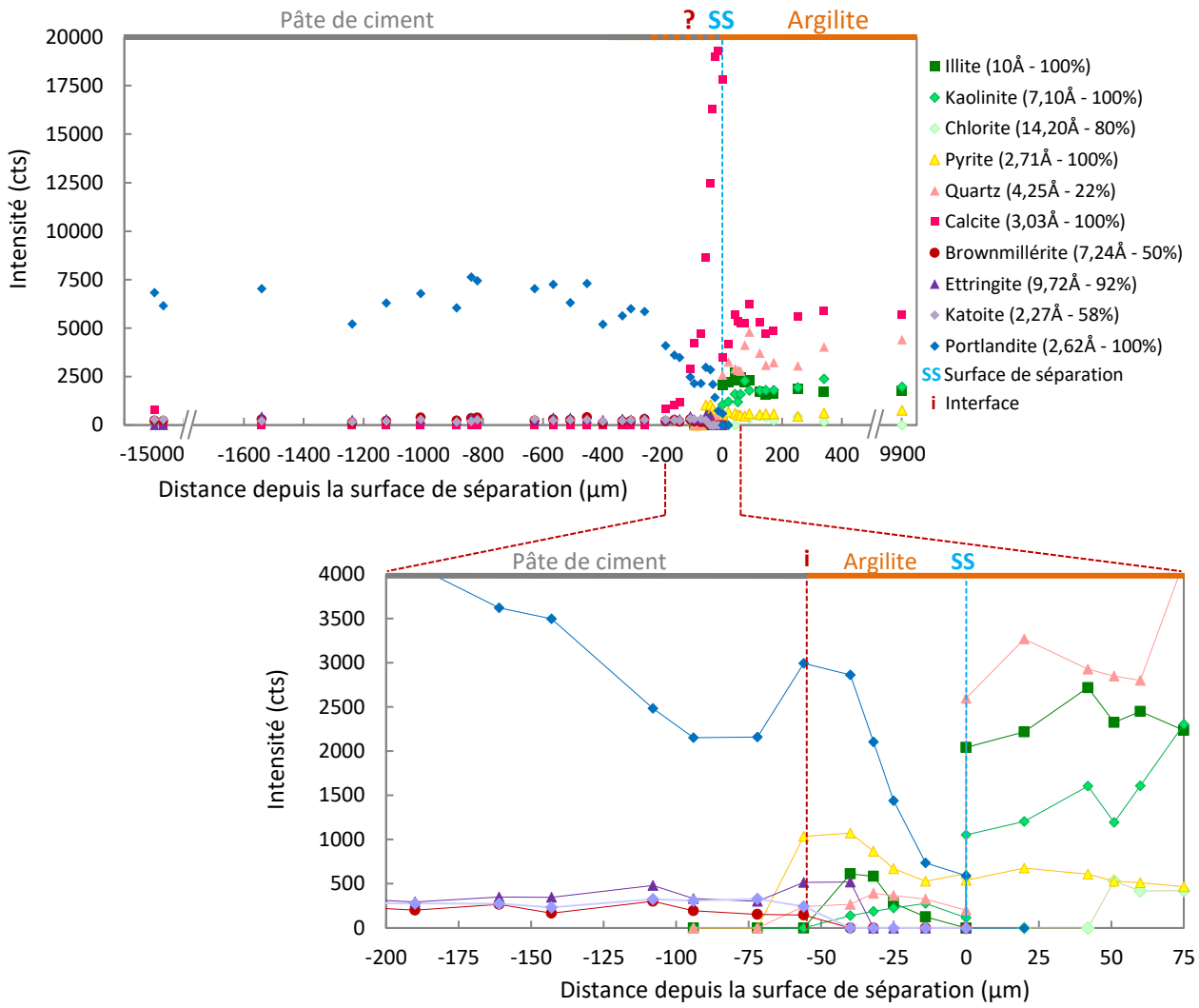


Figure 3.7 : illustration de l'argumentaire pour définir la place de l'interface à partir des résultats de DRX ensemble des phases primaires en DRX (haut) - zoom sur la zone d'interface (bas), seules les phases utiles à l'argumentaire sont conservées, les lignes sont ajoutées pour faciliter la lecture

Du côté argilite de la surface de séparation, aucune phase cimentaire n'est mise en évidence (Figure 3.7). Encore une fois, la DRX confirme les observations précédentes, la pâte de ciment n'est pas visible côté argilite de la surface de séparation. Côté pâte de ciment de la surface de séparation, contre cette surface de séparation, des phases de l'argilite sont mises en évidence par DRX (quartz, illite, kaolinite et pyrite) bien que leur signal soit plus faible, et, mise à part la portlandite, aucune phase cimentaire n'est observée. Cette couche avec une signature d'argilite a une épaisseur d'environ 55 µm. A partir de cette profondeur, le signal de phases caractéristiques du matériau cimentaire telles que la brownmillérite, la katoïte et l'ettringite commence à être repéré. Contrairement à la katoïte et à l'ettringite qui peuvent précipiter dans un contexte d'altération béton argile, la brownmillérite, un anhydre du ciment, ne se forme pas dans ces conditions. Cette phase permet de discriminer la pâte de ciment de l'argilite et de fixer l'interface à 55 µm de la surface de séparation pour l'échantillon analysé par DRX.

Un doute néanmoins demeure à cause de la pyrite et la portlandite. En effet, le signal de la pyrite est difficilement distinguable au sein d'un diffractogramme d'une pâte de ciment car ses pics principaux se superposent avec certaines phases cimentaires. Notamment, le pic principal de la pyrite se confond avec certains pics de la katoïte et des anhydres du ciment. Ainsi, en confrontant plusieurs pics caractéristiques, sa présence est affirmée jusqu'à 55 µm dans la pâte de ciment, mais l'intensité rapportée dans la Figure 3.7 n'est pas entièrement le fait de la pyrite. Le signal de la portlandite est repéré dès la surface de séparation dans une zone qui, d'après le raisonnement précédent, est de l'argilite. De plus, les pics caractéristiques de la portlandite ne se confondent pas avec les autres phases dans un diffractogramme l'argilite. De la portlandite semble présente dans la couche d'argilite. Or, Figure 3.6-c, bien que les analyses aient été faites sur un échantillon prélevé à un autre endroit de la carotte *in situ*, les premiers

spectrogrammes infrarouges ne mettent pas en évidence de la portlandite. La portlandite analysée dans les premiers micromètres du côté pâte de ciment de la surface de séparation par DRX est probablement de la portlandite présente plus en profondeur, mais avec laquelle la poire de rayon X interfère. A la vue de ce raisonnement et de la place des autres phases cimentaires et de l'argilite, la place de l'interface initiale pour cet échantillon est fixée à -55 µm.

3.2.2. Evaluation de la perturbation non minérale : l'apport de l'isotopie du strontium

Le strontium, un alcalino-terreux, peut se substituer au calcium dans la structure des minéraux. Le strontium est un élément présentant quatre isotopes stables dont le ^{87}Sr qui a une origine radiochimique. Il est issu de la β-désintégration du rubidium 87. Le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ est fonction de la quantité de rubidium dans le matériau lors de sa formation, du temps et des éventuels mélanges. Chaque matériau ou roche a donc une signature isotopique qui lui est propre. Les valeurs de référence du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ choisies pour les matériaux sont, pour la pâte de ciment, la valeur moyenne mesurée sur une éprouvette de pâte de ciment coulée lors de la mise en place du dispositif *in situ* et issue de la même gâchée, soit 0,708627 $\pm 3{,}7.10^{-6}$ et pour l'argilite, la valeur moyenne de l'argilite âgée du Toarcien supérieur à Tournemire, soit 0,70779 (Michel 1999). Cette valeur a été confirmée par des études plus récentes (Bartier et al. 2013a; Techer et al. 2012) et sur des échantillons d'argilite prélevés à proximité du dispositif d'étude.

Les analyses isotopiques portent sur les phases solubles, celles susceptibles d'être les plus mobiles lors des interactions chimiques. Ces phases solubles sont extraites des matériaux préalablement réduits en poudre par lessivage en acide acétique de faible normalité. Dans l'argilite saine, ce protocole libère les calcites et les sels de la roche sans affecter les minéraux argileux. Les calcites sont relativement riches en Sr contrairement aux sels. Les compositions isotopiques mesurées dans la phase soluble de l'argilite sont donc, par approximation, celles des calcites. Au sein des matériaux cimentaires, de nombreuses phases minérales sont susceptibles de réagir lors de la mise en contact du matériau avec l'acide acétique. Les C-S-H, la portlandite et la calcite sont rapidement déstabilisés et dans les milieux les plus agressifs, les AFt et les AFm également. Le strontium mesuré dans le lessivât de la pâte de ciment est celui extrait des calcites, de la portlandite et des C-S-H. Dans la zone d'interface, perturbée, les minéraux secondaires néoformés à l'issue des processus d'interaction et instables en milieu acide, sont également extraits. Il s'agit notamment de carbonates et de C-S-H.

Les échantillons sous la forme de poudre sont obtenus par abrasions successives sur deux quarts du dispositif *in situ*. La première série de poudres a été obtenue par abrasion sur des disques de papier abrasif au carbure de silicium (SiC). Il s'est avéré que la colle maintenant les grains de SiC sur les disques contient du strontium et a pollué les premières mesures isotopiques. C'est pourquoi, après qu'une série de tests sur les moyens permettant d'obtenir des échantillons par abrasion sans pollution a été faite, le choix s'est porté sur des disques abrasifs diamantés (Brot) et une seconde série d'échantillons a été obtenue. Les résultats sont consignés dans la Figure 3.8 ; la série abrasée sur disques au SiC est appelée A en symboles vides et la série abrasée sur disques diamantés est appelée B en symboles pleins gris. Il est à noter que la quantité de strontium total dans la pâte de ciment est relativement importante en comparaison avec l'argilite. Les échantillons d'argilite sont donc plus sensibles à cette pollution que ceux de pâte de ciment.

Côté pâte de ciment, la diminution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ s'explique par la précipitation de minéraux piégeant du strontium appauvri en ^{87}Sr par rapport au strontium du matériau originel. La néoformation de ces minéraux résulte de la circulation d'un fluide en provenance de l'argilite et chargé en calcium et en strontium. Dans la pâte de ciment, les séries d'analyse, A et B, sont légèrement différentes. La série A montre une tendance à l'augmentation du signal en s'éloignant de la surface de séparation sur 900 µm, au contraire, la série B se stabilise dès 450 µm, bien que les valeurs restent proches. Or, la série A est également analysée en spectroscopie infrarouge, où il a été vu qu'une couche d'argilite est présente avec le signal de la kaolinite et du quartz s'enfonçant sur 250 µm de la surface de séparation (Figure 3.6-c). Ceci souligne l'effet la présence ou l'absence d'une couche d'argilite côté pâte de ciment de la surface de séparation entraînant vraisemblablement des hétérogénéités des phénomènes de transport.

Néanmoins, il est possible de conclure qu'au cours de l'interaction argilite / pâte de ciment, **un flux élémentaire provenant de l'argilite a affecté la pâte de ciment sur au moins 450 µm de profondeur**. Le Sr d'origine sédimentaire

s'ajoute au Sr cimentaire et en proportion abaisse le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$. Plus en profondeur, aux incertitudes près, les valeurs obtenues ne sont pas significativement différentes de celles mesurées dans la pâte de ciment saine.

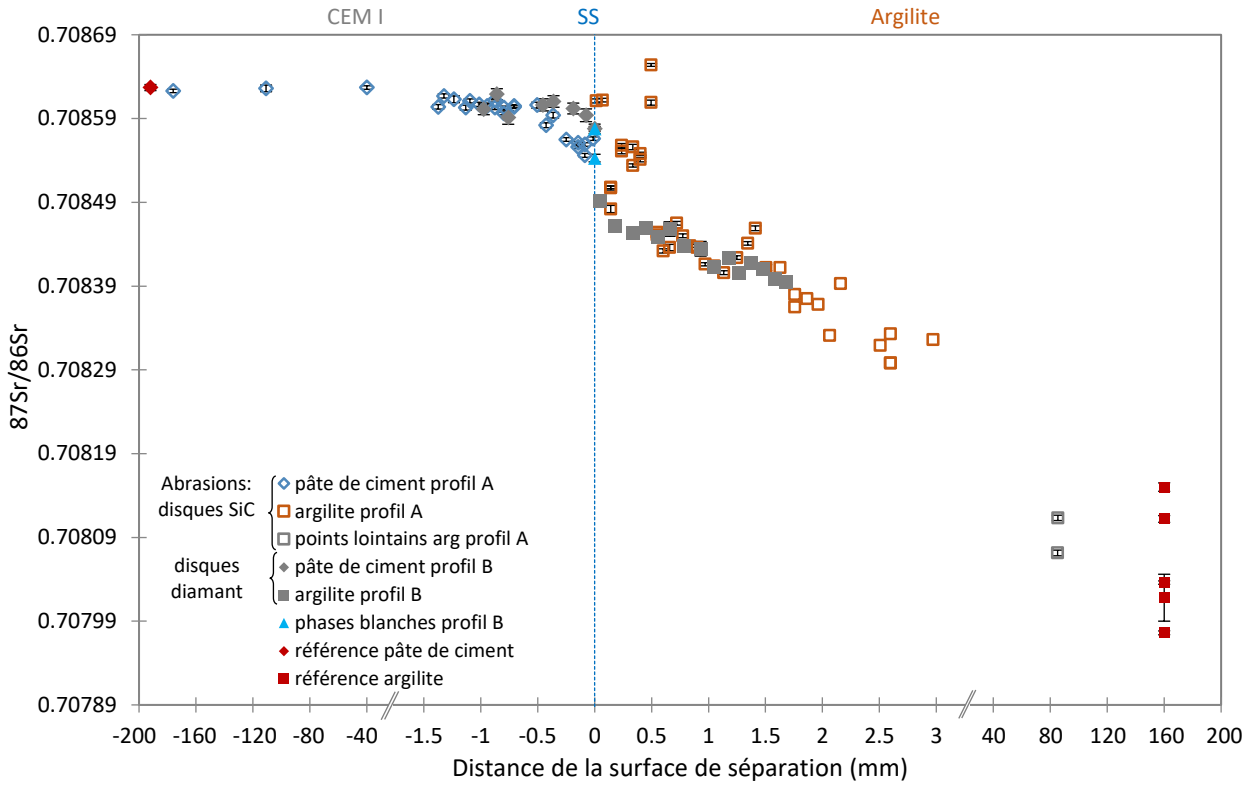


Figure 3.8 : évolution des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ au sein de la pâte de ciment et de l'argilite

Les phases blanches prélevées à l'interface à l'aide d'une pointe diamantée au niveau de la surface de séparation présentent un rapport isotopique intermédiaire entre les valeurs mesurées dans la pâte de ciment et celles mesurée dans l'argilite.

Dans l'argilite, le rapport isotopique diminue en s'éloignant de l'interface. Les dents de scie visibles sur la série A ne le sont pas sur la série B. Les dents de scie peuvent s'expliquer par une pression plus au moins forte exercée sur le papier abrasif au SiC selon les échantillons et donc une incorporation plus ou moins importante du Sr contenu dans la colle. La série B, série sans pollution, décroit de façon quasi-linéaire (r^2=0,92). La tendance générale entre les deux séries est donc la même bien que la série A ne puisse donc pas être analysée dans le détail.

Le niveau de référence de l'argilite n'a pas été retrouvé dans la zone examinée (de zéro à 3 mm côté argilite). L'échantillon prélevé à 3 mm de la surface de séparation présente une valeur élevée pour une argilite bien qu'il soit relativement éloigné de l'interface. Néanmoins, des échantillons prélevés à l'envers du bloc soit autour de 8,5 cm de la surface de séparation ont une composition isotopique comparable à la référence. La température imposée dans le dispositif et qui, d'après les modélisations thermiques, est supérieure à 45°C de 0 à 10 cm de l'interface, ne modifie pas le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la roche indépendamment de la présence de la pâte de ciment. Cette hypothèse est en accord avec des travaux antérieurs menés à l'université de Nîmes (communication personnelle I. Techer). **Un fluide élémentaire provenant de la pâte de ciment a traversé l'argilite sur plus de 3 mm et moins de 8 cm.** Si la tendance linéaire trouvée sur les premiers centimètres est poursuivie jusqu'à atteindre le niveau de référence, la perturbation serait d'au moins 5,5 mm.

L'évolution du rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ à l'interface pâte de ciment / argilite renseigne sur la profondeur atteinte par les flux élémentaires de strontium, et donc, par extrapolation, de calcium. Au moins deux flux sont mis en évidence. Un flux de calcium provenant de l'argilite et pénétrant sur au moins 450 µm dans la pâte de ciment, conséquence de la concentration en solution plus importante de calcium dans l'eau porale de l'argilite par rapport à celle de la pâte de ciment saine. Puis, un flux beaucoup important provenant de la pâte de ciment et traversant l'argilite sur plus de 3 mm, conséquence de l'altération des phases calciques du matériau cimentaire renversant le gradient de concentration du calcium en solution entre les deux matériaux (Bartier et al. 2013a).

3.2.3. Evolutions minéralogiques

3.2.3.1. Décalcification et carbonatation de la pâte de ciment

D'après les cartographies en MEB-EDS du calcium (Figure 3.9), la déplétion en calcium est la plus importante dans la pâte de ciment lorsqu'il n'y a pas de couche d'argilite (CA) accolée à la pâte de ciment (annexe D). Dans la zone de décalcification intense (DI), les grains intenses visibles dans la zone saine sont absents. Ces grains sont des amas de portlandite. Sur la Figure 3.9 a et c, le choix a été fait de se placer dans une zone où la couche d'argilite est très fine, voire absente, de manière à avoir la déplétion en calcium la plus importante possible. Ainsi après un an d'interaction, en condition *in situ*, une décalcification se produit et s'enfonce sur au moins 500 µm dans le matériau lorsqu'il n'y a pas d'argilite accolée à la pâte de ciment. Par endroit, la zone de décalcification intense s'étend jusqu'à 400 µm.

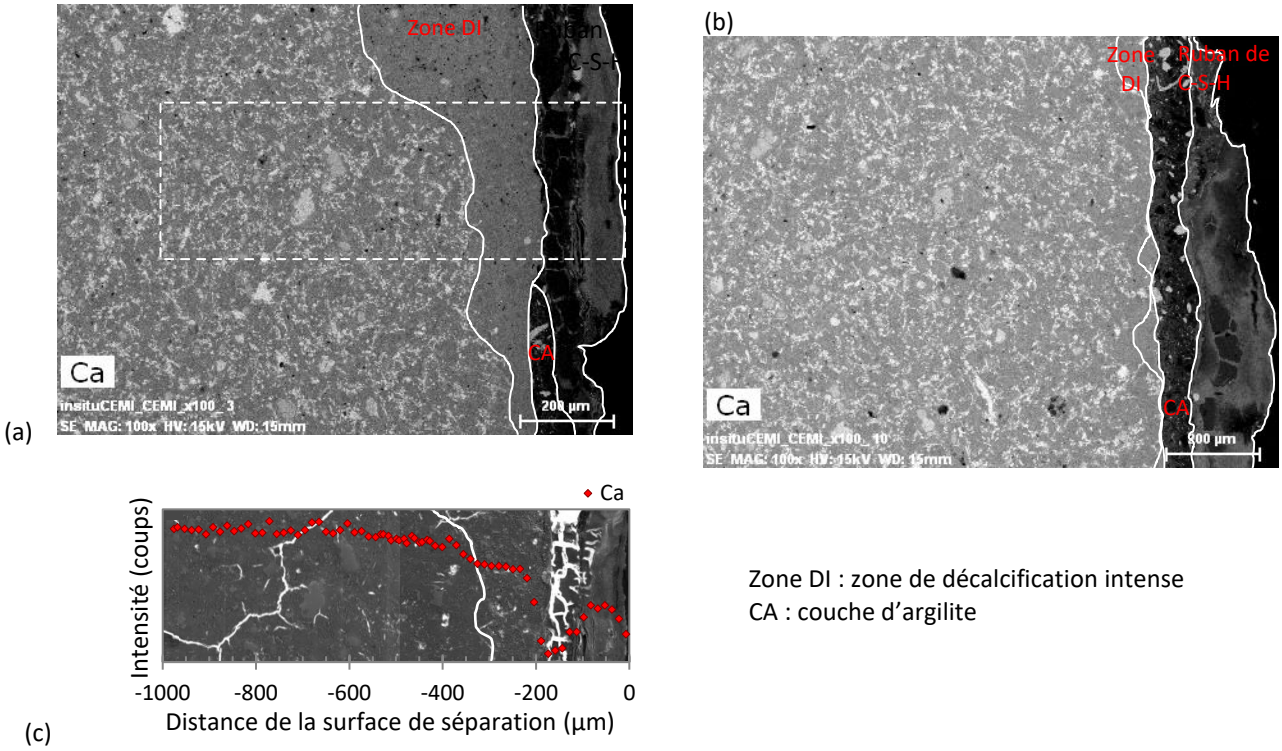


Figure 3.9 : comparaison des profondeurs d'altération dans la pâte de ciment en présence (a) ou en absence (b) d'une couche d'argilite sur les cartographies élémentaires du Ca en EDS. (c) Cliché MEB-ES et profil du Ca de la zone signalée en tireté sur (a). La surface de séparation se trouve sur la droite de chacun des trois clichés.

Le profil de l'intensité du pic principal de la portlandite à 2,62 Å en DRX est similaire à celui du calcium en EDS (Figure 3.9 et Figure 3.10). La perturbation s'étend sur environ 400 µm. La portlandite se dissout à l'approche de l'interface. En thermogravimétrie (Figure 3.10), le même profil est retrouvé, mais la **décalcification s'enfonce plus profondément dans le matériau sur environ 800 µm**. La **portlandite est totalement dissoute sur au moins 100 µm**. Dans cette zone, la portlandite n'assurant plus ses propriétés tampon du pH, les C-S-H doivent être partiellement décalcifiés.

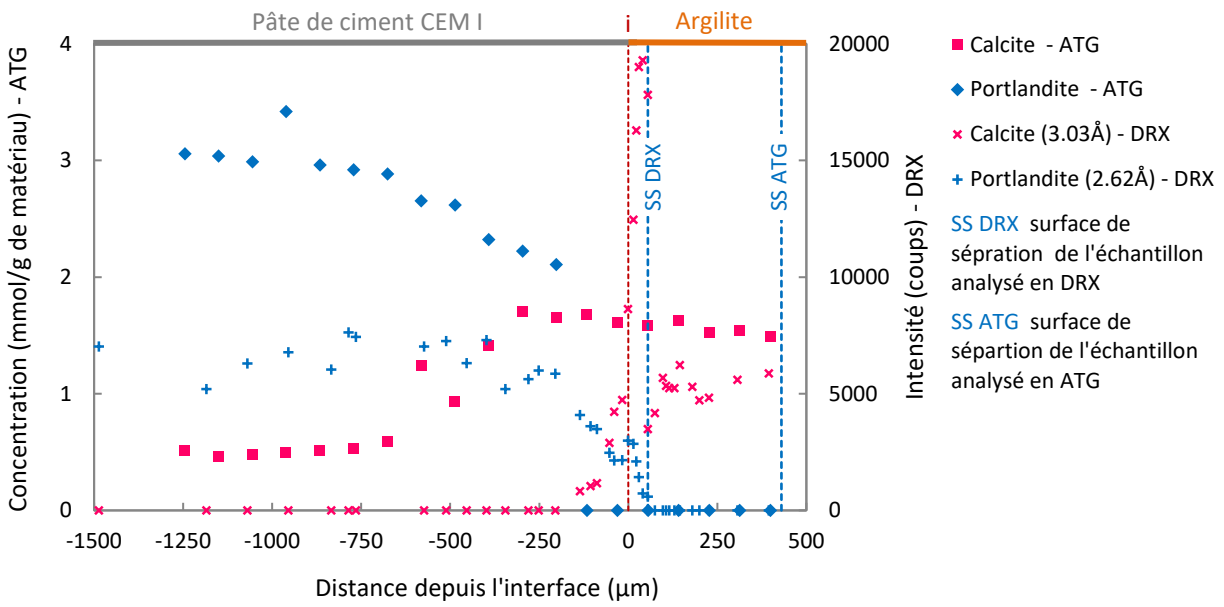


Figure 3.10 : profils perpendiculaires à l'interface de la portlandite et de la calcite en ATG et en DRX

Un autre indice de la décalcification des C-S-H est apporté par la spectroscopie infrarouge (Figure 3.11). Un des domaines caractéristiques des C-S-H se trouve dans la zone de 950 à 1100 cm^{-1} (Yu et al. 1999). Dans cette zone, dans le matériau sain, le bombement des C-S-H est centré sur 975 cm^{-1}. Cette même valeur se retrouve pour l'abrasion la plus lointaine de la surface de séparation (-505 µm). Les C-S-H y sont considérés non altérés. Ce bombement se décale vers des nombres d'onde plus grands en se rapprochant de la surface de séparation. En s'appuyant sur la Figure 3.6-c, montrant le domaine de l'infrarouge proche de ces mêmes spectrogrammes, la présence d'une couche d'argilite est avérée entre la surface de séparation et -200 µm. Il y a donc dans la pâte de ciment une zone de transition des C-S-H où le rapport C/S diminue. **Les C-S-H sont partiellement décalcifiés dans la pâte de ciment.**

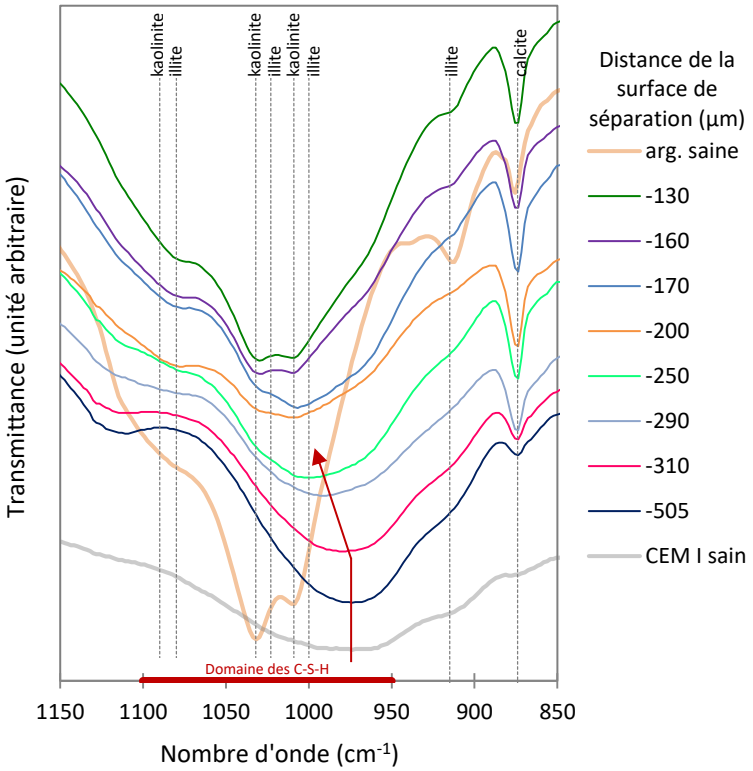


Figure 3.11 : extrait des spectres infrarouges dans le domaine des infrarouges moyens

Quatre méthodes ont permis de mettre en évidence ce mécanisme de décalcification : l'analyse thermogravimétrique, la DRX, MEB-EDS et la microtomographie. Or, les échantillons utilisés lors de ces quatre types d'analyse sont de différents ordres :

- ATG : analyse quantitative de la portlandite sur un échantillon sous forme de poudre moyennant un volume d'environ 40 mm^3,
- DRX : analyse non quantitative de la portlandite sous un rayon X de quelques mm^2 de diamètre pouvant interagir sur quelques µm de profondeur avec le matériau,
- EDS : analyse semi-quantitative du calcium moyennée sur des surfaces de 14x360 μm^2 sur une section polie,
- µ-tomographie X : analyse d'image, dépendante de l'utilisateur et de la résolution, qualitative, échantillon de taille millimétrique.

La Figure 3.12 permet la comparaison entre ces méthodes, les valeurs sont normalisées par rapport à la valeur dans la zone saine. Le même profil est mis en évidence, mais la µ-tomographie ainsi que les EDS définissent un profil moins linéaire dans la zone décalcifiée. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces deux méthodes ne permettent pas de discriminer uniquement la portlandite. L'EDS présente un profil du calcium et ainsi tient compte de toutes les phases calciques (portlandite, calcite, mais aussi les autres minéraux calciques du ciment : C-S-H, ettringite…). La µ-tomographie s'appuie sur une évaluation morphologique des phases et les niveaux de gris ne permettent pas de distinguer exclusivement la portlandite d'autres phases telles que l'ettringite, la calcite et les C-S-H. Le profil obtenu en DRX est assez perturbé. L'ATG est donc la méthode la plus fiable pour évaluer la décalcification due à la dissolution de portlandite. Selon cette méthode, la dissolution de la portlandite est de l'ordre de 800 µm après un an d'altération (Figure 3.10).

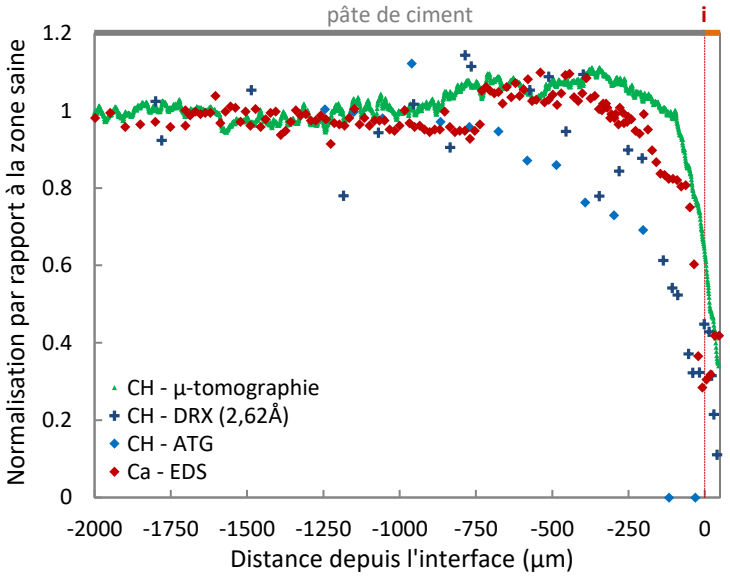


Figure 3.12 : comparaison entre l'ATG, l'EDS et la µ-tomographie pour évaluer la décalcification

Les mesures en ATG, DRX et spectroscopie infrarouge montrent la précipitation de calcite dans la pâte de ciment (Figure 3.10 et Figure 3.11), de rare macro-cristaux de calcite sont visible à l'interface ou au niveau de la surface de séparation. **La précipitation de calcite est diffuse au sein de la matrice de la pâte de ciment sur plus de 700 µm**. En DRX, au niveau de la surface de séparation (SS DRX), le signal de la calcite augmente fortement. Ce n'est pas corroboré par l'ATG (SS ATG). Des cristaux ponctuels de calcite précipitant au niveau de la surface de séparation peuvent expliquer un signal très fort en DRX alors qu'en ATG, le résultat obtenu est une moyenne sur un volume d'échantillon. Dans l'argilite, côté argilite de la surface de séparation, une diminution du signal de la calcite est à noter sur environ 50 µm (Figure 3.10). **L'argilite est légèrement décarbonatée sur une profondeur de 50 µm**.

La décarbonatation de l'argilite est confirmée par les données en isotopie du strontium. En effet, le ratio isotopique dans la pâte de ciment à proximité de l'interface est plus faible (Figure 3.8), cela signifie qu'un fluide chargée en strontium et donc en calcium a pénétré dans la pâte de ciment. Ce calcium et ce strontium ne peuvent être libérés que par la phase soluble à savoir des minéraux de type carbonate.

De la calcite néoformée précipite à l'interface à partir des ions calcium libérés par la portlandite du matériau cimentaire et aux ions calcium et carbonates libérés par la dissolution de la calcite de l'argilite. Une autre partie des carbonates provient de l'eau porale de l'argilite. Ce mécanisme de décalcification / carbonatation peut être formalisé par l'équation suivante :

$$\text{portlandite} + \text{carbonates} \rightarrow \text{calcite} + \text{eau}$$

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$$

La portlandite est une réserve importante d'ions hydroxyde, sa consommation se traduit par une diminution du pH de la solution interstitielle (Usdowski 1982). Il faut également noter que le volume molaire de la calcite est supérieur à celui de la portlandite, 36,9 contre 33,2 $cm^3.mol^{-1}$. La précipitation de ce minéral n'est, sans doute, pas sans conséquence sur la microstructure du matériau cimentaire bien qu'elle ne mène pas à la fissuration du matériau.

3.2.3.2. Altération des phases argileuses et dissolution partielle du quartz dans l'argilite

Comme cela a été vu dans les paragraphes précédents, deux zones d'argilite sont à distinguer : l'argilite, dite massive, du côté argilite de la surface de séparation et une couche d'argilite (CA) en forme de lentille restant collée à la pâte de ciment côté pâte de ciment de la surface de séparation.

Pour l'argilite massive (Figure 3.5, abscisses positives), dans la zone la plus lointaine de la surface de séparation, soit aux abscisses les plus grandes, cinq espèces minérales sont suivies : la calcite, la kaolinite, l'illite, la calcite, la pyrite et la chlorite. Il est à noter que le ratio intensité de la kaolinite sur intensité de l'illite est supérieur à 1. L'intensité de ces espèces est globalement constante jusqu'à 110 µm de la surface de séparation et est comparable à celle mesurée à près de 10 cm de la surface de séparation (Figure 3.7 – haut). La minéralogie de cette zone est considérée comme saine. A partir de 110 µm jusqu'à la surface de séparation, l'intensité de la pyrite demeure la même, il n'y a donc pas de déstabilisation de la matrice. Le ratio en intensité kaolinite sur illite s'inverse. La chlorite et la calcite sont partiellement dissoutes sur 50 µm depuis la surface de séparation. Dans cette même zone, le signal du quartz diminue également. Le quartz est une phase très stable avec une cinétique lente, mais l'augmentation de la température et le pH élevé à l'interface peuvent favoriser sa dissolution partielle en augmentant sa solubilité et sa cinétique de dissolution. La dissolution du quartz a déjà été observée dans l'argilite de Tournemire, mais à température ambiante après un contact de 18 ans (Bartier et al. 2013a) et 125 ans (Tinseau et al. 2006).

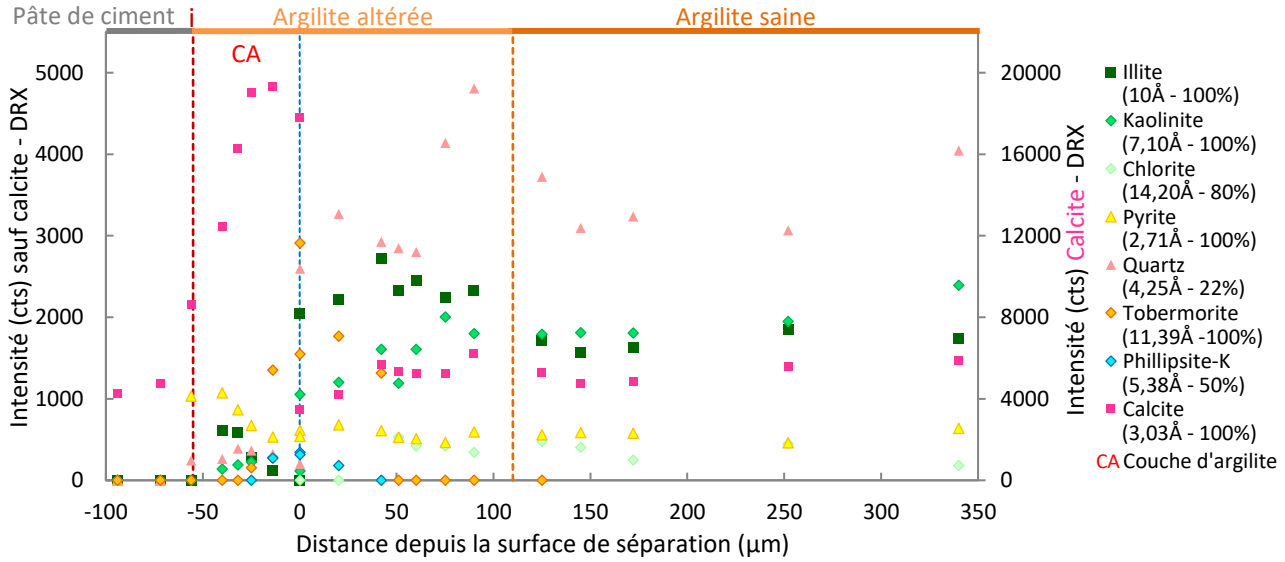


Figure 3.13 : profil en DRX centrée sur l'argilite des phases de l'argilite et des phases secondaires

Un signal plus fort de l'illite aux dépens de celui de la kaolinite peut être le signe d'une illitisation de l'argilite. Ce phénomène est bien documenté et traduit la transformation des minéraux argileux en illite. Plusieurs mécanismes conduisent à la formation de l'illite notamment des phénomènes de dissolution / précipitation ou de transformation à l'état solide par sorption de potassium. Dans le cas de dissolution / précipitation, l'illite peut se former à partir de la

montmorillonite (smectite) ou bien de la smectite des feuillets interstratifiés illite / smectite et du potassium apporté par le panache alcalin ou bien à partir de la dissolution de la kaolinite (Altaner & Ylagan 1997).

L'analyse de la fraction inférieure à 2 µm de la roche est préconisée pour suivre les minéraux argileux. En effet, la fraction inférieure à 2 µm dans l'argilite ne renferme que des minéraux argileux et son analyse permet de s'affranchir de l'influence des minéraux non argileux. Un protocole d'extraction de la fraction argileuse (Bartier et al. 2013a) a été suivi pour deux échantillons d'argilite. L'extraction de la fraction argileuse demandant beaucoup de matériel afin d'avoir suffisamment de matière pour la DRX, les échantillons préparés représentent une épaisseur de 0,5 mm, le premier de 0 à 0,5 mm de la surface de séparation côté pâte de ciment, le second de 0,5 à 1 mm de cette même surface. Les analyses en DRX sur cette fraction n'ont pas permis de montrer une évolution significative de la composition de la fraction argileuse par rapport à celle de l'argilite saine. L'altération étant de l'ordre de la centaine de micromètres selon la DRX sur les échantillons massifs, le pas d'échantillonnage pour l'analyse de la fraction argileuse est sans doute trop grand pour espérer mesurer une évolution.

L'altération de l'argilite massive a donc eu lieu sur environ 110 µm depuis la surface de séparation et la dissolution partielle du quartz, de la calcite, de la chlorite et de la kaolinite. Il est probable que ces dissolutions aient favorisé la formation d'illite.

Les analyses successives en DRX montrent que sur l'échantillon des Figure 3.7 et Figure 3.13, côté pâte de ciment de la surface de séparation, une couche d'argilite (CA) était présente entre la surface de séparation et le matériau cimentaire. Sur cet échantillon, la couche d'argilite est d'environ 55 µm d'épaisseur. Dans cette zone, les signaux du quartz, de la kaolinite et de l'illite sont bas par rapport à ceux mesurés dans la zone saine, le signal de la kaolinite est plus fort que celui de l'illite et la chlorite est absente. Cette couche d'argilite présente les mêmes signes d'altération de ses phases initiales que l'argilite dite massive auxquels s'ajoute une forte carbonatation (paragraphe 3.2.3.1).

Sachant que l'échantillon est abrasé entre chaque analyse en DRX, l'obtention d'un tel profil est destructrice pour l'échantillon. Des analyses supplémentaires pour confirmer les éléments mis en évidence n'ont donc pas été possibles. Néanmoins, en s'appuyant sur un échantillon préparé pour la microtomographie et présentant une épaisse couche d'argilite, quelques observations supplémentaires sont ajoutées. La µ-tomographie n'étant pas destructive, une section polie de cet échantillon a été préparée pour le MEB-EDS. Dans la couche d'argilite, un enrichissement en alcalins (K et Na) et en soufre ainsi qu'une déplétion en aluminium et en silicium est visible (Figure 3.14).

La déstabilisation de la chlorite et de la kaolinite libèrent de l'aluminium et du silicium dans l'eau porale, celle du quartz uniquement du silicium. Ceci explique les déplétions de ces éléments mises en évidence sur les cartographies (Figure 3.14). La précipitation d'illite remobiliserait en partie ces éléments ainsi que du potassium. Ce dernier ainsi que le sodium peuvent aussi être sorbés par les argiles. Ces deux processus expliquent l'augmentation du signal de ces deux éléments dans les cartographies élémentaires. La concentration en soufre est aussi très importantes dans l'argilite altérée, or aucune phase contenant du soufre, mise à part la pyrite, n'a été mise en évidence par DRX (ni gypse, ni anhydrite, ni ettringite, ni monosulfoaluminate…) bien que du gypse ait déjà été observé à des interfaces à température ambiante en condition déssaturée (Lerouge et al. 2014). Le soufre doit donc être sous une autre forme.

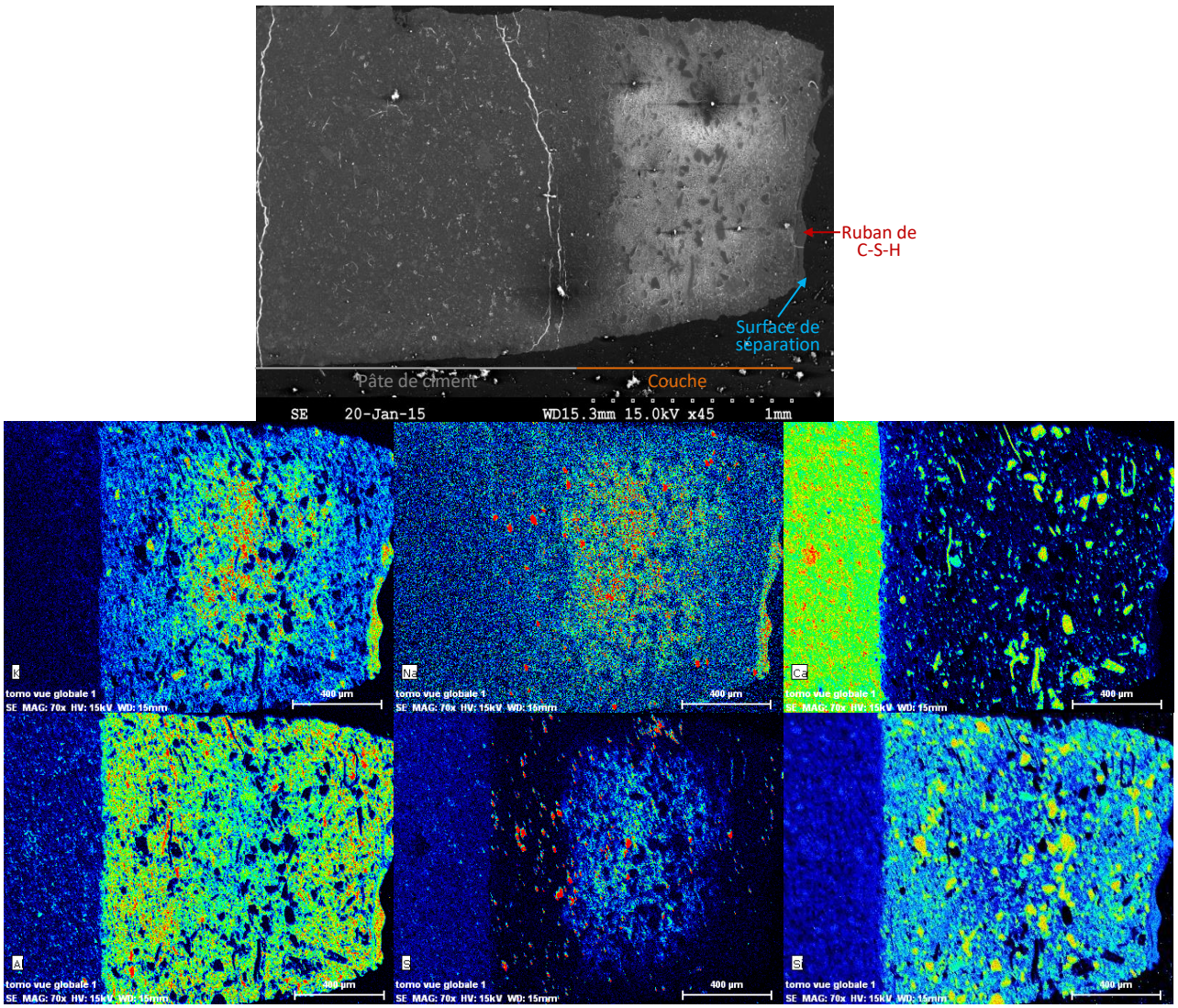


Figure 3.14 : microphotographie et cartographies élémentaires MEB-EDS sur l'interface et la couche d'argilite (échantillon µ-tomographié)

Comme cela est le cas dans d'autres études (e.g. Jenni, Andreas et al. 2014), il est difficile de conclure sur l'altération dans l'argilite. Les mesures sur les matériaux massifs en DRX et les clichés MEB de la couche d'argilite apportent des informations allant dans le sens d'une altération de la minéralogie de l'argilite, mais l'analyse de la fraction argileuse de la roche, les analyses MEB-EDS côté argilite de la surface de séparation et les mesures en spectroscopie infrarouge ne montrent aucun changement par rapport à la roche saine.

3.2.3.3. Précipitation de phases silicatées dans la zone d'interface

L'observation des sections polies réalisées perpendiculairement à l'interface révèle que les phases blanches et bleuâtres visibles à l'œil nu sur les surfaces de séparation forment **un ruban d'épaisseur variable entre les matériaux**. Ce ruban est d'après les cartographies élémentaires au MEB-EDS, riche en Ca, Si, Na, Al, C et pauvre en Fe et S (Figure 3.6, Figure 3.9, Figure 3.14, Figure 3.15-a, annexes H et I). L'intensité élevée du carbone traduit la forte porosité du ruban où la résine a pu pénétrer lors de la préparation de la section polie.

Les observations en électrons secondaires (ES) au MEB des surfaces de séparation révèlent un tapis en structure de nid d'abeille caractéristique des **C-S-H**, traversé par des prismes maclés typiques des **phillipsites** (Figure 3.15-b). Ces conclusions sont confirmées par la diffractométrie aux rayons X (Figure 3.15-c) où les signatures de ces deux minéraux sont retrouvées sur une épaisseur de l'ordre d'une soixantaine de microns au niveau du plan de fragilité mécanique (Figure 3.13, annexes B et C). Les analyses de diffraction au MET ainsi que les clichés correspondants de ces phases

bleues grattées à la surface des surface de séparation confirment également des morphologies caractéristiques des C-S-H et de la **tobermorite** (Figure 3.16-a, b, c) (Richardson 1999; Richardson 2004).

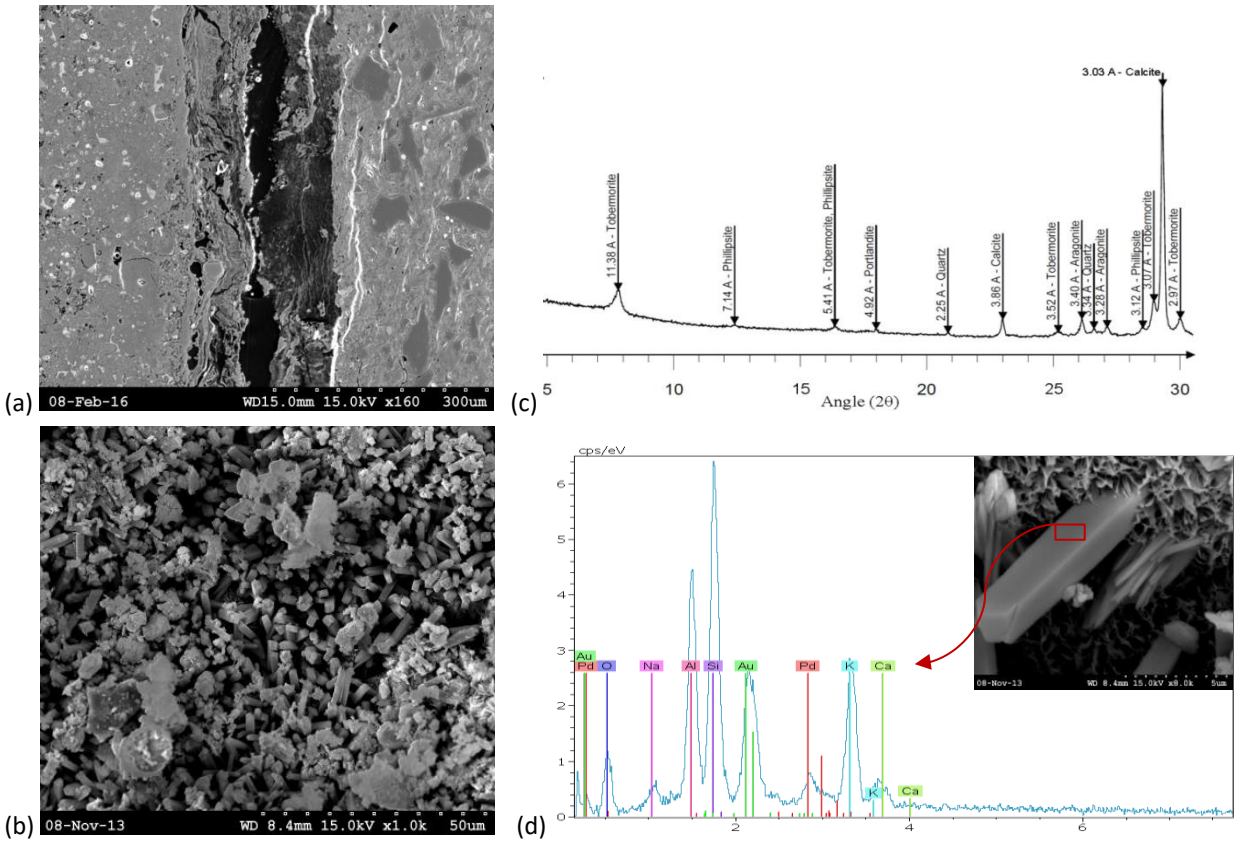


Figure 3.15 : précipitation de tobermorite et de phillipsite à l'interface : (a) cliché MEB-SE d'une section polie au niveau de la surface de séparation, présence d'un ruban de C-S-H ; (b) MEB-ES aspect de la surface de séparation côté pâte de ciment : C-S-H en nid d'abeille percés par des cristaux de phillipsite ; (c) diffractogramme X de la surface de séparation côté pâte de ciment ; (d) analyse MEB-EDS d'un cristal de phillipsite

Sur ces phases grattées sur les surfaces de séparation, un soin tout particulier a été pris pour ne pas prélever de phases argileuses (vérification en diffraction au MET). Sur le cliché d de la Figure 3.15, l'analyse en EDS nous informe que ces phases sont composées notamment de Si, Ca et Al. Il est ainsi **probable que des structures de type C-A-S-H précipitent** à l'interface. La présence de C-A-S-H a déjà été décrite dans des études portant sur la dégradation de roche argileuse par un fluide alcalin (e.g. Adler et al. 1999) ou en contact avec un matériau cimentaire (Bartier et al. 2013a).

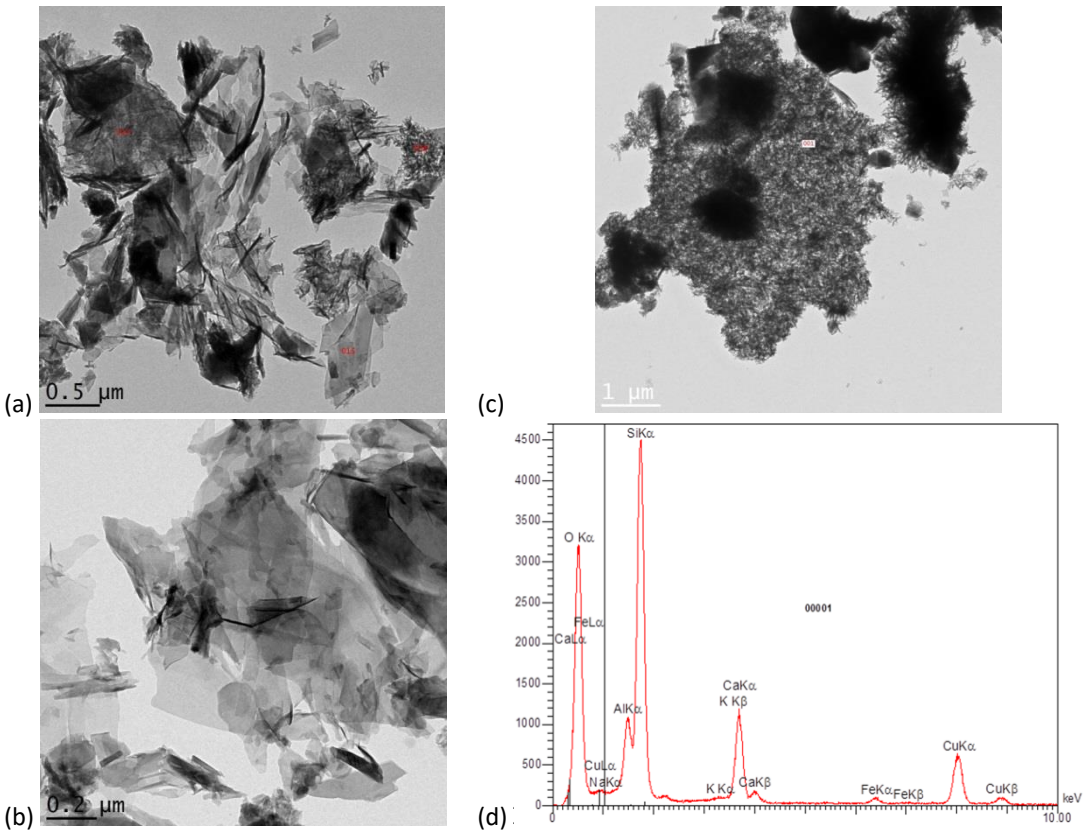


Figure 3.16 : (a) cliché MET de C-S-H en feuillet (014) et fibrillaire (016) et de tobermorite (015) ; (b) feuillets de tobermorite au MET ; (c-d) cliché MET et analyse EDS associée d'une structure prélevée, la présence d'aluminium indique la possible formation de C-A-S-H

La Figure 3.17 est un diagramme simplifié des phases calco-silicatées à 20 et 70 °C. Bien que Savage et al. (2007) aient insisté sur le manque de données thermodynamiques pour les C-A-S-H et les zéolithes, quelques résultats en accord avec leur étude méritent d'être soulignés. Dans les deux cas, la tobermorite est stable sur un large domaine recouvrant les C-S-H et une partie de la phillipsite et le domaine de stabilité de la phillipsite augmente avec la température. La tobermorite et la phillipsite peuvent coexister dans un domaine de pH correspondant au pH dans une zone décalcifiée (pH ≈ 9 à 20 °C en absence de portlandite) ou dans une zone de panache alcalin atténué (proximité avec l'argilite neutre), conditions correspondant à la situation à une interface argilite / pâte de ciment.

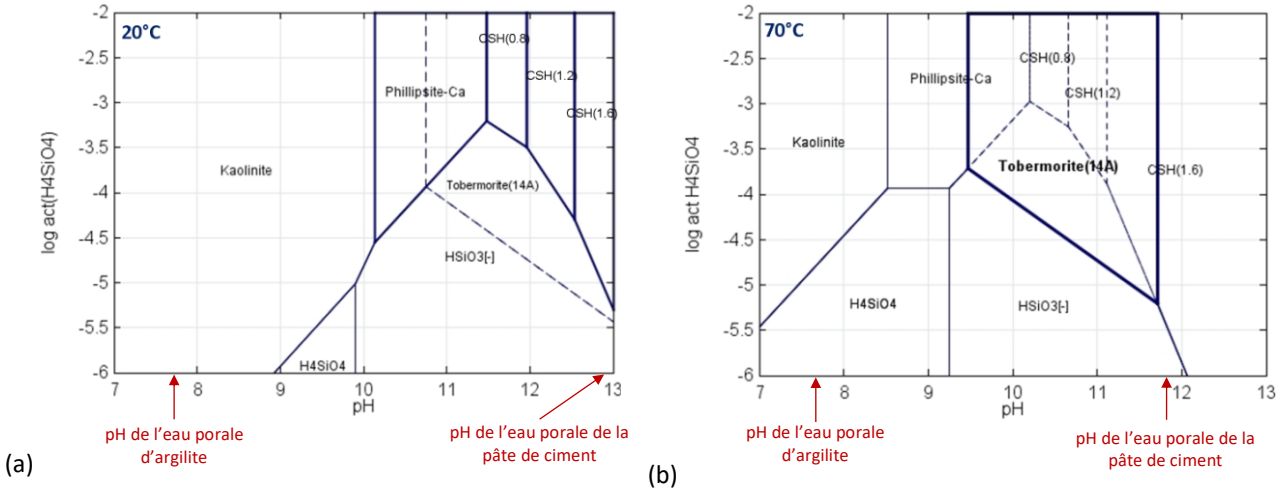


Figure 3.17 : diagrammes de stabilité des phases calco-siliceuses (a) à 20 et (b) 70°C (act. $Ca^{2+} = 10^{-3}$, $[Al^{3+}]_{totale} = 10^{-5}$ molal)

D'après la Figure 3.18, la phillipsite potassique est favorisée par rapport à d'autres phillipsites. La forte concentration en potassium de l'eau porale d'une jeune pâte de ciment correspond au diagramme b. Cette hypothèse est confirmée

par l'analyse EDS obtenue sur l'un des cristaux de phillipsite où la présence de potassium dans le cristal est avérée (Figure 3.15-d). Les hauts rapports K/Na et K/Ca sont caractéristiques de l'eau interstitielle d'une pâte de ciment jeune. Lorsque le fluide de la pâte de ciment évolue, la concentration en calcium devient relativement plus importante dans l'eau porale, alors les alcalins sont substitués par le calcium dans les zéolithes ; la situation tend vers le diagramme de la Figure 3.18-a. En absence de potassium, les zéolithes de plus bas rapport Al/Si comme l'heulandite sont favorisées (Savage et al. 2007). L'analcime et la clinoptilolite ne sont pas des zéolithes stables dans les conditions de la présente étude d'après les diagrammes de stabilité. N'ayant pas été mise en évidence au cours de cette étude, la chabazite n'a pas été considérée dans les modèles bien qu'elle ait déjà été observée dans des conditions similaires (Wallace et al. 2013). La Figure 3.18 montre qu'éventuellement les C-A-S-H peuvent précipiter simultanément à la K-phillipsite et/ou à la tobermorite sous réserves que la concentration en aluminium dans la solution interstitielle soit de l'ordre de 5.10^{-4} molal à 70 °C. Les données thermodynamiques des C-A-S-H n'étant pas dans la base de données utilisée, un substitut (proxy) a été utilisé, en l'occurrence ici, la strätlingite. La libération d'aluminium par la dissolution d'ettringite lors de la montée en température du matériau cimentaire pourrait peut-être permettre d'atteindre une telle concentration dans la solution porale.

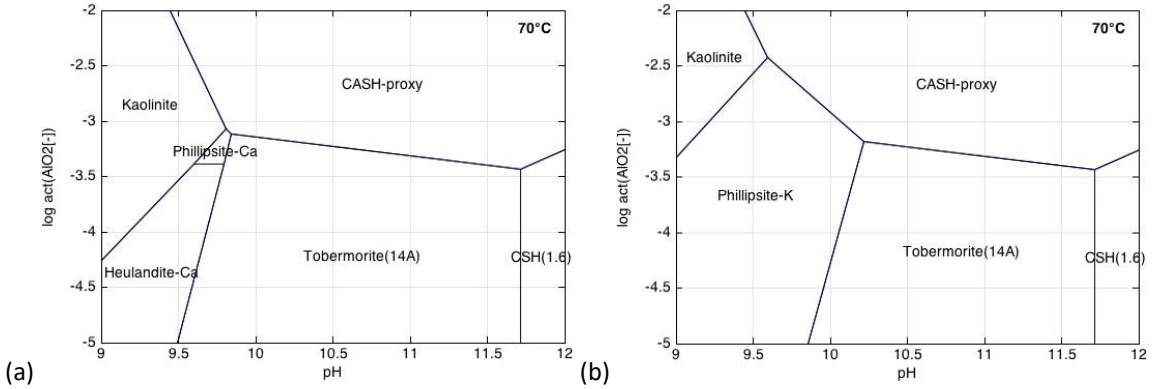


Figure 3.18 : diagrammes de stabilité des phases Ca-Al à 70°C en ne considérant pas (a) ou en considérant (b) l'activité des ions sodium et potassium (act. $Ca^{2+} = 10^{-3}$, act. $Na^{+} = 10^{-2}$, act. $K^{+} = 10^{-1}$, $[H_4SiO_4]_{total} = 10^{-3}$ molal)

La phillipsite appartient au groupe des zéolithes qui rassemblent des tectosilicates présentant un réseau microporeux reconnu pour ses propriétés d'adsorbance. Cette zéolithe, plus précisément sa forme potassique, a cristallisé parmi les C-S-H à partir du silicium apporté par l'altération de l'argilite (phases argileuses et quartz), du calcium libéré par la décalcification du matériau cimentaire, des alcalins contenus en grande concentration dans l'eau porale de la pâte de ciment et de l'aluminium probablement fourni par une des phases aluminates du ciment (dissolution de l'ettringite lors de la montée en température) ou bien de l'argilite (kaolinite, chlorite, …). Ce mécanisme peut être écrit de la manière suivante :

alcalins + kaolinite + eau → K-phillipsite

$$2K^{+} + 3Al_2Si_2O_9H_4 + 5H_2O + 6OH^{-} \rightarrow 2AlKSi_3O_{11}H_6 + 4Al(OH)_4^{-}$$

La précipitation de phillipsite a déjà été mise en évidence dans des expériences où des échantillons de roche argileuse sont immergés dans une solution alcaline à des températures supérieures à 60 °C (e.g. Chermak 1993). Ainsi, les expériences en batch et en interface présentent des résultats similaires.

La tobermorite est un C-S-H de rapport C/S faible (0,83) avec une structure cristalline bien définie. Ces C-S-H se forment à partir du silicium libéré par l'altération des phases argileuses de l'argilite, mais aussi semble-t-il par la dissolution du quartz (Figure 3.13) ou bien par la décalcification des C-S-H. Les équations simplifiées de ces mécanismes sont les suivantes :

portlandite + kaolinite → tobermorite

$$5Ca(OH)_2 + 3Al_2Si_2O_9H_4 + 8.5H_2O + 6OH^{-} \rightarrow Ca_5Si_6O_{27.5}H_{21} + 6Al(OH)_4^{-}$$

et

portlandite + quartz → tobermorite

$5Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 5.5H_2O \rightarrow Ca_5Si_6O_{27.5}H_{21}$

D'après les diagrammes de stabilité de la Figure 3.17, construits uniquement à partir de considérations thermodynamiques, la tobermorite devrait précipiter même à 20 °C et être plus stable que les autres C-S-H alors qu'expérimentalement dans la littérature, la néoformation de tobermorite n'a jamais été décrite à température ambiante. Ainsi la thermodynamique ne peut pas à elle seule expliquer la stabilité de la phillipsite et de la tobermorite en fonction de la température. Il est probable qu'il existe une cinétique de formation de ces minéraux. Il semble qu'une température minimale existe sous laquelle les réactions de précipitation de ces phases ne se déclenchent pas.

La Figure 3.19 représente l'intensité des éléments obtenue par MEB-EDS en fonction de la distance à la surface de séparation. La zone choisie correspond au cadre délimité sur la Figure 3.9-a. Cette zone a été sélectionnée car il n'y a pas de couche d'argilite à ce niveau et qu'ainsi l'extension de la perturbation est importante. Dans les matériaux cimentaires, le fer est essentiellement contenu dans la brownmillérite alors que dans l'argilite, il est principalement contenu dans les pyrites. C'est pourquoi le fer a été choisi comme élément discriminant pour distinguer les matériaux initiaux des phases néoformées pendant l'expérience. Le ruban de C-S-H se trouvant au niveau de la surface de séparation présente une intensité en fer très faible, c'est pourquoi l'hypothèse peut être faite que le ruban ne s'est pas formé dans le matériau, mais dans un espace. Ces observations amènent à conclure que bien que la pâte de ciment ait été directement coulée sur la surface de l'argilite, un espace a pu se former entre les matériaux. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la formation de cet espace :

- Le matériau cimentaire se rétracte lors de sa prise (contraction de le Châtelier),
- L'altération des matériaux à l'interface génère un espace,
- La cristallisation de minéraux génère une pression sur les matériaux qui les écarte,
- Lors de la mise en place du dispositif, de la poussière d'argilite est restée dans le fond du forage et s'est mélangée avec l'eau de la gâchée lorsque que cette dernière a été coulée. Ainsi, un mélange d'eau alcaline et de poudre d'argilite avec une faible densité de matériau a créé des conditions proches de celles rencontrées dans les tests en batch, générant des surfaces réactive beaucoup plus élevées avec une grand rapport eau sur roche.

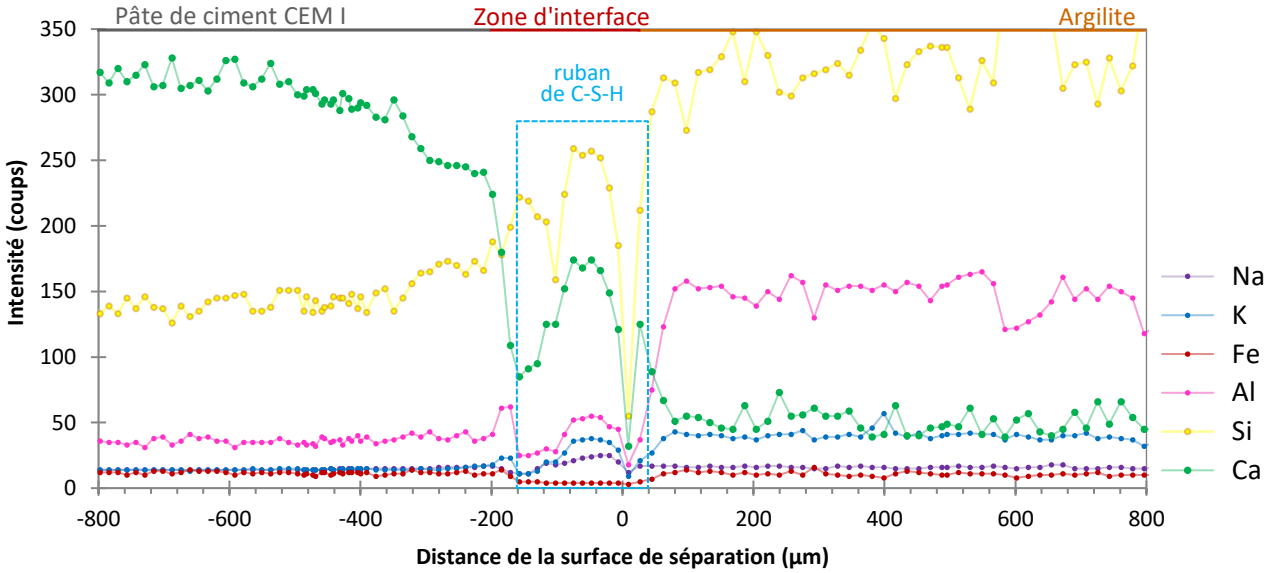


Figure 3.19 : profils élémentaires construits à partir d'analyses élémentaires en EDS en absence d'une couche d'argilite au contact de la pâte de ciment (cas de la Figure 3.9-a et c).

Les propriétés de rétention et d'échange de surface des zéolithes et des C-S-H peuvent expliquer la concentration relativement importante dans cette zone d'aluminium, de sodium et de potassium visible en EDS (Figure 3.19).

A l'interface, la précipitation de phases silicatées formant un ruban bien défini se produit. Des C-A-S-H ainsi que des phases bien cristallisées comme la tobermorite et la phillipsite potassique précipitent. Ces phases se nourrissent de l'altération des matériaux.

3.2.3.4. *Précipitation d'ettringite dans la pâte de ciment*

Il a été montré dans le chapitre 1 sur le comportement du matériau sain à 70 °C que l'ettringite ne fait pas partie du cortège minéralogique du matériau cimentaire bien que les calculs prédisent sa présence. Néanmoins, son signal apparait en DRX dans les échantillons CEM1 entre 40 µm et au moins 1800 µm de la surface de séparation (Figure 3.20) suggérant la **précipitation dite secondaire de l'ettringite** dans la pâte de ciment. Cette ettringite serait donc la conséquence de l'altération du matériau.

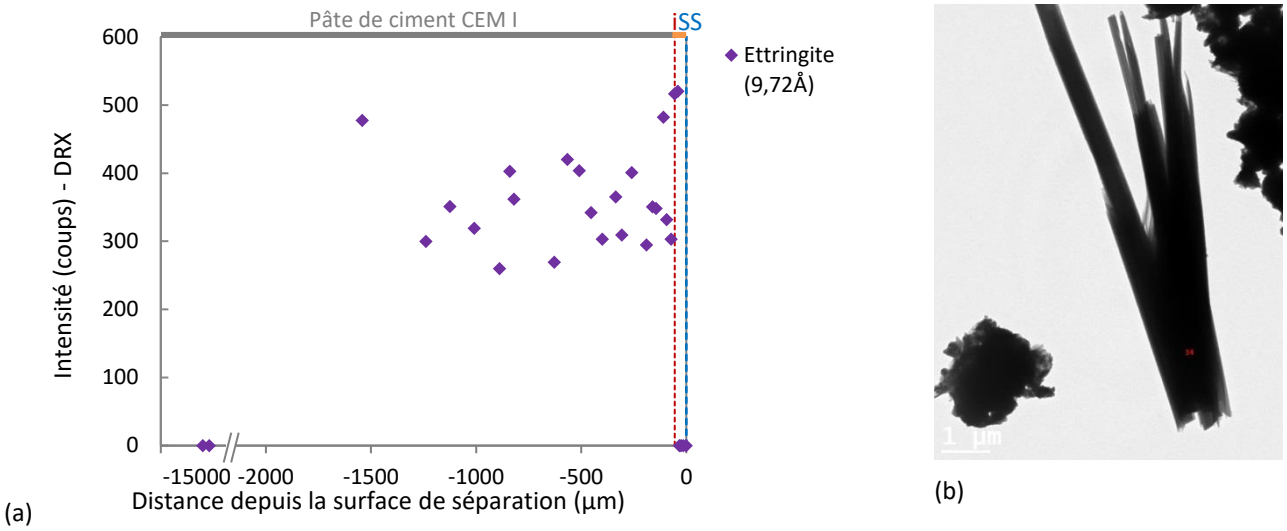


Figure 3.20 : (a) profil de l'ettringite dans la pâte de ciment obtenu par DRX (intensité du pic principal à 9,72Å) ; (b) baguettes d'ettringite au MET (-850, -900 µm)

L'ettringite nécessite des sulfates pour pouvoir précipiter. Deux sources de sulfates existent dans le système :

- les sulfates contenus dans l'eau porale du ciment provenant de la dissolution de l'ettringite avec la montée en température,
- les sulfates contenus dans l'eau porale de l'argilite.

Or, la concentration calculée en sulfate de l'eau porale de la pâte de ciment à 70 °C, est de 110 mmol.L^{-1} (CHESS) et même plus élevée d'après les tests expérimentaux (Tableau 1.7). Dans l'eau porale de l'argilite saine, cette concentration est de 8,1 mmol.L^{-1} à 60°C (Chautard et al. 2012). Ainsi à l'inverse du gradient de concentration, les ions sulfates diffusent de la pâte de ciment vers l'argilite. De ce fait, l'ettringite révélée ici par DRX a été formée à partir des sulfates du matériau cimentaire et non de ceux de l'argilite.

La précipitation d'ettringite nécessite également, la présence de calcium et d'aluminium. Ces deux éléments sont en quantité importante à l'interface (décalcification de la pâte de ciment et altération des phases argileuses). Le pH relativement bas dans la pâte de ciment à proximité de l'interface augmente aussi la concentration de calcium en solution favorisant ainsi l'ettringite (Figure 3.21). La précipitation d'ettringite secondaire a été mise en évidence dans des expériences de lixiviation en eau pure (Faucon 1997). Ce processus se produit donc également en condition d'interface à température plus élevée. Néanmoins, la zone où l'ettringite précipite est plus large que la zone de décalcification. Ce phénomène ne peut donc entièrement répondre à la précipitation d'ettringite dans une zone aussi étendue, à moins que le calcium ne migre dans le matériau cimentaire et que le pH soit suffisamment réduit dans cette zone où seule la précipitation d'ettringite marque l'altération du matériau.

En MEB-EDS, il est difficile de visualiser l'évolution de la quantité de soufre dans l'argilite car les pyrites saturent le signal. En DRX, le pic principal de la pyrite à 2,71 Å varie peu dans l'argilite en fonction de la distance à l'interface, et aucune autre phase cristalline contenant du soufre n'apparait. Le soufre doit donc rester sous la forme de sulfates dans la solution porale ou sorbés par certains minéraux. Les C-S-H sont un bon candidat (Chapitre 1).

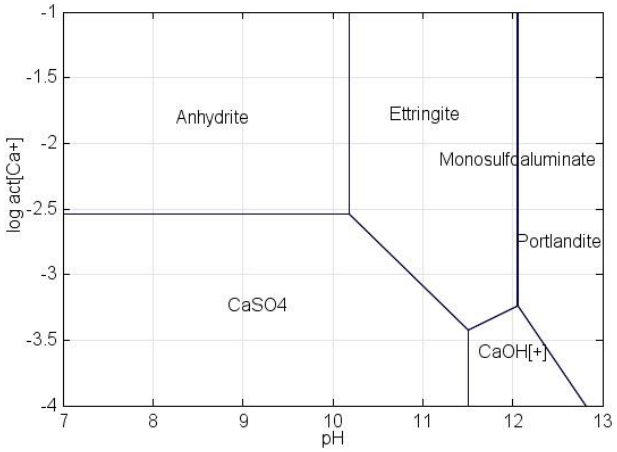


Figure 3.21 : diagramme de stabilité du calcium à 70 C (act. $SO4^{2-}$ = $10^{-2,}$ act. AlO_2^- = 10^{-3})
Le domaine de stabilité du monosulfoaluminate est réduit à l'épaisseurs des droites entre les domaines de l'ettringite et de la portlandite

Un point reste néanmoins à élucider. A savoir l'absence d'ettringite dans la zone saine liée à la redescente en température dans le matériau après démantèlement des dispositifs expérimentaux. Plusieurs hypothèses peuvent être émises :

- la diffusion des sulfates de la pâte de ciment vers l'ettringite a appauvri le haut du plot où il n'y a plus assez de sulfates pour qu'elle reprécipite *a posteriori* lors du refroidissement du système et non pendant l'expérimentation,
- un phénomène cinétique ralentit la reprécipitation de l'ettringite,
- la katoïte formée lors de la montée en température monopolise l'aluminium et empêche la précipitation d'ettringite après le refroidissement du dispositif.

La précipitation d'ettringite secondaire est mise en évidence dans la pâte de ciment, entre l'interface et au moins 1800 µm de la surface de séparation.

3.2.4. Conclusion sur les évolutions géochimiques des interfaces pâte de ciment CEM I / argilite à 70°C en condition *in situ*

L'évaluation de l'extension de la perturbation est rendue difficile par l'hétérogénéité du système (présence ou absence d'une couche d'argilite au contact de la pâte de ciment, par exemple). Différents processus ont été mis en évidence :

- des mouvements de fluides élémentaires au travers de l'interface dépassant les évolutions minéralogiques. Il s'agit de perturbations non minérales d'ordre millimétrique.

- une altération minéralogique en front.

- la décarbonatation et la décalcification de la pâte de ciment sur environ 800 µm.

- la précipitation secondaire d'ettringite dans la zone décalcifiée et carbonatée mais également au-delà sur plus de 1,6 mm dans la pâte de ciment. Cette précipitation d'ettringite n'a pas généré de fissure dans le bloc de pâte de ciment. Ce mécanisme n'est pas mis en évidence dans la littérature où, de plus, la décalcification de la pâte de ciment est toujours le mécanisme d'altération le plus important.

- la mise en place d'un ruban à l'interface où se concentrent des C-S-H, des C-A-S-H mais également des phases bien cristallisées comme la tobermorite et la phillipsite. Des carbonates sont également visibles dans cette zone. De la calcite y est ponctuellement visible.

- l'argilite est altérée mais les altérations sont difficiles à mettre en évidence. Elle est légèrement décarbonatée sur quelques dizaines de micromètres à proximité de l'interface. Les phases argileuses semblent également affectées avec la dissolution totale de la chlorite, la dissolution partielle de la kaolinite et possiblement la formation d'illite. Le quartz est probablement partiellement dissout. L'altération s'étend au maximum sur 400 µm.

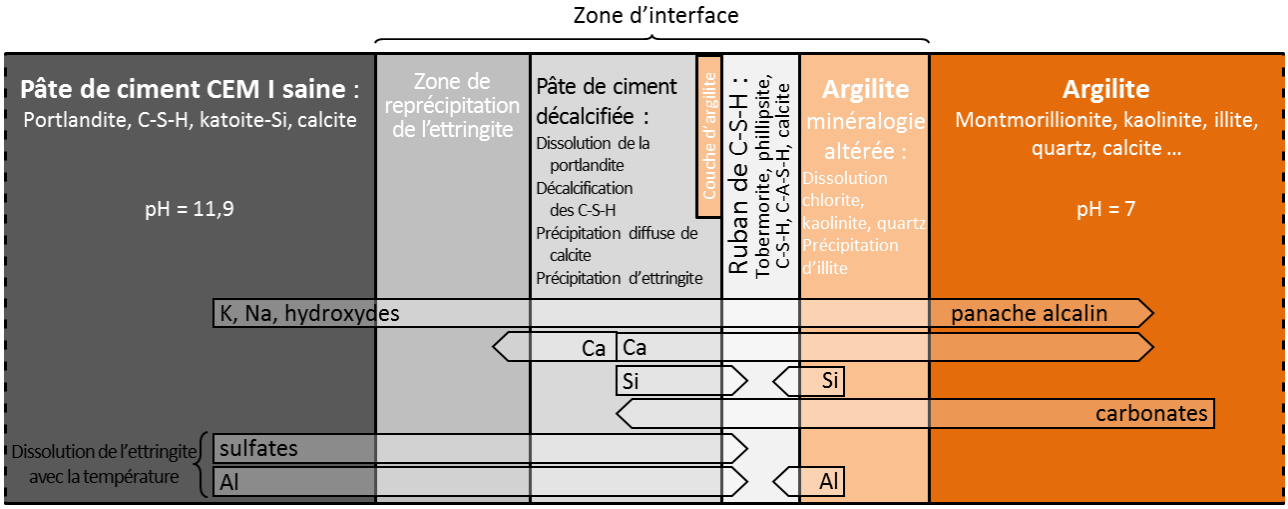


Figure 3.22 : schéma de synthèse des perturbations minéralogiques et des processus de diffusion déduits en condition *in situ* après un an de contact

3.3. Caractérisation des interfaces CEM I / argilite reproduites en laboratoire et évolution temporelle

Après de premiers éléments apportés par l'étude du dispositif expérimental *in situ*, l'étude en cellule de diffusion amène des éléments supplémentaires pour soutenir l'interprétation.

Quatre cellules de diffusion ont été lancées avec des durées expérimentales différentes. La cellule C a été arrêtée après 2,5 mois, la D après 6 mois, la E après 12 mois et la T, cellule contenant des traceurs dans ses réservoirs, après 13 mois.

3.3.1. Evolution et aspect de l'interface

3.3.1.1. Remarque sur la tenue de l'interface lors du démantèlement

Lors de l'arrêt de la première cellule après 2,5 mois de contact et des découpes qui ont suivi, le contact entre les deux matériaux s'est maintenu et cela même sur des découpes très fines comme celles nécessaires à l'obtention de baguettes millimétriques pour les analyses en µ-tomographie. Pour les autres cellules (6, 12 et 13 mois), dès les premières découpes, les deux matériaux se sont séparés d'eux-mêmes, laissant apparaitre sur les surfaces de séparation des phases blanches, semblables à celles identifiées sur les échantillons *in situ* (Figure 3.5). **Les matériaux perdent leur cohésion entre 2,5 et 5 mois**.

3.3.1.2. Qualité de l'interface

Quelle que soit la cellule de diffusion, les matériaux sont facilement distinguables de part et d'autre de la surface de séparation. Il n'y a pas, comme cela avait été observé dans les échantillons *in situ,* de couche d'argilite se maintenant contre la pâte de ciment en retrait de la surface de séparation. Pour illustrer ce propos, les cartographies MEB-EDS

sont présentées en annexe J. Cette qualité de l'interface permet une meilleure compréhension et localisation des phénomènes se produisant dans la zone d'interface. **L'interface est confondue avec la surface de séparation.**

3.3.1.3. Conséquence d'une interface initiale non jointive

Des essais préalables à ce travail de thèse consistaient à mettre en contact deux disques, à savoir un disque d'argilite et un disque de pâte de ciment durcie. Les autres conditions d'étude sont les mêmes que la présente étude. L'observation des sections polies au MEB a confirmé que ce protocole test ne pas permet pas d'accoler parfaitement les deux matériaux (Figure 3.23-a). Le vide de quelques dizaines de microns entre les deux disques favorise notamment la précipitation de cristaux de calcite dans l'interstice (annexe J). Le protocole de la présente étude consiste à couler directement la gâchée fraiche sur le disque d'argilite dans le porte échantillon. Ce protocole permet de générer des interfaces parfaitement jointives (Figure 3.23-b).

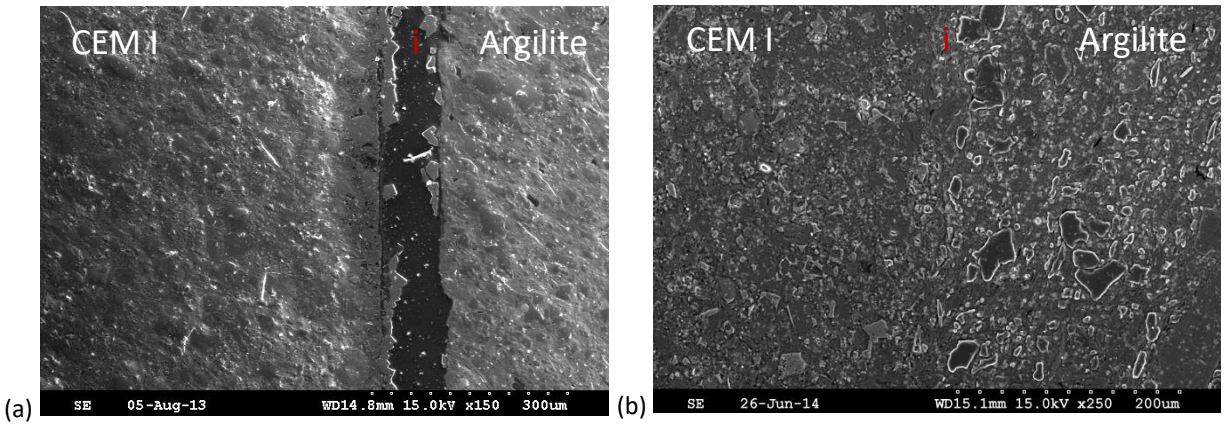


Figure 3.23 : aspect de l'interface après 2 mois de contact, disques accolées (a) et après 2,5 mois, pâte de ciment coulée (b) – microphotographie MEB-ES

La Figure 3.23-b illustre parfaitement que l'interface est facilement identifiable et localisable. Il n'y a ni zone de mélange, ni de lentille d'argilite tel que c'est le cas au sein des dispositifs *in situ*.

En condition saturée, la formation de cristaux de calcite à des interfaces ouvertes pâte de ciment / argilite, et dans les fractures adjacentes de l'argilite a déjà été mise en évidence, à 80°C. Dans les zones où l'interface était jointive, la cohésion de l'échantillon est conservée (Jobard 2013).

Le fait que l'interface soit ouverte ou fermée en début d'expérience conditionne fortement son évolution. La suite de cette étude se concentre sur l'étude des interfaces jointives entre la pâte de ciment et l'argilite.

3.3.2. Suivi temporel des évolutions minéralogiques

Moins d'outils de caractérisation ont été utilisés pour ces expériences au laboratoire, l'accent ayant été mis sur l'analyse des solutions. Pour les caractérisations de la minéralogie, seuls le MEB couplé à l'EDS et la DRX ont été utilisés afin d'identifier et de confirmer ou d'infirmer la reproductibilité des mécanismes réactifs observés dans les essais *in situ*.

3.3.2.1. Décalcification et carbonatation de la pâte de ciment

En DRX (Figure 3.24), les analyses montrent une diminution de l'intensité de la portlandite à partir de l'interface sur 250 µm pour les trois premières échéances et sur 400 µm pour la cellule avec traceurs, cellule T. Cette décalcification de la pâte de ciment est bien visible sur les cartographies élémentaires du calcium où les amas de portlandite ne sont plus visibles au niveau de l'interface. Globalement le même profil se retrouve sur les trois cellules sans traceur, la dissolution de la portlandite est un phénomène rapide se produisant au moment de la mise en place du système.

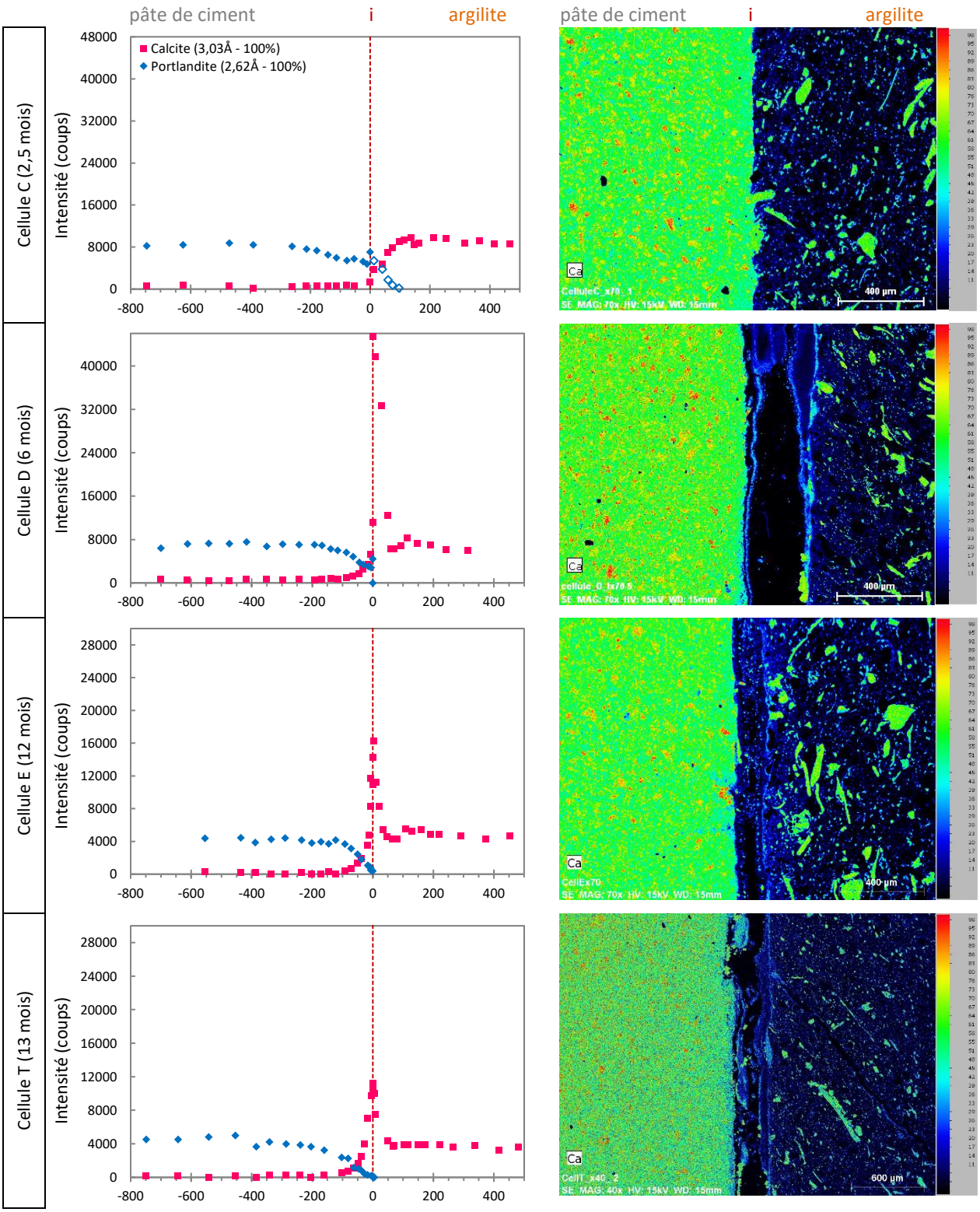


Figure 3.24 : profils d'intensité de la portlandite (2,62 Å) et de la calcite (3,03 Å) obtenus en DRX, intensité en fonction de la distance à l'interface en microns (gauche) et cartographies du Ca en EDS (droite)

Une remarque est à faire sur l'obtention des profils DRX dans les cellules. En effet, les profils DRX de la cellule 2,5 mois ont été obtenus différemment que ceux des autres cellules. L'interface étant cohésive pour cet unique échantillon, le choix a été fait de commencer le profil par abrasions successives en partant de l'argilite jusqu'à atteindre l'interface puis en poursuivant dans la pâte de ciment jusqu'à atteindre la zone saine, c'est-à-dire, un signal stable pour tous les minéraux suivis. L'interface a donc été replacée *a posteriori* en s'appuyant sur des observations visuelles et sur la présence ou l'absence de la pyrite et de la brownmillérite notamment. Il s'avère que la portlandite est alors visible dans une zone définie comme étant de l'argilite. En s'appuyant sur la littérature et également les autres échéances de

la présente étude, il parait peu probable que de la portlandite ait précipité au sein de l'argilite. L'explication la plus vraisemblable est que le rayon X utilisé par l'analyse interagisse sur une certaine épaisseur et non uniquement sur la surface de l'échantillon. Ainsi la portlandite de la pâte de ciment serait mise en évidence dans les derniers µm de l'argilite. C'est pourquoi, les mesures de portlandite dans l'argilite sur la Figure 3.24 sont représentées avec un symbole vide.

Un autre indice de la décalcification de la pâte de ciment est obtenu par l'analyse des ratios Ca/Si et Al/Si obtenus à partir des analyses EDS. Dans la pâte de ciment, le calcium compose la portlandite, les C-S-H et la calcite, et le silicium est présent pour la plus grande partie dans les C-S-H. Dans un ciment Portland sain, la valeur du rapport Ca/Si des C-S-H est élevée, de l'ordre de 1,6. Sur la Figure 3.25, ce ratio Ca/Si se retrouve et diminue d'environ à 1,4 après 2,5 mois, et à 1,1 après 6 et 12 mois. La décalcification est plus intense dans le matériau cimentaire après 6 mois puis se maintient. Elle a pu toucher les C-S-H. Pour l'échéance de 13 mois, un fin liseré de calcite et des cristaux de calcite présents au niveau de l'interface relève le ratio des points mesurés le plus près de l'interface.

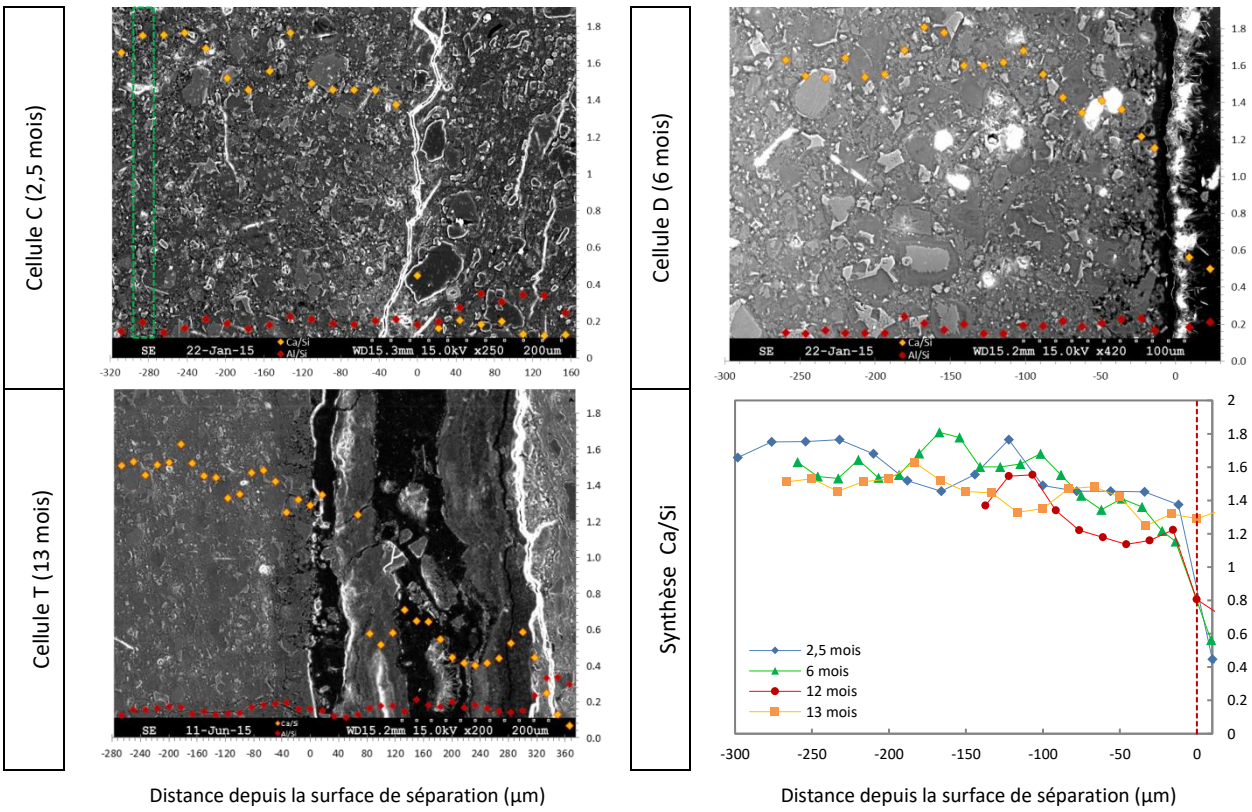


Figure 3.25 : évolution des ratios Ca/Si (jaune) et Al/Si (rouge) dans la pâte de ciment au niveau de la surface de séparation, microphotographies MEB-SE en arrière-plan.
Chaque mesure est moyennée sur une aire dont un exemple est donné en vert (cellule C).

L'épaisseur du ruban de C-S-H à l'interface est mesurée sur les clichés MEB à chaque échéance de temps. Les valeurs sont reportées dans la Figure 3.26.

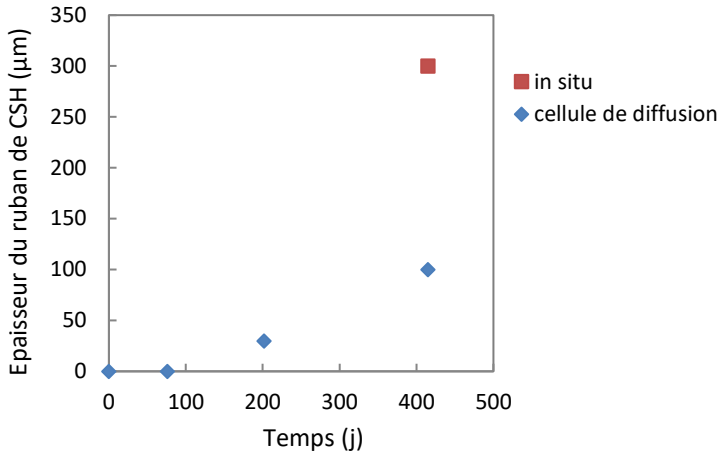


Figure 3.26 : évolution de l'épaisseur du ruban de C-S-H en fonction du temps dans les cellules de diffusion et dans le dispositif *in situ*

La carbonatation de la pâte de ciment par précipitation de calcite est visible sur les profils en DRX (Figure 3.24). Elle est absente après 2,5 mois. Après 6 mois, la précipitation de calcite est localisée autour de la surface de séparation sur environ 50 µm dans l'argilite et de 150 µm dans la pâte de ciment pour les trois échéances les plus longues. A l'interface des cristaux de calcite sont inégalement répartis sur les trois échéances les plus longues (cercles rouges sur la Figure 3.24). Une carbonatation progressive du ruban de C-S-H à l'interface est également remarquée (Figure 3.27 et annexe J).

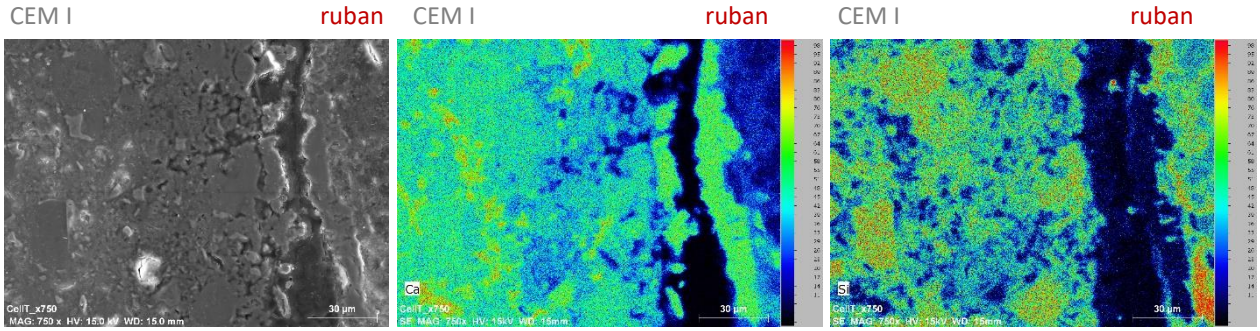


Figure 3.27 : carbonatation du ruban de C-S-H et tobermorite après 415 jours (cellule T), microphotographie MEB-ES (gauche) et cartographies élémentaires en EDS du calcium (milieu) et du silicium (droite)

3.3.2.2. Cas de l'ettringite

Quelle que soit la durée d'interaction, l'ettringite n'a jamais été mise en évidence dans les échantillons par DRX. Néanmoins, en µ-tomographie, dans les bulles de la pâte de ciment, des minéraux en formes de baguettes sont présents dans tous les échantillons. Cet habitus fibreux est très courant pour l'ettringite.

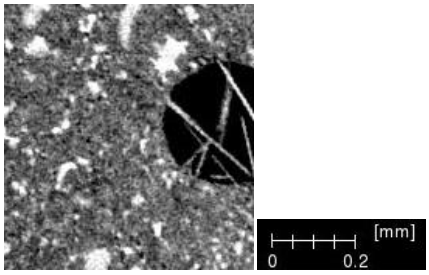


Figure 3.28 : baguettes d'ettringite dans une bulle de la pâte de ciment (µ-tomographie, cellule C)

La présence d'ettringite semble donc très ponctuelle et liée au milieu particulier que forme une bulle (liquide en grande quantité et éléments en solution facilement mobilisables).

3.3.2.3. Possible altération des phases de l'argilite

L'évolution des phases dans l'argilite a été analysée par DRX sur la roche totale (Figure 3.24, Figure 3.29 et annexe D à G). Globalement, le signal des phases de l'argilite diminue à l'interface. Cette baisse générale et concomitante peut être due à un effet de matrice. En effet, dans cette zone, des transformations liées à la présence de la pâte de ciment se produisent et transforment la structure même du matériau. Il est ainsi impossible de conclure sur cette baisse. Néanmoins, le signal de la chlorite qui après 2,5 mois est visible dès la surface de séparation ne l'est plus après 12 et 13 mois qu'à 50 µm de celle-ci. Aucune conclusion quant à la chlorite n'a pu être faite sur l'échéance de 6 mois, les pics de la chlorite n'ont pu être discriminés du bruit de fond sur les diffractogrammes entiers (annexe E).

Le ratio de l'intensité des pics principaux de la kaolinite et de l'illite se renverse à proximité de l'interface (Figure 3.29 et Figure 3.30). Ceci pourrait traduire une perturbation des phases argileuses. Cette perturbation est de l'ordre de 100 µm. L'échéance de 6 mois fait encore exception, le ratio est proche de 1 de l'interface à 100 µm mais n'y est jamais inférieur.

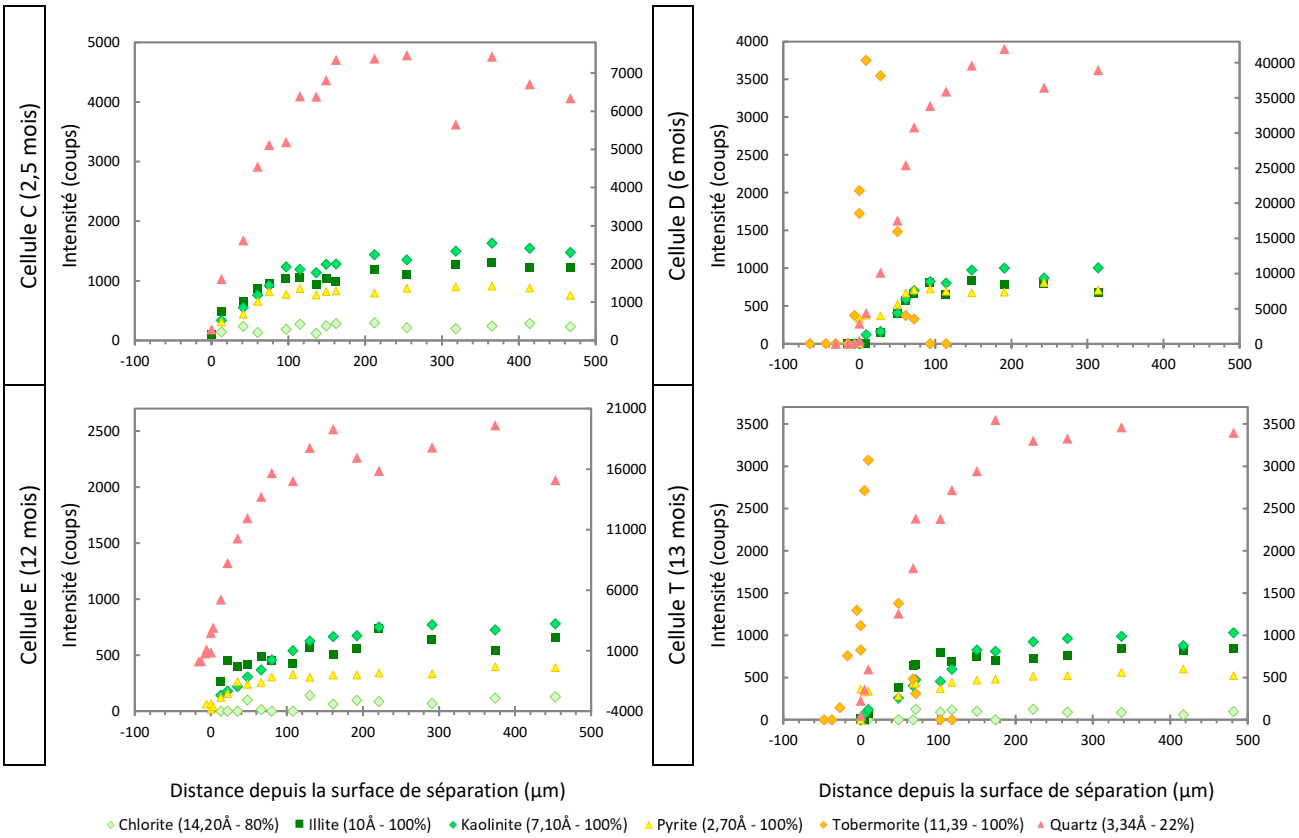


Figure 3.29 : profils DRX des phases de l'argilite (sauf calcite) et phases secondaires – cellules de diffusion
Sur chaque graphique, seule l'intensité du quartz se lit sur l'axe de droite.

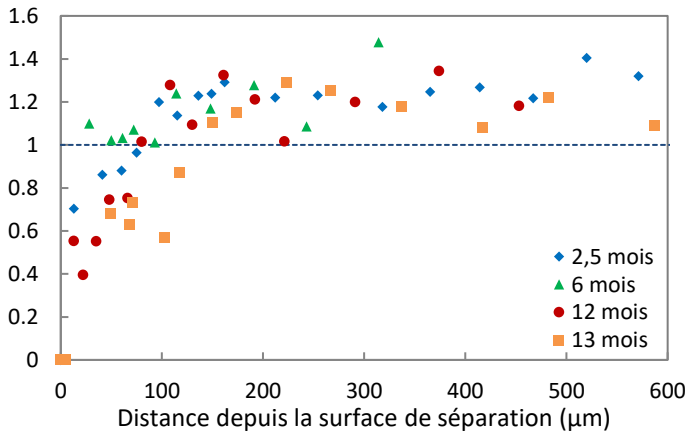


Figure 3.30 : évolution du ratio de l'intensité du pic principal de la kaolinite sur celle de celui de l'illite

Il est difficile de conclure à l'unique vue de résultats de DRX, mais **il semblerait que l'argilite soit altérée sur 100 µm depuis l'interface. Cette altération touche les phases argileuses.**

3.3.2.4. Précipitation de phases silicatées à l'interface

A l'interface, mise à part la cellule C, l'échéance la plus courte où l'interface est encore jointive, un plus ou moins épais ruban de C-S-H est visible. Ce ruban a été caractérisé en EDS par sa forte intensité en calcium (Figure 3.24) et en silicium (annexe J) ainsi que par sa morphologie au MEB (Figure 3.31-a et b) semblable à celle mise en évidence dans les échantillons *in situ*. Ce ruban est moins épais et difficilement visible sur la cellule E. La mise en place de ce ruban fragilisant l'interface nécessite du temps pour se mettre en place. Il se forme entre deux mois et demi et six mois.

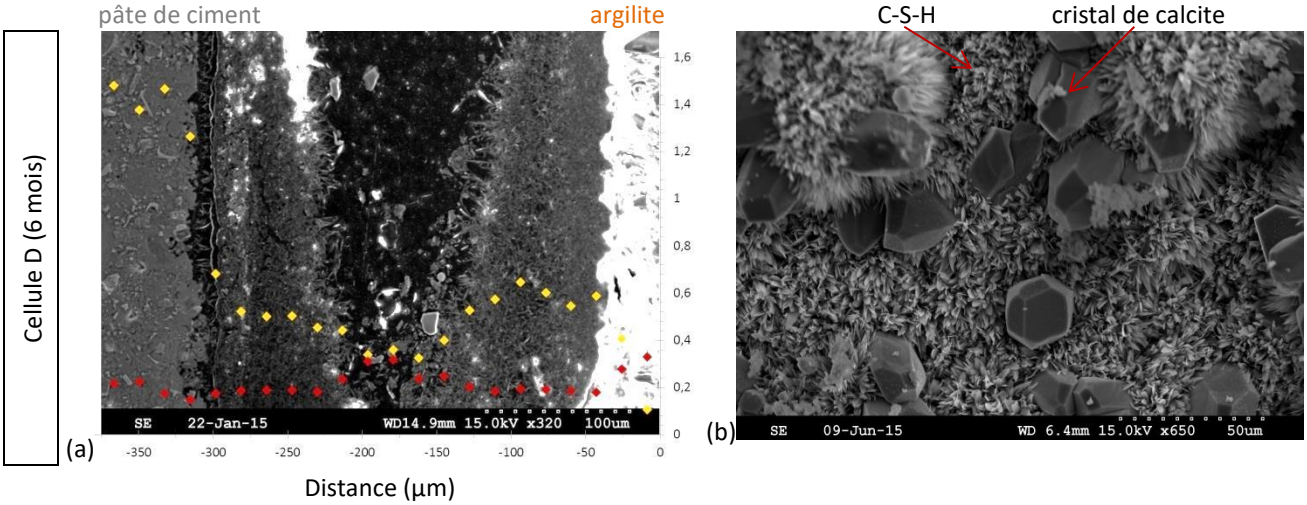


Figure 3.31 : évolution des rapports Ca/Si (jaune) et Al/Si (rouge) dans les phases formées au niveau de la surface de séparation, formation probable de C-(A)-S-H, arrière-plan : cliché MEB-SE (a) ; aspect de la surface de séparation côté pâte de ciment MEB-SE, C-S-H et cristaux de calcite (b) ; exemple de la cellule D

Sur la Figure 3.31-a, pour la cellule D (6 mois), les mesures des rapports Ca/Si et Al/Si sont en moyenne respectivement de 0,7 et 0,18. Ces valeurs sont cohérentes avec la décalcification du matériau cimentaire et la présence de C-A-S-H. Les mêmes faciès et ratios sont retrouvés pour l'échéance de 13 mois (Figure 3.25). La présence de tobermorite est avérée au sein du ruban par DRX (Figure 3.29). C'est un C-S-H bien cristallisé avec un rapport C/S bas, de 0,83. La cristallisation de tobermorite ne s'est pas produite dans la cellule E qui pourtant a été démantelée après un grand temps d'interaction (12 mois) et cependant s'est produite dans la cellule T (13 mois). Cette différence reste pour l'instant inexpliquée.

Quelle que soit la cellule de diffusion, aucune autre phase cristalline n'a été mise en évidence, notamment pas de zéolithe.

3.3.2.5. Bilan et extension des évolutions minéralogiques

Le processus d'altération minéralogique s'enfonçant le plus profondément est la dissolution de la portlandite dans la pâte de ciment et la perturbation des phases argileuses dans l'argilite, et cela quelle que soit la durée d'interaction entre les matériaux. Ce premier mécanisme se produit sur au maximum 400 µm et le second sur 100 µm. Ainsi, au total, la perturbation après un an d'interaction à 70°C à une interface pâte de ciment / argilite dans les conditions des cellules de diffusion est de l'ordre de 500 µm. Dans le matériau cimentaire, il se produit également la décalcification des C-S-H et la précipitation de calcite (carbonatation). Dans l'argilite, il est également noté des processus de dissolution / précipitation des phases argileuses affectant la kaolinite, la chlorite et l'illite. A l'interface, entre deux mois et six mois d'interaction se met en place une couche constituée de C-(A)-S-H, tobermorite et calcite qui constitue un plan de fragilité où les matériaux se séparent (impact sur la mécanique). Dans l'état actuel de cette étude, aucune hypothèse n'a été trouvée pour expliquer le comportement différent de la cellule E (12 mois). En effet, en DRX, le signal de la tobermorite n'a pas été mis en évidence, néanmoins des morphologies proches de celles des C-S-H ont été observées au MEB. Il y aurait donc eu la mise en place de ce plan de fragilité dans une zone composée de C-S-H et de calcite. Les conditions favorables à la cristallisation de la tobermorite n'ont donc pas été atteintes dans ce dispositif. Contrairement aux trois autres cellules, la cellule E a été démarrée deux jours après les autres. Ainsi, bien que la gâchée soit la même, le stockage du porte échantillon à température ambiante à 100 % d'humidité relative pendant deux jours a provoqué un changement dans la réactivité du système. Plus précisément, les mécanismes réactionnels sont identiques mis à part la cristallisation de la tobermorite.

3.3.3. Suivi temporel du pH dans les réservoirs

Dans ce chapitre, le seul paramètre aqueux cité est le pH. Les autres éléments suivis pendant l'expérimentation seront développés dans le chapitre suivant. Comme discuté dans le chapitre suivant, la reproductibilité des résultats dans les réservoirs permet de conclure quant à des évolutions minéralogiques similaires entre les cellules de diffusion. Les différentes échéances des cellules de diffusion sont donc comparables.

La sonde pH est plongée ponctuellement pendant environ une minute et directement dans les réservoirs. Le pH y est mesuré à 70°C. D'après la Figure 3.32, le pH s'équilibre assez rapidement dans les deux réservoirs après 4 jours (phase 1). Dans les réservoirs d'eau alcaline, le pH reste relativement constant autour de 12 unités pH pendant 200 jours (phase 2 et 3) alors que dans les réservoirs d'eau de site deux phases sont à distinguer. Pendant environs trente jours (phase 2), le pH est stabilisé autour de 8,3, puis (phase 3) le pH augmente rapidement jusqu'à atteindre environ 10,5 unités pH après 200 jours. Ensuite, le pH augmente plus doucement (phase 4). Pendant cette même phase 4, le pH dans le réservoir alcalin commence à diminuer pour atteindre 11,7 unités à la fin de l'expérimentation

La phase 2 révèle ainsi une capacité tampon de l'argilite vis-à-vis du flux important d'ions hydroxyde provenant du réservoir alcalin et la phase 4 montre le début de l'épuisement du réservoir alcalin en ions hydroxyde.

Il faut signaler que dans le réservoir d'eau de site de la cellule D, le pH est toujours une demi-unité pH au-dessus des valeurs mesurées dans les autres réservoirs d'eau de site. Les évolutions de K^+ et Na^+ de cette cellule sont cependant similaires aux autres. Une diffusion facilitée (fissure…) voire une fuite ne peut pas être envisagé. L'effet tampon du pH est donc moins fort dans cette cellule.

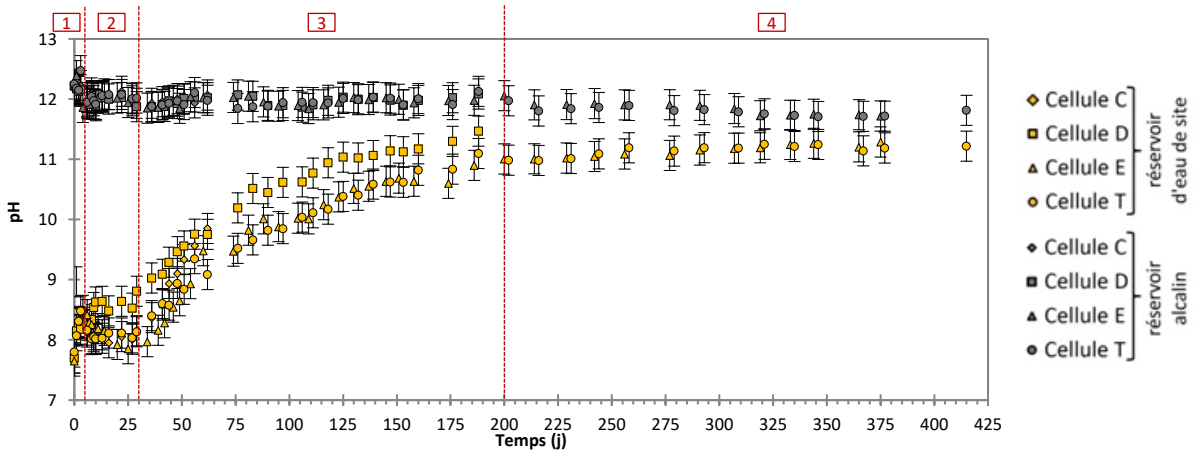


Figure 3.32 : évolution du pH mesuré à 70 °C dans les réservoirs alcalin et d'eau de site

Les renouvellements de solution ne sont pas visibles sur les données de pH et sur ce paramètre du moins ne semblent pas perturber le système.

3.3.4. Conclusion sur les évolutions géochimiques des interfaces reproduites en cellules de diffusion

Différents processus ont été mis en évidence et suivis sur 4 échéances, 2,5, 6, 12 et 13 mois :

- l'interface entre les matériaux est facilement repérable. Elle est jointive après 2,5 mois et devient fragile entre 2 et 6 mois. L'absence de vide initial entre les matériaux empêche la mise en place d'une croûte de calcite formée de cristaux micrométriques à l'interface.

- une altération minéralogique en front. La zone d'altérée minéralogiquement s'étend au total sur au maximum 500 µm.

- la décalcification de la pâte de ciment sur au maximum 400 µm. Ce processus est rapide, la profondeur d'altération n'augmente pas significativement avec le temps. La décalcification du matériau cimentaire s'accompagne de la diminution du rapport Ca/Si, elle a atteint, en plus de la portlandite, les C-S-H.

- la carbonatation de la pâte de ciment par la précipitation diffuse de calcite dans la matrice se produit sur 150 µm. L'argilite est carbonatée sur 50 µm. Des cristaux isolés de calcite sont visibles à l'interface.

- de l'ettringite n'a pas été observée dans la pâte de ciment. Des sulfates restent néanmoins piégés dans la phase solide du matériau cimentaire.

- un ruban de C-S-H de bas rapport C/S se met en place à l'interface après 2,5 mois, la précipitation de tobermorite est également avérée. Ce ruban épaissit et semble se carbonater avec le temps.

- des indices concordants tendent à prouver l'altération de l'argilite. La chlorite est totalement dissoute sur 50 µm, la kaolinite semble également affectée. Il est possible que de l'illite précipite.

- le panache alcalin traverse les matériaux. Le pH augmente rapidement et fortement dans le réservoir d'eau de site. La perturbation non minérale a totalement traversée le disque d'argilite.

La qualité de l'interface (ouverte ou jointive) influence directement les mécanismes se produisant. Dans le cas d'une interface ouverte, des cristaux de calcite se forment à la surface des matériaux. Dans le cas d'une interface jointive, la carbonatation est diffuse au sein du matériau cimentaire.

3.4. Modélisation en transport réactif des interfaces pâte de ciment CEM I / argilite

Dans cette partie, les résultats du modèle, en termes d'évolution minéralogique à l'interface, sont présentés et discutés. Le lecteur est invité à reprendre la fin du chapitre 2 pour avoir les paramètres et données de matériaux dans leur état initial. La discussion plus détaillée sur les transferts diffusifs est abordée dans le chapitre 4.

3.4.1. Modélisation complète des cellules de diffusion – évolutions minéralogiques à l'interface

Dans ce modèle dit complet des cellules de diffusion dont la géométrie et le maillage sont présentés dans la Figure 3.33, les prélèvements et renouvellements dans les réservoirs sont pris en compte. Le cortège minéralogique des matériaux ainsi que leur porosité sont respectés. Les coefficients de diffusion sont adaptés à la température de 70°C. Les échanges cationiques sont introduits sur les phases argileuses. Les réactions de précipitation et de dissolution sont sous contrôle cinétique pour les phases de l'argilite, au contraire des phases cimentaires sous contrôle thermodynamique. La surface spécifique des argiles est divisée par 20 par rapport à la littérature (valeur discutée dans le chapitre suivant). Aucune rétroaction de la chimie sur le transport n'est engagée.

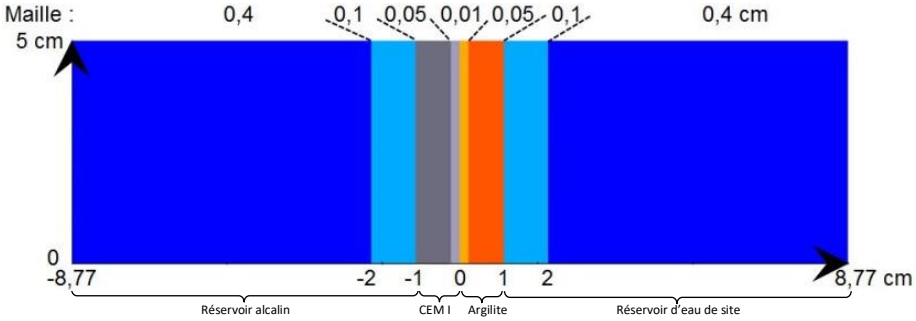


Figure 3.33 : géométrie et maillage du modèle des cellules de diffusion

La tobermorite est introduite dans le modèle. Sa précipitation est bloquée dans la pâte de ciment en asservissant sa vitesse de précipitation à la surface d'un minéral fictif qui n'est introduit que dans l'argilite. En effet, thermodynamiquement très stable (Figure 3.17), elle précipite au détriment des C-S-H dans toute la pâte de ciment. Cette astuce permet de localiser sa précipitation. La Figure 3.34-a illustre cette propension à précipiter partout dans les matériaux. L'indice de saturation est le logarithme en base 10 de l'état de saturation ($\Omega = Q/K_s$). S'il est supérieur à zéro la phase précipite sinon elle se dissout. Ainsi dès le premier pas de temps (pointillés orange), la tobermorite pourrait théoriquement précipiter dans tout le disque de pâte de ciment et pénétrer dans les premiers millimètres de l'argilite. A l'arrêt de la cellule T (415 jours – ligne orange), la thermodynamique prédit la colonisation de tout le volume des matériaux. Or, expérimentalement, elle n'a jamais été mise en évidence ni dans la pâte de ciment, ni dans l'argilite, mais uniquement à l'interface. Dans un premier temps, la constante de cinétique choisie pour cette phase est 10^{-12} mol.m^{-2}.s^{-1}, valeur proposée par Watson et al. (2012) pour les phases cimentaires. Au contraire de la tobermorite, l'indice de saturation de la kaolinite (Figure 3.34-a) et de la montmorillonite est faible dans l'argilite. Elles

sont thermodynamiquement instables dans le modèle. La Figure 3.34 illustre la propagation du panache alcalin dans le temps. La propagation d'un panache de pH de l'ordre de 11 – 11,5 est en accord avec les données expérimentales des solutions des réservoirs (discutées au chapitre 4).

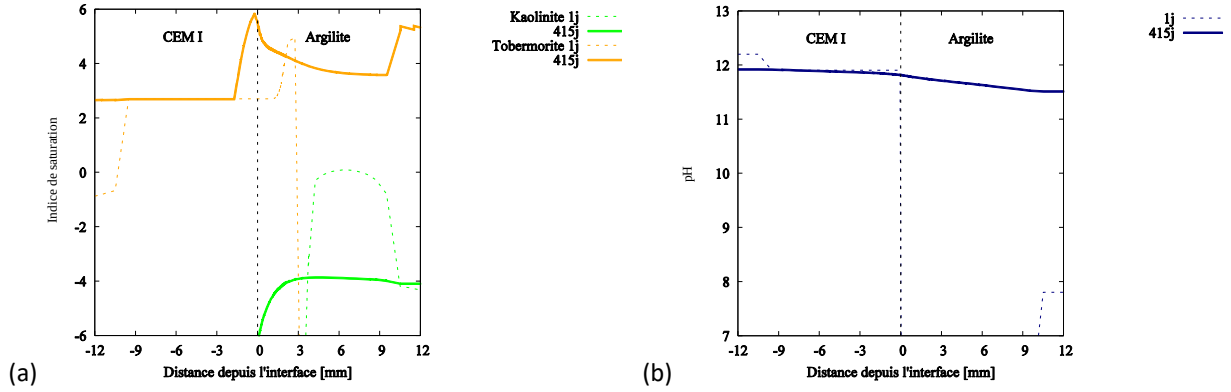


Figure 3.34 : modélisation des évolutions minéralogiques au niveau des interfaces dans le modèle complet des cellules de diffusion – (a) indice de saturation de la tobermorite et de la kaolinite à 1 et 415 jours, (b) évolution du pH dans les matériaux

Dans le modèle, les transferts diffusifs entre le réservoir alcalin, sans sulfates, et la pâte de ciment entrainent à 70°C une dissolution progressive et rapide de l'ettringite sur 40 jours dans l'ensemble de la pâte de ciment. L'apport important de calcium provenant de la dissolution de cette phase combinée aux les ions hydroxyde du réservoir entraine la précipitation de portlandite (Figure 3.35-a et c). A la frontière entre le réservoir d'eau de site et l'argilite précipite également un peu de calcite (Figure 3.35-b et d). Ces remarques montrent la difficulté à concevoir des eaux porales synthétiques qui soient réellement à l'équilibre avec le matériau.

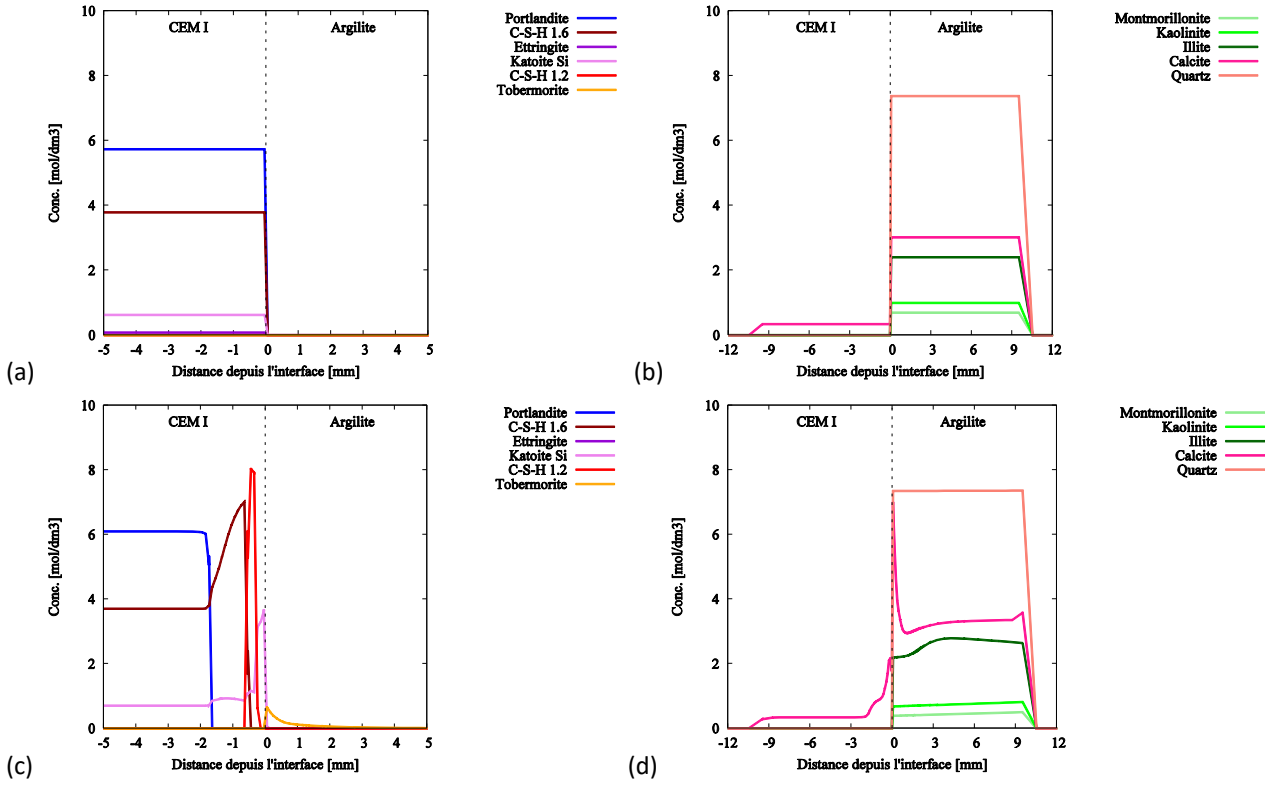


Figure 3.35 : modélisation des évolutions minéralogiques au niveau des interfaces dans le modèle complet des cellules de diffusion – état initial (a) des phases cimentaires, (b) des phases principales de l'argilite ; résultats à 415 jours, (c) pour les phases cimentaires, (d) pour les phases de l'argilite. Les concentrations sont indiquées en mole par dm^3 de matériau.

Dans la pâte de ciment après 415 jours (Figure 3.35-c), la décalcification est importante. La portlandite est totalement dissoute sur 1,7 mm. Dans cette zone, les C-S-H sont décalcifiés et la calcite précipite dans le matériau cimentaire

(Figure 3.35-c). Sur 0,3 mm depuis l'interface, de la katoïte silicatée précipite dans le modèle. Or aucune précipitation de katoïte n'a été mise en évidence dans les dispositifs. La katoïte silicatée est un minéral de composition chimique proche d'un C-A-S-H mais avec une structure bien cristallisée contrairement à ces derniers. Dans la base de données utilisée (Thermoddem), aucune donnée thermodynamique pour les C-A-S-H n'existe. La katoïte silicatée joue un rôle double dans le modèle : elle représente à la fois la katoïte silicatée, le minéral mis en évidence dans la pâte de ciment saine à 70°C mais également, à l'interface uniquement, un proxy pour les C-A-S-H.

Au niveau de l'interface, la calcite précipite fortement. La tobermorite précipite majoritairement à l'interface et pénètre sur un millimètre dans l'argilite. Dans l'argilite, l'altération de la kaolinite et de la montmorillonite est faible et se produit sur toute l'épaisseur du disque suite à la propagation d'un panache alcalin de pH élevé sur l'ensemble du disque. Les vitesses de dissolution des phases argileuses de la littérature étant indexées sur l'activité en ions hydroxyle, la dissolution modélisée par Hytec est relativement homogène sur l'ensemble du disque. Analysée en détail également au chapitre 4, une étude de sensibilité sur la vitesse de dissolution des phases argileuses a été effectuée en s'ajustant sur les résultats expérimentaux du solide et des solutions des réservoirs. Il s'avère que les données cinétiques obtenues au laboratoire doivent être diminuées d'un facteur 20.

La précipitation de CSH1.6 dans la zone où la portlandite est totalement dissoute est surprenante. En effet, les C-S-H de haut rapport C/S sont présents à pH élevé, lorsque la portlandite est présente. Dans cette zone, néanmoins, la concentration en calcium est élevée en lien avec la dissolution de la portlandite, celle du silicium également de par la dissolution des argiles et le pH est maintenu relativement élevé par le fort stock d'ions hydroxyle dans le réservoir alcalin. Les conditions sont donc favorables à la précipitation de cette phase dans le modèle. De plus, dans la base de données thermodynamiques utilisée, les C-S-H sont discrétisés en trois types : CSH1.6, CSH1.2 et CSH0.8. La précipitation de CSH1.6 est donc en partie un artefact lié à une discrétisation grossière des C-S-H. Avec une discrétisation plus fine, regroupant plus de C-S-H, des C-S-H de rapport C/S plus faible, de l'ordre de 1,4, auraient été espérés. Il est à noter que si cette modélisation est effectuée à une température de 20°C, les CSH1.6 se forment pareillement. Cet artefact n'est donc pas la conséquence d'une mauvaise extrapolation en température des paramètres.

La profondeur d'altération prédite dans le modèle est surestimée, surtout du côté ciment où la décalcification de la pâte de ciment se produit sur 400 µm en 415 jours alors que le modèle prédit une altération sur 1,7 mm pendant la même durée. Cela résulte en partie de la non prise en compte dans le modèle Hytec de la rétroaction des réactions minéralogiques sur le transfert diffusif et/ou d'une augmentation trop marquée du coefficient de diffusion dans la pâte de ciment (facteur 10 entre 20 et 70 °C). Cependant, comme discuté au chapitre 4, la simulation de la diffusion des éléments chimiques d'un réservoir à l'autre de la cellule est très satisfaisante avec le présent modèle.

Les processus mis en évidence sont donc la décalcification de la pâte de ciment ainsi que sa carbonatation. Des phénomènes de précipitation / dissolution des phases argileuses en faveur de l'illite. La précipitation de calcite et de tobermorite à l'interface. La séquence minéralogique proposée depuis la pâte de ciment saine est la suivante : portlandite (pâte saine), calcite, C-S-H 1,6, C-S-H 1,2, C-A-S-H, tobermorite, illite, kaolinite (argile saine). Les processus touchant la minéralogie et la séquence minéralogique sont donc cohérents avec les observations expérimentales. Néanmoins, la profondeur d'altération prédite dans le présent modèle est nettement surestimée.

La katoïte silicatée est utilisée à l'interface pour modéliser le comportement des C-A-S-H. La strätlingite a un rapport C/S plus faible que celui de la katoïte et plus cohérant avec les rapports C/S attendu dans une zone décalcifiée. Elle serait un meilleur analogue des C-A-S-H. La katoïte silicatée est thermodynamiquement plus stable que la strätlingite dans les conditions à l'interface dans le modèle et c'est pourquoi cette dernière ne se forme pas. Pour permettre la visualisation des C-A-S-H sous la forme de strätlingite, il aurait fallu créer une zone à l'interface où la précipitation de la katoïte est rendu impossible.

3.4.2. Extrapolation du modèle des cellules à la géométrie *in situ*

Dans un second temps, la géométrie du modèle des cellules est extrapolée à celui du dispositif *in situ* (Figure 3.36). Le maillage est raffiné à l'interface. Les concentrations en solution aux frontières (signalées en tiretés rouges sur la figure) sont imposées et égales à celles des eaux porales des matériaux sain à 70°C. En complément, la phillipsite

potassique est ajoutée aux espèces susceptibles de précipiter du fait qu'elle a été observée expérimentalement dans le dispositif *in situ*.

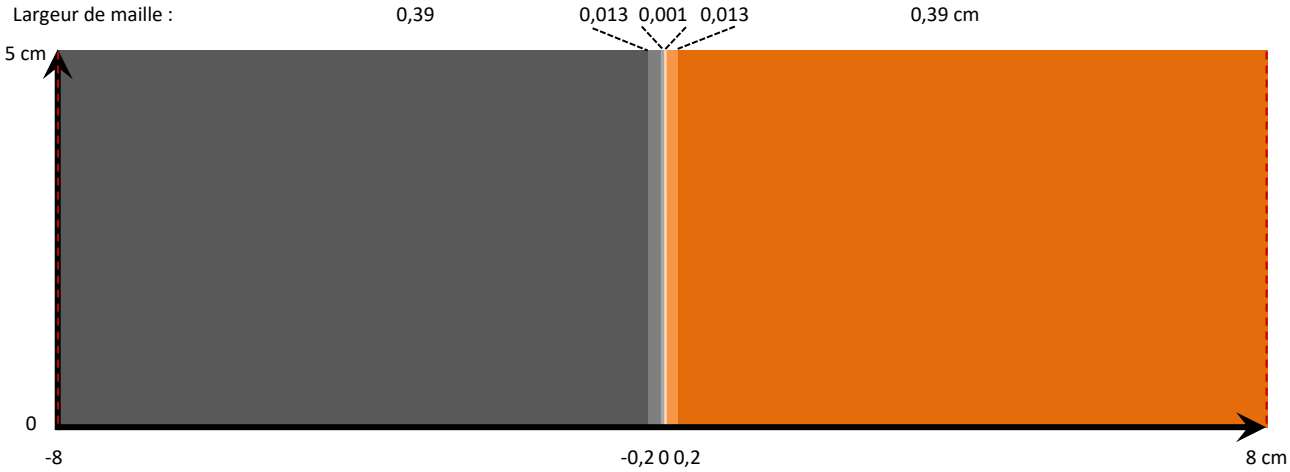


Figure 3.36 : géométrie du modèle du dispositif *in situ*

Les résultats en termes de minéralogie sont globalement les mêmes que ceux présentés dans le paragraphe précédent (Figure 3.37-a et b). La séquence minéralogique d'altération est la même : portlandite (pâte saine), calcite, C-S-H 1,6, C-S-H 1,2, C-A-S-H, tobermorite, illite, kaolinite (argile saine). La tobermorite précipite à l'interface et en profondeur dans l'argilite. La phillipsite précipite en aval de la tobermorite, profondément dans l'argilite. La carbonatation est plus forte à l'interface.

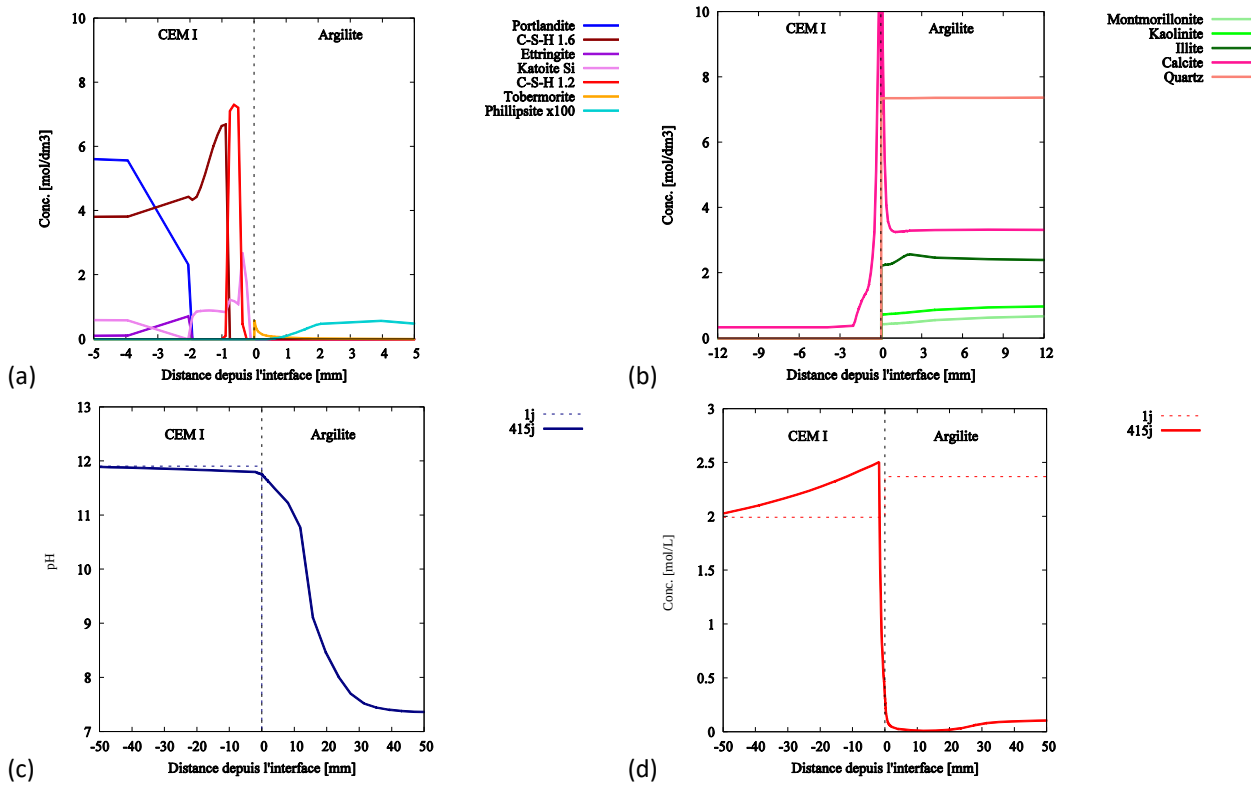


Figure 3.37 : évolutions de la minéralogie dans le modèle étendu à la géométrie du dispositif *in situ* (a) pour les phases cimentaires et secondaires, (b) pour les phases de l'argilite, (c) évolution du pH en fonction de la distance à l'interface, (d) évolution de la concentration en calcium dans la solution porale des matériaux.

Dans le modèle *in* situ, la profondeur d'altération est plus importante que dans le modèle des cellules de diffusion, aussi bien dans l'argilite que dans la pâte de ciment. Les gradients de concentration sont en partie imposés par les conditions aux frontières du maillage (concentrations constantes). Les contrastes géochimiques entre les matériaux,

et en conséquence les conditions d'altération, sont donc maintenues. Ainsi, en comparaison avec la Figure 3.35, le pH dans l'argilite est plus bas pour la même profondeur dans l'argilite (Figure 3.37-c). La dissolution de la kaolinite et de la montmorillonite sont plus circonscrites, la précipitation d'illite également. Dans la pâte de ciment, au contraire, le pH étant plus bas, la portlandite est totalement dissoute sur une plus grande profondeur. Le modèle confirme également que la concentration en calcium dans la solution porale est fortement affectée sur une grande profondeur dans les matériaux, en accord avec les conclusions sur l'isotopie du strontium (Figure 3.37-d). Les profondeurs expérimentales d'altération sont également plus profondes dans le dispositif *in situ* que dans les cellules de diffusion (paragraphes 3.2.4 et 3.3.4). Bien qu'exagérant les tendances, les modélisations retrouvent cette différence.

3.4.3. Discussion sur la cinétique de précipitation de la tobermorite

La localisation et la quantité de tobermorite dans les deux paragraphes précédents ne sont pas satisfaisantes. Expérimentalement, elle n'est pas observée en profondeur dans l'argilite. De plus, les expérimentations montrent la précipitation de phases à l'interface avec la mise en place d'un ruban composé de C-(A)-S-H, tobermorite voire de phillipsite a une cinétique décalée dans le temps puisque qu'après 2,5 mois d'expérimentation le ruban n'est pas en place. Les mesures expérimentales de l'épaisseur du ruban (et donc de la masse de tobermorite) se mettant en place à l'interface constituent une occasion unique d'obtenir une cinétique de précipitation de tobermorite aux interfaces pâte de ciment / argile (Figure 3.26). En effet, l'hypothèse peut être faite que le transfert diffusif de matière (de masse) à l'interface n'est pas l'étape limitante du processus à la vue de la faible épaisseur et masse du ruban néoformé.

Une zone d'épaisseur cohérente avec les résultats expérimentaux est créée à l'interface du maillage, soit 100 µm, dans la géométrie des cellules de diffusion. Dans cette zone à cheval entre l'argilite et la pâte de ciment, la cinétique de précipitation de la tobermorite est asservie à la présence d'un minéral fictif S. La tobermorite ne pourra précipiter que dans cette zone et sa cinétique est callée de manière à obtenir la quantité de tobermorite mesurée dans cette zone. La zone de 100 µm d'épaisseur centrée sur l'interface est découpée en 10 mailles de 10 µm chacune. Le volume d'une maille est de $V_{maille} = 5{,}0.10^{-7}\ m^3$. En supposant que la tobermorite après un an occupe la moitié de la porosité des matériaux, le volume occupé par la tobermorite dans une maille est $V_{tobermorite} = 2{,}5.10^{-7}\ m^3$. Sa masse volumique étant de 2362,8 $kg.m^{-3}$ (Thermoddem), il y a donc 0,59 g, soit $7{,}1.10^{-4}$ mol de tobermorite par maille. Cela signifie en convertissant en mole par litre de solution porale :

- 4,1 $mol.L^{-1}$ dans la pâte de ciment (soit une vitesse de croissance volumique de $1{,}1.10^{-7}\ mol.L^{-1}.s^{-1}$),
- 14 $mol.L^{-1}$ dans l'argilite (soit une vitesse de croissance volumique de $3{,}8.10^{-7}\ mol.L^{-1}.s^{-1}$).

Ces valeurs sont l'objectif à atteindre en 415 jours dans chaque maille dans les modélisations.

Comme explicité au chapitre 2, la loi de cinétique pour la précipitation de la tobermorite considérée jusqu'à présent est la suivante (Eq 3-5) :

$$\frac{d[tobermorite]}{dt} = k\, S_v\, (\frac{Q}{K_s} - 1) \qquad \text{Eq 3-5}$$

Avec S_v la surface volumique du minéral fictif S et non celle de la tobermorite ($m^2.L^{-1}$)
K_s le coefficient de solubilité de la tobermorite
Q le coefficient réactionnel de la tobermorite

Il s'agit d'une loi caractéristique de la phase de croissance d'un cristal bien après l'étape de nucléation (Fritz et Nogera, 2009), la nucléation étant complexe à modéliser.

Cependant, la tobermorite ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2{\cdot}4H_2O$) est une phase caractérisée par des coefficients stœchiométriques importants. Ainsi, si la cinétique de précipitation de la tobermorite est celle présenté donnée par l'équation Eq 3-5, la tobermorite est sensible à son état de saturation Ω. Or, ce degré fait intervenir notamment les concentrations en solution du silicium et du calcium. Ces paramètres varient fortement à l'interface entraînant des variations de l'indice de saturation de la tobermorite de 1 à 3 ordres de grandeur (Figure 3.34-a). Ces fortes variations entraînent de fortes incertitudes sur la modélisation inverse de la constante cinétique k.

Pour se défaire de cette incertitude, une valeur de 0,01 pour p2 a été prise dans Hytec (Eq 3-6). Ainsi $(\Omega\text{-}1)^{0,01}$ varie très peu quand Ω change, reste proche de 1, mais s'annule bien quand l'équilibre est atteint (Ω = 1). La vitesse de précipitation est simplement proportionnelle à la surface et à la constante cinétique, et la modélisation inverse permet d'obtenir une constante « brute » plus précise, libre ensuite aux modélisateurs futurs de la corriger du facteur (Ω - 1).

$$\frac{d[tobermorite]}{dt} = k\, S_v \qquad \text{Eq 3-6}$$

Dans nos expériences, la croissance se produit dans une seule direction perpendiculaire à la section des disques (Figure 3.38) ; croissance pouvant être qualifiée de **croissance épitaxiale**. Ainsi, S_v, la surface volumique, est estimée égale à la surface planaire des disques de matériaux par litre de solution porale. La vitesse sera donc proportionnelle à la surface géométrique des disques et la croissance linéaire dans le temps. La surface des disques de matériau vaut $2{,}0.10^{-3}$ m². En supposant que l'épaisseur moyenne du ruban à l'interface est de 100 µm et une teneur de 50 % de tobermorite dans celui-ci, le volume du ruban est de $1{,}7.10^{-4}$ L et la surface volumique de précipitation de la tobermorite est égale à 20 m².L^{-1}. En adaptant cette valeur à la porosité de chacun des matériaux, $S_{v,\,arg}$ = 200 m².L^{-1} de solution porale d'argilite et $S_{v,\,pdc}$ = 66 m².L^{-1} de solution porale de ciment.

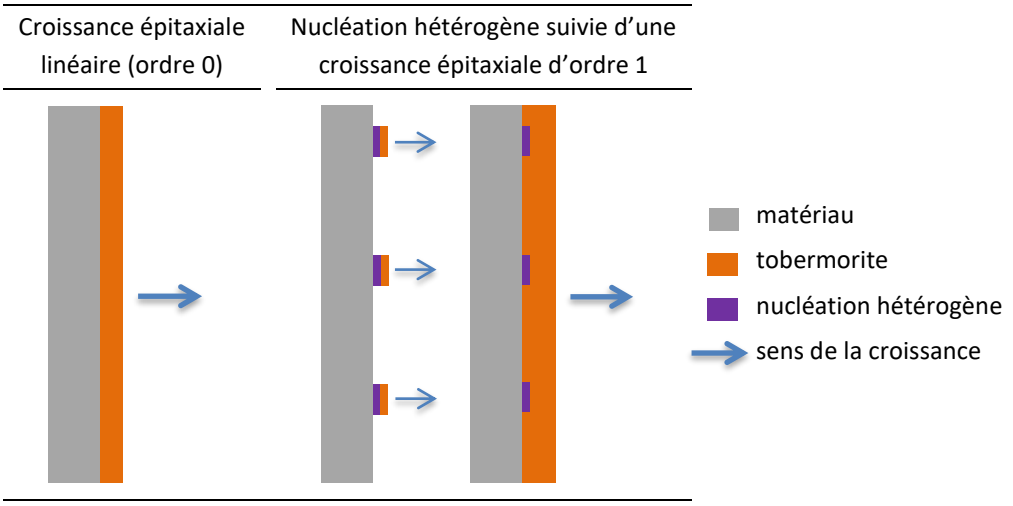


Figure 3.38 : schéma explicatif des différents modes de croissance envisagée pour la tobermorite

La tobermorite est bien strictement localisée à l'interface (Figure 3.39-a en bleu). La valeur de k obtenue est d'environ 10^{-8} mol.m^{-2}.sec^{-1} à 70 °C. **En envisageant une cinétique linéaire épitaxiale de la tobermorite et en s'appuyant sur les données expérimentales afin d'évaluer la quantité précipitée, il est possible d'évaluer la constante de cinétique k de ce minérale sans dépendance vis-à-vis de l'indice de saturation, k = 2.10^{-8} mol.m^{-2}.s^{-1}.** Cette constante de vitesse k trouvée pour la tobermorite est cohérente avec celle mesurée dans une étude de croissance de zéolithe sur des verres nucléaires en condition alcaline à température élevée (90 °C), où la croissance des cristaux de zéolithe s'effectue également perpendiculairement à la surface du matériau (Fournier 2015).

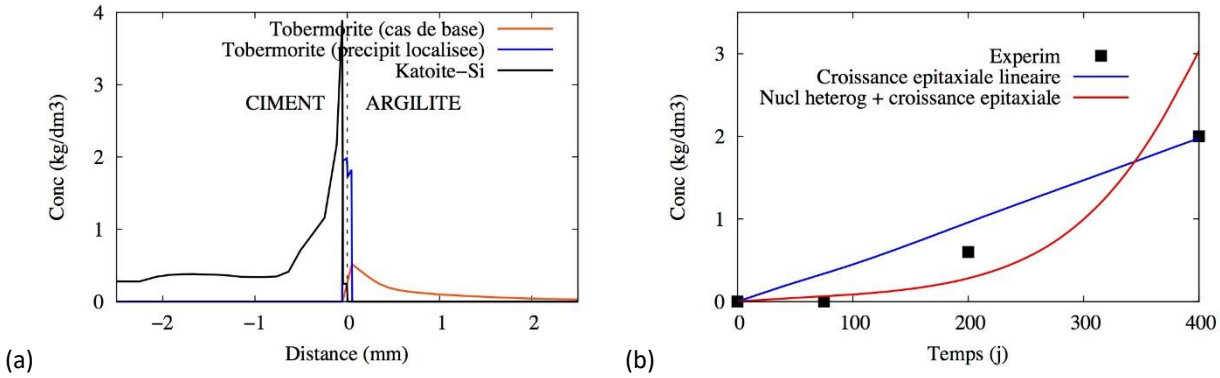


Figure 3.39 : (a) comparaison d'une cinétique de la tobermorite non localisée (cas de base) à une cinétique localisée (cinétique épitaxiale linéaire) ; (b) évolution en fonction du temps de la concentration de la tobermorite dans

une maille, comparaison de la croissance épitaxiale linéaire à une nucléation hétérogène suivie d'une croissance épitaxiale d'ordre 1

Une croissance linéaire pour la tobermorite n'est pas totalement satisfaisante. En effet, dans cette situation, la tobermorite commence à précipiter dès le début de la modélisation. Un autre mode de croissance peut être modélisé avec Hytec, **une nucléation hétérogène suivie d'une croissance épitaxiale d'ordre 1** (Figure 3.38). Dans ce mode de croissance, la tobermorite précipite sur des germes qui ne sont pas des cristaux de tobermorite puis croit sur elle-même. La surface de germe disponible est donc une surface d'induction. Dans ce cas également, la précipitation de la tobermorite est asservie à un minéral fictif S afin de forcer sa localisation à l'interface.

La loi de cinétique de la tobermorite s'écrit donc ainsi (Eq 3-7) :

$$\frac{d[tobermorite]}{dt} = k\, S_{v,N} \quad \text{si } A_s[\text{tobermorite}] < S_{v,N} \quad \text{nucléation}$$
$$= k\, A_{s,tobermorite}[tobermorite] \quad \text{sinon} \quad \text{croissance} \qquad \text{Eq 3-7}$$

En supposant une surface de nucléation hétérogène $S_{v,N}$ constante égale à 5% de la surface volumique du disque à l'interface, sa surface volumique est de 1,0 $m^2.L^{-1}$, soit 10 $m^2.L^{-1}$ en la ramenant à la porosité de l'argilite. La constante de cinétique k est la même que celle déterminée dans le cas précédent, soit 2.10^{-8} $mol.m^{-2}.s^{-1}$. La surface spécifique (A_s) de la tobermorite est ajustée à 0,05 $m^2.g^{-1}$ sur les données de masse de tobermorite précipitée (Figure 3.39-b en rouge).

Dans ce cas, la croissance de la tobermorite commence très lentement, puis croit rapidement (Figure 3.39-b en rouge). **La phase de nucléation permet de ralentir la précipitation de la tobermorite et ainsi de mieux contraindre le début de la courbe par rapport aux points expérimentaux. Néanmoins, la croissance de la tobermorite devient exponentielle une fois que sa vitesse devient proportionnelle à sa masse.** La fin de la courbe est moins satisfaisante. Il faudrait combiner les deux cas simulés, c'est-à-dire une nucléation hétérogène avec une croissance épitaxiale linéaire.

Les paramètres utilisés dans ce paragraphe sur la cinétique de la tobermorite sont résumés dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.7 : récapitulatif des constantes utilisées pour la cinétique de la tobermorite

	Cas de base	Croissance épitaxiale linéaire	Nucléation hétérogène puis croissance épitaxiale d'ordre 1
Constante de cinétique intrinsèque k ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)	1.10^{-12}	2.10^{-8}	2.10^{-8}
Dépendance vis-à-vis de Ω	Oui (p2=1)	Non (p2=0,01)	Non (p2=0,01)

3.5. Discussion sur les similitudes et divergences de résultats des protocoles *in situ* et en cellules de diffusion, apport de la modélisation en transport réactif - conclusions sur les évolutions géochimiques d'une interface pâte de ciment CEM I / argilite

Entre les deux dispositifs, des résultats similaires ont été mis en évidence. L'altération forme des fronts. La pâte de ciment est décalcifiée. La carbonatation est, par contre, diffuse au sein de la matrice cimentaire. Des arguments concordants tendent à montrer l'altération de l'argilite via l'altération de la kaolinite, de la chlorite et du quartz ainsi que via la précipitation d'illite. A l'interface, après un certain temps, un ruban constitué de C-(A)-S-H et de phases mieux cristallisées se met en place, des cristaux ponctuels de calcite sont également visibles dans cette zone.

Néanmoins, des différences notables existent entre les résultats des deux dispositifs. A la même échéance de temps, la profondeur totale d'altération minérale est bien plus importante dans le dispositif *in situ* (1800 µm) que dans les cellules (500 µm). Notamment, la pâte de ciment est plus altérée dans le dispositif *in situ* avec une décalcification et une carbonatation plus profonde ainsi que la précipitation d'ettringite jusqu'à au moins 1,6 mm de l'interface. Dans le ruban de C-S-H à l'interface, la précipitation de phillipsite visible dans le dispositif *in situ* n'a pas été observée dans les

cellules. La précipitation de tobermorite a été mise en évidence qu'après un temps d'induction. Elle précipite entre 2,5 mois et 6 mois après la mise en contact des matériaux, donnant accès à une cinétique de précipitation de cette phase. Le troisième point de divergence est au sujet du flux de calcium. Grace à l'isotopie du strontium, le flux de calcium dans le dispositif *in situ* a pu être suivi sur 3 cm et se propage au-delà. Dans les cellules de diffusion, aucun flux entrant de calcium n'a été mis en évidence dans le réservoir d'eau de site. Au contraire, la concentration de calcium y a diminué dans le temps pour se maintenir à une valeur proche de zéro, à cause de l'entrée massive d'ions hydroxyde dans le réservoir.

Les réservoirs ne contiennent pas initialement de sulfates, il dilue ainsi fortement les sulfates de l'eau porale, abaissant l'indice de saturation de l'ettringite. Cet artefact est une explication plausible à l'absence de précipitation d'ettringite dans la matrice cimentaire en comparaison avec les observations sur le dispositif *in situ*.

Les analyses de pH dans les réservoirs des cellules de diffusion ont montré que le pH est tamponné autour de 8 unités pendant 20 jours, dans les réservoirs d'eau de site, puis il augmente jusqu'à atteindre 11 unités pH en fin d'expérience. Ce pH est très élevé pour une argilite, au-delà de la stabilité des minéraux argileux selon les digrammes de stabilité (Figure 3.18-b). De plus, si le pH est de 11 dans le réservoir d'eau de site, cela signifie qu'à l'interface le pH est encore plus élevé, compris entre 11 et 12. Par conséquent, les conditions à l'interface sont également en dehors du domaine de stabilité de la phillipsite (Figure 3.18-b). Cette valeur excessive du pH explique l'absence de phillipsite dans les cellules de diffusion. Le pH varie très peu dans le réservoir d'eau de site. Il y a donc un réservoir suffisamment grand d'ions hydroxyde pour maintenir les conditions hyperalcalines dans le réservoir et probablement à l'interface. Ainsi, la proximité de l'argilite aurait eu un effet moindre sur la pâte de ciment dans les cellules de diffusion que dans le dispositif *in situ*. Le disque d'argilite n'a pas une épaisseur suffisante pour tamponner les effets d'un aussi grand réservoir d'alcalins, bien que les phases argileuses ne soient pas totalement dissoutes. Dans les cellules de diffusion, la pâte de ciment est, au contraire, dans des conditions plus proches de son équilibre que dans le dispositif *in situ*. Ceci explique pourquoi la profondeur d'altération dans la pâte de ciment est faible comparativement à celle dans le dispositif *in situ*. Cet artefact a été plus important qu'envisagé pendant la conception du projet expérimental.

Bien que s'éloignant des caractéristiques du dispositif *in situ*, plus représentatif des conditions réelles dans le futur centre de stockage, l'étude sur les cellules de diffusion apporte des informations sur la chimie des solutions porales des matériaux et sur une cinétique de la mise en place du ruban de tobermorite à l'interface. En effet, la mise en place du ruban de C-S-H et parfois de tobermorite nécessite au moins 2,5 mois dans les conditions de la présente étude. La preuve est faite que l'interface est bien jointive lors de la mise en place du dispositif. Il n'y a donc pas un phénomène de rétractation lors de la prise des matériaux qui aurait pu générer un vide. La cinétique de la tobermorite a été testée en modélisation afin de reproduire sa localisation et la quantité produite. Il a été possible de définir une constante de cinétique de précipitation pour cette phase dans le cas d'une hypothèse de cinétique linéaire épitaxiale. Elle est de 10^{-8} $mol.m^{-2}.s^{-1}$. Une seconde cinétique a été testée pour reproduire le temps d'induction de 2,5 mois via la considération d'une cinétique de précipitation sur un nucléus hétérogène. Cette loi est ainsi satisfaisante pour reproduire le début de la croissance de la tobermorite mais n'est pas satisfaisante au-delà d'un an.

La séquence minéralogique trouvée à l'interface est cohérente avec les expériences en batch d'argilite placée en eau alcaline ou de pâte de ciment en eau douce (Tableau 3.1 et paragraphe 3.1.1.2). La précipitation de phases cristallines en lien avec une température élevée telle que les zéolithes et la tobermorite se retrouve également dans la présente étude avec un dispositif en interface. Dans les expériences en interface antérieures, une température supérieure à 85°C est nécessaire pour la mise en place d'une couche intermédiaire à l'interface avec la précipitation de gels (C-S-H ou des gels proche de la composition d'hydrotalcite), mais une température élevée (120°C) est nécessaire à la mise en place d'une couche de tobermorite (Fernández et al. 2006; Read et al. 2001). La présence de zéolithes est avérée dans un unique cas à 120°C. La zéolithe précipite dans la roche argileuse et non à l'interface (Fernández et al. 2006). Cette place de la zéolithe au sein de la roche argileuse avait déjà été décrite dans les modèles de Savage et al. (2007). La température de 70°C est donc suffisante pour déclencher la précipitation de tobermorite et de phillipsite.

La séquence minéralogique et les processus mis en évidence par la modélisation sont les mêmes que ceux proposés à la suite de l'étude expérimentale. Cependant les profondeurs d'altération sont trop importantes. En condition *in situ*, expérimentalement, dans la pâte de ciment, les processus se déroulent sur moins d'un millimètre et dans l'argilite sur une profondeur d'environ 400 µm, alors que dans le modèle l'altération s'enfonce sur plus de 4 mm dans la pâte de ciment et au-delà du centimètre dans l'argilite où la phillipsite pénètre très profondément dans l'argilite

contrairement aux observations expérimentales. Néanmoins, le code de calcul bien qu'exagérant les profondeurs d'altération est capable de reproduire la moindre altération dans les cellules de diffusion en comparaison avec le dispositif *in situ*.

Maintenant que les évolutions minéralogiques sont décrites à une interface CEM I / argilite à 70°C, la question se pose de savoir quelles sont les conséquences des dissolutions et des précipitations de phases à l'interface sur la microstructure et leurs conséquences sur les propriétés de transferts diffusifs des matériaux.

Chapitre 4
Conséquences des modifications de la minéralogie des interfaces béton / argile à 70°C sur la microstructure des matériaux et étude des transferts diffusifs

La mise en contact de matériaux cimentaires et argileux entraine des modifications minéralogiques. Des processus de dissolution et de précipitation se mettent en place. La dissolution entraîne la création de vides dans les espaces préalablement occupés par des minéraux. Au contraire, la précipitation génère des minéraux venant combler les espaces vides dans les matériaux. Les minéraux précipitant et ceux se dissolvant n'ont pas le même volume molaire. La microstructure des minéraux est nécessairement modifiée par ces processus. De quel ordre sont ces modifications ? Ont-elles des conséquences sur les propriétés de transport diffusif des matériaux ? L'objectif ultime de ces questionnements est d'identifier si la mise en contact d'une argilite et d'un béton aura des conséquences favorisant ou défavorisant le transport des radionucléides dans les matériaux au sein du futur centre de stockage profond.

4.1. Conséquence des modifications de la minéralogie sur la microstructure et les propriétés de transport des interfaces béton / argile, état de l'art

Le réseau poreux des matériaux est divisé en trois sous-ensembles distingués selon la taille de pore (Rouquerol et al. 1994) :

- La microporosité rassemble les pores, dits micropores, dont le diamètre est inférieur à 2 nm,
- La mésoporosité regroupe les pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm, ce sont les mésopores,
- La macroporosité est composée des pores de diamètre supérieur à 50 nm, appelés macropores.

Les pores forment des chemins à travers desquels les particules sont transportées. Les connections entre les pores ainsi que leur morphologie ont des conséquences directes sur les propriétés de transport des matériaux. Des pores non connectés au reste du réseau poreux ne participent pas au transport dans le matériau. La porosité totale évoquée au cours de ce chapitre ne considère que le réseau poreux connecté et donc celui prenant part à la diffusion.

4.1.1. Outils d'analyse de la microstructure et leurs limites

Différentes techniques d'analyse de la microstructure existent. Chacune présente des avantages et des inconvénients.

La porosité totale peut être mesurée à l'eau. Le matériel est d'abord séché puis placé dans l'eau. L'eau pénètre par diffusion dans le réseau poreux. Par différence de masse avec le matériau séché, il est alors possible de calculer la

porosité totale moyenne de l'échantillon. Cette technique demandant peu d'outils est simple mais ne permet d'accéder qu'à une valeur moyenne et ne renseigne pas sur la distribution, la localisation ou la géométrie des pores.

Les techniques d'intrusion par un fluide comme au diazote (méthode B.J.H.) ou bien au mercure donnent accès à la distribution de la taille des pores. Après avoir séché l'échantillon, le gaz ou le fluide est introduit sous pression dans le matériau. La méthode de porosité au mercure donne accès aux pores de 3 nm à 400 µm de diamètre (Rouquerol et al. 2012). Cette technique est souvent utilisée, mais il est possible que l'intrusion de mercure sous pression, jusqu'à 400 MPa, génère des artefacts de mesure liés à la forme des pore (effet bouteille d'encre). Ces méthodes déterminent la distribution moyenne des pores de l'échantillon mais ne renseignent pas sur leur morphologie.

Les techniques d'imagerie comme la microscopie électronique, la micro et la nano tomographie aux rayons X ou l'imagerie RMN permettent directement de visualiser les pores. L'étude de la morphologie et la répartition spatiale des pores est alors envisageable. Néanmoins, ces techniques d'imagerie sont limitées par la résolution des pixels en 2D ou des voxels en 3D de la machine et par la résolution spatiale des images. La tomographie avec un rayonnement X obtenu dans un synchrotron améliore la résolution jusqu'à 15,5 nm (Chae et al. 2013). Cette résolution demeure toujours supérieure à la taille des plus petits pores des C-S-H constituant la part la plus importante de la porosité. Une telle analyse demande également un échantillon de taille très réduite, de l'ordre de 10 µm. La préparation de ces échantillons est fastidieuse et peut être la source de modification de la microstructure (séchage, sublimation lors des découpes au FIB). Selon les phénomènes étudiés, une telle taille d'échantillon peut ne pas être représentative.

Une autre technique est l'imprégnation avec une résine dopée en carbone 14. C'est le cas de la méthode d'imprégnation avec une résine ^{14}C-PMMA suivie de l'autoradiographie de l'échantillon (Hellmuth et al. 1994). Cette méthode ne permet pas de caractériser la morphologie des pores mais elle permet d'avoir dans chaque pixel de l'autoradiographe numérisé une valeur de la porosité totale. Les échantillons analysés étant relativement grands, d'ordre centimétrique, il est possible de suivre des altérations de la porosité totale à relativement grande échelle.

Les techniques présentées ici apportent des informations différentes et complémentaires. Néanmoins, il y a un manque d'outil pour caractériser spécifiquement la porosité d'ordre nanométrique.

4.1.2. Effet des mécanismes d'altération sur la microstructure des matériaux et sur leurs propriétés diffusives

Dans les matériaux cimentaires sains, la diffusion est principalement portée par les C-S-H. Cette phase permet la circulation des fluides dans son réseau microporeux. Au contraire, les autres phases des matériaux cimentaires, mieux cristallisées, sont en comparaison non diffusives. Toute la porosité d'une une pâte de ciment saine forme un réseau connecté, selon une étude de Bentz (2006) s'appuyant sur des mesures de conductivité électrique des matériaux cimentaires.

EXPERIENCES SOUS EAU

Pour les matériaux cimentaires placés sous eau, deux phénomènes principaux se mettent en place, la décalcification et la carbonatation, dans le cas d'une eau carbonatée. Dans le cas d'une lixiviation en eau pure, la décalcification de la pâte de ciment se traduit principalement par la dissolution de la portlandite et la décalcification des C-S-H. La dissolution des phases conduit à une perte de masse et par conséquent à une ouverture de la porosité (Hidalgo et al. 2007; Revertegat et al. 1992; Tognazzi 1998). La gamme de pore atteinte par la dissolution de la portlandite est 0,06-0,9 µm, soit une ouverture de la macroporosité (Perlot 2008; Revertegat et al. 1992). La porosité des C-S-H ne semble pas être modifiée par les expériences de lessivage en eau pure (Matte & Moranville 1999). Néanmoins, la décalcification des C-S-H provoque la polymérisation des chaînes de tétraèdres de silicate et selon Perlot (2008) conduit à une ouverture de leur nanoporosité. De plus, Hidalgo et al. (2007) notent une ouverture de la nanoporosité liée à la formation de C-A-S-H dans la zone lixiviée dont la porosité serait plus grande que celle des C-S-H.

Dans le cas d'une expérience en eau carbonatée, la lixiviation se produit générant des macropores, les ions calcium diffusent jusqu'à la surface du matériau et précipitent à la surface avec la solution carbonatée (Badouix 2000; Dauzères et al. 2009; Revertegat et al. 1992; Revertegat et al. 1997; Thierry 2005). Cette couche est exogène et forme une barrière diffusionnelle (Badouix 2000; Dauzères 2010a; Revertegat et al. 1997). L'utilisation du lithium comme

traceur de la diffusion permet d'évaluer le coefficient de diffusion de la croûte de calcite à $10^{-15}m^2.s^{-1}$, après 2 mois d'interaction (Dauzères 2010a). En effet, la précipitation de microcristaux de calcite à la surface de l'échantillon forme une couche dense et colmatante de quelques microns d'épaisseur. Cette couche ralentit la diffusion protégeant le matériau cimentaire d'une lixiviation plus importante.

Dans le cas de roches argileuses en contact avec une eau alcaline, les études présentées dans le chapitre précédent ne font pas état des variations de la porosité des roches argileuses placées dans un environnement alcalin. Néanmoins, dans le cas d'un des analogues naturels, la porosité a été étudiée. Sur le site de Maqarin, la porosité de la roche adjacente aux veines dans lesquelles le fluide alcalin s'est propagé est fortement réduite par la précipitation de C-A-S-H (Martin et al. 2014).

EXPERIENCES DE CONTACT BETON / ARGILE

Après 15 ans, à 15°C, un forage dans lequel a été coulée une pâte de ciment CEM II a été surcarroté dans l'argilite de Tournemire. La caractérisation géochimique des contacts est détaillée dans les articles de Tinseau et al. (2006) et Techer et al. (2012). La caractérisation du réseau poreux par autoradiographie et par des outils pétrographiques est présenté dans l'article de Gaboreau et al. (2011). Les auteurs montrent un colmatage total de la porosité connectée dans l'argilite sur 2 cm et au contraire une ouverture dans la pâte de ciment sur 3,5 cm. Dans la pâte de ciment, l'ouverture est liée à la dissolution de la portlandite formant des macropores à l'interface bien qu'un colmatage des autres phases cimentaires soit évoqué. La fermeture de la porosité dans l'argilite est la conséquence de phases néoformées, probablement des C-S-H ou de l'ettringite mais pas de carbonates.

Dans une seconde étude en cellule de diffusion à 25°C entre une pâte de ciment CEM I et des disques d'argilite du COx, l'ouverture de la porosité (>0,9 µm) dans la pâte de ciment est avérée en dépit de la précipitation d'ettringite et est liée à la dissolution de la portlandite vue par µ-tomographie (Dauzères et al. 2010). Après un an, l'altération s'étend sur 800 µm dans la pâte de ciment. Dans l'argilite, il semble difficile de conclure à une variation de la macroporosité. Néanmoins, des modifications ont pu se produire à une échelle inférieure à la résolution de l'appareil utilisé.

Grâce à un dispositif expérimental novateur et à la technique de radiographie par les neutrons, il a été rendu possible de suivre les évolutions de la porosité et des propriétés diffusives, en utilisant comme traceur le deutérium, à une interface entre une pâte de ciment et une montmorillonite sodique à température ambiante (Shafizadeh et al. 2015). Les premiers résultats montrent une ouverture de la porosité dans la pâte de ciment et une réduction de la porosité dans la montmorillonite après 2 ans. En quelques mois, le flux diffusif à l'interface est réduit, mais le système ne va pas jusqu'à un colmatage total (Shafizadeh et al. 2016).

Les études se concentrant sur les variations de la porosité et des propriétés de transport sont récentes et rares. Il est à noter qu'aucune ne se fait à une température supérieure à 25°C.

4.1.3. Formalisation et modélisation

Les processus d'altération des matériaux placés en environnement agressif modifient la minéralogie par des processus de dissolution et précipitation conduisant à la modification de la microstructure et des propriétés diffusives. L'équation de transport réactif présentée dans le chapitre 2, nécessite une relation entre le coefficient de diffusion et la porosité pour déterminer une solution analytique. Plusieurs lois proposent une rétroaction des évolutions de la microstructure sur la diffusion via la porosité et le coefficient de diffusion.

La relation la plus simple lie le coefficient de diffusion effectif (D_e) au coefficient de diffusion poral (D_p) proportionnellement à la porosité (ω), Eq 4-1.

$$D_e = \omega D_p \qquad \text{Eq 4-1}$$

Lorsque la porosité varie dans le temps, comme cela est le cas lors d'une dégradation, la loi d'Archie (1942) modifiée par Winsauer et al. (1952) permet de recalculer le coefficient de diffusion effectif (Eq 2-17). C'est une loi empirique utilisée à l'origine pour décrire la diffusion dans les roches gréseuses. Cette loi existe sous différentes formes, dans Hytec l'équation Eq 4-3 est implémentée.

$$D_e(\omega) = D_e(\omega_0)(\omega - \omega_0)^{\alpha} \qquad \text{Eq 4-2}$$

$$D_e(\omega) = D_e(\omega_0)\left(\frac{\omega - \omega_c}{\omega_0 - \omega_c}\right)^{\alpha} \qquad \text{Eq 4-3}$$

Avec ω_0 est la porosité au temps initial
ω_c est la porosité critique sous laquelle le transfert par diffusion est négligeable
α est un coefficient empirique, généralement égal à 3 pour les matériaux cimentaires

Bien que certains affirment que la loi d'Archie s'applique bien dans le cas de pâte de ciment (e.g. Tumidajski et al. 1996), les lois de type Archie, couramment utilisées dans le cadre des modélisations des interfaces béton / argile (e.g. De Windt et al. 2008; Liu et al. 2014; Trotignon et al. 2007), ne permettent pas de reproduire de manière satisfaisante la profondeur des fronts d'altération dans ces systèmes complexes, notamment dans les cas où la porosité du système est en fermeture.

En simplifiant le modèle proposé par Adenot (1992) pour la lixiviation, ce phénomène est traduit par la résolution du bilan de masse du calcium. Ce bilan de masse fait intervenir les processus diffusifs via la loi de Fick auxquels sont ajoutés un terme source traduisant la dissolution des phases solides qui dans les matériaux cimentaires contiennent toutes du calcium (Mainguy et al. 2000). Cette équation correspond à celle du transport réactif pour le calcium. Tognazzi (1998) propose une loi reliant le coefficient de diffusion à la porosité du matériau poreux (Eq 4-4). Cette relation entre la porosité et le coefficient de diffusion effectif permet de résoudre l'équation du bilan de masse du calcium.

$$D_e = D_0 e^{9{,}95\omega} \quad \text{en m}^2.\text{s}^{-1} \qquad \text{Eq 4-4}$$

Cette loi empirique est obtenue à partir d'expérience de diffusion sur des pâtes saines de différents ratios e/c et ne traduit pas spécifiquement le phénomène de lixiviation, mais néanmoins permet de modéliser correctement la profondeur des fronts d'altération mesurés expérimentalement.

CONCLUSION SUR L'ETAT DE L'ART

En eau pure, la porosité des matériaux cimentaires s'ouvre en lien avec la dissolution des phases, notamment de la portlandite. En conditions multi-ionique, la précipitation de phases conduit à une fermeture de la porosité. La présence d'ions carbonate dans la solution d'attaque conduit à la formation d'une croûte de calcite avec un coefficient de diffusion très faible qui passive le matériau cimentaire. En condition d'interface, les mesures de la porosité sont peu nombreuses. A température ambiante, il est montré que la porosité s'ouvre dans le matériau cimentaire alors qu'elle se réduit dans le matériau argileux n'allant pas toujours jusqu'au colmatage. La diffusion au travers de ces interfaces est réduite.

Les phénomènes sous-jacents aux lois existantes de rétroaction de la porosité sur le transport ne sont pas bien compris. Bien qu'efficaces dans des situations où la dissolution est majoritaire, elles ne permettent pas de correctement reproduire les évolutions des fronts dans des systèmes plus complexes où la porosité tend à se réduire voire à se fermer.

Il s'agit maintenant de quantifier les évolutions de la microstructure dans le dispositif *in situ* et les quatre cellules de diffusion puis de construire un modèle en transport diffusif de ces expériences. Deux des techniques décrites dans cette partie sont utilisées, la microtomographie X et l'imprégnation au ^{14}C-PMMA. L'objectif est de comprendre les conséquences des variations de la minéralogie sur la microstructure et d'identifier l'évolution des propriétés de transferts diffusifs des interfaces pâte de ciment CEM I / argilite.

4.2. Evolution de la microstructure d'interfaces CEM I / argilite à 70°C

4.2.1. Evolution de la macroporosité dans la pâte de ciment

L'outil utilisé pour analyser la macroporosité est la microtomographie. Cet outil permet de visualiser la structure interne de l'échantillon par reconstruction en 3D de radiographies X. Comme tout outil d'imagerie, la résolution de la machine et la taille de l'échantillon sont des facteurs limitant. Dans le cas des microtomographies effectuées pendant cette étude la taille des voxels, c'est-à-dire la taille du volume de l'échantillon, correspond au volume formé par un pixel sur l'image et la profondeur de coupe, soit de 0,8 µm pour les échantillons des cellules de diffusion et 1 µm pour les échantillons issus du dispositif *in situ*. A cette résolution de voxel s'ajoute la notion de résolution spatiale, c'est-à-dire la capacité de discerner deux structures spatialement proches. La résolution spatiale est donc plus grossière que la taille de voxel. La résolution de cet outil permet uniquement de distinguer les objets de taille supérieure à la résolution. Dans le cas de la porosité, seuls les pores supérieurs au micromètre peuvent être distingués. De ce fait, seule une partie de la macroporosité peut être caractérisée par cet outil.

Les analyses en microtomographie ont été effectuées sur le côté pâte de ciment de la surface de séparation. Le côté argilite de la surface de séparation n'a pas été analysé. En effet, la porosité de l'argilite est très fine, la majorité des pores à un diamètre moyen inférieure à 200 nm (Altinier 2006). Elle ne peut pas être suivie à cette résolution. Néanmoins, l'échantillon prélevé sur le dispositif *in situ*, présente une couche argileuse épaisse et l'échantillon de la cellule à plus courte échéance (C, 2,5 mois) a une interface jointive. Cette assertion a ainsi pu être vérifiée.

EVOLUTION DE LA MACROPOROSITE DANS LE DISPOSITIF *IN SITU*

Figure 1.1-a, deux seuillages des niveaux de gris ont été effectués. Un seuillage bas (bleu), ne tenant compte que l'intérieur des pores et un seuillage plus large (rouge) intégrant les frontières entre le matériau et les pores. Ce choix a été fait afin de mettre en évidence, dans une certaine mesure, une évaluation des incertitudes sur le profil de macroporosité obtenu. Depuis l'interface, la pâte de ciment présente une ouverture de porosité sur 850 µm suivie d'une diminution de la porosité sur 600 µm puis plus profondément, le retour dans le matériau sain avec une macroporosité constante. La zone d'ouverture de porosité recouvre la même profondeur que celle de la zone décalcifiée décrite dans le chapitre précédent.

De plus, dans la zone où la macroporosité s'est ouverte, les amas de portlandite sont plus petits voire absents au plus près de l'interface (Figure 1.1-a, b et Figure 4.2). Les amas de portlandite visibles dans la pâte saine ne sont pas présents au niveau de l'interface. En seuillant les niveaux de gris de la portlandite (Figure 4.2 b et c), l'évolution des amas est plus évidente. Il y a en effet moins de portlandite à l'interface et les amas sont très petits alors que lorsque l'on s'éloigne de l'interface la quantité de portlandite est plus grande et les amas sont de plus grande taille. **La dissolution de la portlandite a augmenté largement la proportion de macropores que la carbonatation ou les autres processus de précipitation n'ont pas comblés**. Ces observations sont cohérentes avec l'étude de Gaboreau et al. (2011) qui a mis en évidence une ouverture de porosité dans une pâte de ciment similaire (CEM II) après 15 ans de contact à 15°C. Néanmoins une diminution de la porosité en retrait de cette zone d'ouverture n'a pas été observée dans l'article cité.

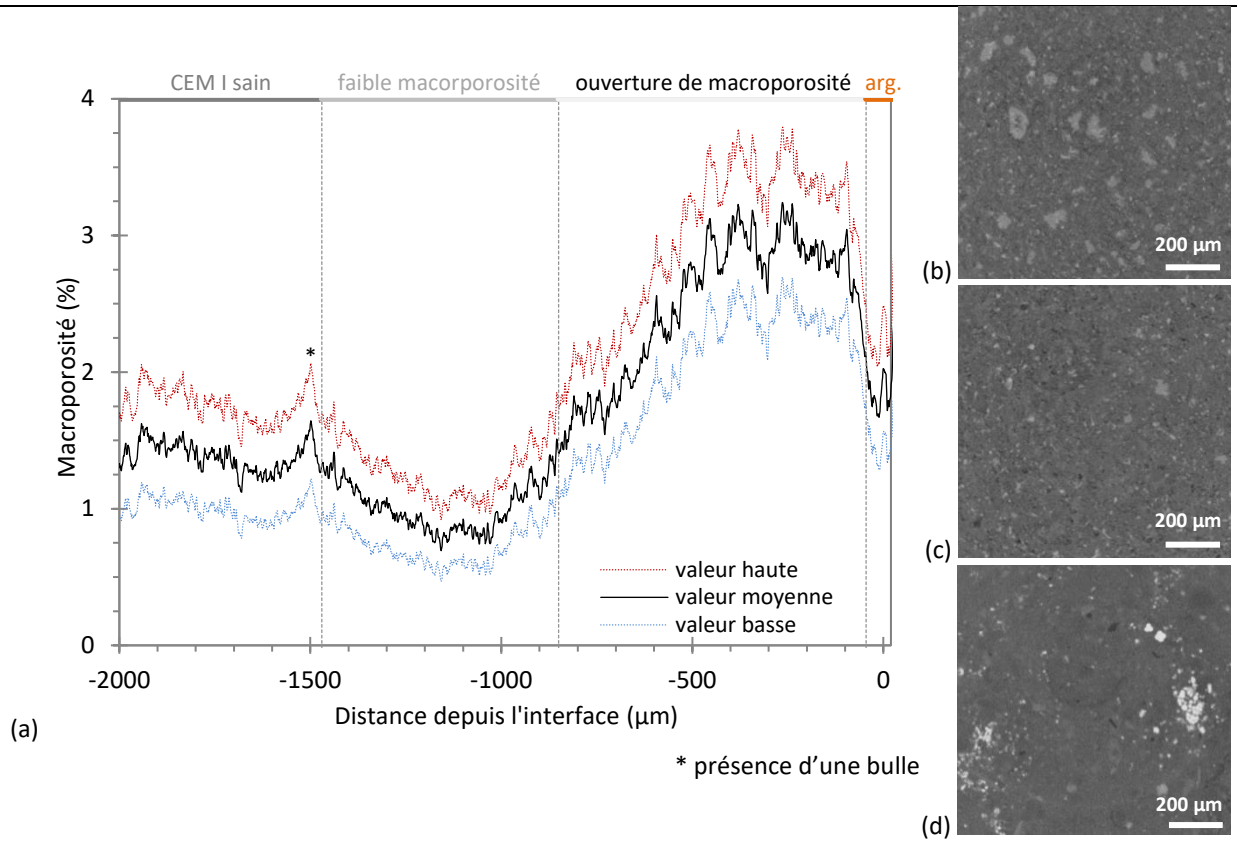


Figure 4.1 : (a) profil de macroporosité et coupes obtenues par µ-tomographie dans la pâte de ciment, (b) CEM I sain, (c) CEM I altéré, (d) argilite – dispositif *in situ*

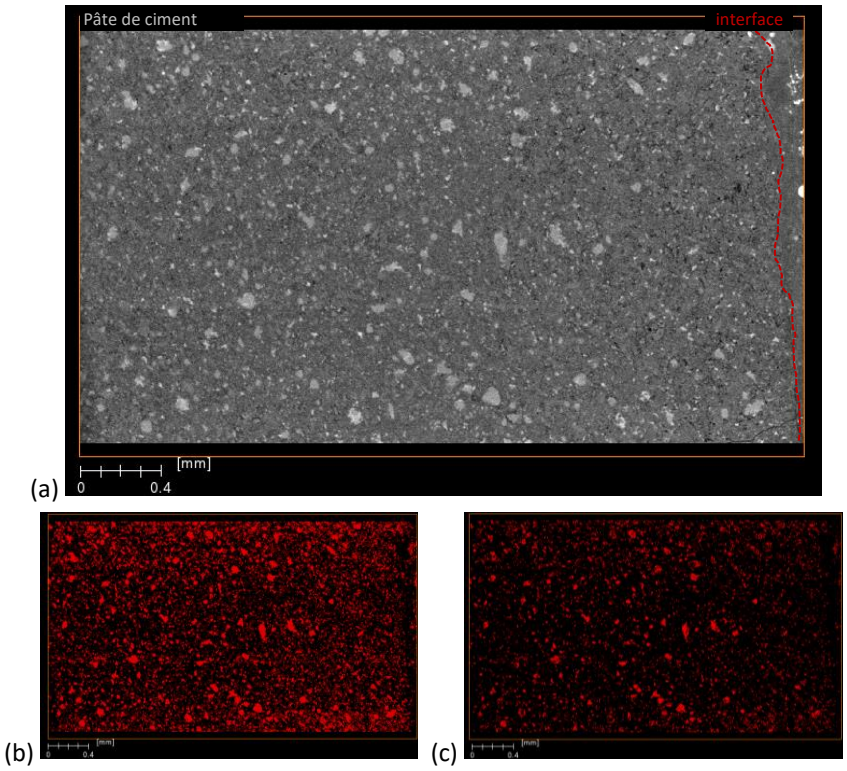


Figure 4.2 : aspect de la pâte de ciment : (a) coupe obtenue après reconstruction des données de µ-tomographie, (b) seuillage bas et (c) seuillage haut des niveaux de gris correspondant à la portlandite – dispositif *in situ*

EVOLUTION DE LA MACROPOROSITE DANS LES CELLULES DE DIFFUSION

De manière identique aux échantillons issus du dispositif *in situ*, les profils de macroporosité moyenne ont été construits à partir des données de µ-tomographie (Figure 4.3). Pour rappel, l'interface de la cellule C (2,5 mois) s'est maintenue alors que cela n'était pas le cas pour les trois autres cellules. C'est pourquoi, pour la cellule C, il a été possible d'avoir un échantillon présentant à la fois l'argilite et la pâte de ciment. Pour les trois autres cellules, les matériaux se sont séparés au niveau d'un plan de fragilité et la tomographie a uniquement été faite du côté pâte de ciment. Ceci explique pourquoi pour les cellules D, E et T, le profil à l'interface a une valeur de 100 %. Par souci de lisibilité, la partie haute des profils a été tronquée dans la Figure 4.3.

Dès 2,5 mois d'interaction, la macroporosité à l'interface s'ouvre en lien avec la dissolution de la portlandite et des amas qu'elle forme dans le matériau (Figure 4.3 et Figure 4.4). Or, la dissolution de la portlandite se produit sur 200 µm d'après les analyses en DRX alors que d'après la microtomographie l'ouverture de porosité ne se produit que sur une soixantaine de micromètres. Dans cette cellule, la carbonatation est très faible. Ce n'est donc pas ce mécanisme qui a pu dans un second temps remplir la macroporosité. **La dissolution de la portlandite a donc généré une ouverture de macropore qu'au plus près de l'interface là où le mécanisme a été le plus intense.**

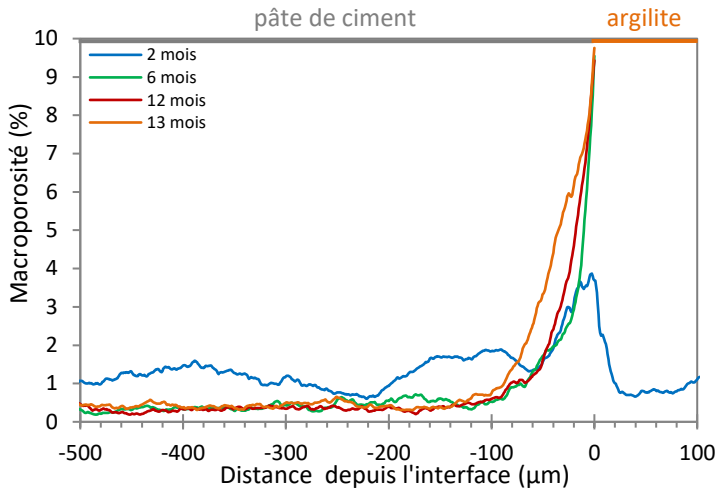


Figure 4.3 : profils de macroporosité moyenne obtenus par µ-tomographie – CEMTEX labo

La même remarque est applicable aux trois autres cellules pour lesquelles la profondeur de dissolution de la portlandite est également de 200 µm pour les cellules D et E et de 400 µm pour la cellule T. L'ouverture de macroporosité s'étale sur 100 µm pour les cellules 6, 12 et 13 mois. Néanmoins, **l'ouverture des macropores bien que pas plus profonde (≈100 µm), est plus intense avec le temps.**

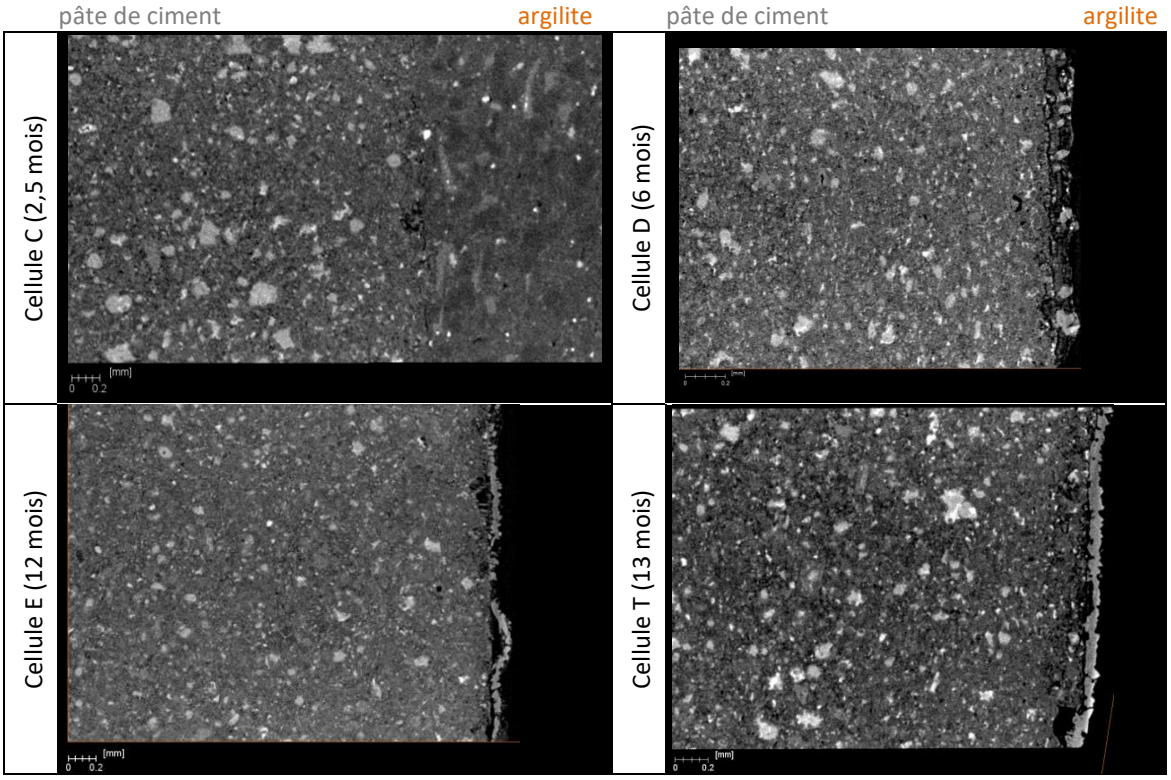


Figure 4.4 : coupes perpendiculaires à l'interface de chacune des quatre cellules de diffusion en µ-tomographie

Le ruban de C-(A)-S-H, tobermorite et de calcite est bien visible en microtomographie (Figure 4.4).

4.2.2. Evolution de la porosité totale connectée

Pour évaluer la porosité totale et non uniquement la fraction des pores les plus gros, la méthode d'autoradiographie après imprégnation au ^{14}C-PMMA a été utilisée. Cette méthode permet d'avoir accès à la porosité totale connectée. Les dimensions des échantillons (≈2*1,5*1,5 cm) donnent accès à toute la largeur des deux disques de matériaux des cellules de diffusion. Des effets de bord existent sur les limites des matériaux liés à l'émission du rayonnement β du ^{14}C (Figure 4.5 et Figure 4.6 à gauche). Pour rappel, en autoradiographie, les mesures de porosité totale connectée obtenues sur les matériaux sains sont de 32 % pour le matériau cimentaire et de 13 % pour l'argilite.

EVOLUTION DE LA POROSITE TOTALE CONNECTEE DANS LE DISPOSITIF *IN SITU*

Les analyses montrent la diminution de la porosité totale connectée sur un centimètre de 34 à 27 % à l'interface (Figure 4.5). Ainsi, globalement, l'altération de la pâte de ciment a conduit à la diminution de la porosité totale connectée. La décalcification est souvent décrite comme un processus ouvrant la porosité : la portlandite est dissoute (Dauzères et al. 2010; Gaboreau et al. 2011) et les C-S-H avec un faible rapport Ca/Si ont un espace interfeuillet plus grand que les C-S-H avec un rapport plus élevé (Richardson 2014). **Les processus de précipitation comme la carbonatation, les néoformations de C-(A)-S-H, de zéolithe, précipitation d'ettringite dans la présente étude conduisent à une diminution de la porosité totale connectée dans la pâte de ciment.** Ces processus ont un effet plus fort que la décalcification. L'augmentation de la température en renforçant et déclenchant les précipitations de minéraux conduit à des conclusions opposées à celles obtenues à température ambiante (Gaboreau et al. 2011). Le ruban de C-S-H présent au niveau de la surface de séparation ne constitue pas une barrière à la diffusion, à l'inverse de ce qui était envisagé, dans la mesure où les C-S-H ont une porosité très basse (<10 nm).

La porosité totale connectée diminue également dans l'argilite, entre 15 et 11 % (Figure 1.3). Au contact de l'interface dans une zone d'environ 0,3 cm d'épaisseur, la porosité est constante à 11%. Il faut noter que la valeur de 15 % derrière la zone de faible porosité est une valeur élevée pour l'argilite de Tournemire. L'affirmation d'une zone d'ouverture de la porosité totale d'une épaisseur supérieure à 0,7 cm est une hypothèse envisageable. La zone en

ouverture (porosité de 15%) peut être la conséquence de l'altération de l'argilite par le panache alcalin. L'entrée dans l'argilite du fluide cimentaire chargée en alcalins et fortement basique déstabilise la roche. Il pénètre profondément dans la roche en avant des perturbations minéralogiques comme démontré par les analyses d'isotopie au strontium (Figure 3.8).

La zone où la porosité est relativement faible, au niveau de l'interface, dans l'argilite, s'explique par la précipitation de phases telles que la calcite, la tobermorite et de la phillipsite ainsi que de C-S-H. L'identification des C-S-H est difficile à mettre en œuvre avec les outils mis à disposition dans le cadre de la présente étude, mais la précipitation de C-S-H dans l'argilite a déjà été avérée dans d'autres études (Bartier et al. 2013a; Claret et al. 2002; Ramírez et al. 2002; Ramírez et al. 2005).

De nombreuses fissures sont visibles. Ces fissures sont parallèles à la stratification de la roche. Elles se sont ouvertes lors du stockage des échantillons (décompression et dessiccation de la roche).

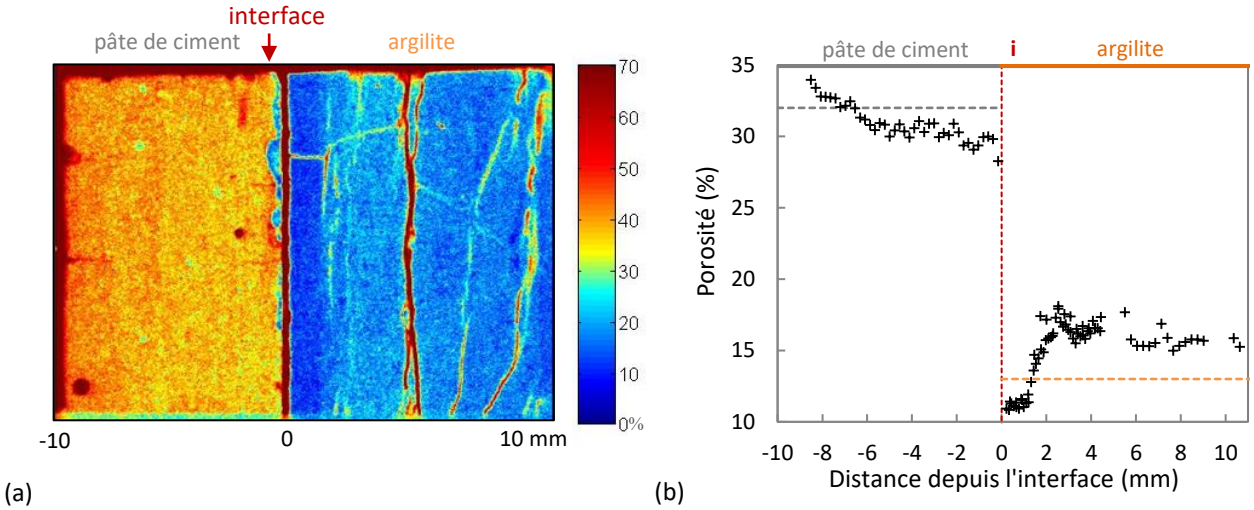


Figure 4.5 : évolution de la porosité totale connectée à une interface CEM I / argilite de Tournemire après 1 an en condition *in situ* – (a) cartographie de la porosité, (b) profil de porosité construit dans les cadres blancs de (a) ; les fissures sont retirées du profil, la valeur de porosité moyenne des matériaux sains est concrétisée par une ligne horizontale.

EVOLUTION DE LA POROSITE TOTALE CONNECTEE DANS LES CELLULES DE DIFFUSION

L'échantillon issu de la cellule C, 2,5 mois, (Figure 4.6– haut) présente deux types d'interface, une partie de l'interface est jointive (haut de la cartographie) et un autre segment n'est pas jointif (bas de la cartographie). Une fissure est visible dans l'argilite. Au niveau de l'arrivée de cette fissure contre le matériau cimentaire, une auréole de porosité plus faible est présente (en vert sur le profil adjacent). Cette altération ne se propage pas vers le bas de la cartographie, c'est-à-dire du côté où l'interface n'est pas jointive. L'ouverture de l'interface a donc été postérieure à la période d'altération. Ainsi, l'interface était bien jointive pendant le temps expérimental ce qui est conforme avec les premières observations faites lors de l'ouverture de la cellule de diffusion après 2,5 mois d'altération. La cellule D présente également une fissure dans l'argilite. De même que pour la cellule précédemment décrite, la perturbation visible dans la pâte de ciment reste circonscrite autour de cette fissure sans propagation le long de l'interface. Ceci permet d'affirmer que **pendant le temps expérimental, l'interface de toutes les cellules était jointive**. La manipulation des matériaux lors du démantèlement des dispositifs puis lors des découpes est bien à l'origine de la séparation des matériaux au niveau de leur contact.

Les échantillons de la cellule C et D présentent des fissures traversant entièrement le disque d'argilite. La présence de ces fissures génère dans la pâte de ciment une auréole. Ces deux cas sont traités successivement.

Dans une zone non affectée par une fissure de l'argilite

Dans une zone non affectée par une fissure de l'argilite, après 2,5 mois d'interaction, dans la pâte de ciment, la porosité au niveau de l'interface a diminué de 32 à 28 % sur une épaisseur de 2,3 mm. Après 6 mois d'interaction, la porosité a diminué de 33 à 29 % sur une épaisseur de 3 mm. Cette diminution de la porosité s'étend plus profondément que l'ouverture de macroporosité et plus profondément que les perturbations minéralogiques mises en évidence par DRX. Après 1 an d'interaction, la porosité n'a quasiment pas diminué (de 32 à 31 % sur 1 mm). Après 13 mois, la pâte de ciment tend plutôt vers l'ouverture avec en moyenne une valeur de 34% au niveau de l'interface et ponctuellement une valeur de 37%. **Deux tendances s'opposent dans la pâte de ciment, dans un premier temps, de 0 à 6 mois, la pâte de ciment est en fermeture, puis après 6 mois la pâte de ciment est en ouverture.**

Dans l'argilite, en retrait de la zone d'interface, la porosité totale est toujours constante et au-dessus de la valeur moyenne de la porosité de l'argilite saine. Cet écart augmente avec le temps. Au niveau de l'interface pour la cellule 2,5 et 12 mois, la porosité est plus basse. Elle atteint une valeur de 10% dans la cellule 2,5 mois et 9% dans la cellule 12 mois. Par différence avec la valeur plateau en retrait de l'interface, l'écart est de 5 et 8% pour la cellule 2,5 et 12 mois, respectivement.

Dans une zone avec une fissure dans l'argilite

Dans le matériau cimentaire à proximité d'une fissure traversant le disque d'argilite, cellules C et D, la porosité décroit fortement pour atteindre 25 % (Figure 4.6 - profils verts). Une fissure est un chemin préférentiel pour les fluides et les éléments y sont plus disponibles que dans la matrice d'un solide. **La proximité d'une fissure entraine la diminution de la porosité dans le matériau cimentaire** probablement par la précipitation de phases.

La présence d'une fissure ne semble pas avoir perturbé l'argilite.

Dans la cellule E une figure irrégulière de grande porosité est visible. Sa structure ressemble à une bioturbation. En vis-à-vis de cette figure dans la pâte de ciment, aucune auréole de fermeture de porosité n'est visible. Aucun fluide n'y a donc transité attestant de sa non connectivité.

Dans la partie de la pâte de ciment à l'interface avec le réservoir alcalin

A proximité du réservoir alcalin, à la gauche des cartographies Figure 4.6, la porosité est plus élevée que la porosité de la pâte saine. La pâte saine a une porosité de 32% déterminée par la méthode d'autoradiographie. Cette valeur est proche de 37% à la limite avec le réservoir. La présence des réservoirs entraine un artefact sur la pâte de ciment.

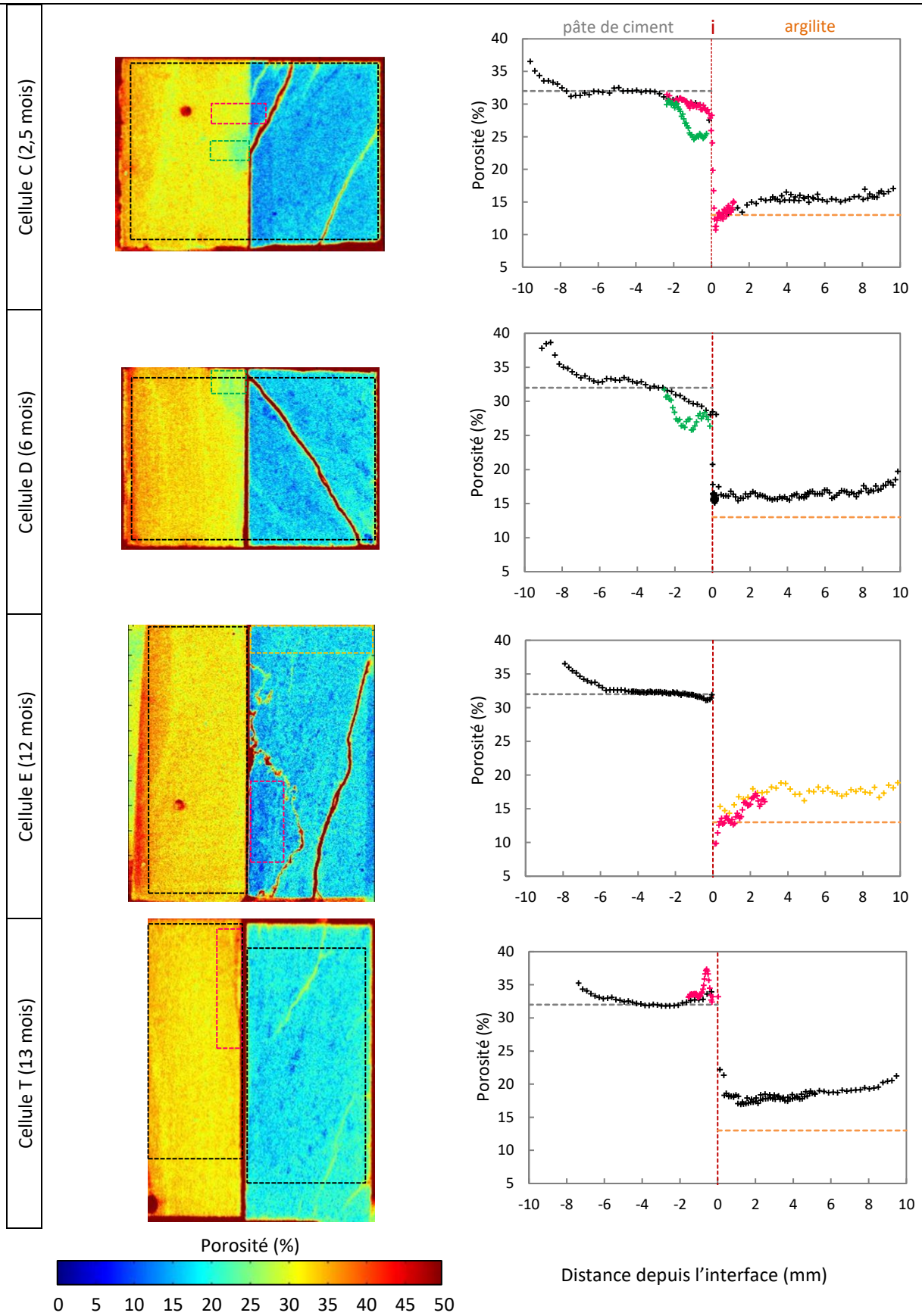


Figure 4.6 : cartes de porosité totale connectée et profils associés des échantillons issus des cellules de diffusion - chaque couleur sur les graphiques correspond celle du cadre indiqué sur la cartographie adjacente, les fissures sont ôtées des profils, la valeur de porosité du matériau sain est concrétisée par une ligne en tireté

4.2.3. Conclusion sur les évolutions de la microstructure

Les évolutions de la microstructure ont pu être évaluées principalement par deux méthodes : la microtomographie aux rayons X et l'autoradiographie de ^{14}C-PMMA. Ces deux méthodes donnent accès à des informations différentes. L'autoradiographie permet une mesure quantitative de la porosité totale connectée. La µ-tomographie est une méthode limitée par la résolution qui, pour les mécanismes étudiés, est trop grossière (1 µm). Néanmoins, cette dernière méthode permet de visualiser les évolutions de la structure, de la répartition des phases, de la texture des matériaux et donne aussi accès à la macroporosité. Pour rappel, la macroporosité mesurée par cette méthode dans le matériau sain est de l'ordre de 1 à 2 % du volume, soit entre 2 et 6 % de la porosité totale.

Dans le dispositif *in situ*, une ouverture de la macroporosité a été mise en évidence sur 850 µm dans la pâte de ciment. Dans les cellules de diffusion, l'ouverture de macroporosité dans la pâte de ciment est de 100 µm même après un an. Encore une fois, la preuve est faite que l'altération dans la pâte de ciment dans les cellules est moins profonde que dans le dispositif *in situ*. L'évolution de la macroporosité est directement à mettre en parallèle avec la dissolution de la portlandite.

Dans le dispositif *in situ*, la porosité totale connectée diminue dans la pâte de ciment sur un centimètre et également dans l'argilite sur 0,3 cm. La porosité totale connectée a donc une tendance inverse de celle mesurée au niveau de la macroporosité. En effet, cette dernière ne recouvre qu'une petite partie de la porosité totale et n'est donc pas représentative de l'évolution globale de la microstructure. La perturbation de la microstructure recouvre des profondeurs d'altération beaucoup plus importantes que celle signalée par les évolutions minéralogiques et notamment dans la pâte de ciment. La question se pose alors de comprendre pourquoi une telle différence existe entre les évolutions constatées de la minéralogie et de la microstructure, ces deux phénomènes étant liés. Vraisemblablement, les outils de caractérisation de la microstructure sont plus précis que ceux caractérisant la minéralogie pour caractériser la profondeur d'altération, notamment, dans le cas où des phases peu cristallines sont présentes.

Dans les cellules de diffusion l'interprétation des résultats est plus compliquée. La porosité totale connectée est en fermeture sur les 6 premiers mois en accord avec l'évolution mise en évidence dans le dispositif *in situ*. Cette tendance s'inverse les mois suivants pour s'annuler après 12 mois et être en ouverture après 13 mois. En vis-à-vis d'une fissure, la porosité diminue jusqu'à environ 25 %. Cette valeur est la plus basse mesurée dans la pâte de ciment. Dans l'argilite, l'épaisseur totale du disque est perturbée. La porosité y est plus élevée que dans une argilite saine. Cet écart à la valeur de la roche saine augmente avec le temps. Cette ouverture de la porosité totale connectée dans l'argilite est plausiblement la conséquence du passage du panache alcalin et du pH très élevé mesuré dans le réservoir d'eau de site. Aucune observation et considération minéralogique n'a laissé voir une perturbation aussi profonde et homogène dans la roche. Sur deux cellules, un bandeau de porosité plus faible se met en place. Ce comportement est plus en accord avec les observations *in situ*. Les différences mises en évidence ne sont pas comprises.

4.3. Analyses des transferts dans les matériaux – intérêt des réservoirs des cellules de diffusion

Tout au long des modélisations, les résultats des modèles ne sont confrontés qu'aux résultats de la cellule T (13 mois). Néanmoins, la Figure 4.18 rassemble les résultats des quatre cellules de diffusion, afin de monter la reproductibilité du protocole utilisé et les différences entre la cellule T contenant des bromures et du lithium dans ses réservoirs. Ce choix a été fait afin de ne pas saturer les figures présentées.

4.3.1. Démarche de modélisation

Le modèle complet dont les résultats en minéralogie sont présentés dans le chapitre précédent, a été construit à partir d'un modèle simple en diffusion complexifié au fur et à mesure que d'autres processus sont pris en compte. Ainsi, la première étape est de construire un modèle en diffusion seule en s'appuyant sur les éléments traceurs présents dans les cellules (lithium, potassium, chlorures et bromures). Des considérations sur les coefficients de diffusion sont alors faites. Dans un second temps, les échangeurs cationiques sont introduits. Puis est ajouté la minéralogie des matériaux. Le modèle est alors en transport réactif. Les réactions sont considérées à l'équilibre thermodynamique, puis les vitesses de précipitation et de dissolution de certaines espèces sont ajoutées. Le modèle est alors dit complet.

Dans tous ces modèles, la géométrie et le maillage sont les mêmes (paragraphe 3.4). Les coefficients de diffusion sont adaptés à 70°C, de même que les constantes de cinétique des réactions de dissolution et précipitation. La porosité prise en compte est la porosité à l'eau dans la pâte de ciment, soit 35 %, et la porosité du modèle de Tremosa et al. (2012), soit 10 %. Les concentrations des éléments dans l'eau porale de la pâte de ciment sont celles déterminées par l'expérience d'out-diffusion présentée dans le chapitre 1, celles dans l'eau porale d'argilite sont les concentrations déterminées par Tremosa et al. (2012). Dans les réservoirs, les concentrations appliquées sont celles mesurées dans les eaux synthétiques fabriquées.

4.3.2. Conception du modèle complet – de réflexions sur des cas simples à la complexification jusqu'au modèle final

4.3.2.1. Remarque préalable sur la géométrie des cellules de diffusion

L'étude en cellule de diffusion a pour but d'avoir accès à la chimie des eaux porales des matériaux. La chimie des réservoirs est suivie dans le temps. Un compromis a été choisi quant à la dimension des réservoirs et l'épaisseur des matériaux. L'épaisseur des matériaux ne doit pas être trop grande afin de pouvoir visualiser dans la durée de ce projet des évolutions. Les réservoirs doivent être assez grands pour que les prélèvements ne perturbent pas l'équilibre des matériaux avec les réservoirs tout en imposant le moins possible les conditions aux limites. L'objectif étant toujours de suivre les évolutions dans les matériaux.

Néanmoins, il a été vu dans le chapitre précédent que l'épaisseur d'argilite n'est pas suffisante pour tamponner le panache alcalin provenant du côté pâte de ciment. Il n'aurait pas été possible d'augmenter l'épaisseur des disques de matériaux dans le temps de cette étude. En effet, déjà dans cette configuration, le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire pour un traceur parfait, c'est-à-dire, non réactif et soumis uniquement à la diffusion, est d'environ 4 ans (Figure 4.7). Ce temps est déjà largement supérieur au temps alloué à cette étude.

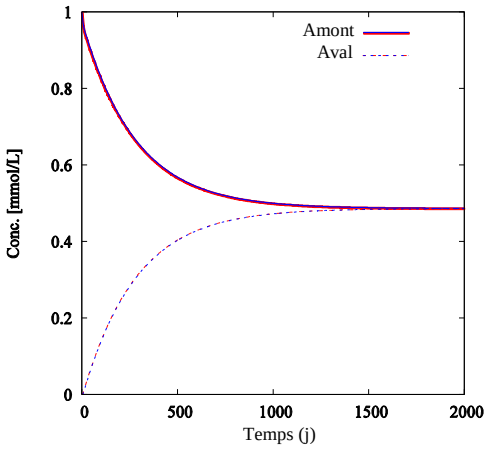


Figure 4.7 : évolution modélisée de la concentration d'un traceur parfait introduit à une concentration amont de 1 mmol.L^{-1} dans la configuration des cellules de diffusion

4.3.2.2. Considérations sur les coefficients de diffusion à partir du comportement des « traceurs » en transport diffusif seul

Sont considérés comme traceur le lithium, et les bromures. Ces deux ions sont introduits dans l'eau des réservoirs de la cellule T avec une concentration de 5 mmol.L^{-1}. Le lithium sous la forme de LiCl dans le réservoir d'eau de site et les bromures sous la forme de KBr dans le réservoir alcalin. Le lithium est souvent utilisé comme traceur dans le domaine des matériaux cimentaires. Les bromures ont été choisis car, comme les chlorures, ils appartiennent aux halogénures, mais contrairement à ces derniers ils sont absents de l'eau porale d'argilite. Ils sont considérés comme des ions non réactifs chimiquement et sont supposés traverser les matériaux en suivant uniquement les lois de diffusion. A ces deux ions sont également considérés, les chlorures, traceur naturel dans les roches argileuses, et le potassium. En effet, les chlorures réagissent peu dans l'argilite et sont dans le cas de la présente étude en concentration trop faible pour permettre la précipitation de chloroaluminates dans la pâte de ciment. De plus, le matériau étudié étant un SRPC, l'aluminium, également nécessaire à la précipitation de ces phases, est en faible concentration, limitant d'autant plus le risque qu'elles ne se forment. Le potassium est intégré parmi les traceurs pour des raisons qui seront développées dans le paragraphe suivant.

D'après la Figure 4.18 – a et f, le renouvellement des solutions des réservoirs ne permet d'y maintenir la concentration initiale de traceurs que cela soit les ions lithium ou les bromures. Dans un cas parfait, l'équilibre espéré, signifiant que la concentration du traceur est homogène dans tout le système, serait que la concentration soit égale à la moitié de la concentration initiale, soit 2,5 mmol.L^{-1} dans chacun des réservoirs.

LES ANIONS : CHLORURE ET BROMURE

Les chlorures ont plusieurs sources. Ils sont présents naturellement dans l'eau porale de l'argilite, témoin d'une eau de mer fossile, dans le matériau cimentaire en moindre quantité et dans le réservoir d'eau de site. Ce dernier est à l'équilibre avec l'eau porale d'argilite. L'eau de site, l'argilite et le matériau cimentaire se comportent donc comme une source vis-à-vis du réservoir alcalin qui ne contient pas de chlorure. Dans le réservoir d'eau de site, la concentration en chlorure se maintient dans le temps. Il faut noter que la différence de concentration de 5 mmol.L^{-1} entre la cellule « traceurs » (cellule T) et les autres n'est que la conséquence d'une eau de site initiale différente. En effet, le lithium est ajouté sous la forme de sel LiCl et donc *a fortiori* la concentration en chlorure est plus importante dans l'eau où est ajouté ce sel. Du côté du réservoir aval, c'est-à-dire le réservoir alcalin, différentes phases sont à distinguer. Tout d'abord, il y a une rapide augmentation de la concentration de 0 à 2,5 mmol.L^{-1} en moins de 20 j, suivie d'une stabilisation de la concentration sur les 90 jours suivants, soit à 110 jours. A partir de 110 jours, la concentration augmente à nouveau pour se stabiliser en fin d'expérimentation autour de 3,4 pour les cellules sans

traceurs et de 4,4 mmol.L^{-1} pour la cellule avec traceur. Cette différence entre la cellule T et les trois autres cellules est la conséquence de la concentration plus forte en chlorure dans le réservoir d'eau de site de la cellule avec traceurs.

D'après la fiche technique Lafarge, en moyenne dans le ciment Val d'Azergues, il y a 0,06% massique de chlore. Faire un litre de pâte avec un rapport e/c = 0,42 nécessite 1,358 kg de ciment. Donc pour fabriquer le disque de pâte de ciment du dispositif de volume 2,1.10^{-2} L, il faut 29 g de ciment dont par conséquent 1,7.10^{-2} g de chlore soit 0,49 mmol. Si l'on considère que le chlore de la pâte de ciment se dilue entièrement et uniquement dans l'eau du réservoir alcalin, alors la concentration dans le réservoir alcalin due à cette source est de 2,9 mmol.L^{-1}. Cette valeur est proche de celle du plateau intermédiaire de la concentration du chlore (Figure 4.18-g). Il semble possible de distinguer les sources à savoir les éléments provenant du matériau cimentaire de ceux provenant de l'argilite et du réservoir d'eau de site. Les chlorures de l'argilite auraient donc un retard de 110 jours.

Dans la Figure 4.8, deux simulations sont représentées, une première (trait plein) avec la valeur de la concentration en chlorure déterminée par l'expérience d'out-diffusion et la seconde (en pointillés) est le stock total de chlorure passé en solution estimé à partir de la fiche technique de Lafarge. Cette estimation de la concentration de chlorure à pour point de départ le pourcentage massique du chlore dans le ciment Val d'Azergues données dans la fiche technique de Lafarge. En faisant l'hypothèse que tout le chlore est en solution dans l'eau porale du matériau alors la concentration en chlorure est de 66 mmol.L^{-1}.

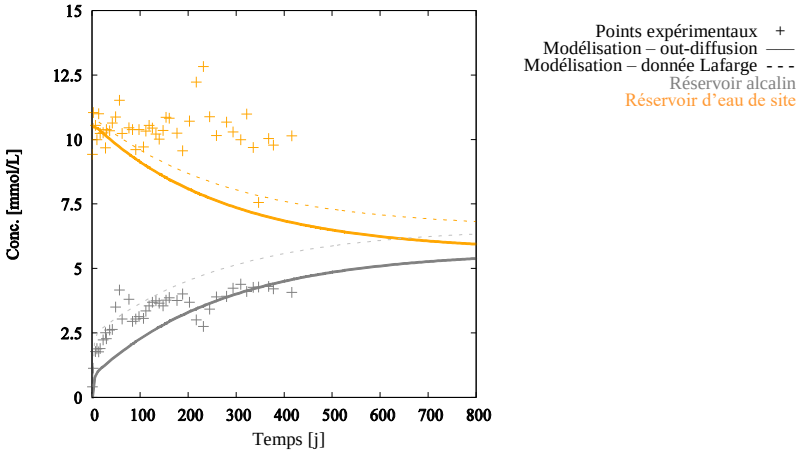


Figure 4.8 : comparaison des données expérimentales des chlorures dans les réservoirs à deux simulations. L'une construite à partir de la concentration en chlorures de l'eau porale de la pâte de ciment déterminée par out-diffusion et la seconde à partir de la valeur estimée selon la donnée de la fiche technique Lafarge

Bien que ces deux simulations ne soient pas satisfaisantes, celle utilisant la concentration estimée à partir de la fiche technique est un peu meilleure. Or, dans l'argilite, les anions sont soumis à un phénomène **d'exclusion anionique**. En effet, les feuillets argileux présentent un déséquilibre de charge et sont légèrement chargés négativement. La porosité accessible aux anions est trois fois plus petite que la porosité totale connectée dans le cas de l'argilite de Tournemire (Wittebroodt et al. 2012). La diminution de la porosité augmente la tortuosité et la constrictivité du réseau poreux accessible aux anions par rapport au réseau poreux entier. Dans l'argilite de Bure, le rapport $\frac{\delta}{\tau^2}$ est divisé par 2,5 pour les chlorures par rapport à l'eau (Savoye et al. 2011). La Figure 4.9 tient compte de ces deux phénomènes, dans un premier temps la porosité est divisée par 3 pour tenir compte de la réduction de la porosité liée à la charge, (courbes pleine noire et brune), puis le coefficient de diffusion effectif (D_e) est divisé par 2,5 pour tenir compte de la réduction du rapport $\frac{\delta}{\tau^2}$, (courbes noire et brune en pointillés). La Figure 4.9-a tient compte de la concentration de chlorure de l'eau porale de la pâte de ciment déterminée à partir de l'expérience d'out-diffusion ; la Figure 4.9-b tient compte de la valeur estimée à partir de la fiche technique de Lafarge. La modélisation traduit bien le ralentissement de la diffusion que l'exclusion anionique provoque sur les anions (Figure 4.9). L'évolution de la concentration des chlorures dans le réservoir d'eau de site est plus satisfaisante avec ces corrections.

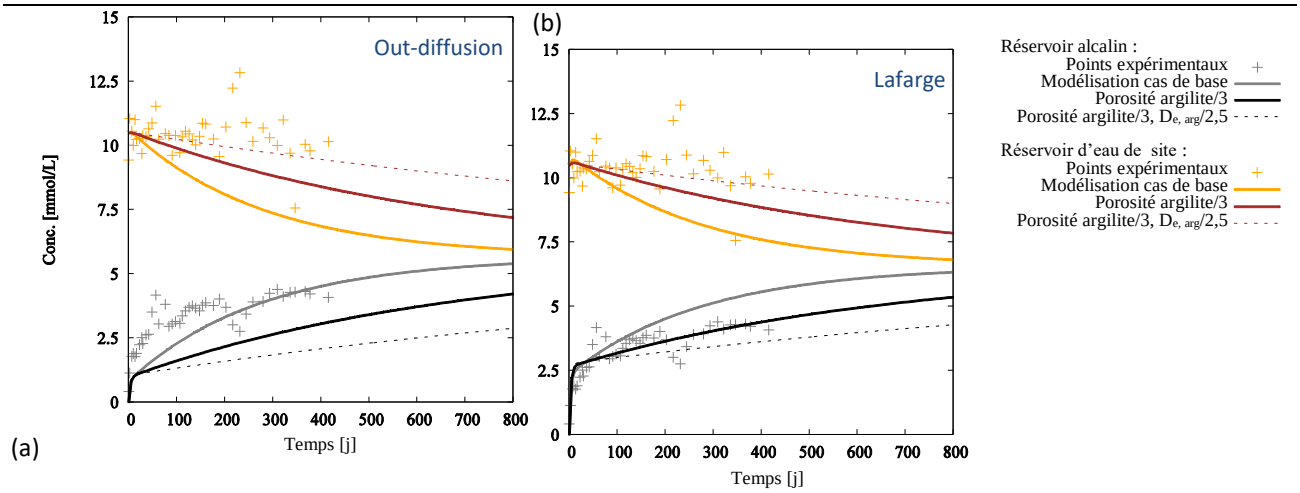


Figure 4.9 : comparaison des données expérimentales de la concentration en chlorure dans les réservoirs aux modélisations tenant compte de l'exclusion anionique ; (a) concentration dans l'eau porale de la pâte de ciment déterminée par out-diffusion, (b) estimée à partir de la fiche technique Lafarge

La valeur initiale de chlorure dans la pâte de ciment influence significativement les sorties (Figure 4.9). Il apparait que **la valeur estimée à partir de la fiche technique de Lafarge est meilleure que celle calculée à partir de l'expérience d'out-diffusion**. Cette valeur estimée sera dorénavant utilisée dans les modélisations. L'expérience d'out-diffusion sous-estime la concentration des chlorures en solution dans l'eau porale. Un mois n'a apparemment pas été suffisant pour atteindre l'équilibre dans le cas des chlorures.

Quelle que soit la concentration initiale de chlorure dans l'eau porale de la pâte de ciment, il n'y a pas de brisure dans les courbes de sortie des chlorures dans le réservoir alcalin. Il n'est donc pas possible, contrairement à ce qu'il a été évoqué plus tôt, de discriminer les chlorures provenant de la pâte de ciment et ceux de l'argilite.

Le même raisonnement est maintenant appliqué aux ions bromure.

Dans le cas des bromures (Figure 4.18-f), le réservoir alcalin est le réservoir source. Au temps initial, la concentration est de 5 mmol.L^{-1} puis se stabilise autour de 3 mmol.L^{-1} après 50 j. Dans le réservoir d'eau de site, le réservoir aval pour les bromures, la concentration augmente quasi linéairement de 0 à 0,4 mmol.L^{-1} en 415 jours. Les bromures quittent très rapidement le réservoir alcalin par rapport au traceur parfait et ressortent peu dans le réservoir d'eau de site (Figure 4.10). Pour expliquer cette différence, le phénomène d'exclusion anionique est pris en compte en diminuant la porosité accessible au traceur parfait et le coefficient de diffusion. Autant cette manipulation est intéressante pour expliquer pourquoi les bromures sortent moins vite que dans le modèle dans le réservoir d'eau de site, autant elle ne l'est pas dans le réservoir d'eau alcaline. En effet, l'exclusion anionique est un phénomène diminuant la diffusion aussi bien en amont qu'en aval et au contraire l'entrée des bromures dans le matériau cimentaire est importante. La diminution rapide de la concentration des bromures dans le réservoir amont (réservoir alcalin) ressemble plus à la conséquence de **précipitation d'une phase contenant du brome**. Une telle phase n'a pas été mise en évidence au niveau de l'interface. Après 100 jours, la concentration remonte légèrement ensuite dans le réservoir d'eau alcaline, probablement, à cause des renouvellements partiels de la solution apportant à chaque fois des bromures supplémentaires.

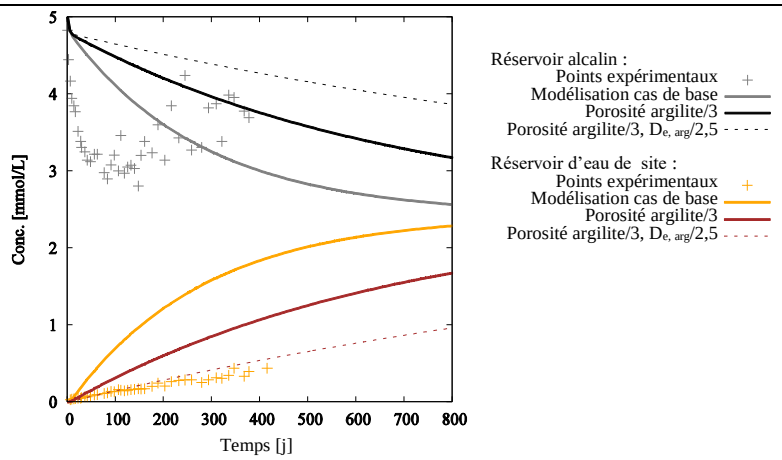


Figure 4.10 : comparaison des données expérimentales de la concentration en bromure dans les réservoirs aux modélisations tenant compte de l'exclusion anionique

LES CATIONS : LE LITHIUM, UN TRACEUR PAS SI PARFAIT, AU CONTRAIRE DU POTASSIUM ?

Le réservoir source des ions lithium est le réservoir d'eau de site. Au temps initial, la concentration est bien de 5 mmol.L^{-1}, elle se stabilise ensuite après 180 jours autour de 1 mmol.L^{-1} (Figure 4.18-a). En fin d'expérimentation, il semble que la concentration en lithium remonte légèrement, conséquence probable du renouvellement partiel des solutions après les prélèvements pour les analyses des solutions. Dans le réservoir alcalin, le réservoir se met à l'équilibre avec le matériau qui naturellement contient du lithium. Ainsi les 30 premiers jours, les données des 4 cellules se superposent parfaitement pour atteindre 0,3 mmol.L^{-1}. Après 30 jours, la concentration en lithium dans les cellules sans traceur diminue doucement. Cette baisse de la concentration du lithium est probablement la conséquence du prélèvement régulier de la solution remplacée par l'eau alcaline initiale qui n'en contient pas. Dans le réservoir alcalin de la cellule avec traceur, la cellule T, la concentration en lithium continue de monter pour se stabiliser à 0,7 mmol.L^{-1} après 150 jours. Cette différence de comportement entre les cellules sans traceur et la cellule avec traceurs permet de discriminer le lithium naturel du matériau cimentaire de celui apporté par l'eau de site. Le lithium « traceur », c'est-à-dire celui provenant du réservoir d'eau de site, met donc trente jours pour commencer à traverser le système 1 cm argilite / 1 cm de pâte de ciment.

La sortie du lithium du réservoir d'eau de site est beaucoup plus rapide que ne le prévoit le modèle (Figure 4.11-a). Néanmoins, dans le réservoir aval, le modèle reproduit bien les premiers jours de l'expérience. Après 150 jours, un plateau se met en place autour de 0,9 mmol.L^{-1}, plateau que l'on retrouve également dans le réservoir aval. Un équilibre est atteint, **une grande partie du lithium reste donc piégé dans les matériaux**. La diffusion ne suffit pas à décrire l'évolution de la concentration dans les réservoirs. **Dans cette étude, les ions lithium ne peuvent pas être considérés comme un traceur de la diffusion**. Un phénomène retenant le lithium se produit dans les matériaux tel que la précipitation d'une phase contenant du lithium ou tel que les échanges cationiques.

Pour le potassium, les résultats du modèle (courbe en trait plein Figure 4.11-b) sont plutôt satisfaisants au regard des résultats expérimentaux. Dans les argiles, il existe un phénomène de **diffusion de surface** qui a tendance à accélérer la diffusion des cations. Pour les ions sodium dans l'argilite de bure ce phénomène se traduit par la multiplication par un facteur 5 (Savoye, 2011). La diffusion des cations est aussi influencée par les processus d'échanges cationiques se produisant entre les feuillets d'argile. Cet effet retard peut être traduit par le coefficient R (Eq 4-5).

$$D_e = \varepsilon_a R D_p \qquad \text{où} \qquad R = 1 + \frac{1-\omega}{\omega}\,\rho_s K_{d_i} \qquad \text{Eq 4-5}$$

Avec ε_a la porosité accessible, $\varepsilon_a = \omega$ pour l'eau
ρ_s est la masse volumique du solide
K_d le coefficient de distribution de l'espèce i

Pour tenir compte de ces deux phénomènes, dans cette seconde modélisation (en pointillés Figure 4.11-b), le D_p de l'argilite a été divisé par 5/8 en s'appuyant sur les données de Savoye et al. (2011). **L'effet du ralentissement lié aux**

échanges cationiques est plus fort que celui lié à l'accélération de surface. Bien qu'améliorant légèrement les résultats par rapport à la modélisation précédente. Les échanges cationiques ne changent pas fondamentalement les sorties du potassium. Ainsi, contrairement au lithium, le potassium est bien modélisé par la diffusion simple sans envisager de transport réactif.

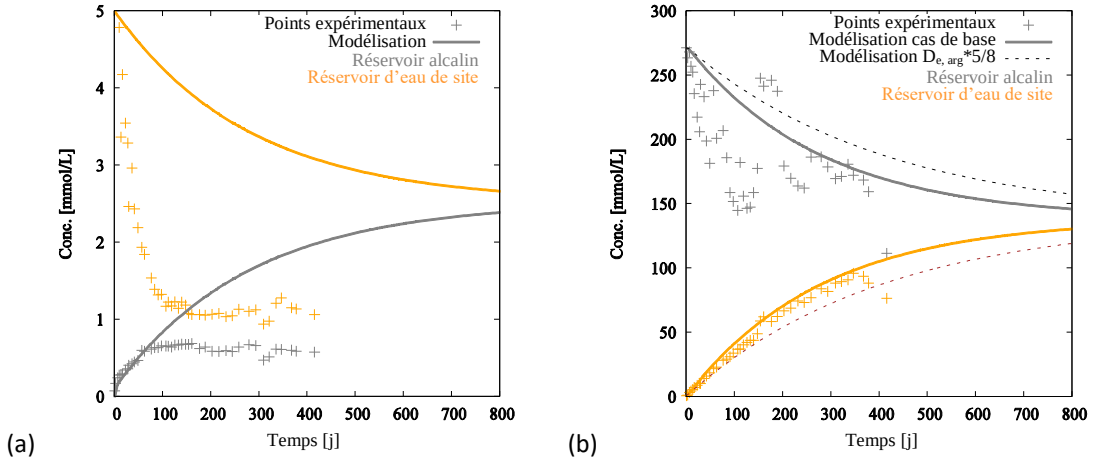


Figure 4.11 : comparaison de l'évolution de la concentration (a) du lithium et (b) du potassium avec un traceur parfait

Les deux traceurs de la diffusion envisagés lors de la conception du dispositif expérimental ne se sont pas avérés satisfaisants. Leur comportement n'est pas expliqué. Il est probable qu'une phase les contenant ait précipité. Par ailleurs, il est montré que **les chlorures sont un bon traceur de la diffusion dans la mesure où l'exclusion anionique est prise en compte**. Hytec, le code de calcul utilisé dans cette étude ne peut pas tenir compte d'une porosité et d'un coefficient de diffusion différent pour les cations et les anions. Le choix a été fait dans la suite des modélisations de revenir au coefficient de diffusion effectif et à la porosité initiaux de l'argilite.

Les échanges cationiques sont un phénomène important dans les roches argileuses. Il est d'autant plus étonnant de voir que la prise en compte de ce phénomène ne semble pas améliorer significativement l'évolution simulée du potassium par rapport aux points expérimentaux. Les échanges cationiques sont maintenant introduits explicitement dans le modèle et non plus via le coefficient de retard R.

4.3.2.3. Evolution de la concentration des cations fixés par l'échangeur dans l'argilite en fonction du temps

Les échangeurs de cations sont introduits dans les proportions décrites dans le chapitre 2, les réactions d'échange y sont également rassemblées. Seule l'illite et la montmorillonite sont considérés comme des échangeurs. Dans l'argilite saine, le calcium est l'ion majoritaire dans l'échangeur (Figure 4.12). Dès le premier jour, le panache de potassium en provenance de la pâte de ciment et alimenté par le réservoir alcalin chasse les tous les ions fixés sur l'échangeur vers le réservoir d'eau de site après 10 jours, l'échangeur est quasi entièrement saturé par le potassium.

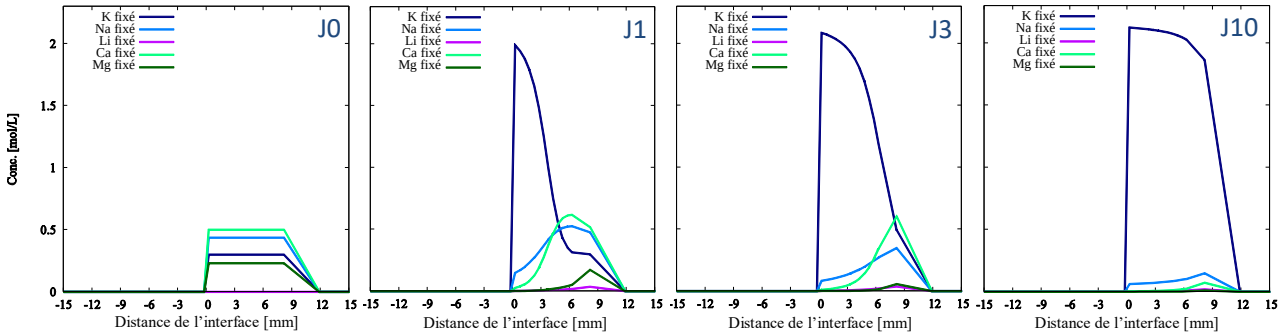


Figure 4.12 : évolution de la composition des échangeurs cationiques dans l'argilite sur 10 jours

Bien que presque 10 % en quantité de matière de potassium soit piégé dans l'échangeur, les échanges cationiques ne retardent pas de beaucoup l'entrée du potassium dans le réservoir d'eau de site. Ceci explique pourquoi, dans le cas du paragraphe précédent, il est possible de considérer que le potassium se comporte comme un traceur parfait.

D'après Appelo et Postma (2005), le coefficient d'échange entre le lithium et le sodium est de l'ordre de 1. Il n'y a pas d'échange cationique important sur le lithium. **Les échanges cationiques dans l'argilite ne sont donc pas l'explication du piégeage du lithium dans les matériaux.**

4.3.2.4. Importance de la prise en compte de la température sur la diffusion

La diffusion est un phénomène accéléré par la température. Une des lois permettant de prendre en compte l'effet de la température sur la diffusion est d'appliquer une loi d'Arrhenius sur le coefficient de diffusion de la loi de Fick. Quelques données expérimentales sur les paramètres de la loi d'Arrhenius en diffusion, pour des matériaux similaires à ceux utilisés dans la présente étude, existent dans la littérature (e.g. Page et al. 1981; Van Loon & Soler 2004a). La Figure 4.13-a et b montrent que la prise en compte de cette **dépendance en température est nécessaire pour correctement modéliser la diffusion**, ici du potassium, dans les réservoirs des cellules de diffusion. Il s'avère également que **l'utilisation de plusieurs lois d'Arrhenius différentes dans un système de matériaux en série est validée**. Les échanges cationiques (Figure 4.13-a), bien qu'améliorant les sorties du potassium ont un effet bien moindre que la prise en compte de la température. La température a donc un effet majeur sur la diffusion.

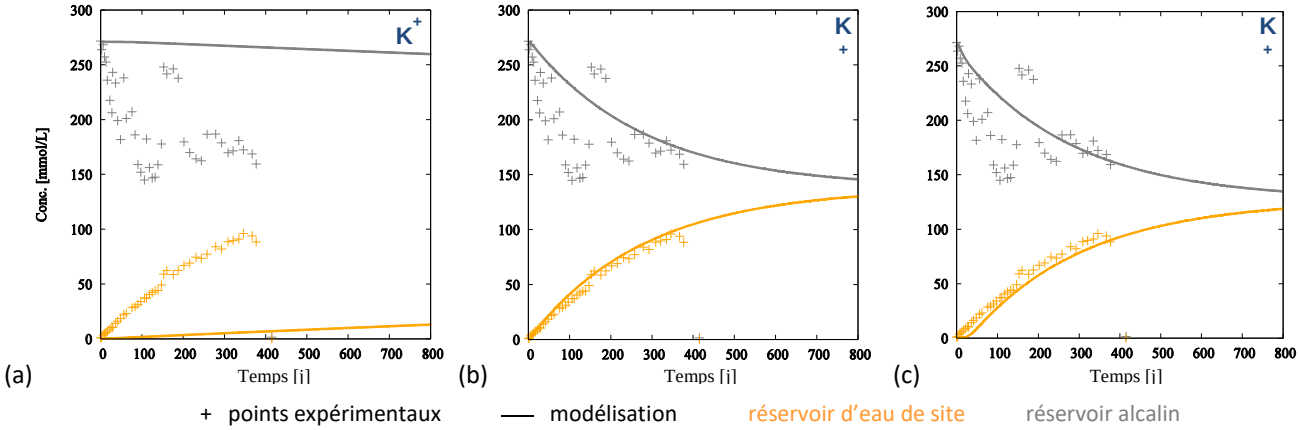


Figure 4.13 : effet de l'adaptation des coefficients de diffusion de 20 à 70°C sur la diffusion – comparaison avec les données expérimentales dans les réservoirs des cellules de diffusion,
(a) D_e à température ambiante, (b) D_e adapté à 70°C via la loi d'Arrhenius, (c) ajout des échanges cationiques

4.3.2.5. Détermination de la séquence minéralogique thermodynamique

Les minéraux primaires sont introduits dans les proportions décrites dans le chapitre 2 (Tableau 2.10 etTableau 2.11). Les anhydres ne sont pas considérés bien qu'ils auraient pu être intégrés comme une phase non réactive au sein de la pâte de ciment.

La base de données thermodynamiques (Thermoddem) est réduite. Toutes les phases ne sont pas autorisées à précipiter. Les phases maintenues sont des phases, soit mises en évidence expérimentalement, soit des phases mises en évidence dans des conditions proches d'après la littérature. Les phases sélectionnées, en plus des phases primaires, sont les suivantes : C-S-H 1,2, C-S-H 0,8, C4AH13, gibbsite, monosulfoaluminate, monocarboaluminate, strätlingite, brucite, hydrotalcite, gypse, anhydrite, calcédoine, silice amorphe. Dans un second temps, la tobermorite et la phillipsite potassique sont également ajoutée à cette liste.

Les phillipsites K, Na et Ca sont autorisées à précipiter uniquement pour le calcul en thermodynamique pure (Figure 4.14-a). **La séquence minéralogique thermodynamique mise en évidence de la pâte de ciment à l'argilite est la suivante : portlandite (matériau sain), calcite, katoïte silicatée (proxy des C-A-S-H), tobermorite, illite, phillipsite, kaolinite (matériau sain).** La tobermorite pénètre légèrement dans l'argilite et prend la place des C-S-H dans la pâte de ciment. Thermodynamiquement plus stable que les C-S-H, elle les remplace dès le premier pas de temps de calcul.

Cette transformation est uniquement numérique et ne produit pas dans les matériaux. L'entrée du panache de potassium et d'ions hydroxyde entraîne la consommation de montmorillonite et de kaolinite au profit de l'illite et de la phillipsite (Figure 4.15). La phillipsite est la phase la plus avancée dans l'argilite car elle nécessite un pH relativement bas, tamponnée par l'argilite. La séquence C-A-S-H, tobermorite (C-S-H à bas rapport C/S), illite, phillipsite correspond bien à celle proposée par Savage et al. (2007). La précipitation de calcite à lieu à l'interface et également un peu dans la pâte de ciment. Ici se retrouve le résultat de carbonatation et de décalcification de la pâte de ciment mise en évidence expérimentalement.

La tobermorite est très stable thermodynamiquement et précipite à la place des C-S-H dans la pâte de ciment. Pour éviter cet artefact, **une cinétique de réaction est imposée seulement à la tobermorite** (Figure 4.14-b). Les phillipsites sont retirées des phases secondaires. Dans cette situation, **la séquence minéralogique rencontrée est la suivante : portlandite (matériau sain), ettringite, katoïte silicatée / CSH1,6, CSH1,2 / tobermorite, CSH0,8 / illite, kaolinite / montmorillonite (matériau sain)**. La cinétique imposée sur la tobermorite empêche qu'elle ne précipite aux dépens des C-S-H. Ce résultat est plus cohérent avec les résultats expérimentaux ainsi qu'avec la littérature. Sa précipitation est concomitante à celle des CSH1,2, un mélange de ces deux phases à l'interface est alors possible. La décalcification progressive de la pâte de ciment se retrouve avec la séquence portlandite (matériau sain), CSH1.6, CSH1,2, tobermorite, CSH0,8. L'ajout de la cinétique sur la tobermorite limite la profondeur d'altération dans la pâte de ciment. Le front de dissolution de la portlandite est ainsi moins profond et la carbonatation limitée. La présence d'ettringite en retrait de l'interface dans la pâte de ciment est à noter.

Dans les deux cas présentés dans la Figure 4.14, un artefact expérimental des cellules de diffusion est à relever : la précipitation de calcite à la limite argilite réservoir d'eau de site consécutive au panache alcalin.

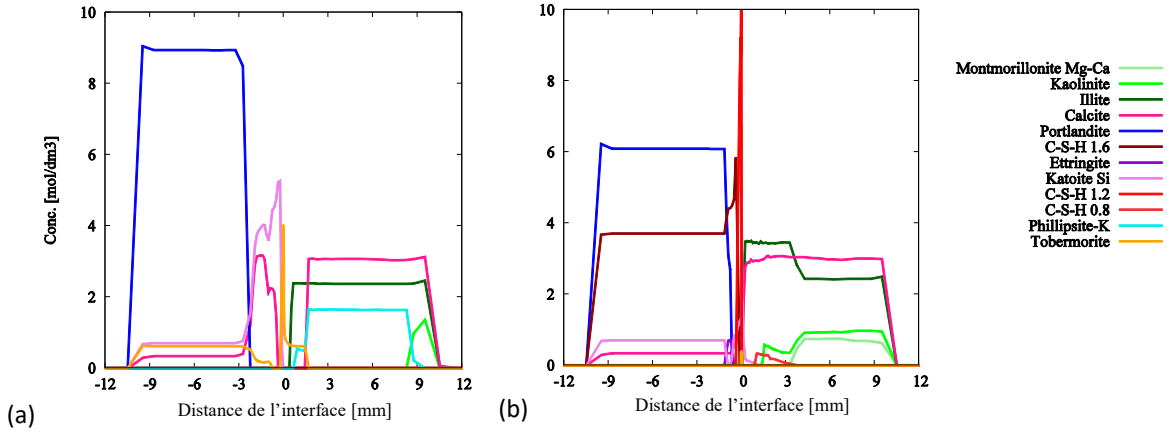


Figure 4.14 : évolution minéralogique après 415 j (a) en thermodynamique pure, (b) avec ajout d'une vitesse de précipitation sur la tobermorite uniquement

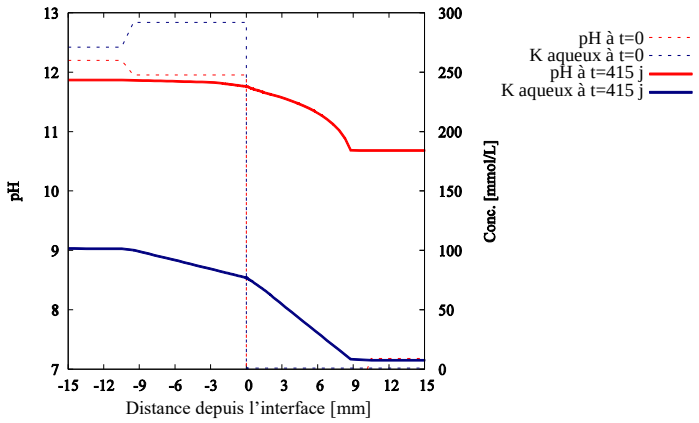


Figure 4.15 : évolution du pH et de la concentration en potassium dans l'eau porale dans les matériaux

4.3.2.6. Considération sur la réactivité des argiles : une résistance texturale de l'argilite à la dissolution cinétique

Les vitesses de précipitation et de dissolution sont maintenant introduites sur les phases de l'argilite. Les données de cinétique de la littérature sont des résultats obtenus en laboratoire sur des phases pures en dissolution selon des protocole de batch dans des conditions bien connues et contrôlées (e.g. Rozalen et al. 2009; Rozalén et al. 2008). Lorsque ces données sont directement intégrées dans le modèle, la montmorillonite et la kaolinite se dissolvent très vite. Après 415 jours, elles sont dissoutes sur quasiment toute l'épaisseur du disque d'argilite (en pointillés fins Figure 4.16) au profit de l'illite de la calcite du quartz et des C-S-H principalement. En solution, cela se traduit par un effet tampon plus long du pH et une concentration plus élevée en K, Ca et Mg dans le réservoir d'eau de site (en pointillé Figure 4.17 et Figure 4.19-c, d et e). Une telle déstabilisation de l'argilite aurait été mise en évidence lors des analyses des échantillons. Il est connu, de plus, que les vitesses de réaction obtenues en laboratoire sont beaucoup plus rapides que celle des mêmes minéraux au sein d'une roche naturelle, une différence de 10 à 1000 s'exprime (Appelo & Postma 2005; Bethke 2007; Pačes 1983; Scislewski & Zuddas 2010). En s'appuyant sur les évolutions mesurées de concentration dans les réservoirs des cellules de diffusion (Figure 4.17 et Figure 4.18), **un facteur 1/20 est appliqué sur les cinétiques de dissolution et de précipitation des phases de l'argilite via leur surface spécifique**. Les résultats obtenus sont consignés dans les Figure 4.16 à Figure 4.18 (en traits pleins). La kaolinite et la smectite se maintiennent mieux après 415 jours bien que la dissolution de la smectite soit encore très forte. La précipitation d'illite est alors limitée, le quartz se dissout beaucoup moins, les sorties dans les réservoirs sont mieux reproduites pour le pH, K, Ca, Mg et les sulfates.

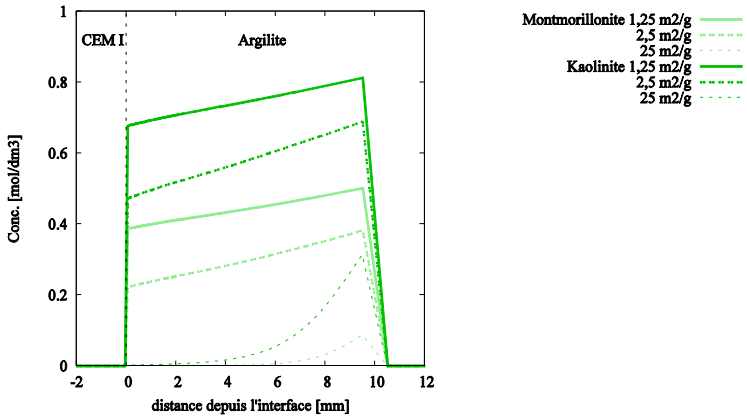


Figure 4.16 : altération de la kaolinite et de la montmorillonite après 415 jours selon leur surface spécifique (courbe en trait plein : modèle complet)

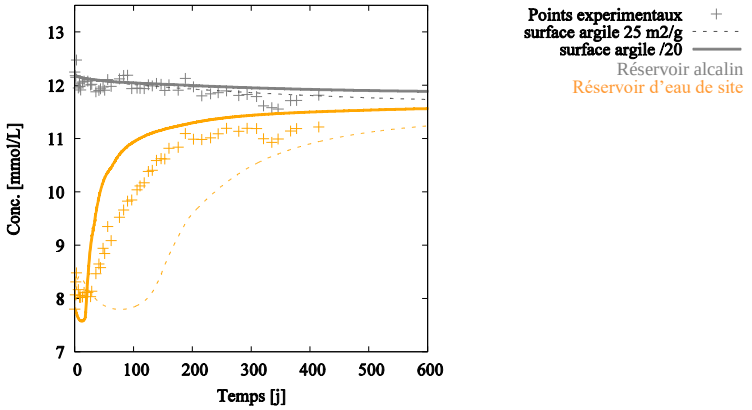


Figure 4.17 : effet modélisé de la cinétique des argiles sur l'évolution du pH dans les réservoirs des cellules de diffusion (courbes en trait plein : modèle complet)

Expérimentalement, l'argilite apparait beaucoup moins altérée que prévue par les cinétiques issues de la littérature. La réactivité des phases de l'argilite, une fois diminuée via leur surface spécifique, est en concordance avec les résultats expérimentaux de la littérature en condition *in situ* ou en cellules de diffusion.

Deux causes sont avancées pour expliquer la différence observée entre les valeurs obtenues sur phases pures en batch et les observations expérimentales :

- la surface réactive dans les matériaux argileux complexes est plus faible que prévue,
- les minéraux argileux sont protégés par la dissolution d'autres phases comme par exemple les feldspaths qui diminuent la cinétique de dissolution des argiles via le terme Q/K en apportant du silicium en solution.

Dans le cas étudié, les indices de saturation des argiles restent très bas malgré l'apport de silicium en solution. Le pH est très élevé dans la zone d'interface. La deuxième explication ne peut pas s'appliquer ici. La première cause est la seule pouvant s'appliquer dans cette étude. Le code de calcul Hytec suppose un milieu homogène dans chaque maille. Physiquement, cela correspond à une expérience en batch, les matériaux sont déstructurés et broyés. Or, la diagénèse de l'argilite a conduit à une cimentation micritique et à l'intégration de matière organique, limitant la réactivité des minéraux argileux. Il y a donc une **difficulté à intégrer les données de cinétiques obtenues sur phases pures en laboratoire à un matériau naturel complexe et à un modèle représentatif en transport réactif**.

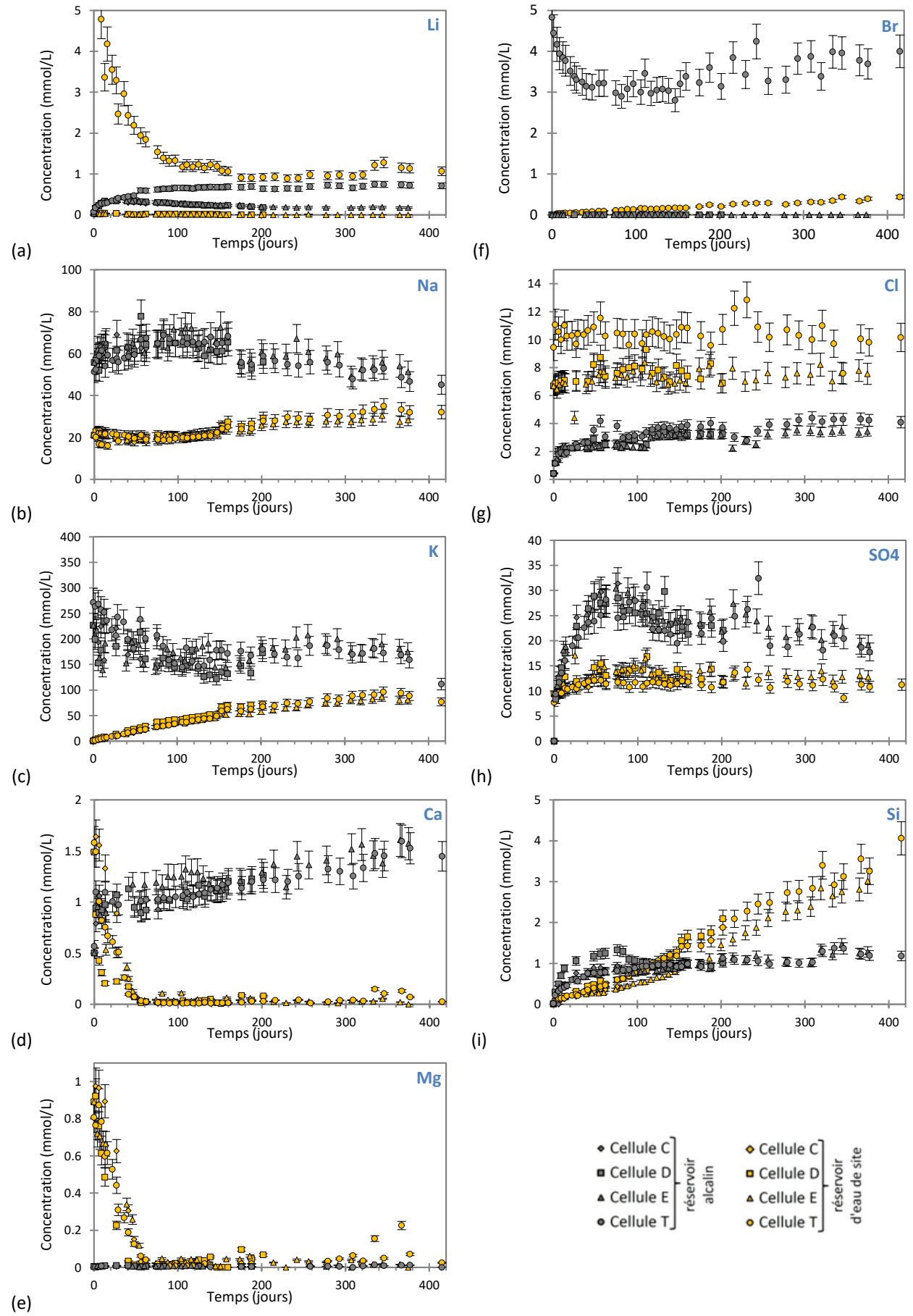


Figure 4.18 : évolution des concentrations élémentaires dans les réservoirs en fonction du temps (gris : réservoir alcalin - orange : réservoir d'eau de site)

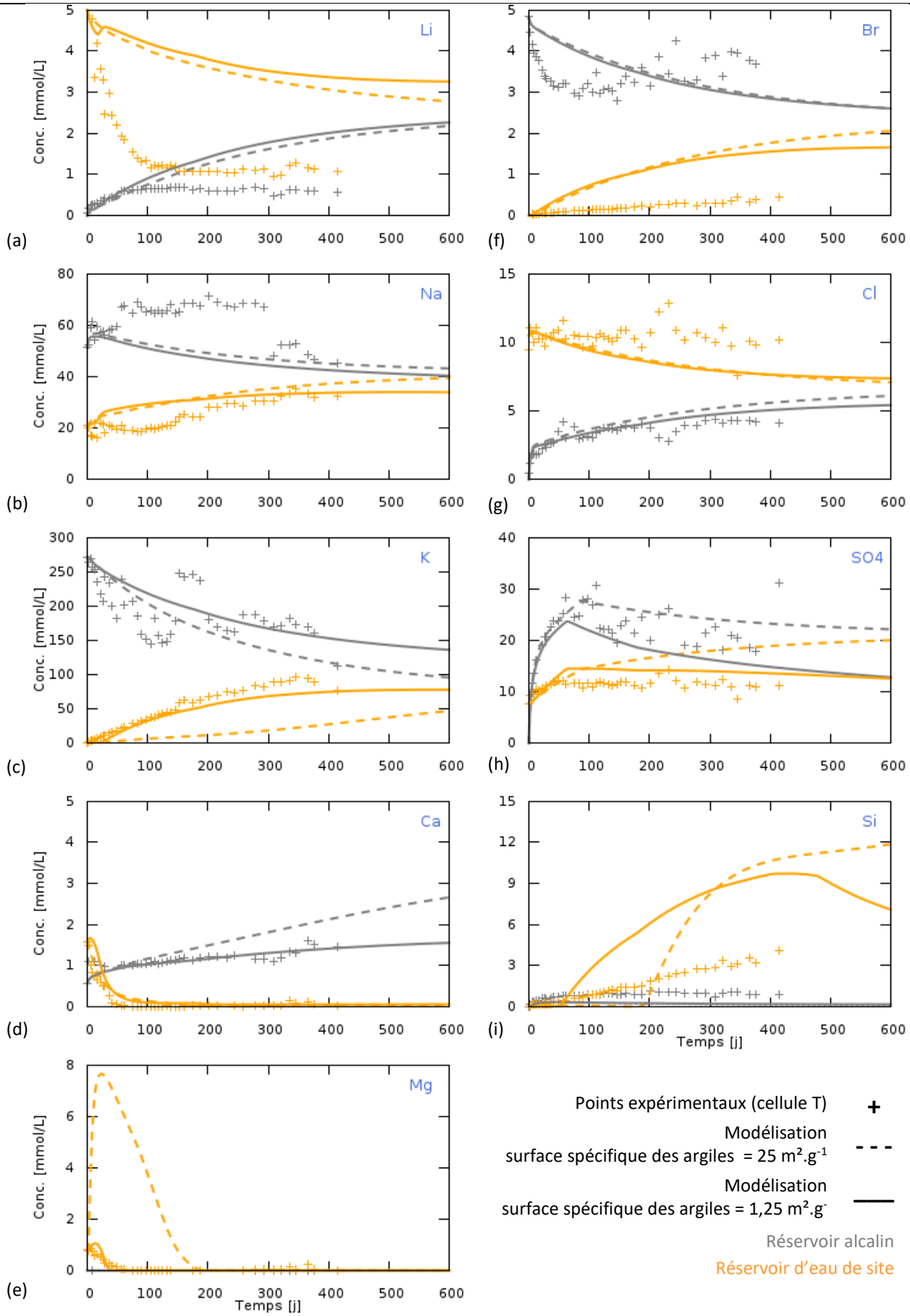


Figure 4.19 : comparaison de l'évolution des concentrations élémentaires modélisées dans les réservoirs des cellules de diffusion, sensibilité à la cinétique des argiles

4.3.1. Le modèle complet, considérations sur les transferts, lien avec la minéralogie

En plus de tenir compte des considérations précédentes, le modèle complet des cellules de diffusion tient compte des renouvellements des solutions dans les réservoirs.

4.3.1.1. Suivi de la migration des alcalins : K^+ et Na^+

Les ions sodium et le potassium sont les ions majoritaires dans l'eau porale de la pâte de ciment Portland. Les concentrations visées dans les eaux initiales sont de 50 mmol.L^{-1} pour le sodium et 270 mmol.L^{-1} pour le potassium. Ces ions diffusent depuis le réservoir alcalin vers le réservoir d'eau de site en prenant part aux mécanismes d'altération décrits dans les parties précédentes ainsi qu'aux mécanismes d'échanges cationiques. La concentration en potassium dans le réservoir d'eau de site augmente sans retard contrairement au modèle (Figure 4.18-c et Figure 4.19-c). Néanmoins, le modèle reproduit de manière satisfaisante l'évolution de la concentration dans les réservoirs. La concentration en sodium (Figure 4.18-b), par contre, stagne pendant les 100 premiers jours avant d'augmenter légèrement dans le réservoir d'eau de site. Dans le réservoir alcalin, elle augmente pendant les 100 premiers jours pour atteindre un plateau pendant 200 jours avant de diminuer. Le modèle ne reproduit pas ces variations. Cependant en fin d'expérimentation, les points expérimentaux et le modèle tendant vers les mêmes tendances.

4.3.1.2. Suivi des alcalino-terreux : Ca^{2+} et Mg^{2+}

Dans le réservoir d'eau de site, le comportement du calcium et du magnésium est identique (Figure 4.18-d et e) : la totalité de ces deux éléments est consommée en 60 jours. Les renouvellements de la solution introduits dans la modélisation ne permettent pas de maintenir ces concentrations. Le pH augmente fortement dans le réservoir d'eau de site (Figure 4.17), déplaçant les équilibres des espèces carbonatées dans la solution vers la libération d'ions carbonate (Eq 4-6). L'augmentation de la teneur en ion carbonate est compensée par la précipitation de calcite entrainant la consommation des ions calcium en solution (Eq 4-7). L'équilibrage de la concentration du calcium en lien avec l'augmentation du pH se traduirait par une légère précipitation de calcite. Le calcium et le magnésium sont deux ions divalents et peuvent dans certains minéraux se substituer. Le magnésium est ainsi intégré à une forme magnésienne de la calcite, (Ca, Mg)CO_3. **L'évolution de la concentration des alcalino-terreux dans le réservoir d'eau de site n'est pas uniquement la conséquence des altérations se produisant à l'interface entre les deux matériaux, mais également le résultat d'ajustement des équilibres chimiques**. Cette sensibilité au pH est illustrée par la différence entre le modèle complet, reproduisant bien les évolutions de concentration des alcalino-terreux et le modèle où la cinétique des argiles n'a pas été réduite (Figure 4.15 et Figure 4.19-d et e).

$$OH^- + HCO_3^- \leftrightarrows H_2O + CO_3^{2-} \qquad \text{Eq 4-6}$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrows CaCO_3 \qquad \text{Eq 4-7}$$

Dans le cadre de cette étude, les concentrations en magnésium sont très faibles. En effet, l'eau porale de Tournemire est relativement pauvre en magnésium, 0,8 mmol.L^{-1} contrairement à d'autres eaux de roches argileuses (eau de l'argilite du COx : 6,7 ou de l'argile à opaline : 39,1 mmol.L^{-1}). Néanmoins, la formation de phases magnésiennes à des interfaces argilite / béton, sous la forme de gels de silicates de magnésium hydratés, a déjà été mise en évidence dans un contexte béton / argile mais dans un environnement moins basique et plus riche en magnésium (Dauzères et al. 2015). Il est peu probable que la sursaturation vis-à-vis de ces gels magnésiens soit de ce fait atteinte dans la présente expérience.

Dans le réservoir alcalin (Figure 4.18-d), la concentration en calcium double sur les deux premiers jours de 0,5 à 1 mmol.L^{-1} afin de se mettre à l'équilibre avec le matériau (Tableau 4.1). A 70°C, la concentration en calcium à l'équilibre avec le matériau cimentaire est de 2,3 mmol.L^{-1} (Tableau 4.1). Le modèle reproduit correctement cette mise à l'équilibre (Figure 4.19-d).

La concentration en Mg est très faible à la limite du minimum de détection (Figure 4.18-e). Cet élément n'est pas ajouté dans la solution du réservoir alcalin et le matériau cimentaire en contient peu (0,2 mol.L^{-1} de pâte de MgO, soit 4,2 mmol au total dans le disque de pâte de ciment du dispositif). Cela confirme aussi que le magnésium ne diffuse pas du réservoir d'eau de site ou de l'argilite vers le réservoir alcalin. Il est monopolisé dans les matériaux.

Tableau 4.1 : calculs CHESS de la concentration en calcium en équilibre et le pH dans différents cas

	CH	CH avec alcalins		Pâte entière et alcalins	
Température (°C)	25	25	70	25	70
Concentration en Ca (mmol.L^{-1})	20	1,1	0,7	1,2	2,3
pH	12,4	13,3	12,1	13,3	11,8

4.3.1.3. Suivi des traceurs en solution : Li^+, Br^- et Cl^-

Le modèle complet tenant compte des renouvellements n'améliore pas significativement les sorties des ions lithium et des ions bromure discutées dans le paragraphe 4.3.2.2 (Figure 4.19-a et f). Il y a donc bien un processus non identifié les retenant. Les bromures ont diffusé en moins grand nombre, de leur réservoir source à leur réservoir aval, que les ions lithium. Si la quantité d'ions piégés est calculée (Tableau 4.2), 90 % du lithium n'a pas atteint son réservoir aval, pour les bromures, cette valeur est de 80%. Ce sont donc **deux éléments *a priori* fortement retenus par les matériaux**. Le lithium, utilisé comme traceur dans des études sur les matériaux cimentaires, est ainsi retenu par l'argilite. La précipitation d'une phase piégeant du lithium est à envisager. La calcite précipitant en lien avec le rééquilibrage de la concentration des ions calcium et du pH peut jouer ce rôle. Les ions bromure appartiennent aux ions halogénure, comme les ions chlorure et iodure. Or les chlorures sont de bons traceurs de la diffusion dans l'argilite (e.g. Bensenouci 2010) et dans les matériaux cimentaires (e.g. L'Hôpital et al. ; Page et al. 1981). Dans la présente étude, il est montré que dans le cas **d'une interface argilite / béton, les chlorures sont également de bons traceurs de la diffusion**. Les ions iodures, en conditions alcalines, ne sont pas sorbés ou retenus par l'argilite de Tournemire (Devivier et al. 2004). Par analogie de comportement d'éléments de la même famille chimique, l'hypothèse que les ions bromures ne soient pas sorbés ou retenus dans l'argilite semble plausible. Dans les matériaux cimentaires, les bromures peuvent jouer le rôle de compensateur de charge dans la couche diffuse des C-S-H sans se fixer sur ces derniers. **La précipitation d'une phase néoformée, bien que non mise en évidence, parait ainsi comme l'hypothèse la plus vraisemblable expliquant le piégeage des bromures dans les matériaux**.

Tableau 4.2 : calculs interprétatifs pour les ions lithium et bromure (sans tenir compte des renouvellements)

Volume des réservoirs		Quantité sortie du réservoir source (mmol)	Quantité dans le réservoir aval à 415 j (mmol)	Quantité relâchée par le matériau (mmol)	Quantité entrée dans le réservoir aval (mmol)	Quantité piégée par les matériaux (mmol)
165 mL	Li	0,660	0,115	0,050	0,065	0,595 (90%)
	Br	0,330	0,066	nulle	0,066	0,264 (80%)

Pour conclure, **les ions chlorures sont de bons traceurs de la diffusion dans un contexte d'interface argile / béton, au contraire des ions lithium et bromure.**

4.3.1.4. Suivi des sulfates

Les ions sulfate ne sont pas présents dans l'eau initiale du réservoir alcalin. L'augmentation de la concentration en solution est donc la conséquence de la mise à l'équilibre en température de l'eau avec le matériau, de la dissolution des phases sulfatées (ettringite) et de la diffusion des ions vers le réservoir alcalin. Après 90 jours, un maximum est atteint dans le réservoir à 30 mmol.L^{-1}, soit un total de 4,95 mmol de sulfate (Figure 4.18-i). En considérant que l'eau porale du matériau est à l'équilibre avec le réservoir, la concentration en sulfate y est la même et renferme 0,22 mmol

de sulfate. En supposant que ces sulfates proviennent exclusivement de la pâte de ciment et sachant qu'il y a trois moles de sulfate par mole d'ettringite, 1,72 mmol d'ettringite aurait été dissoute. Or à 20°C, ce matériau cimentaire contient 0,13 mole d'ettringite par litre de matériau, soit 2,73 mmol d'ettringite dans un disque de 52 mm de diamètre et 10 mm de hauteur. Donc, après 90 jours, 63% de l'ettringite aurait été dissoute. Cependant, les mesures en DRX montrent qu'il n'y a pas d'ettringite dans le matériau cimentaire dans les échantillons issus des cellules et le chapitre 1 a montré que l'ettringite ne se maintient pas en température dans cette pâte de ciment. **Il reste donc un tiers des sulfates dans les matériaux**. La **sorption des sulfates par les C-S-H** explique en partie cette retenue des sulfates par les matériaux. Le modèle reproduit cependant assez bien les évolutions de la concentration en sulfates dans les réservoirs (Figure 4.19-h). Il tend cependant trop vite vers un équilibre des concentrations dans les réservoirs. En effet, aucun piège des sulfates n'est introduit dans le modèle.

4.3.1.5. Evolution de la concentration en silicium dans les réservoirs

Le silicium est absent des deux eaux de départ des réservoirs. Les deux matériaux contenant des minéraux silicatés, ces eaux se mettent à l'équilibre, la concentration en silicium augmente (Figure 4.18-i). La concentration calculée à l'équilibre à 70°C avec le matériau cimentaire sain est de 0,20 mmol.L^{-1} alors que celle de l'argilite saine est de 0,13 mmol.L^{-1} (Tableau 1.6 etTableau 2.4). Les eaux porales des deux matériaux sont donc quasiment à l'équilibre pour cet élément. Or, ces valeurs sont vite dépassées dans les réservoirs pour se stabiliser à 1 mmol.L^{-1} après 100 jours dans le réservoir alcalin et pour augmenter linéairement jusqu'à 4 mmol.L^{-1} après 415 jours dans le réservoir d'eau de site (Figure 4.18). **L'évolution de la concentration en silicium est donc nécessairement la conséquence des processus d'altération des matériaux**.

Du côté de l'argilite, le pH augmente fortement pour atteindre 11 unités après 400 jours (Figure 4.17). De plus, les interactions avec le matériau cimentaire conduisent probablement à déstabiliser les minéraux argileux d'après les considérations minéralogiques faites sur les échantillons solides. La concentration a l'équilibre du silicium avec le quartz et/ou la kaolinite à 70°C et à pH = 11 n'est pas atteinte (Tableau 4.3). Ceci peut expliquer pourquoi un état stationnaire n'a pas été atteint dans ce réservoir.

Tableau 4.3 : calculs CHESS de la concentration en silicium à l'équilibre à 70 °C et à pH = 11

	Quartz	Kaolinite	Quartz + kaolinite
$[H_4SiO_4]_{aq}$ (mmol.L^{-1})	33,4	5,05	33,4

Dans le réservoir alcalin, la concentration en silicium se stabilise autour de 1 mmol.L^{-1}, au-delà de l'équilibre avec le matériau cimentaire sain. Il y a donc un rééquilibrage entre les phases silicatées et le réservoir. La concentration en silicium à l'équilibre augmente avec la décalcification des C-S-H. Un état stationnaire se met en place dès 100 jours.

La modélisation (Figure 4.19-i) ne permet pas de reproduire correctement l'évolution du silicium dans les réservoirs, notamment dans le réservoir d'eau de site. Il a été constaté, lors des tests sur la réactivité des argiles, que l'évolution de la concentration en silicium est fortement liée à l'évolution du pH dans le réservoir.

4.3.1.6. Evolution du carbone inorganique en solution

Le suivi du carbone inorganique dans le réservoir d'eau de site a pour but de suivre la quantité de carbone total inorganique (CIT). Ce carbone inorganique représente les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} produits par la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau et par l'équilibre avec les phases carbonatées de l'argilite. L'eau de site étant acidifiée avec du CO_2 gazeux à 1%, le suivi du CIT permet de contrôler si l'acidification de l'eau du réservoir est satisfaisante. Dans l'argilite de Tournemire, le CIT est de 4 mmol.L^{-1}. La teneur en carbone inorganique est stable sur les 20 premiers jours autour de 3 mmol.L^{-1} (Figure 4.20-a). Cette valeur est proche de la valeur attendue, le bullage de l'eau par le CO_2 gazeux est donc satisfaisant. Le CIT augmente jusqu'à atteindre un plateau vers 15 mmol.L^{-1} après 100 jours. Le modèle bien que simulant de manière satisfaisante les 50 premiers jours ne prévoit une telle augmentation (Figure 4.20-b). Or, après 100 jours, le réservoir d'eau de site ne contient plus de calcium en solution (Figure 4.18-d). Il n'y a plus assez de calcium en solution pour tamponner les carbonates. **Une augmentation de la concentration de carbonates en**

solution peut traduire acidification du milieu par l'oxydation de la pyrite (Devivier et al. 2004). Ce processus n'étant pas pris en compte dans le modèle, ceci peut expliquer la divergence entre le modèle et les points expérimentaux.

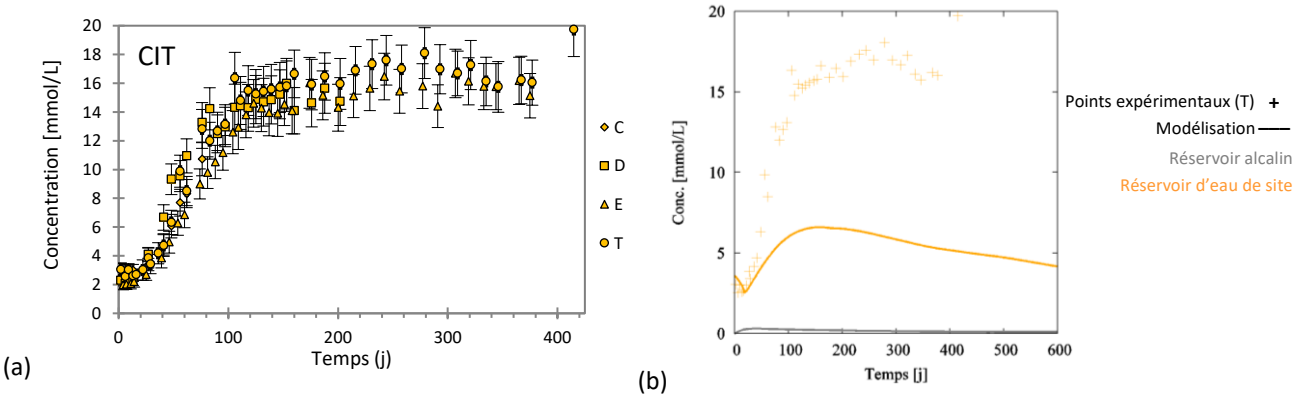


Figure 4.20 : évolution de la teneur en carbone inorganique (a) dans les réservoirs d'eau de site des quatre cellules de diffusion et (b) dans le modèle

4.3.1.7. Evolution de la concentration en solution du carbone organique total dans les réservoirs, une dissolution de la matière organique ?

L'argilite contient de la matière organique (Tinseau et al. 2006). Une autre source de carbone organique existe dans le système : le mastic utilisé pour faire l'étanchéité sur la circonférence des matériaux dans le porte-échantillon des cellules de diffusion. Lors du démantèlement des cellules, ce mastic blanc et lisse à l'origine a un aspect rugueux. Le pH très élevé dans le réservoir alcalin a pu l'attaquer. Cette observation serait concordante avec le fait que la teneur en carbone organique augmente fortement dans le réservoir d'eau de site (Figure 4.20-b). Néanmoins, dans la configuration des cellules de diffusion ce mastic n'est en contact qu'avec le réservoir d'eau alcaline. Cela signifie que le carbone issu de son altération a diffusé depuis le réservoir d'eau alcaline vers le réservoir d'eau de site. Aucune mesure du COT n'a été faite dans le réservoir alcalin, il est donc difficile de conclure sur le mastic. Néanmoins, ce mastic a été éprouvé lors d'autres études dans des conditions similaires où aucune décomposition n'a été mise en évidence. Il parait peu plausible que cela ait été uniquement le cas dans la présente étude.

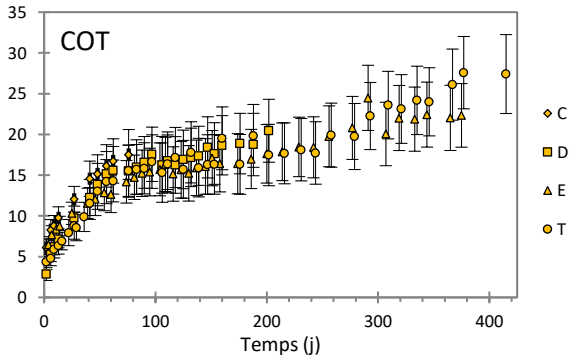


Figure 4.21 : évolution de la concentration en carbone organique total dans les réservoirs d'eau de site des quatre cellules de diffusion

Une température plus haute augmente la solubilité de la matière organique. La quantité de carbone organique en solution à l'équilibre avec l'argilite de Tournemire est de 15 mmol.L^{-1} (Chautard et al. 2015). Cette valeur est atteinte après 50 jours, se stabilise pendant 100, puis est dépassée. Un rééquilibrage entre le changement de température et le réservoir se produit pendant les 150 premiers jours. La décomposition de la matière organique piégée dans l'argilite est la source la plus vraisemblable de carbone organique expliquant l'augmentation de la concentration en carbone dans le réservoir d'eau de site après 150 jours. Il a été montré que les interactions entre une roche argileuse et un fluide alcalin conduit à la décomposition de la matière organique et à l'augmentation de la solubilité des espèces

organiques dans l'eau porale (Claret et al. 2002; Elie et al. 2004). Ainsi **l'augmentation du COT dans le réservoir de l'argilite est probablement le marqueur de l'altération de la matière organique sous l'action du fluide alcalin**.

4.3.1.8. Lien entre l'évolution des eaux des réservoirs et la minéralogie des matériaux

L'indice de saturation (IS) des minéraux évoqués pendant cette étude est calculé à l'aide de CHESS dans chacun des réservoirs à l'échéance de chacune des cellules de diffusion. Ces calculs sont effectués sur les données de la cellule à échéance la plus longue, T, 13 mois. L'indice de saturation renseigne sur l'équilibre d'un minéral avec la solution aqueuse, sa propension à précipiter ou à se dissoudre dans les conditions de concentrations renseignées. L'aluminium n'a pas été mesuré au cours de cette étude. Néanmoins, cet élément est présent dans plusieurs minéraux d'intérêt. C'est pourquoi une valeur raisonnable de 0,2 mmol.L^{-1} est assignée à l'aluminium afin de pouvoir suivre également le comportement des phases minérales alumineuses. Une phase est considérée à l'équilibre lorsque son indice de saturation est compris entre -0,5 et 0,5.

DANS LE RESERVOIR ALCALIN

La portlandite, les C-S-H, la katoïte silicatée et la calcite, les minéraux du cortège minéralogique de la pâte de ciment à 70°C, sont à l'équilibre durant toute la durée expérimentale (Figure 4.22). La tobermorite est rapidement sursaturée avec un indice de saturation très élevé (supérieur à 4 dès 100 jours). Cette phase est thermodynamiquement plus stable que les C-S-H moins bien cristallisés. Elle n'est pas identifiée dans la pâte de ciment en dehors de la zone d'interface. L'ettringite et les autres phases contenant du soufre sont sous-saturées et n'ont pas été mises en évidence dans les matériaux. Ceci est bien en accord avec les résultats observés dans le matériau (Chapitre 1). Il est intéressant de noter que l'indice de saturation de la phillipsite quoique faible tend vers l'équilibre avec le temps.

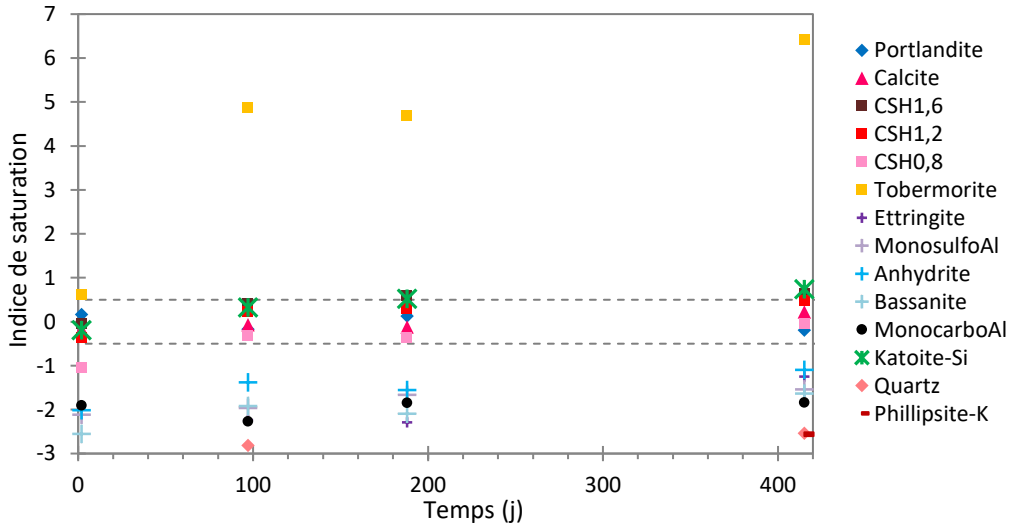


Figure 4.22 : indices de saturation calculés à partir des concentrations dans le réservoir alcalin de la cellule T (13 mois) avec [Al^{3+}] = 0,2 mmol.L^{-1} et [CO_3^{2-}] = 0,2 mmol.L^{-1}
(les espèces dont l'indice de saturation est inférieur à -3 ne sont pas représentées)

DANS LE RESERVOIR D'EAU DE SITE

Dès le premier jour, l'indice de saturation des phases argileuses est rapidement négatif. Ces phases sont thermodynamiquement instables dans ces conditions (Figure 4.23). Ceci est la conséquence principalement du pH qui augmente dans le réservoir d'eau de site (Figure 1.15). Néanmoins, l'illite et la kaolinite n'ont pas été totalement dissoutes dans le disque d'argilite, mais des indices en DRX montrent la déstabilisation des phases argileuses à l'interface. Le quartz présente également un indice de saturation négatif. Cette phase est sous-saturée. Le quartz a donc, d'après le calcul, également tendance à se dissoudre dans le disque d'argilite. Les carbonates sont légèrement sursaturés (seule la calcite est indiquée sur la Figure 4.23). La calcite est la seule phase primaire de l'argilite à avoir un

indice de saturation proche de l'équilibre. **L'argilite est donc dans des conditions lointaines de son équilibre. La tendance est donc à la dissolution de la roche**. Ce que confirme également l'ouverture de la porosité totale dans toute l'épaisseur du disque d'argilite après un an (Figure 4.6). Néanmoins, les vitesses lentes de dissolution des phases argileuses ainsi que l'effet protecteur de la matière organique limitent l'effet du pH sur la roche.

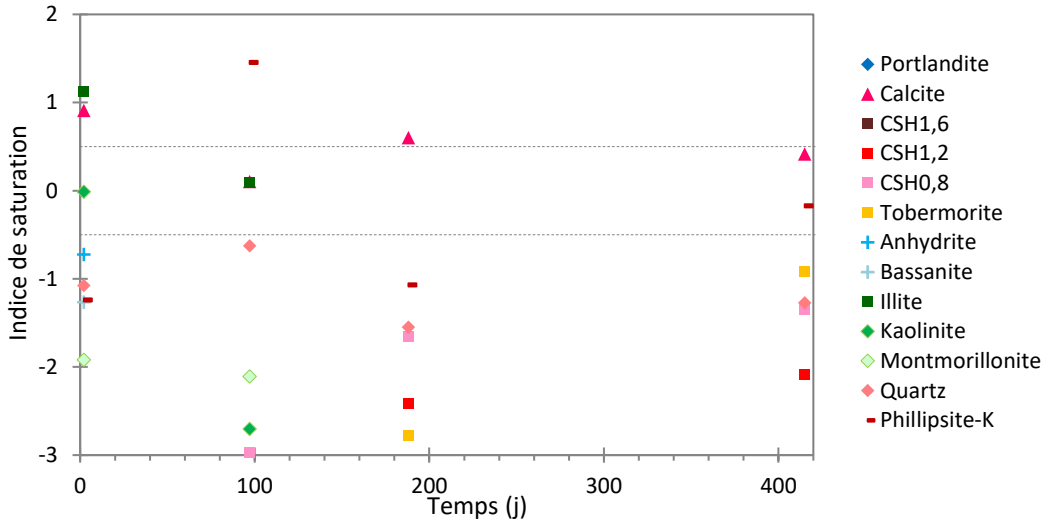


Figure 4.23 : indices de saturation calculés à partir des concentrations dans le réservoir d'eau de site de la cellule T (13 mois) avec $[Al^{3+}]$ = 0,2 mmol.L^{-1} (les espèces dont l'indice de saturation est inférieur à -3 ne sont pas représentées)

Sur la Figure 4.23, les indices de saturation des phases cimentaires ont également été rassemblés. Les C-S-H et la tobermorite se rapprochent de l'équilibre. **L'évolution des concentrations et du pH dans le réservoir d'eau de site est de plus en plus favorable à la précipitation des phases cimentaires**. L'indice de saturation de la phillipsite oscille autour de l'équilibre.

4.3.2. Considérations sur les variations de porosité à une interface béton / argile à 70°C

EFFET DE LA MISE EN PLACE D'UNE COUCHE NEOFORMEE A L'INTERFACE ET SES CONSEQUENCES SUR LA DIFFUSION

Les analyses des échantillons ont montré la mise en place d'un ruban à l'interface composé de C-S-H, de C-(A)-S-H, de tobermorite et en conditions *in situ* de phillipsite. La mise en place d'une couche de calcite à la surface d'échantillon de pâte de ciment plongé dans une eau carbonatée est décrite comme une barrière diffusionnelle (Badouix 2000; Dauzères 2010a; Revertegat et al. 1997). La porosité des C-S-H est plus grande que celle de cristaux de calcite mais le réseau de pore est fin et tortueux. La question peut se poser des conséquences d'un tel ruban sur la diffusion à l'interface. En effet, **les résultats d'analyse des solutions des réservoirs ne montrent à aucun moment une rupture de pente similaire pour tous les éléments laissant entendre la mise en place d'une telle barrière** et **le modèle, construit sans rétroaction de la porosité sur le transport, reproduit de manière satisfaisante les évolutions dans les réservoirs.**

En faisant l'analogie entre les coefficients de diffusion et les conductances électriques, un système composé de n couches parallèles de matériau de coefficient de diffusion D_i et d'épaisseur e_i est assimilable à un circuit en série (Crank 1975). En considérant un système simplifiée de trois couches parallèles (Figure 4.24), une couche d'argilite non altérée, une couche altérée et une couche de pâte de ciment non altérée, d'épaisseur respective e_{arg}, e_{za} et e_{pdc} et de coefficient de diffusion effectif respectif $D_{e,\ arg}$, $D_{e,\ za}$ et $D_{e,\ pdc}$, la relation liant le coefficient de diffusion moyen du système d'épaisseur totale $e_{tot} = e_{arg}+e_{za}+e_{pdc}$ aux coefficients et à l'épaisseur de chacune des zones est donnée par l'équation Eq 4-8. Il est alors possible de représenter l'évolution du coefficient de diffusion moyen en fonction de l'épaisseur de la zone altérée et de son coefficient de diffusion (Eq 4-9 et Figure 4.25).

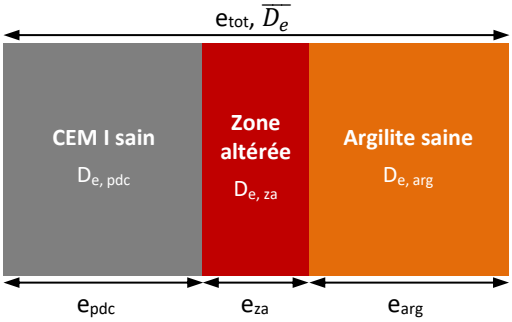


Figure 4.24 : schéma du système en série considéré pour évaluer l'effet du coefficient de diffusion et de l'épaisseur de la zone altérée sur le coefficient de diffusion moyen

$$\frac{e_{tot}}{\overline{D_e}} = \frac{e_{arg}}{D_{e,\,arg}} + \frac{e_{pdc}}{D_{e,\,pdc}} + \frac{e_{za}}{D_{e,\,za}} \qquad \text{Eq 4-8}$$

$$\text{D'où } \overline{D_e} = \frac{e_{tot} D_{e,za}}{b D_{e,za} + e_{za}} \qquad \text{Eq 4-9}$$

$$\text{avec } b = \frac{e_{arg} D_{e,\,pdc} + e_{pdc} D_{e,arg}}{D_{e,arg} D_{e,\,pdc}}$$

En absence de la couche altérée ($e_{za} = 0$), le coefficient de diffusion moyen entre l'argilite et la pâte de ciment est de $3{,}3.10^{-11}$ m².s^{-1}. Dans la présente étude, l'épaisseur du ruban de C-S-H à l'interface est au maximum de l'ordre de quelques centaines de micromètres après un an d'interaction (ligne rouge en tireté sur la Figure 4.25). Le coefficient de diffusion des C-S-H est de l'ordre de 2.10^{-10} m².s^{-1} quel que soit le rapport C/S des C-S-H (L'Hôpital et al. 2016). Ainsi, si le ruban formé à l'interface n'est constitué que de C-S-H dans cette gamme d'épaisseur, l'influence sur le coefficient de diffusion moyen va vers une augmentation mais elle est négligeable. Si le coefficient de diffusion du ruban à l'interface est plus bas que celui des matériaux sains, alors le coefficient de diffusion moyen a tendance à diminuer. Si le coefficient de diffusion de la zone altérée diminue de deux ordres de grandeur par rapport aux matériaux sains, le coefficient moyen diminue de moins d'un ordre de grandeur. Si le coefficient de diffusion de la zone altérée est de l'ordre de celle d'une couche de calcite pure, soit 10^{-19} m².s^{-1} (Liu et al. 2014), le coefficient moyen est diminué de 6 à 7 ordres de grandeur. Ce qui explique la différence avec les expériences de pâte de ciment plongée en eau carbonatée où une croûte de calcite précipite. Une telle baisse du coefficient de diffusion moyen aurait été visible, notamment via l'évolution de la concentration des chlorures dans les réservoirs. Or, le modèle complet ne tient compte d'aucune variation de la porosité ou du coefficient de diffusion dans le temps et reproduit de manière satisfaisante la variation de la concentration des chlorures.

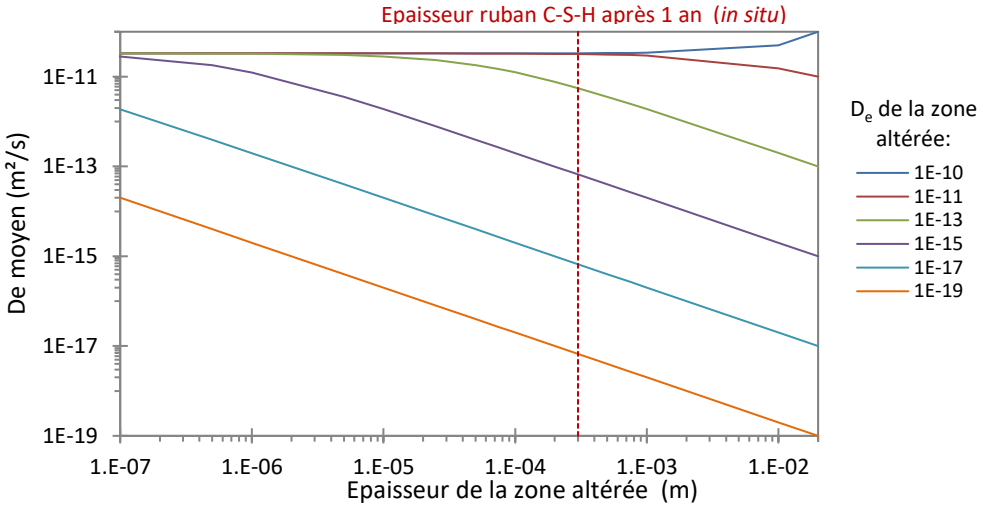


Figure 4.25 : évolution du coefficient de diffusion effectif moyen en fonction de l'épaisseur et du coefficient de diffusion de la zone altérée

Le dispositif *in situ* est celui montrant un ruban de C-S-H, de tobermorite et de phillipsite le plus épais après 1 an d'interaction. Le modèle avec une cinétique de la tobermorite linéaire et localisée à l'interface est adapté à la géométrie de l'*in situ*. Le coefficient de diffusion de la zone à l'interface est réduit après 6 mois à 10^{-13} m².s$^{-1,}$ puis après 8 mois à 10^{-15} m².s^{-1}. Ce calcul de sensibilité sur l'impact de la variation du coefficient de diffusion de la zone à l'interface (non illustré ici) montre peu de modifications par rapport au cas où le coefficient de cette zone reste constant dans le temps. Ces tests confirment bien que la finesse de cette zone et son caractère microporeux ne suffit

pas à constituer une barrière diffusive suffisamment forte pour réduire la diffusion dans le système complet. Ce résultat devient différent lorsque le coefficient de diffusion de la zone altérée devient assez bas, cas d'une croûte de calcite.

Ainsi, les variations de la porosité au niveau de l'interface n'ont eu qu'un impact limité sur l'évolution des propriétés diffusive des interfaces CEM I / argilite à 70°C sur une durée de 1 an.

VARIATIONS DE LA POROSITE PREDITE PAR LE MODELE

Il est possible connaissant le volume molaire de chaque minéral de calculer la porosité dans chaque maille du modèle (Figure 4.26). La transformation de l'ettringite en katoïte silicatée lors de la montée en température conduit à une légère ouverture de la porosité. La zone de dissolution de la portlandite constitue une ouverture de la porosité compensée de plus en plus fortement par la précipitation de C-S-H menant à la diminution de la porosité en se rapprochant de l'interface. Une zone de porosité très faible se met en place à l'interface. Elle est la conséquence de la précipitation des C-A-S-H et de la tobermorite. Puis, dans l'argilite, l'altération de la kaolinite, de la montmorillonite et du quartz mène à une ouverture de la porosité que la précipitation d'illite ne compense pas.

Ces résultats sont plutôt en accord avec les résultats de porosité totale connectée mesurés par autoradiographie, avec globalement une fermeture de la porosité totale connectée dans la pâte de ciment altérée et une ouverture de celle-ci dans l'argilite. La différence majeure entre les résultats expérimentaux et le modèle est la porosité à l'interface. Dans le modèle, la précipitation de C-A-S-H et de tobermorite réduit drastiquement la porosité et la simulation permet la précipitation de plus de phases que l'espace effectivement disponible : la porosité est alors inférieure à zéro, cas physiquement impossible.

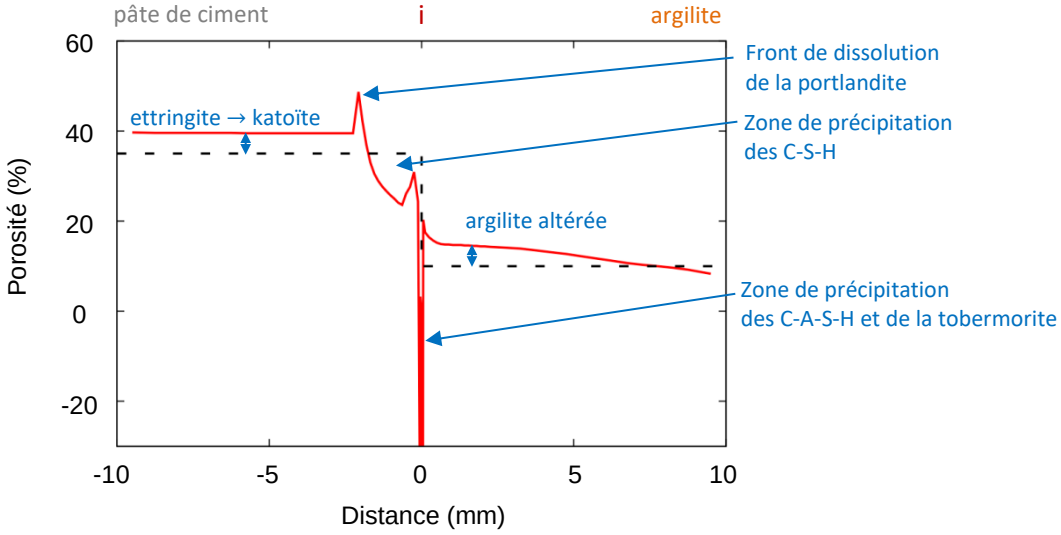


Figure 4.26 : Calcul de la porosité après un an à partir de la modélisation des cellules de diffusion
Les droites en pointillé matérialisent la porosité des matériaux au temps initial

Les modèles ne sont pas capables de prendre en compte plusieurs porosités dans une même simulation. Ils concluent ainsi à une fermeture de la porosité à l'interface conduisant à la mise en place d'une barrière diffusionnelle. Les calculs sur un système en série montrent qu'au contraire, l'épaisseur du ruban se mettant en place à l'interface n'est pas suffisante pour ralentir significativement la diffusion.

4.4. Conclusion

Les analyses en autoradiographie des échantillons apportent la preuve qu'après 2,5 mois les interfaces sont jointives. Le protocole où la pâte de ciment est directement coulée sur l'argilite, génère bien une interface jointive. L'interstice visible sur les échantillons plus âgés est donc la conséquence des manipulations à l'origine de la rupture de cette zone de fragilité mécanique.

Les analyses des échantillons issus des expériences d'étude des interfaces pâte de ciment CEM I / argilite en conditions *in situ* et en cellules de diffusion à 70°C montrent que les évolutions minéralogiques ont eu un impact sur la microstructure des matériaux. Quel que soit l'échantillon, la macroporosité (> 50 nm) dans la pâte de ciment s'ouvre, en lien avec le front de dissolution de la portlandite. Ceci est en cohérence avec des études similaires menées à température ambiante (Dauzères 2010a; Gaboreau et al. 2011) et d'études menées sous eau (Perlot 2008; Revertegat et al. 1992). La porosité totale à température ambiante en condition d'interface s'ouvre dans le matériau cimentaire (Gaboreau et al. 2011) alors qu'à 70°C elle diminue (par exemple 34 à 27 % en condition *in situ* après un an). La précipitation de C-S-H de faible ratio C/S et de C-A-S-H à l'interface favorise l'ouverture de la porosité d'après la littérature (Hidalgo et al. 2007; Perlot 2008). La précipitation diffuse de calcite et d'ettringite dans le matériau cimentaire sont donc les deux processus susceptibles de contribuer à la fermeture de la porosité dans la zone d'altération. La carbonatation dans un système en interface jointive est donc accentuée avec la température et contrecarre l'effet de la décalcification, contrairement aux conclusions menées à température plus basse. En vis-à-vis des fissures existant dans l'argilite, la porosité totale du matériau cimentaire est fortement réduite. L'apport plus important de fluide influence plus profondément le matériau autour de ces points d'arrivée. Une carbonatation plus intense y est présumée.

Dans l'argilite, en condition *in situ* et dans deux cellules de diffusion, une zone de porosité plus faible est mise en évidence au contact de l'interface, autour de 10 % sur un 1,5 mm. Cette épaisseur est identique après 1 an en condition in situ et après 2,5 et 12 mois en cellule de diffusion. Au-delà de cette zone ou dans toute l'épaisseur de l'argilite, pour les deux cellules restantes, la porosité est constante, supérieure à la valeur de porosité de l'argilite saine et la valeur de ce plateau augmente avec le temps (15, 16, 17,5, 19 % après 2,5, 6, 12 et 13 mois respectivement dans les cellules et 16 % après un an dans le dispositif *in situ*). La minéralogie de l'argilite d'après les analyses menées sur le solide varie peu et sur une faible épaisseur (400 µm après un an, *in situ*). L'analyse en isotopie du strontium suggère l'entrée du fluide alcalin sur au moins 2,5 mm (après un an, *in situ*). Néanmoins, le calcul des indices de saturation dans le réservoir d'eau site montre que les phases argileuses sont dans un environnement où, thermodynamiquement, elles ne sont pas stables. L'analyse de la porosité totale prouve donc que le panache alcalin a traversé les disques d'argilite en modifiant sa microstructure sur un centimètre, au moins, que cela soit dans les cellules de diffusion ou dans le dispositif *in situ*. La mesure de la porosité totale a donc une sensibilité plus fine aux transformations que les méthodes d'analyse de la minéralogie utilisées. Le profil obtenu à partir de l'isotopie du strontium montre que la perturbation dépasse 2,5 mm mais ne dépasse pas 4 cm. La poursuite du profil en isotopie ou bien une analyse de la porosité totale sur un échantillon plus grand permettrait de déterminer précisément la profondeur de pénétration du panache alcalin. La confrontation des deux résultats discriminerait la méthode la plus efficace pour suivre ce phénomène. La zone de porosité plus basse contre l'interface se met en place rapidement, dès 2,5 mois, et n'évolue pas ensuite. Sa porosité plus basse ne permet néanmoins pas de protéger l'argilite du fluide alcalin. Cette zone n'arrête donc pas la diffusion.

La modélisation en transport diffusif a permis de reproduire de manière satisfaisante l'évolution des concentrations dans les réservoirs des cellules de diffusion tout en intégrant les renouvellements des solutions rendus nécessaires pour les analyses aqueuses. Il est nécessaire de prendre en compte l'effet d'une température de 70°C sur la diffusion pour améliorer considérablement le modèle dans un système complexe. Il a été montré que la loi d'Arrhenius sur les coefficients de diffusion s'applique également dans un système en série. La prise en compte de l'effet de la température sur les coefficients de diffusion à un effet mélioratif majeur sur les simulations. Dans notre étude, dans le cas des cellules de diffusion, le panache alcalin est tellement important que les ions potassium saturent les échangeurs cationiques dans toute l'épaisseur des disques d'argilite. Ceci explique pourquoi les échanges cationiques n'améliorent pas significativement le modèle des cellules de diffusion. La température de 70°C intervient aussi au niveau des constantes thermodynamiques de réaction et surtout sur les constantes de cinétique. La réactivité des phases argileuses dans l'argilite est bien moindre que celle mesurée sur des phases pures. Il a fallu réduire la surface spécifique d'un ordre de grandeur, de manière cohérente et simultanée avec les analyses du solide et la chimie des réservoirs. Il semblerait que la chimie des réservoirs ne soit pas révélatrice de la chimie aux interfaces mais de processus globaux ayant lieu sur toute l'épaisseur des matériaux.

Il s'est avéré que les ions bromure et lithium, ajoutés aux eaux porales synthétiques, ne sont pas de bons traceurs de la diffusion dans le cas d'une étude d'une interface pâte de ciment / argilite. Il est probable que des phases contenant

ces éléments aient précipité. Néanmoins, aucune trace de telles phases n'a été mise en évidence par les outils analytiques. Au contraire, les chlorures se sont avérés être un bon traceur de la diffusion. Cet ion étant présent naturellement dans les deux matériaux. Il est donc nécessaire d'évaluer et de prendre en compte les concentrations initiales de cet élément dans chacun des matériaux afin de correctement modéliser son comportement. Le potassium a dans la configuration des cellules de diffusion joué un rôle de traceur de cette dernière. En saturant rapidement l'échangeur, son comportement a vite été contrôlé uniquement par la diffusion. Dans un cas, où la concentration en potassium est moins grande ou l'épaisseur d'argilite plus importante, il n'est pas garanti que le potassium reste un bon traceur de la diffusion.

Des variations de la porosité ont été expérimentalement mises en évidence dans les échantillons et la simulation, quoique capable de prédire la séquence minéralogique expérimentale, surestime la profondeur d'altération. Cependant, les modélisations de la diffusion réactive des éléments chimiques sont satisfaisantes sans prendre en compte les variations de la porosité liées aux densités différentes des phases se dissolvant / précipitant et donc sans rétroaction de la porosité sur le transport. Après un an d'interaction, le ruban de C-S-H, tobermorite, C-A-S-H à l'interface ne semble pas avoir un effet important sur la diffusion du fait de sa structure microporeuse et de sa faible épaisseur.

Conclusion générale et perspectives

Le stockage géologique profond, en tant qu'option choisie pour le stockage à long terme des déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue, place la température comme un des paramètres centraux à étudier dans le cadre de la sûreté de tel stockage. Les déchets radioactifs sont exothermiques et la chaleur générée interfère nécessairement avec les processus physico-chimiques en cours dans les matériaux utilisés pour la conception du stockage ainsi que sur les différentes barrières de confinement de la radioactivité. Le travail de thèse s'est concentré sur l'effet d'une température de 70°C sur les interfaces entre les matériaux cimentaires utilisés pour la conception du centre de stockage et la roche encaissante, une argilite. La littérature est abondante sur l'étude des altérations minéralogiques de matériaux cimentaires sous eau minérale ou des matériaux argileux sous eau alcaline. Moins abondante sur l'étude des mêmes matériaux en conditions d'interface, elle se fait encore plus rare à température supérieure à 50°C. Les conséquences de ces altérations sur la microstructure et les propriétés diffusives des matériaux sont peu documentées et aucune ne porte sur une température supérieure à 25°C.

Les matériaux utilisés sont une pâte de ciment CEM I Val d'Azergues et l'argilite du Toarcien de Tournemire. Deux dispositifs, conçus pour obtenir des informations complémentaires, ont été étudiés, dont notamment une expérience *in situ* (peu courante dans la littérature et la communauté du stockage). L'étude en cellules de diffusion permet d'avoir accès, en plus des matériaux à quatre échéances de temps, à la chimie des solutions via des réservoirs. Le dispositif *in situ* ne donne accès qu'aux matériaux à une échéance de 1 an, mais est plus représentatif des conditions du stockage dans les plans envisagés par l'Andra au début de ce travail de thèse. La comparaison des résultats obtenus entre ces deux dispositifs et la modélisation en transport réactif apporte des réponses quant au comportement à 70°C des interfaces béton / argile.

La simulation numérique des résultats expérimentaux par le code de calcul Hytec n'a pas été envisagée dans un but prédictif, mais comme un outil supplémentaire, utile à la compréhension des phénomènes en cours à une telle interface et à la modélisation inverse (ajustement) de paramètres expérimentaux tels que les coefficients de diffusion et les constantes cinétiques.

Certaines interrogations portées en début de ce manuscrit trouvent, à sa fin, des éléments de réponse.

Quel est l'effet de l'augmentation de la temperature sur des materiaux cimentaires coules a temperature ambiante ?

L'effet de la température sur les matériaux sains, c'est-à-dire sans interactions entre eux, a été au centre des premières réflexions. En effet, un changement de température modifie les équilibres chimiques et les cinétiques de réaction. Des études antérieures montrent que la minéralogie de l'argilite de Tournemire est peu sensible à un changement de température de cet ordre de grandeur. Néanmoins, la composition de l'eau porale est légèrement affectée. Cela a été pris en compte dans la fabrication de l'eau porale synthétique de l'argilite. Au contraire, pour les matériaux cimentaires, la température de 70°C est connue pour être une température charnière pour la solubilité de

l'ettringite. Dans le cas des pâtes de ciment Val d'Azergues, le cortège minéralogique à 20°C est le suivant : portlandite, C-S-H, ettringite, katoïte (trace) et calcite (fillers calcaires). A 70°C, l'ettringite est totalement dissoute, libérant de l'aluminium, des sulfates et du calcium. La katoïte silicatée précipite piégeant une partie de l'aluminium et du calcium. Les sulfates seraient en partie retenus dans les C-S-H. La précipitation de phases contenant du soufre (anhydrite, monosulfoaluminate) n'a pas été mise en évidence. Ce cortège minéralogique déterminé expérimentalement a été éprouvé par modélisation qui prédit une dissolution significative mais partielle de l'ettringite. Ceci a permis de définir un modèle de ce matériau cimentaire et de son eau porale à 70°C.

QUELLES ALTERATIONS MINERALOGIQUES ET MICROSTRUCTURALES SE PRODUISENT AUX INTERFACES MATERIAUX CIMENTAIRES / ARGILITE A 70°C ? QUELLE EST L'EXTENSION DE CES PERTURBATIONS ?

Les deux dispositifs mettent en évidence une évolution commune de la minéralogie et de la microstructure des interfaces pâte de ciment / argilite à 70°C. La pâte de ciment est décalcifiée (dissolution de la portlandite, décalcification des C-S-H) et carbonatée par la précipitation de la calcite de manière diffuse dans la zone décalcifiée de la pâte de ciment. La précipitation d'ettringite est avérée sur une zone allant de l'interface et dépassant la zone décalcifiée dans la pâte de ciment. Il est fortement vraisemblable que l'argilite soit altérée via l'altération de la kaolinite, de la chlorite et probablement de la montmorillonite d'après les modèles ainsi que via la précipitation d'illite. Elle est légèrement décarbonatée au contact de l'interface et la dissolution partielle du quartz est également suspectée. A l'interface, jointive lorsque le ciment est coulé en contact avec l'argilite, se met en place une zone de fragilité mécanique constituée de C-(A)-S-H, tobermorite, phillipsite (*in situ* seulement) et de calcite. L'étude de la microstructure montre une fermeture de la porosité totale dans la pâte de ciment liée à la précipitation de carbonates et de l'ettringite malgré une ouverture de la macroporosité liée à la dissolution de la portlandite. Dans l'argilite, le panache alcalin a pénétré assez profondément augmentant la porosité de roche. Une zone de porosité plus faible, mais non colmatante, se met en place sur certains échantillons contre l'interface.

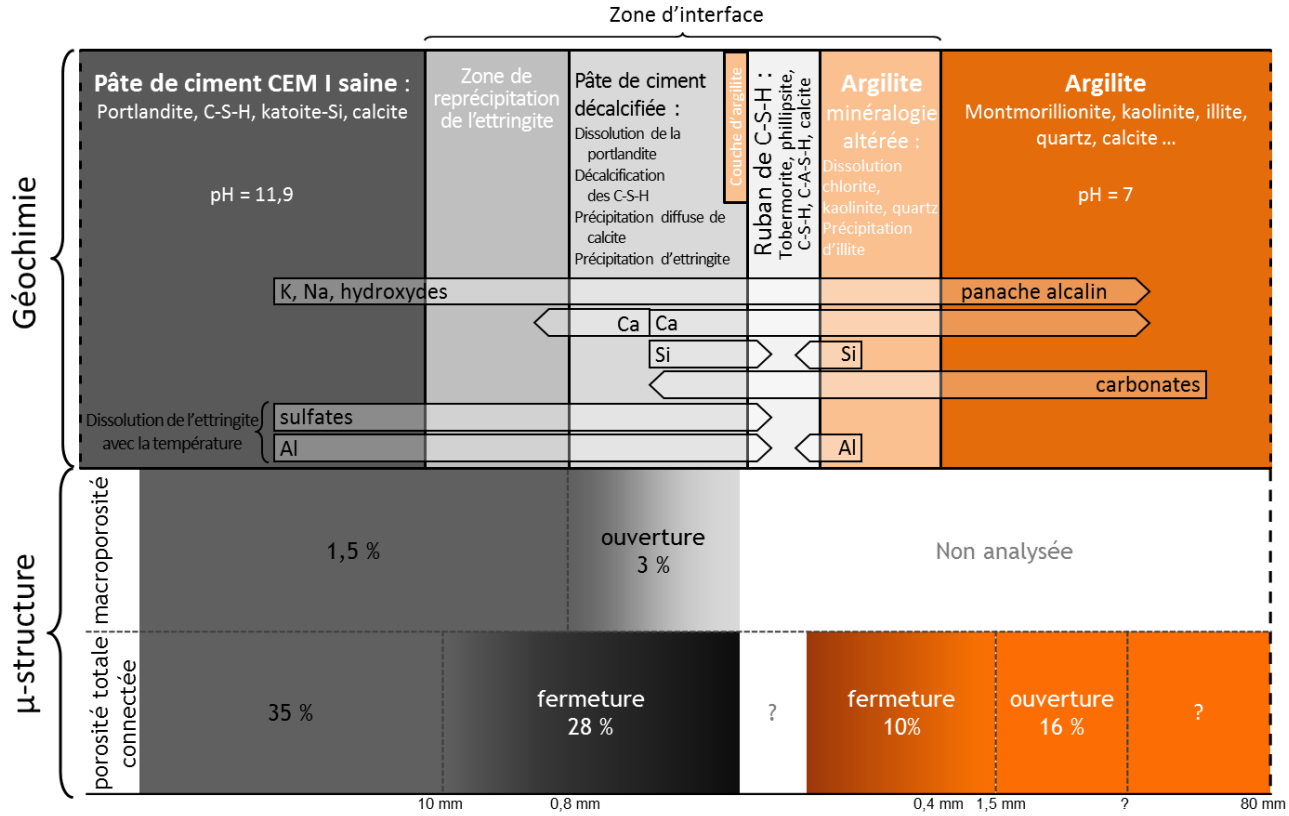


Schéma bilan de l'évolution d'une interface pâte de ciment CEM I / argilite à 70°C après 1 an

Les cellules de diffusion de par leur géométrie apportent des informations complémentaires au dispositif *in situ*. Le suivi de l'évolution des eaux porales, difficile à caractériser dans ces matériaux microporeux, et ses conséquences

éventuelles sur le colmatage et sur la diffusion sont rendus accessibles. Les cellules de diffusion génèrent, par contre, certains artéfacts. Le disque d'argilite n'est pas capable de tamponner le panache alcalin provenant du matériau cimentaire et nourri par le réservoir alcalin. Les conditions dans le réservoir d'eau de site deviennent rapidement très alcalines et lointaines des conditions d'équilibre de l'argilite. La porosité dans l'argilite à même échéance de temps est plus importante que dans le dispositif *in situ*. La pâte de ciment, protégée par le réservoir est moins altérée. Le front de décalcification est deux fois moins profond à même échéance de temps. Enfin, ces cellules de diffusion ont permis d'apporter des indications originales et quantitatives sur la cinétique de précipitation de la tobermorite à l'interface.

LES RESULTATS OBTENUS LORS D'ETUDES ANTERIEURS SUR DES MATERIAUX IMMERGES DANS UNE EAU PORALE SYNTHETIQUE AGRESSIVE SONT-ILS COMPARABLES AUX RESULTATS OBTENUS DANS UN SYSTEME EN INTERFACE ?

Les systèmes en interface montrent des chemins similaires d'altération aux essais d'immersion d'échantillons d'argilite et de pâte de ciment dans une solution agressive représentative de l'eau porale de la pâte de ciment pour les premiers et d'argilite pour les seconds, que cela soit à température ambiante ou à température plus élevée. La différence notable sur le plan de la minéralogie est la localisation de la précipitation des carbonates. En interface jointive, les carbonates précipitent dans la matrice du matériau cimentaire. Dans le cas d'une immersion, une croûte de calcite se forme à la surface du matériau. La porosité étant plus faible et la diffusion plus lente dans une telle couche, l'intensité et l'extension des fronts sont plus importantes dans les études en interface.

LA TEMPERATURE CHANGE-T-ELLE SIGNIFICATIVEMENT LEUR COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE ?

La température intervient à différents niveaux. Elle modifie les équilibres chimiques via les constantes de réaction (K), les cinétiques de dissolution / précipitation (k), les coefficients de diffusion (D). Ces éléments ont été pris en compte expérimentalement par l'étude en température du matériau cimentaire afin de déterminer son cortège minéralogique et son eau porale à 70°C ainsi que dans l'élaboration des eaux porales synthétiques pour les expériences en cellule de diffusion. A l'aide de simulations numériques, il est montré que l'effet de la température sur les coefficients de diffusion doit nécessairement être pris en compte. Il est possible en appliquant une loi d'Arrhenius dans chacun des matériaux d'améliorer considérablement les résultats de modélisation. L'effet de la température a également été appliqué sur les constantes de réaction, via la base de données thermodynamiques, et sur les cinétiques de dissolution / précipitation via des lois d'Arrhenius.

La température plus élevée que celles d'études antérieures en interface a des conséquences sur la minéralogie observée avec la précipitation de phases bien cristallisées non observées à température ambiante (phillipsite et tobermorite), sur la microstructure (fermeture de la porosité dans le matériau cimentaire, fermeture sans colmatage dans l'argilite) et sur la tenue mécanique de l'interface (interface fragile à 70°C).

Il n'est donc pas trivial d'extrapoler les résultats obtenus à température ambiante à des températures plus élevées.

QUEL EST L'EFFET DES INTERACTIONS SUR LES TRANSFERTS DIFFUSIFS AU NIVEAU DE CES INTERFACES ?

Les variations de porosité mises en évidence dans les échantillons ne sont pas suffisantes pour, à 70°C et 1 an, modifier les paramètres diffusifs des interfaces. Il a été possible de modéliser les évolutions de concentration dans les réservoirs des cellules de diffusion sans faire appel à une rétroaction de la chimie sur le transport. Le ruban de C-S-H, tobermorite, C-A-S-H à l'interface ne semble pas avoir un effet important sur la diffusion du fait de sa structure microporeuse et de sa faible épaisseur. La simulation de la diffusion par un système en série a permis de conforter ce point.

EST-IL POSSIBLE DE MODELISER DE MANIERE ROBUSTE DE TELLES ALTERATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ?

Après avoir pris en compte et intégré l'effet de la température sur les différents paramètres physico-chimiques, il a été possible de construire un modèle satisfaisant des interactions argilite / pâte de ciment à 70°C. Les séquences minéralogiques sont retrouvées, mais nécessitent de réduire la base de données thermodynamiques aux espèces mises en évidence expérimentalement. La chimie des solutions a pu également être reproduite. Néanmoins, il reste un bémol sur l'extension des fronts d'altération. Les simulations les majorent. Dans les modèles présentés, après un an, le front de portlandite est environ quatre fois plus profond que mesuré expérimentalement dans le dispositif *in situ* et dans les cellules de diffusion.

Certains résultats restent en suspens.

Dans le dispositif *in situ*, les profils de porosité totale n'ont pas été déterminés au-delà de 1 cm dans l'argilite. Or la valeur de la porosité de l'argilite saine n'a pas été retrouvée. De même, le profil isotopique du strontium dans l'argilite s'arrête après 2,5 mm. Ces profils apporteraient des informations sur la profondeur d'altération de la perturbation minéralogique et non minérale dans l'argilite. Les altérations sont difficiles à caractériser dans l'argilite. Les outils analytiques de la minéralogie ont déterminé un front d'altération moins profond que ceux de la microstructure. La minéralogie et la microstructure étant intimement liées, il est concevable de penser que la microstructure révèle le front réel de perturbation minéralogique.

La réactivité des ions lithium et bromure n'a pas permis de les considérer comme traceurs dans cette étude. Un soin tout particulier doit être mis en œuvre pour mieux comprendre le comportement de ces ions.

Cette étude a permis de soulever d'autres interrogations.

QUEL PROTOCOLE PROPOSER POUR SUIVRE L'EVOLUTION DES INTERFACES ARGILITE / BETON EN CELLULE DE DIFFUSION EN LIMITANT LES ARTEFACTS RENCONTRES LORS DE CETTE ETUDE ?

Dans les cellules de diffusion, le panache alcalin a traversé rapidement le disque d'argilite épais de 1 cm. L'amélioration la plus facile à concevoir serait d'augmenter l'épaisseur du disque d'argilite. Ceci augmenterait le temps nécessaire pour atteindre les équilibres diffusifs. Dans un modèle simple en transport diffusif pur, dans la géométrie actuelle, quatre années sont déjà nécessaires pour atteindre les équilibres. Le plus simple pour travailler dans une durée comparable serait alors de réduire le réservoir alcalin et les renouvellements afin de diminuer le stock d'alcalins et limiter le panache alcalin. Des modélisations simples permettraient de tester plusieurs volumes avant de relancer des tests expérimentaux. Cette étape serait nécessaire pour mieux comprendre les conditions de précipitation de la phillipsite et de l'ettringite mise en évidence dans les conditions *in situ*. Dans le cas où, la phillipsite précipiterait, cela permettrait d'évaluer la cinétique de précipitation de cette espèce.

QUELLE EST LA CINETIQUE DES MINERAUX ARGILEUX DANS UNE ROCHE NATURELLE ?

Les modélisations ont montré que les données de cinétique de dissolution des argiles obtenues en laboratoires sur des phases pures sont beaucoup trop rapides. Elles ont été réduites d'un ordre de grandeur dans les simulations sur la roche totale. Des hypothèses apportent des éléments sur les causes expliquant cette différence. La cimentation de la roche, par exemple par de la calcite, ou bien la présence de matière organique protègent les sites réactifs des phases de l'argilite. D'une manière générale, il semble que dans la communauté du stockage les processus d'altération soient actuellement mieux contraints dans les matériaux cimentaires que dans les matériaux argileux.

QUELLES LOIS DE CINETIQUE CONTROLENT LA PRECIPITATION DE LA TOBERMORITE ET DE LA PHILLIPSITE ? COMMENT EXPLIQUER LA DIFFERENCE D'OCCURRENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ? LA TEMPERATURE EST-ELLE LE FACTEUR DECLENCHANT LA PRECIPITATION DE CES PHASES ?

La phillipsite et la tobermorite sont des phases mises en évidence à l'interface lors de cette étude. La vitesse de formation de la tobermorite a été discutée. Une constante de cinétique à 70°C a pu être déterminée. Les lois classiques de cinétique géochimique ne sont pas satisfaisantes pour reproduire correctement la précipitation de cette phase, notamment la période d'induction durant quelques mois.

A température plus basse (<60°C) en contexte d'interface ou de batch, la phillipsite et la tobermorite n'ont pas été observées. Cependant, les bases thermodynamiques prévoient qu'elles soient stables à température ambiante. Nombreuses sont les modélisations dans la littérature qui prédisent la formation de tobermorite et de zéolithes aux interfaces argile / béton. La phillipsite est une phase se formant naturellement dans des roches volcaniques. Elle a été mise en évidence également lors de l'altération de verre en condition alcaline à 90°C et dans les parois de bains romains dont l'eau de source utilisée était naturellement à 70°C. La température semble donc être un facteur important dans la précipitation de cette phase. La question se pose alors de savoir s'il y a un seuil de température sous lequel la phase ne se forme pas ou si la vitesse de précipitation de ces phases est tellement lente qu'à échelle de temps expérimental leur formation n'est pas sensible. La dépendance en température de ces phases n'est pas contrôlée par une loi simple d'Arrhenius.

ET AU LONG TERME ? EST-IL POSSIBLE D'ETENDRE LES MODELES ?

Les échéances de temps étudiées sont très courtes au regard de la durée de vie d'un stockage géologique. Un second dispositif *in situ* demeure encore à Tournemire. Son extraction est prévue après 5 ans d'interaction. Cette échéance sera riche en informations quant à l'évolution des interfaces, aussi bien au sujet des évolutions minéralogiques et de microstructure qu'au sujet de l'extension des fronts. Les cellules de diffusion ont montré que le ruban de C-S-H à l'interface se carbonate dans le temps. Après 5 ans, ce ruban pourrait avoir évolué vers une couche dense, avec une porosité faible et donc un effet réducteur sur la diffusion. Une autre interrogation est la stabilité des phases à long terme. Dans certains modèles prédictifs, les zéolithes et la tobermorite sont des phases transitoires remplacées par la calcite. Ces assertions ne sont pas pour l'instant prouvées expérimentalement.

Ce travail a également généré des réflexions plus générales sur la question des interfaces béton / argile dans un stockage géologique profond.

CES ALTERATIONS SONT-ELLES SUSCEPTIBLES DE MODIFIER LES PROPRIETES DE CONFINEMENT DES ARGILITES ? ONT-ELLES DES CONSEQUENCES SUR LA DURABILITE DU CIMENT ?

Pour répondre à ces questions, il serait intéressant d'étudier les variations de la surface spécifique de l'argilite (mesure BET, par exemple) et de faire des études de diffusion et de sorption avec des radioéléments ou des isotopes stables de radioéléments sur des argilites ayant été soumises à un fluide alcalin ou à une expérience en interface.

Des mesures par nano-indentation sur les pâtes de ciment altérées dans un contexte en interface apporteraient des éléments sur l'évolution des paramètres mécaniques des matériaux cimentaires et donc sur leur durabilité à long terme.

DANS QUELLES CONDITIONS SERONT GENEREES LES INTERFACES ARGILITE / BETON ?

Les conditions de création de l'interface déterminent fortement l'évolution de ces dernières. Si l'interface n'est pas parfaitement jointive lors de la mise en place, des cristaux de calcite se forment dans l'interstice. A la vue des résultats obtenus, lorsque des échantillons de matériaux cimentaires sont placés en eau carbonatée, ces cristaux pourraient évoluer vers la formation d'une croûte de calcite dont il est connu que la porosité très faible ralentit la diffusion,

diminuant fortement l'altération des matériaux. Une des cellules n'a pas montré de précipitation de tobermorite bien qu'un ruban de C-S-H similaire à celui des aux autres échantillons se soit mis en place. Cette cellule, pour raisons techniques, a été décalée dans le temps par rapport aux autres. Ce stockage de deux jours seulement, à température ambiante et en condition saturée en eau, a empêché la mise en place des conditions favorables à la précipitation de la tobermorite. Les conditions au très jeune âge apparaissent déterminantes pour l'évolution à long terme des bétons. Ces remarques seront à prendre en compte dans le choix de la mise en place des matériaux cimentaires. Seront-ils projetés (interface jointive) ? Est-ce que des pièces préfabriquées de béton seront préparées en amont puis posées sur l'argilite (interface ouverte) ?

CES EXPERIENCES SONT-ELLES REPRESENTATIVES DES CONDITIONS REELLES DU STOCKAGE ?

Les interfaces béton / argile ont été étudiées à une température de 70°C en condition saturée avec une argilite très peu voire pas fissurée. Or, lors de la conception des infrastructures de stockage, le creusement des galeries mettra à nu l'argilite, génèrera des fractures et sa désaturation. Le matériau cimentaire sera ensuite appliqué. Pendant la période d'exploitation et de réversibilité du stockage (150 ans), les interactions entre les matériaux auront lieu en conditions insaturées à basse température puis à température plus élevée après le dépôt des déchets. Lors de la période post-fermeture du complexe de stockage (>150 ans), la resaturation complète de la roche par diffusion sera toujours en cours. Des questions sur la carbonatation par voie gazeuse et la résistance des ouvrages de béton à la charge mécanique générée par le poids du massif deviennent pertinentes. Sur le plan de la sûreté, les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires doivent être conservées pour contenir le gonflement des bouchons de scellement en argile et assurer le confinement des radionucléides. Pendant cette période, l'exothermicité des déchets finira par se tarir et la température par diminuer. Ce n'est qu'à très long terme que la resaturation complète de l'argilite et des matériaux cimentaires sera effective. Dans un stockage géologique profond les bétons et les argiles vont être exposés successivement à différentes étapes d'altération.

Le cas étudié dans le cadre de cette thèse est donc une situation idéale et simple de la situation dans un contexte de stockage. Elle apporte, néanmoins, des informations essentielles pour la compréhension des matériaux cimentaires et argileux à 70°C. Cette étude a amené des résultats permettant d'améliorer les contraintes devant être appliquées aux simulations numériques afin d'améliorer leur capacité prédictive.

Références

Aagaard, P. & Helgeson, H. C. (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations. *American journal of Science*, 282 (3): 237-285.

Abubaker, F., Lynsdale, C. & Cripps, J. (2014a). Investigation of concrete–clay interaction with regards to the thaumasite form of sulfate attack. *Construction and Building Materials*, 67: 88-94.

Abubaker, F., Lynsdale, C. & Cripps, J. (2014b). Laboratory study of the long-term durability of buried concrete exposed to Lower Lias Clay. *Construction and Building Materials*, 64: 130-140.

Adenot, F. (1992). *Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de la dégradation du ciment*: Université d'Orléans, Thèse de doctorat.

Adenot, F. & Buil, M. (1992). Modelling of the corrosion of the cement paste by deionized water. *Cement and Concrete Research*, 22 (2, Special Double Issue Proceedings of Symposium D of the E-MRS Fall Meeting 1991): 489-496.

Adler, M., Mader, U. & Waber, H. (1999). High-pH alteration of argillaceous rocks: an experimental study. *Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 79 (3): 445-454.

Albert, B. (2002). *Altération des matrices cimentaires par des eaux de pluie et des eaux sulfatées: approche expérimentale et thermodynamique*. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Alonso, C. & Fernandez, L. (2004). Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. *Journal of materials science*, 39 (9): 3015-3024.

Altaner, S. P. & Ylagan, R. F. (1997). Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals*, 45 (4): 517-533.

Altinier, M. V. (2006). *Etude de la composition isotopique des eaux porales de l'argilite de Tournemire : inter-comparaison des méthodes de mesure et relations avec les paramètres pétrophysiques* : Paris 11, Thèse de doctorat.

Andra. (2005a). Dossier 2005 Argile - Evaluation de la faisabilité du stockage radioactif en formation argileuse. Site de Meuse/Haute-Marne: Andra.

Andra. (2005b). *Evaluation de la faisabilité du stockage radioactif en formation argileuse*: Dossier Argile.

Andra. (2009). JALON 2009 HA-MAVL - Options de conception du stockage en formation géologique profonde.

Appelo, C. A. J. & Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2d edition ed. Leiden: A.A. Balkema Publishers.

Archie, G. E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions of the AIME*, 146 (01): 54-62.

Atkins, M., Macphee, D., Kindness, A. & Glasser, F. P. (1991). Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O system. *Cement and Concrete Research*, 21 (6): 991-998.

Bach, T., Coumes, C. C. D., Pochard, I., Mercier, C., Revel, B. & Nonat, A. (2012). Influence of temperature on the hydration products of low pH cements. *Cement and Concrete Research*, 42 (6): 805-817.

Bach, T., Chabas, E., Pochard, I., Coumes, C. C. D., Haas, J., Frizon, F. & Nonat, A. (2013). Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and Na+/K+ selectivity. *Cement and Concrete Research*, 51: 14-21.

Badouix, F. (2000). *Modélisation du comportement à long terme des bétons: prise en compte de la carbonatation*: ENS Cachan, Thèse de doctorat.

Baeyens, B. & Bradbury, M. H. (2004). Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique: effects of the index cation, electrolyte concentration and competition: modeling. *Clays and Clay Minerals*, 52 (4): 421-431.

Barbarulo, R., Peycelon, H. & Leclercq, S. (2007). Chemical equilibria between C–S–H and ettringite, at 20 and 85 C. *Cement and Concrete Research*, 37 (8): 1176-1181.

Baroghel-Bouny, V., Capra, B. & Laurens, S. (2008). La durabilité des armatures et du béton d'enrobage. In Ollivier, J.-P. & Vichot, A. (eds) *La durabilité des bétons*, pp. 303-385: Presses de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées.

Bartier, D., Techer, I., Dauzères, A., Boulvais, P., Blanc-Valleron, M.-M. & Cabrera, J. (2013a). In situ investigations and reactive transport modelling of cement paste/argillite interactions in a saturated context and outside an excavated disturbed zone. *Applied Geochemistry*, 31 (0): 94-108.

Bartier, D., Techer, I., Dauzères, A., Boulvais, P., Blanc-Valleron, M.-M. & Cabrera, J. (2013b). In situ investigations and reactive transport modelling of cement paste/argillite interactions in a saturated context and outside an excavated disturbed zone. *Applied Geochemistry*, 31: 94-108.

Bauer, A. & Berger, G. (1998). Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C. *Applied Geochemistry*, 13 (7): 905-916.

Beaucaire, C., Michelot, J. L., Savoye, S. & Cabrera, J. (2008). Groundwater characterisation and modelling of water–rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France). *Applied Geochemistry*, 23 (8): 2182-2197.

Bensenouci, F. (2010). *Apport des traceurs naturels à la compréhension des transferts au sein des formations argileuses compactées*: Université Paris-Sud, Thèse de doctorat.

Bentz, D. P. (2006). Capillary Porosity Depercolation/Repercolation in Hydrating Cement Pastes Via Low-Temperature Calorimetry Measurements and CEMHYD3D Modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (8): 2606-2611.

Bergaya, F. & Lagaly, G. (2013). *Handbook of clay science*, vol. 5: Newnes.

Berner, U., Kulik, D. A. & Kosakowski, G. (2013). Geochemical impact of a low-pH cement liner on the near field of a repository for spent fuel and high-level radioactive waste. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 64: 46-56.

Bethke, C. M. (2007). *Geochemical and biogeochemical reaction modeling*: Cambridge University Press.

Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P. & Burnol, A. (2007). Thermoddem: a database devoted to waste minerals. *BRGM, Orléans, France*.

Blumstein, A. (1965). Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay–polymer complex. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3 (7): 2653-2664.

Boisson, J.-Y., Bertrand, L., Heitz, J.-F. & Golvan, Y. (2001). In situ and laboratory investigations of fluid flow through an argillaceous formation at different scales of space and time, Tournemire tunnel, southern France. *Hydrogeology Journal*, 9 (1): 108-123.

Bonen, D. & Cohen, M. D. (1992). Magnesium sulfate attack on portland cement paste — II. Chemical and mineralogical analyses. *Cement and Concrete Research*, 22 (4): 707-718.

Bradbury, M. H. & Baeyens, B. (2000). A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42 (2): 141-163.

BRGM. (2011). THERMODDEM (Thermochemical and Mineralogical Tables for Geochemical Modeling). In http://thermoddem.brgm.fr/ (THERMODDEM). Available at: http://thermoddem.brgm.fr/.

Brown, P. & Bothe Jr, J. (1993). The stability of ettringite. *Advances in Cement Research*, 5 (18): 47-63.

Brown, P. & Hooton, R. (2002). Ettringite and thaumasite formation in laboratory concretes prepared using sulfate-resisting cements. *Cement and Concrete Composites*, 24 (3): 361-370.

Buck, A. D., Burkes, J. & Poole, T. S. (1985). Thermal Stability of Certain Hydrated Phases in Systems Made Using Portland Cement: DTIC Document.

Cassagnabere, J., Parneix, J., Sammartino, S. & Milodowski, A. (2001). *Mineralogical evolution of bituminous marl adjacent to an alkaline water conducting feature at the Maqarin analogue site*. Water-Rock Interaction 10, Balkema. 367-370 p.

Chae, S. R., Moon, J., Yoon, S., Bae, S., Levitz, P., Winarski, R. & Monteiro, P. J. (2013). Advanced nanoscale characterization of cement based materials using X-ray synchrotron radiation: a review. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 7 (2): 95-110.

Chautard, C., Lartigue, J. E., Libert, M., Marsal, F. & De Windt, L. (2012). An Integrated Experiment Coupling Iron/Argillite Interactions with Bacterial Activity. *Procedia Chemistry*, 7 (0): 641-646.

Chautard, C., Ritt, A., De Windt, L., Libert, M. & Stammose, D. (2015). Characterization of low-molecular-weight organic acids isolated from the Toarcian argillite pore water (Tournemire site, France). *Comptes Rendus Geoscience*, 347 (2): 77-83.

Chen, J. J., Thomas, J. J., Taylor, H. F. & Jennings, H. M. (2004). Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34 (9): 1499-1519.

Chermak, J. A. (1992). Low temperature experimental investigation of the effect of high pH NaOH solutions on the Opalinus Shale, Switzerland. *Clays and Clay Minerals*, 40: 650-650.

Chermak, J. A. (1993). Low temperature experimental investigation of the effect of high pH KOH solutions on the Opalinus Shale, Switzerland. *Clays and Clay Minerals*, 41(3): 365-372.

Christensen, A. N., Jensen, T. R. & Hanson, J. C. (2004). Formation of ettringite, Ca6Al2(SO4)3(OH)12·26H2O, AFt, and monosulfate, Ca4Al2O6(SO4)·14H2O, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide—calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (6): 1944-1951.

Chukanov, N. V. (2013). *Infrared spectra of mineral species: extended library*: Springer Science & Business Media.

Claret, F., Bauer, A., Schäfer, T., Griffault, L. & Lanson, B. (2002). Experimental investigation of the interaction of clays with high-pH solutions: a case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse-Haute Marne underground laboratory (France). *Clays and Clay Minerals*, 50 (5): 633-646.

Colston, B., Chandratillake, M. & Robinson, V. (1990). *Correction for ionic strength effects in modelling aqueous systems*.

Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion: 2d Ed*. Oxford: Clarendon Press.

Cuevas, J., De La Villa, R. V., Ramírez, S., Sánchez, L., Fernández, R. & Leguey, S. (2006). The alkaline reaction of FEBEX bentonite: a contribution to the study of the performance of bentonite/concrete engineered barrier systems/La reacción alcalina de la bentonita FEBEX: una contribución al estudio de la función de las barreras de ingeniería compuestas por hormigón y bentonita. *Journal of Iberian Geology*, 32 (2): 151.

Cuevas, J., Vigil de la Villa, R., Ramirez, S., Sanchez, L., Fernandez, R. & Leguey, S. (2006). The alkaline reaction of FEBEX bentonite: a contribution to the study of the performance of bentonite/concrete engineered barrier systems. *Journal of Iberian Geology*, 32 (2): 151-174.

Dähn, R., Popov, D., Schaub, P., Pattison, P., Grolimund, D., Mäder, U., Jenni, A. & Wieland, E. (2014). X-ray micro-diffraction studies of heterogeneous interfaces between cementitious materials and geological formations. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70: 96-103.

Damidot, D. & Glasser, F. P. (1992). Thermodynamic investigation of the CaO-Al2O_3-$CaSO_4$-H_2O system at 50°C and 85°C. *Cement and Concrete Research*, 22 (6): 1179-1191.

Damidot, D. & Glasser, F. P. (1993). Thermodynamic investigation of the CaO-Al_2O_3-$CaSO_4$-H2O system at 25°C and the influence of Na_2O. *Cement and Concrete Research*, 23 (1): 221-238.

Damidot, D. & Glasser, F. P. (1995). Investigation of the CaO-Al2O3-SiO2-H2O system at 25 °C by thermodynamic calculations. *Cement and Concrete Research*, 25 (1): 22-28.

Damidot, D. & Le Bescop, P. (2008). La stabilité chimique des hydrates et le transport réactifs dans les bétons. In *La durabilité des bétons*, pp. 135-166: Presses de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées.

Dauzeres, A., Achiedo, G., Nied, D., Bernard, E., Alahrache, S. & Lothenbach, B. (2016). Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment—solid characterizations and modeling. *Cement and Concrete Research*, 79: 137-150.

Dauzères, A., Le Bescop, P. & Sardini, P. (2009). Physico-chemical investigation of cement pastes degradation in clayey environment: experimental approach and preliminary modelling. In Alexander, M. G. & Bertron, A. (eds) *Concrete in aggressive aqueous environments - Performance, Testing, and Modeling*: RILEM Publications SARL.

Dauzères, A. (2010a). *Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton-argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs*: Université de Poitiers, Thèse de doctorat, CEA.

Dauzères, A. (2010b). *Etude expérimentale et modélisation des mécanismes physico-chimiques des interactions béton-argile dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs*. CEA: Université de Poitiers.

Dauzères, A., Le Bescop, P., Sardini, P. & Cau Dit Coumes, C. (2010). Physico-chemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal: Experimental approach and results. *Cement and Concrete Research*, 40 (8): 1327-1340.

Dauzères, A., Le Bescop, P., Cau-Dit-Coumes, C., Brunet, F., Bourbon, X., Timonen, J., Voutilainen, M., Chomat, L. & Sardini, P. (2014). On the physico-chemical evolution of low-pH and CEM I cement pastes interacting with Callovo-Oxfordian pore water under its in situ CO_2 partial pressure. *Cement and Concrete Research*, 58: 76-88.

Dauzères, A., Achiedo, G., Nied, D., Bernard, E., Alahrache, S. & Lothenbach, B. (2015). Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment—solid characterizations and modeling. *Cement and Concrete Research*.

De Windt, L., Pellegrini, D. & van der Lee, J. (2004). Coupled modeling of cement/claystone interactions and radionuclide migration. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68 (3–4): 165-182.

De Windt, L., Marsal, F., Tinseau, E. & Pellegrini, D. (2008). Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France). *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33, Supplement 1 (0): S295-S305.

Deniau, I., Devol-Brown, I., Derenne, S., Behar, F. & Largeau, C. (2008). Comparison of the bulk geochemical features and thermal reactivity of kerogens from Mol (Boom Clay), Bure (Callovo–Oxfordian argillite) and Tournemire (Toarcian shales) underground research laboratories. *Science of The Total Environment*, 389 (2–3): 475-485.

Devivier, K., Devol-Brown, I. & Savoye, S. (2004). Study of iodide sorption to the argillite of Tournemire in alkaline media. *Applied Clay Science*, 26 (1): 171-179.

Devol-Brown, E. T., Marsal, F., Pellegrini, D., Mifsud, A., Lemius, S., Stammose, D. & Cabrera, J. (2008). Argillite/concrete and argillite/steel interactions: experience gained from the Tournemire Underground Research Laboratory. In *Nuclear Waste Research: Siting, Technology and Treatment*, p. 167.

Devol-Brown, I., Tinseau, E., Bartier, D., Mifsud, A. & Stammose, D. (2006). Interaction of Tournemire argillite (Aveyron, France) with hyperalkaline fluids: Batch experiments performed with powdered and/or compact materials. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32 (1–7): 320-333.

Devol-Brown, I., Tinseau, E., Bartier, D., Mifsud, A. & Stammose, D. (2007). Interaction of Tournemire argillite (Aveyron, France) with hyperalkaline fluids: Batch experiments performed with powdered and/or compact materials. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32 (1–7): 320-333.

Dilnesa, B., Wieland, E., Lothenbach, B., Dähn, R. & Scrivener, K. (2014). Fe-containing phases in hydrated cements. *Cement and Concrete Research*, 58: 45-55.

Dilnesa, B. Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A. & Kulik, D. (2014). Synthesis and characterization of hydrogarnet $Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$. *Cement and Concrete Research*, 59: 96-111.

Divet, L. & Randriambololona, R. (1998). Delayed Ettringite Formation: The Effect of Temperature and Basicity on the Interaction of Sulphate and C-S-H Phase 1. *Cement and Concrete Research*, 28 (3): 357-363.

Drouet, E. (2010). *Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques*.

Eberl, D., Velde, B. & McCormick, T. (1993). Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals*, 28: 49-49.

Elie, M., Faure, P., Michels, R., Landais, P., Griffault, L., Mansuy, L. & Martinez, L. (2004). Effects of water–cement solutions on the composition of organic compounds leached from oxidized Callovo–Oxfordian argillaceous sediment. *Applied Clay Science*, 26 (1–4): 309-323.

Escalante-García, J. I. & Sharp, J. H. (1998). Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: part i, neat cements. *Cement and Concrete Research*, 28 (9): 1245-1257.

Faucon, P., Le Bescop, P., Adenot, F., Bonville, P., Jacquinot, J. F., Pineau, F. & Felix, B. (1996). Leaching of cement: Study of the surface layer. *Cement and Concrete Research*, 26 (11): 1707-1715.

Faucon, P. (1997). *Durabilité du béton: physico-chimie de l'altération par l'eau*: Université de Cergy-Pontoise, Thèse de doctorat.

Fernández, R., Cuevas, J., Sánchez, L., de la Villa, R. V. & Leguey, S. (2006). Reactivity of the cement–bentonite interface with alkaline solutions using transport cells. *Applied Geochemistry*, 21 (6): 977-992.

Fernández, R., Cuevas, J. & Mäder, U. K. (2009). Modelling concrete interaction with a bentonite barrier. *European Journal of Mineralogy*, 21 (1): 177-191.

Fournier, M. (2015). *Etude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération. Modélisation et évaluation de l'impact sur les verres de confinement*

Université de Montpellier, Thèse de doctorat.

Fuji, K. & Kondo, W. (1974). Kinetics of the hydration of tricalcium silicate. *Journal of American Ceramic Society*, 57: 492-497.

Fujii, N., Yamakawa, M., Shikazono, N. & Sato, T. (2014). Geochemical and Mineralogical Characterizations of Bentonite interacted with Alkaline Fluids generating in Zambales Ophiolite, Northwestern Luzons, Philippines. *The Journal of the Geological Society of Japan*, 120 (10): 361-375.

Gaboreau, S., Prêt, D., Tinseau, E., Claret, F., Pellegrini, D. & Stammose, D. (2011). 15 years of in situ cement–argillite interaction from Tournemire URL: Characterisation of the multi-scale spatial heterogeneities of pore space evolution. *Applied Geochemistry*, 26 (12): 2159-2171.

Gaines, G. L. J. & Thomas, H. C. (1953). Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *The Journal of Chemical Physics*, 21 (4): 714-718.

Gauffinet, S., Finot, É., Lesniewska, E. & Nonat, A. (1998). Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie a force atomique. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 327 (4): 231-236.

Goñi, S., Hernádez, M. S., Guerrero, A. & Lorenzo, M. P. (1996). Effect of temperature on the leaching performance of a simulated cement-based immobilization system. Calcium and hydroxyl behaviour. *Construction and Building Materials*, 10 (3): 171-177.

Harned, H. S. & Scholes, S. R. (1941). The Ionization Constant of HCO3- from 0 to 50°. *Journal of the American Chemical Society*, 63 (6): 1706-1709.

Harned, H. S. & Davis, R. (1943). The Ionization Constant of Carbonic Acid in Water and the Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Salt Solutions from 0 to 50°. *Journal of the American Chemical Society*, 65 (10): 2030-2037.

Hellmuth, K. H., Siitari-Kauppi, M. & Lindberg, A. (1993). Chemistry and Migration of Actinides and Fission Products Study of porosity and migration pathways in crystalline rock by impregnation with 14C-polymethylmethacrylate. *Journal of Contaminant Hydrology*, 13 (1): 403-418.

Hellmuth, K. H., Lukkarinen, S. & Siitari-kauppi, M. (1994). Rock Matrix Studies with Carbon-14-Polymethylmethacrylate (PMMA); Method Development and Applications. *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies*, 30 (1): 47-60.

Hidalgo, A., Petit, S., Domingo, C., Alonso, C. & Andrade, C. (2007). Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature: Part I: Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 37 (1): 63-70.

Honty, M., De Craen, M., Wang, L., Madejová, J., Czímerová, A., Pentrák, M., Stríček, I. & Van Geet, M. (2010). The effect of high pH alkaline solutions on the mineral stability of the Boom Clay – Batch experiments at 60°C. *Applied Geochemistry*, 25 (6): 825-840.

Jacquemet, N. (2006). *Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré*. 1 vol. (302 p.) p.

Jefferies, N. L., Tweed, C. J. & Wisbey, S. J. (1987). *The effects of changes in pH within a clay surrounding a cementitious repository*. MRS Proceedings: Cambridge Univ Press. 43 p.

Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S. & Schwyn, B. (2014). In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70–71 (0): 71-83.

Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S. & Schwyn, B. (2014). In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70: 71-83.

Jobard, E. (2013). *Modélisation expérimentale du stockage géologique du CO_2 : étude particulière des interfaces entre ciment de puits, roche reservoir et roche couverture*: Université de Lorraine, Thèse de doctorat.

Jullien, M., Raynal, J., Kohler, É. & Bildstein, O. (2005). Physicochemical reactivity in clay-rich materials: tools for safety assessment. *Oil & gas science and technology*, 60 (1): 107-120.

Kamali, S., Moranville, M. & Leclercq, S. (2008). Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: Experiments and modelling. *Cement and Concrete Research*, 38 (4): 575-585.

Knauss, K. G. & Wolery, T. J. (1988). The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 (1): 43-53.

Kohler, E., Jullien, M., Raynal, J., Beaucaire, C. & Cabrera, J. (2006). Illite Formation in Mixed-layered Illite-smectite Matrix Heated by a Basaltic Intrusion: The Case of Argillites at Laumiere (Aveyron, France). *Clay Science*, 12 (Supplement2): 154-159.

Köhler, S. J., Dufaud, F. & Oelkers, E. H. (2003). An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (19): 3583-3594.

Kolodny, Y., Burg, A., Geller, Y. I., Halicz, L. & Zakon, Y. (2014). Veins in the combusted metamorphic rocks, Israel; Weathering or a retrograde event? *Chemical Geology*, 385: 140-155.

Konecny, L., Mukherjee, P. & Frost, C. (1991). Leaching of concrete. *Ceramic Transactions, 16 pp.*, 477.

Kosakowski, G. & Berner, U. (2013). The evolution of clay rock/cement interfaces in a cementitious repository for low- and intermediate level radioactive waste. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 64: 65-86.

Kurashige, I., Hironaga, M. & Niwase, K. (2007). *Effects of hydrogencarbonate and chloride in groundwater on leaching of cimentitious materials*. Concrete under Severe Conditions, Tours, France.

L'Hôpital, E., Sammaljävi, J., Voutilainen, M., Parkkonen, J., Vehkamäki, M., Turban, A., Barker, E., Seigneur, N. & Dauzeres, A. PORODIF Project - Part 1/2 - Transport properties evolution of cement model system (C3S and C-S-H) under degradation: experiments dedicated to implement a new approach of the microstructure and diffusion properties relation in reactive transport code. *Physic and Chemistry of the Earth, in review*.

L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Le Saout, G., Kulik, D. & Scrivener, K. (2015). Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. *Cement and Concrete Research*, 75: 91-103.

L'Hôpital, E., Sammaljävi, J., Voutilainen, M., Seigneur, N. & Dauzères, A. (2016). *Transport properties of cement model system (C3S and C-S-H): experiments dedicated to implement a new approach of the microstructure / diffusion properties relation in the reactive transport code*. 4th international workshop on mechanism and modelling of waste / cement interactions, Murten (Switzerland).

Lagneau, V. (2003). R2D2–Reactive Transport and Waterflow on an Odd Dimension 2 grid. Notice technique et vérification. Rapport Technique Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique LHM: RD/03/05.

Lalan, P., Dauzères, A., De Windt, L., Bartier, D., Sammaljärvi, J., Barnichon, J.-D., Techer, I. & Detilleux, V. (2016). Impact of a 70 °C temperature on an ordinary Portland cement paste/claystone interface: An in situ experiment. *Cement and Concrete Research*, 83: 164-178.

Le Bescop, P. & Solet, C. (2006). External sulphate attack by ground water: Experimental study on CEM I cement pastes. *Revue Européenne de Génie Civil*, 10 (9): 1127-1145.

Le Chatelier, H. L. (1884). Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques. *Comptes Rendus Académie des Sciences*, 99: 786-789.

Le Saoût, G., Füllmann, T., Kocaba, V. & Scrivener, K. L. (2008). Quantitative study of cementitious materials by X-ray diffraction/Rietveld analysis using an external standard. *ICC Montreal*: 12.

Leemann, A., Lörtscher, L., Bernard, L., Le Saout, G., Lothenbach, B. & Espinosa-Marzal, R. M. (2014). Mitigation of ASR by the use of LiNO 3—characterization of the reaction products. *Cement and Concrete Research*, 59: 73-86.

Lerouge, C., Claret, F., Tournassat, C., Grangeon, S., Gaboreau, S., Boyer, B., Borschnek, D. & Linard, Y. (2014). Constraints from sulfur isotopes on the origin of gypsum at concrete/claystone interfaces. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70: 84-95.

Liu, S., Jacques, D., Govaerts, J. & Wang, L. (2014). Conceptual model analysis of interaction at a concrete–Boom Clay interface. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 70: 150-159.

Lognot, I., Klur, I. & Nonat, A. (1998). NMR and infrared spectroscopies of CSH and Al-substituted CSH synthesised in alkaline solutions. In *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement-based materials*, pp. 189-196: Springer.

Lothenbach, B. & Wieland, E. (2006). A thermodynamic approach to the hydration of sulphate-resisting Portland cement. *Waste Management*, 26 (7): 706-719.

Lothenbach, B., Winnefeld, F., Alder, C., Wieland, E. & Lunk, P. (2007). Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 37 (4): 483-491.

Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E. & Scrivener, K. (2008a). Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38 (6): 848-860.

Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G. & Glasser, F. P. (2008b). Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38 (1): 1-18.

Mainguy, M., Tognazzi, C., Torrenti, J.-M. & Adenot, F. (2000). Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. *Cement and Concrete Research*, 30 (1): 83-90.

Martin, L. H. J., Leemann, A., Mäder, U. K. & Rüedi, J. (2014). *Secondary mineral formation and porosity changes in the proximity of a natural cement analog (Maqarin, Jordan)*. NUWCEM 2014 - 2. International Symposium on Cement-based Materials for Nuclear Waste, Avignon (France).

Marty, N. C. M., Tournassat, C., Burnol, A., Giffaut, E. & Gaucher, E. C. (2009). Influence of reaction kinetics and mesh refinement on the numerical modelling of concrete/clay interactions. *Journal of Hydrology*, 364 (1–2): 58-72.

Matte, V. & Moranville, M. (1999). Durability of reactive powder composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes. *Cement and Concrete Composites*, 21 (1): 1-9.

Michel, O. (1999). *Caractérisation isotopique Rb/Sr et Pb/Pb des roches totales, des minéraux de remplissage de fracture et des eaux de formations sedimentaires jurassique de Tournemire (Aveyron, France). Implications sur les interactions eau/roche passées et actuelles*: Université Montpellier II, Thèse de doctorat.

Milodowski, A. E., Hyslop, E. K., Khoury, H., Hugues, C., Mäder, U. K., Griffault, L. & Trotignon, L. (2001). *Mineralogical alteration by hyperalkaline groundwater in northern Jordan*. Water-Rock Interaction 10, Balkema. 1347-1350 p.

Montarnal, P., Mügler, C., Colin, J., Descostes, M., Dimier, A. & Jacquot, E. (2007). Presentation and use of a reactive transport code in porous media. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32 (1–7): 507-517.

Moranville, M., Kamali, S. & Guillon, E. (2004). Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments—experiment and modeling. *Cement and Concrete Research*, 34 (9): 1569-1578.

Moskvin, V., Ivanov, F., Alexejev, S. & Gusejev, E. (1980). Corrosion of concrete and reinforced concrete, methods of their protection. *Strojlzdat, Moscow*.

Mosser-Ruck, R. & Cathelineau, M. (2004). Experimental transformation of Na, Ca-smectite under basic conditions at 150 C. *Applied Clay Science*, 26 (1): 259-273.

Motellier, S., Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D. & Alberto, J. C. (2007). Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France). *Journal of Contaminant Hydrology*, 94 (1–2): 99-108.

Nachbaur, L., Nkinamubanzi, P.-C., Nonat, A. & Mutin, J.-C. (1998). Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202 (2): 261-268.

Necib, S., Dewonck, S., Crusset, D., Bataillon, C. & Diomidis, N. (2012). Iron-clay interaction in the high-level long-lived repository concept. *Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement - 5. International meeting. Book of abstracts*.

Necib, S., Linard, Y., Crusset, D., Michau, N., Daumas, S., Burger, E., Romaine, A. & Schlegel, M. L. (2016). Corrosion at the carbon steel–clay borehole water and gas interfaces at 85 °C under anoxic and transient acidic conditions. *Corrosion Science*, (in press) http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.039.

Neretnieks, I. (2014). Development of a simple model for the simultaneous degradation of concrete and clay in contact. *Applied Geochemistry*, 43: 101-113.

Nguyen, T. S. (2006). *Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires*: INSA de Toulouse, Thèse de doctorat.

Nishikawa, T., Suzuki, K., Ito, S., Sato, K. & Takebe, T. (1992). Decomposition of synthesized ettringite by carbonation. *Cement and Concrete Research*, 22 (1): 6-14.

Nonat, A. (2004). The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 34 (9): 1521-1528.

Nonat, A. (2008). L'hydratation des ciments. In Ollivier, J.-P. & Vichot, A. (eds) *La durabilité des bétons*, pp. 25-50: Presses de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées.

Ogawa, K. & Roy, D. M. (1981). C4A3S hydration ettringite formation, and its expansion mechanism: I. expansion; Ettringite stability. *Cement and Concrete Research*, 11 (5): 741-750.

Ollivier, J.-P. & Torrenti, J.-M. (2008). La structure poreuse des bétons et les propriétes de transfert. In Ollivier, J.-P. & Vichot, A. (eds) *La durabilité des bétons*, pp. 25-50: Presses de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées.

Pačes, T. (1983). Rate constants of dissolution derived from the measurements of mass balance in hydrological catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47 (11): 1855-1863.

Page, C., Short, N. & El Tarras, A. (1981). Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 11 (3): 395-406.

Palandri, J. L. & Kharaka, Y. K. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling: DTIC Document.

Patriarche, D., Ledoux, E., Simon-Coinçon, R., Michelot, J.-L. & Cabrera, J. (2004). Characterization and modeling of diffusion process for mass transport through the Tournemire argillites (Aveyron, France). *Applied Clay Science*, 26 (1–4): 109-122.

Paul, M. & Glasser, F. (2000). Impact of prolonged warm (85 C) moist cure on Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30 (12): 1869-1877.

Perlot, C. (2008). *Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert: application au stockage profond de déchets radioactifs*: Université de Sherbrooke, Thèse de doctorat.

Peycelon, H., Blanc, C. & Mazoin, C. (2006). Long-term behaviour of concrete. *Revue Européenne de Génie Civil*, 10 (9): 1107-1125.

Pin, C., Joannon, S., Bosq, C., Le Fèvre, B. & Gauthier, P.-J. (2003). Precise determination of Rb, Sr, Ba, and Pb in geological materials by isotope dilution and ICP-quadrupole mass spectrometry following selective separation of the analytes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18 (2): 135-141.

Planel, D., Sercombe, J., Le Bescop, P., Adenot, F. & Torrenti, J.-M. (2006). Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching–sulfate attack: kinetics and size effect. *Cement and Concrete Research*, 36 (1): 137-143.

Plusquellec, G. (2014). *Analyse in situ de suspensions de silicate de calcium hydraté : application aux interactions ioniques à la surface des particules*: Université de Bourgogne, Thèse de doctorat.

Prêt, D., Sardini, P., Beaufort, D., Zellagui, R. & Sammartino, S. (2004). Porosity distribution in a clay gouge by image processing of 14 C-PolyMethylMethAcrylate (14 C-PMMA) autoradiographs:: Case study of the fault of St. Julien (Basin of Lodève, France). *Applied Clay Science*, 27 (1): 107-118.

Ramırez, S., Vieillard, P., Bouchet, A., Cassagnabère, A., Meunier, A. & Jacquot, E. (2005). Alteration of the Callovo–Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne underground laboratory (France) by alkaline solution. I. A XRD and CEC study. *Applied Geochemistry*, 20 (1): 89-99.

Ramírez, S., Cuevas, J., Vigil, R. & Leguey, S. (2002). Hydrothermal alteration of “La Serrata” bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions. *Applied Clay Science*, 21 (5): 257-269.

Ramírez, S., Vieillard, P., Bouchet, A., Cassagnabère, A., Meunier, A. & Jacquot, E. (2005). Alteration of the Callovo–Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne underground laboratory (France) by alkaline solution. I. A XRD and CEC study. *Applied Geochemistry*, 20 (1): 89-99.

Read, D., Glasser, F., Ayora, C., Guardiola, M. & Sneyers, A. (2001). Mineralogical and microstructural changes accompanying the interaction of Boom Clay with ordinary Portland cement. *Advances in cement research*, 13 (4): 175-183.

Revertegat, E., Richet, C. & Gégout, P. (1992). Effect of pH on the durability of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 22 (2, Special Double Issue Proceedings of Symposium D of the E-MRS Fall Meeting 1991): 259-272.

Revertegat, E., Adenot, F., Richet, C., Wu, L., Glasser, F., Daminot, D. & Stronach, S. (1997). Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment. *EUR(Luxembourg)*.

Richardson, I. (1999). The nature of CSH in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29 (8): 1131-1147.

Richardson, I. (2004). Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, 34 (9): 1733-1777.

Robinet, J., Sardini, P., Siitari-Kauppi, M., Prêt, D. & Yven, B. (2015). Upscaling the porosity of the Callovo-Oxfordian mudstone from the pore scale to the formation scale; insights from the 3H-PMMA autoradiography technique and SEM BSE imaging. *Sedimentary Geology*, 321: 1-10.

Romaine, A., Sabot, R., Jeannin, M., Necib, S. & Refait, P. (2013). Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80 °C. *Electrochimica Acta*, 114: 152-158.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C., Everett, D., Haynes, J., Pernicone, N., Ramsay, J., Sing, K. & Unger, K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66 (8): 1739-1758.

Rouquerol, J., Baron, G. V., Denoyel, R., Giesche, H., Groen, J., Klobes, P., Levitz, P., Neimark, A. V., Rigby, S., Skudas, R., Sing, K., Thommes, M. & Unger, K. (2012). The characterization of macroporous solids: An overview of the methodology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 154: 2-6.

Rozalen, M., Huertas, F. J. & Brady, P. V. (2009). Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (13): 3752-3766.

Rozalén, M. L., Huertas, F. J., Brady, P. V., Cama, J., García-Palma, S. & Linares, J. (2008). Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (17): 4224-4253.

Sauman, Z. & Lach, V. (1972). Long-term carbonization of the phases 3CaO.Al2O3.6H2O and 3CaO.Al2O3.SiO2.4H2. *Cement and Concrete Research*, 2 (4): 435-446.

Savage, D., Walker, C., Arthur, R., Rochelle, C., Oda, C. & Takase, H. (2007). Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32 (1): 287-297.

Savage, D., Benbow, S., Watson, C., Takase, H., Ono, K., Oda, C. & Honda, A. (2010). Natural systems evidence for the alteration of clay under alkaline conditions: An example from Searles Lake, California. *Applied Clay Science*, 47 (1–2): 72-81.

Savage, D. (2011). A review of analogues of alkaline alteration with regard to long-term barrier performance. *Mineralogical Magazine*, 75 (4): 2401-2418.

Savoye, S., Goutelard, F., Beaucaire, C., Charles, Y., Fayette, A., Herbette, M., Larabi, Y. & Coelho, D. (2011). Effect of temperature on the containment properties of argillaceous rocks: The case study of Callovo–Oxfordian claystones. *Journal of Contaminant Hydrology*, 125 (1): 102-112.

Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Neuenschwander, J. & Scrivener, K. (2009). Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 39 (12): 1111-1121.

Scislewski, A. & Zuddas, P. (2010). Estimation of reactive mineral surface area during water–rock interaction using fluid chemical data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (24): 6996-7007.

Scrivener, K. L. & Taylor, H. F. W. (1993). Delayed ettringite formation: a microstructural and microanalytical study. *Advances in Cement Research*, 5 (20): 139-146.

Shafizadeh, A., Gimmi, T., Van Loon, L., Kaestner, A., Lehmann, E., Maeder, U. & Churakov, S. (2015). Quantification of water content across a cement-clay interface using high resolution neutron radiography. *Physics Procedia*, 69: 516-523.

Shafizadeh, A., Gimmi, T., van Loon, L., Churakov, S. V., Kaestner, A., Lehmann, E. & Mäder, U. K. (2016). *Porosity changes during cement-clay interactions and their effect on transport*. 4th international workshop on mechanism and modelling of waste / cement interactions, Murten (Switzerland).

Shimbashi, M., Sato, T., Otake, T., Fujii, N., Yamakawa, M., Nishimura, M., Miyoshi, S., Samosa, R., Arcilla, C., Satoh, H. & Alexander, R. (2016). *Smectite and C-S-H Formation Under Hyperalkaline Conditions at Narra in Palawan, Philippines*. Goldschmidt 2016, Yokohama, Japan.

Sigg, J. (1991). Les produits de terre cuite. *Septima, Paris*: 491.

Skapa, R. (2009). Optimum Sulfate Content of Portland Cement. *University of Aberdeen: Aberdeen*: 320.

Soler, J. M. (2013). Reactive transport modeling of concrete-clay interaction during 15 years at the Tournemire Underground Rock Laboratory. *European Journal of Mineralogy*, 25 (4): 639-654.

Sposito, G. (1989). *The chemistry of soils*. New York Oxford University Press. 277 p.

Stade, H. (1989). On the reaction of CSH (di, poly) with alkali hydroxides. *Cement and Concrete Research*, 19 (5): 802-810.

Suzuki, K., Nishikawa, T. & Ito, S. (1985). Formation and carbonation of C-S-H in water. *Cement and Concrete Research*, 15 (2): 213-224.

Takashima, S. (1958). *Systematic dissolution of calcium silicate in commercial Portland cement by organic acid solution*. Review of the 12th General Meeting held in Tokyo. 12-13 p.

Taylor, H. (1964). *The Chemistry of Cements, Vol. I*: Academic Press, London.

Taylor, H. F. (1987). A method for predicting alkazi ion concentrations in cement pore solutions. *Advances in Cement Research*, 1 (1): 5-17.

Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry*: Thomas Telford.

Techer, I., Bartier, D., Boulvais, P., Tinseau, E., Suchorski, K., Cabrera, J. & Dauzères, A. (2012). Tracing interactions between natural argillites and hyper-alkaline fluids from engineered cement paste and concrete: Chemical and isotopic monitoring of a 15-years old deep-disposal analogue. *Applied Geochemistry*, 27 (7): 1384-1402.

Thierry, M. (2005). Modélisation de la carbonatation atmosphérique des bétons-Prise en compte des effets cinétiques et de l'évolution de la microstructure et de l'état hydrique, 347 pp. *Ecole Nationale des Ponts et Chaussees*.

Thomas, J. J., Rothstein, D., Jennings, H. M. & Christensen, B. J. (2003). Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33 (12): 2037-2047.

Tinseau, E., Bartier, D., Hassouta, L., Devol-Brown, I. & Stammose, D. (2006). Mineralogical characterization of the Tournemire argillite after in situ interaction with concretes. *Waste Management*, 26 (7): 789-800.

Tits, J., Wieland, E., Müller, C., Landesman, C. & Bradbury, M. (2006). Strontium binding by calcium silicate hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300 (1): 78-87.

Tognazzi, C. (1998). *Couplage fissuration- dégradation chimique dans les matériaux cimentaires: caractérisation et modélisation*: INSA Toulouse, Thèse de doctorat.

Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A. & Gaucher, E. C. (2009). Cation exchange selectivity coefficient values on smectite and mixed-layer illite/smectite minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 73 (3): 928-942.

Trägårdh, J. & Lagerblad, B. (1998). *Leaching of 90-year old concrete mortar in contact with stagnant water*, vol. 98: Svensk kärnbränslehantering AB/Swedish Nuclear Fuel and Waste Management.

Tremosa, J., Arcos, D., Matray, J. M., Bensenouci, F., Gaucher, E. C., Tournassat, C. & Hadi, J. (2012). Geochemical characterization and modelling of the Toarcian/Domerian porewater at the Tournemire underground research laboratory. *Applied Geochemistry*, 27 (7): 1417-1431.

Trotignon, L., Peycelon, H. & Bourbon, X. (2006). Comparison of performance of concrete barriers in a clayey geological medium. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 31 (10–14): 610-617.

Trotignon, L., Devallois, V., Peycelon, H., Tiffreau, C. & Bourbon, X. (2007). Predicting the long term durability of concrete engineered barriers in a geological repository for radioactive waste. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32 (1–7): 259-274.

Tumidajski, P. J., Schumacher, A., Perron, S., Gu, P. & Beaudoin, J. (1996). On the relationship between porosity and electrical resistivity in cementitious systems. *Cement and Concrete Research*, 26 (4): 539-544.

Usdowski, E. (1982). Reactions and Equilibria in the Systems CO2-H2O and CaCO3—CO2—H2O (0°-50° C)-A Review. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*: 148-171.

van Aardt, J. H. & Visser, S. (1977). Formation of hydrogarnets: calcium hydroxide attack on clays and feldspars. *Cement and Concrete Research*, 7 (1): 39-44.

Van der Lee, J. (1998). Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. *Technical Report LHM/RD/98/39*: CIG, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France. 99 p.

van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V. & Goblet, P. (2003). Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences*, 29 (3): 265-275.

Van Loon, L. & Soler, J. (2004a). Diffusion of HTO, $^{36}Cl^{-}$,$^{125}I^{-}$, $^{22}Na^{+}$ in Opalinus clay: Effect of confining pressure, Sample orientation, sample depth and temperature: Nuclear energy and Safety Research Department, Laboratory for Waste Management, Paul Scherrer Institut.

Van Loon, L. & Soler, J. (2004b). Diffusion of HTO, Cl ,I , Na in Opalinus clay: Effect of confining pressure, Sample orientation, sample depth and temperature: Nuclear energy and Safety Research Department, Labatory for Waste Management, Paul Scherrer Institut.

Viallis-Terrisse, H., Nonat, A. & Petit, J.-C. (2001). Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244 (1): 58-65.

Viallis-Terrisse, H., Nonat, A., Petit, J.-C., Landesman, C. & Richet, C. (2002). Specific interaction of cesium with the surface of calcium silicate hydrates. *Radiochimica Acta*, 90 (9-11/2002): 699-704.

Wallace, S. H., Shaw, S., Morris, K., Small, J. S. & Burke, I. T. (2013). Alteration of sediments by hyperalkaline k-rich cement leachate: implications for strontium adsorption and incorporation. *Environmental science & technology*, 47 (8): 3694-3700.

Watson, C., Savage, D., Wilson, J., Walker, C. & Benbow, S. (2012). The long-term cement studies project: the UK contribution to model development and testing. *Mineralogical Magazine*, 76 (8): 3445-3455.

Winsauer, W. O., Shearin Jr, H., Masson, P. & Williams, M. (1952). Resistivity of brine-saturated sands in relation to pore geometry. *AAPG bulletin*, 36 (2): 253-277.

Wittebroodt, C., Savoye, S., Frasca, B., Gouze, P. & Michelot, J. L. (2012). Diffusion of HTO, $36Cl^{-}$ and $125I^{-}$ in Upper Toarcian argillite samples from Tournemire: Effects of initial iodide concentration and ionic strength. *Applied Geochemistry*, 27 (7): 1432-1441.

Yamaguchi, T., Yamada, F., Negishi, K., Hoshino, S., Mukai, M., Tanaka, T. & Nakayama, S. (2008). Development and verification of a reactive transport model for long-term alteration of bentonite–cement–seawater systems. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33: S285-S294.

Yamaguchi, T., Mitsumoto, Y., Kadowaki, M., Hoshino, S., Maeda, T., Tanaka, T., Nakayama, S., Marsal, F. & Pellegrini, D. (2009). *Verification of a reactive transport model for long-tem alteration of cementclay systems based on laboratory experiments and in situ observation*. XIV International Clay Conference, Castellaneta Marina, June. 2009 p.

Yokozeki, K., Watanabe, K., Sakata, N. & Otsuki, N. (2004). Modeling of leaching from cementitious materials used in underground environment. *Applied Clay Science*, 26 (1): 293-308.

Yu, P., Kirkpatrick, R. J., Poe, B., McMillan, P. F. & Cong, X. (1999). Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-infrared spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (3): 742-748.

Annexes

ANNEXE A : PROTOCOLE D'EXTRACTION CEMTEX IN SITU

ANNEXE B : DIFFRACTOGRAMMES X – DISPOSITIF IN SITU 1 AN COTE ARGILITE

ANNEXE C : DIFFRACTOGRAMMES X – DISPOSITIF IN SITU 1 AN COTE PATE DE CIMENT

ANNEXE D : DIFFRACTOGRAMMES X – CELLULE DE DIFFUSION C (2,5 MOIS)

ANNEXE E : DIFFRACTOGRAMMES X – CELLULE DE DIFFUSION D (6 MOIS)

ANNEXE F : DIFFRACTOGRAMMES X – CELLULE DE DIFFUSION E (12 MOIS)

ANNEXE G : DIFFRACTOGRAMMES X – CELLULE DE DIFFUSION T (13 MOIS)

ANNEXE H : CARTOGRAPHIES ELEMENTAIRES MEB-EDS – DISPOSITIF IN SITU 1 AN COTE ARGILITE

ANNEXE I : CARTOGRAPHIES ELEMENTAIRES MEB-EDS – DISPOSITIF IN SITU 1 AN COTE PATE DE CIMENT

ANNEXE J : CARTOGRAPHIES ELEMENTAIRES MEB-EDS – CELLULES DE DIFFUSION

ANNEXE K : SUIVI DES NITRATES DANS LES RESERVOIRS DES CELLULES DE DIFFUSION

ANNEXE L : EXEMPLE DE SCRIPT HYTEC

Objectif : maintenir cohérente l'interface argilite/pâte de ciment lors de l'extraction du dispositif.

Semaine 1

Jour 1 (jeudi)

Arrêt du dispositif

Arrêter les mesures de température. Couper les câbles almemo ainsi que l'arrivée et la sortie d'eau. Vider l'eau du circuit de chauffe. Pomper l'eau alcaline recouvrant la colonne de pâte de ciment. Laisser tel quel quelques jours.

Jour 3 (vendredi)

Mise en place de la foreuse

Bien caler à l'aide d'étais et de sangles le support de la foreuse dans le tunnel. La foreuse doit être à la verticale du centre du dispositif expérimental avec rehausse pour carottier 400 mm.

Extraction du dispositif

Surcarotter en 400 mm le système jusqu'à 250 mm de profondeur par rapport au radier. Retirer le carottier de 400 mm de diamètre.

Création des 3 forages annexes autour du dispositif : Placer le carottier fendu de 400mm sur le système. Y fixer le carottier de 76 mm de diamètre. Forer sur 1,30m en retirant au fur et à mesure les morceaux de carotte d'argilite. Faire pivoter d'un tiers de tour le carottier fendu et recommencer. Idem une troisième fois. Retirer le carottier fendu.

Surcarotter en 400 mm le système jusqu'à 600 mm de profondeur par rapport au radier.

Couper le PVC extérieur (celui au contact de l'argilite) jusqu'à hauteur de la colonne de pâte de ciment.

Casser l'annulaire d'argilite (diamètre intérieur 250mm, diamètre extérieur 400mm).

Avec la perceuse, faire deux trous diamétralement opposés entre le PVC extérieur et intérieur du dispositif allant 10 cm sous l'interface. Fixer une cheville au bout de deux tiges filetées de 60 cm de long puis visser ces tiges dans chacun des trous. Couler de la résine jusqu'au-dessus de la colonne de pâte de ciment (environ 3

Semaine 2

Jour 1 (lundi)

Replacer le carottier de 400mm de diamètre. Forer jusqu'à 30 cm sous l'interface, soit 70cm supplémentaires. Retirer le carottier. Retirer la foreuse du support.

Fixer un support métallique entre les deux tiges filetées à l'aide d'écrous

Fixer le palan au-dessus du dispositif. Passer une sangle sous le support métallique entre les deux tiges filetées. Attacher la sangle au palan. Tendre la chaine du palan afin de mettre sous tension verticale le dispositif.

Souder le coin de l'éclateur à une longue tige métallique. Fixer cette tige au tube de l'éclateur de manière à ce que le coin soit maintenu légèrement au-dessus du couteau. Glisser l'éclateur dans un des forages annexes. Détacher la tige métallique et y porter un grand coup de masse.

Soulever le dispositif à l'aide du palan.

Jour 2 (mardi)

Découpes et emballage

Utilisation de la scie circulaire Göltz selon le plan suivant : découpe en trois de la carotte extraite puis découpe du cylindre central en deux demi-cylindres. Les plans de coupe sont indiqués en rouge. Le stockage nécessite au préalable un emballage soigné dans du film cellophane puis dans un suremballage de papier bulle.

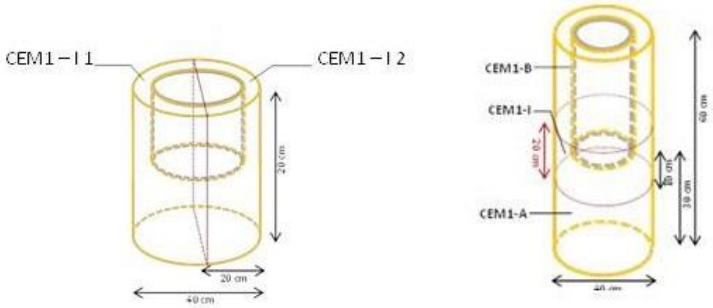
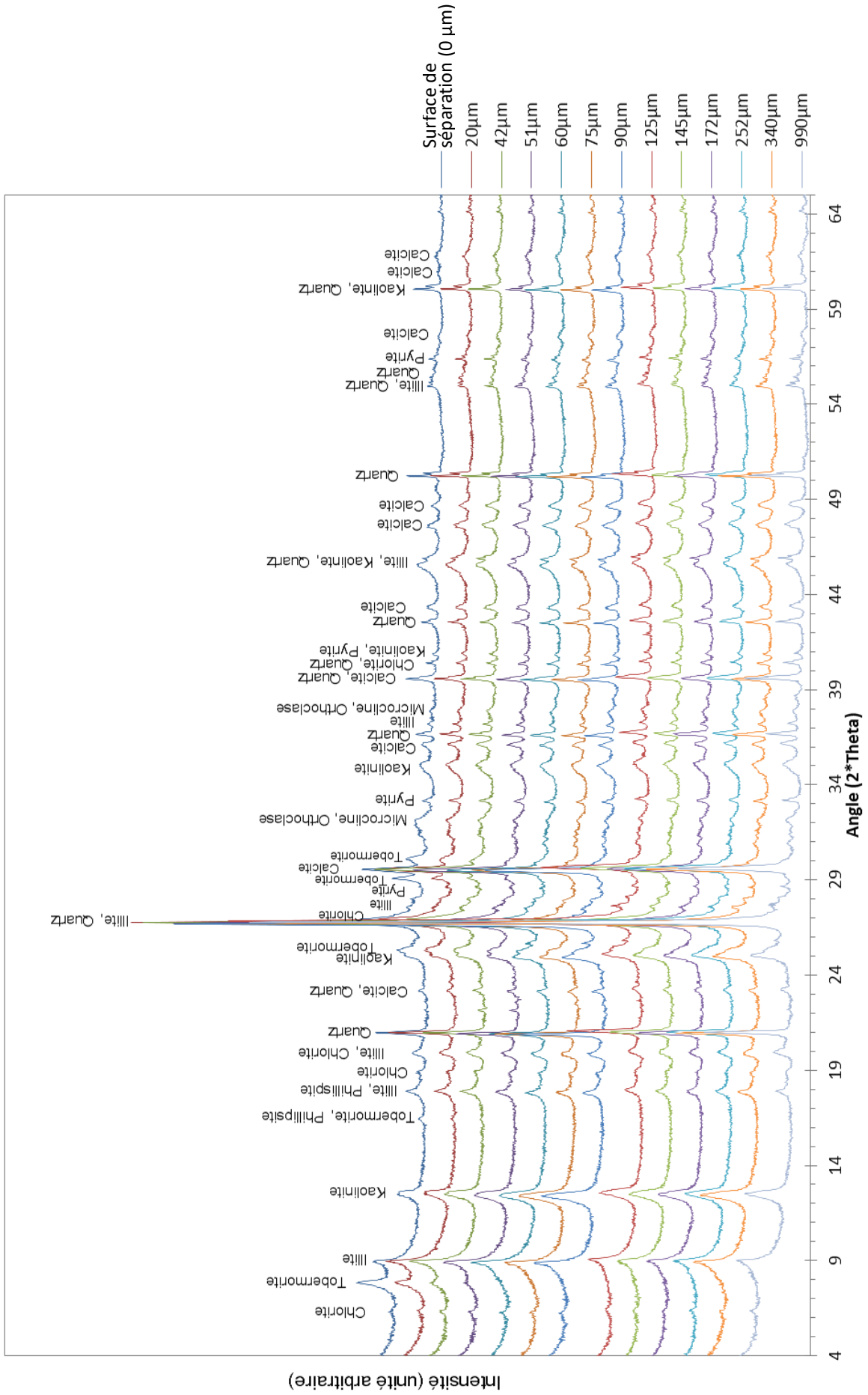
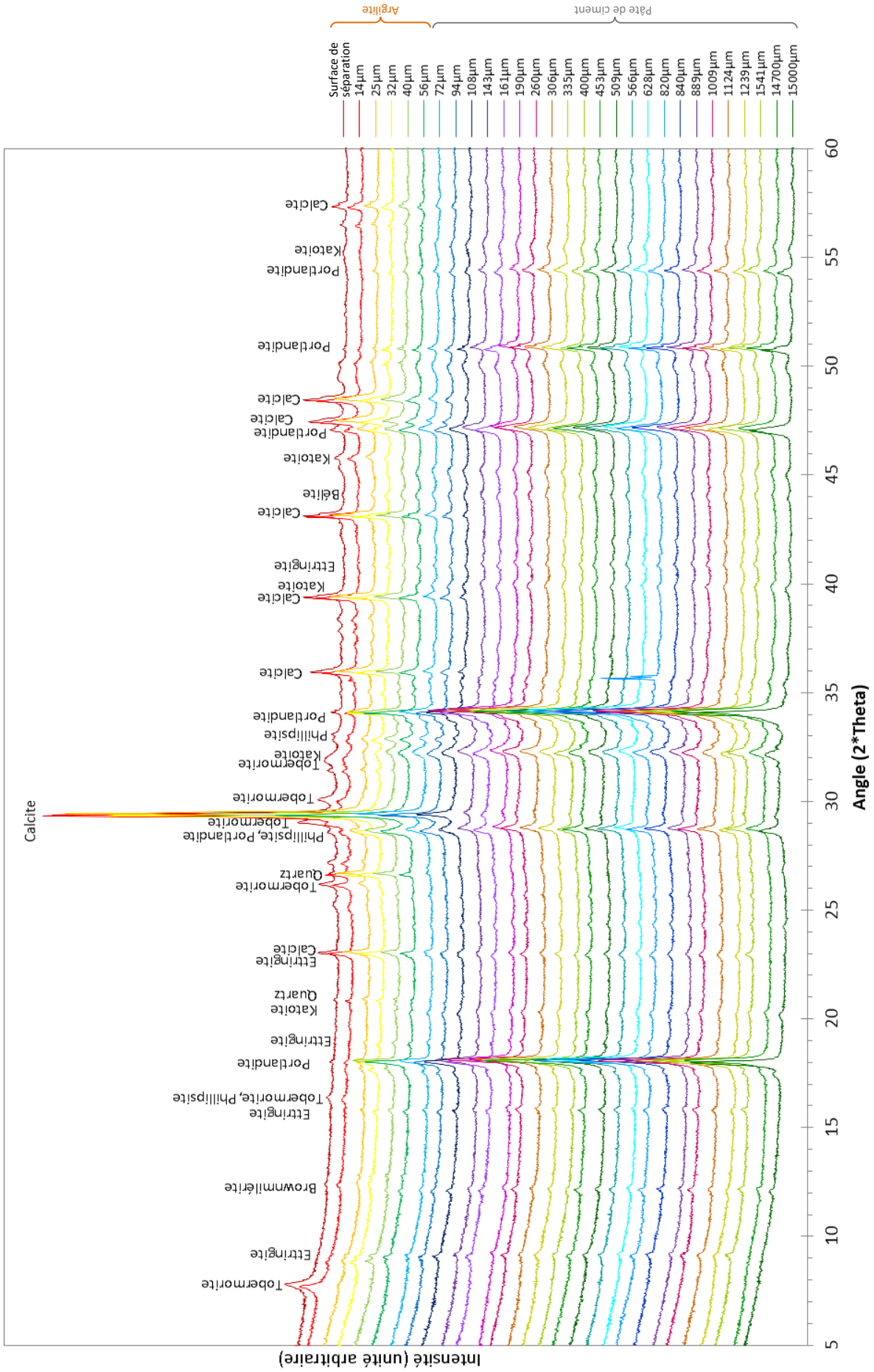


Fig. A. 1 : plan de découpe de CEM I

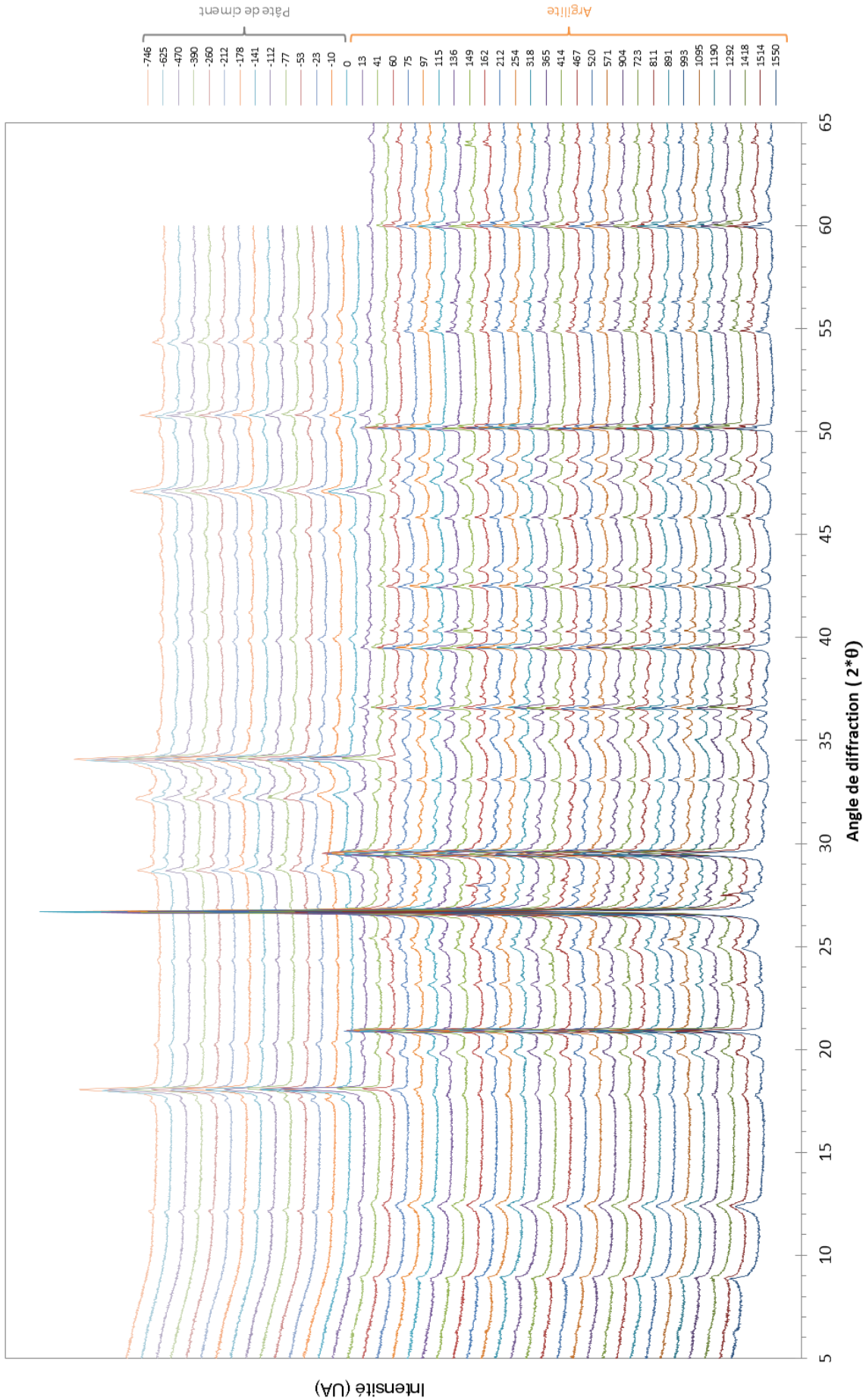
ANNEXE B : DIFFRACTOGRAMMES X – DISPOSITIF *IN SITU* 1 AN COTE ARGILITE



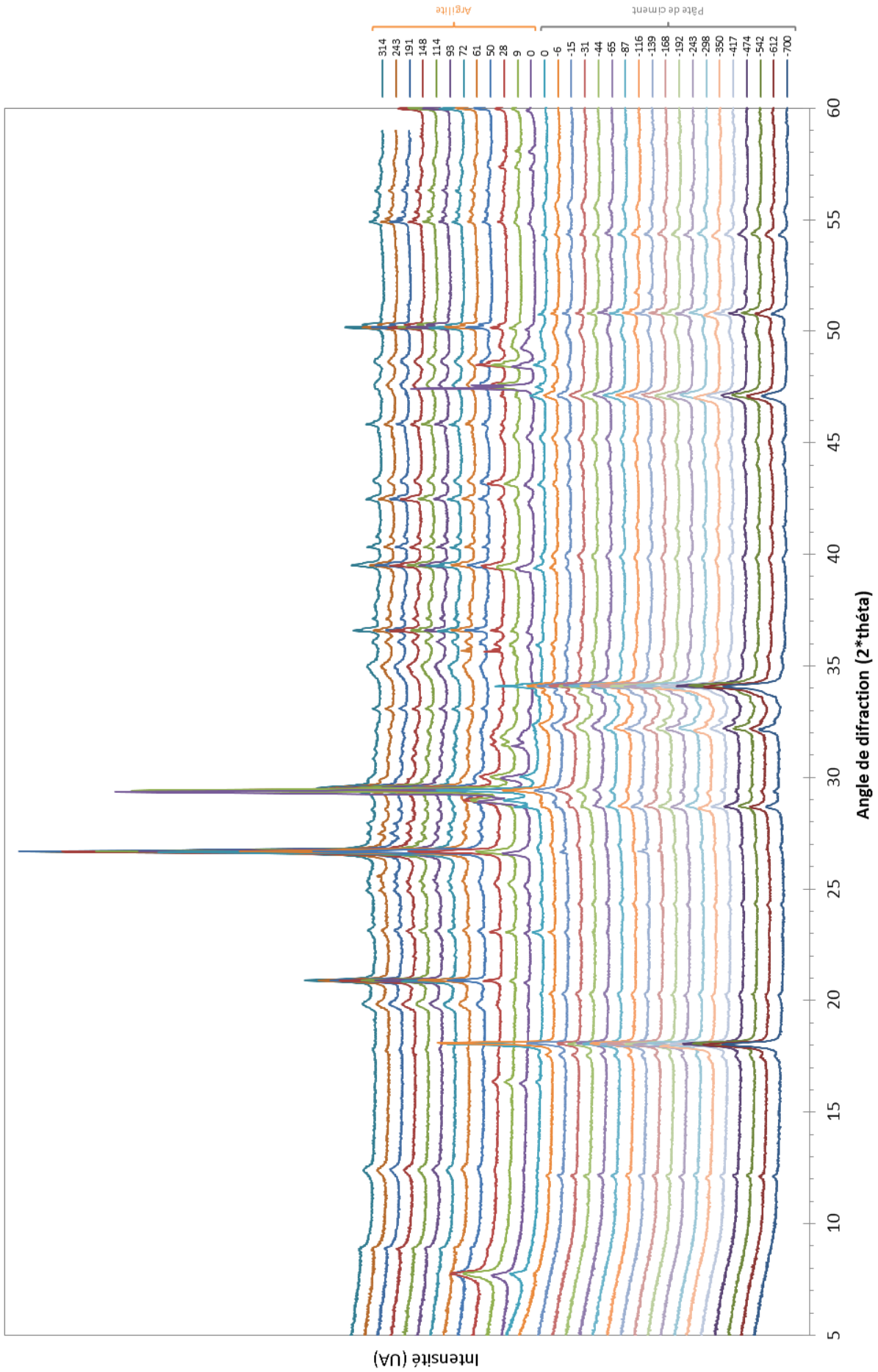
ANNEXE C : DIFFRACTOGRAMMES X – DISPOSITIF *IN SITU* 1 AN COTE PATE DE CIMENT



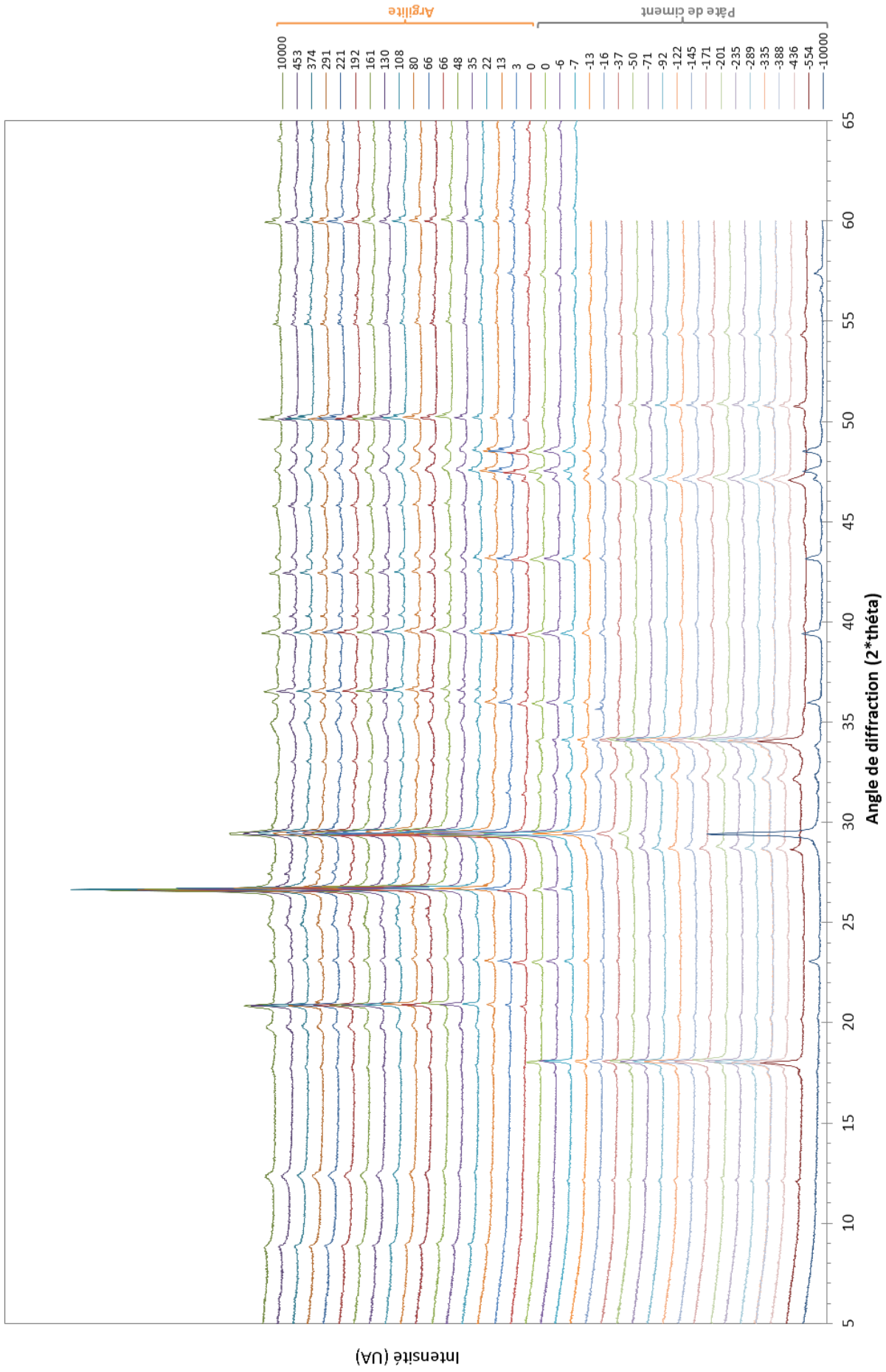
ANNEXE D : DIFFRACTOGRAMMES X – CELLULE DE DIFFUSION C (2,5 MOIS)



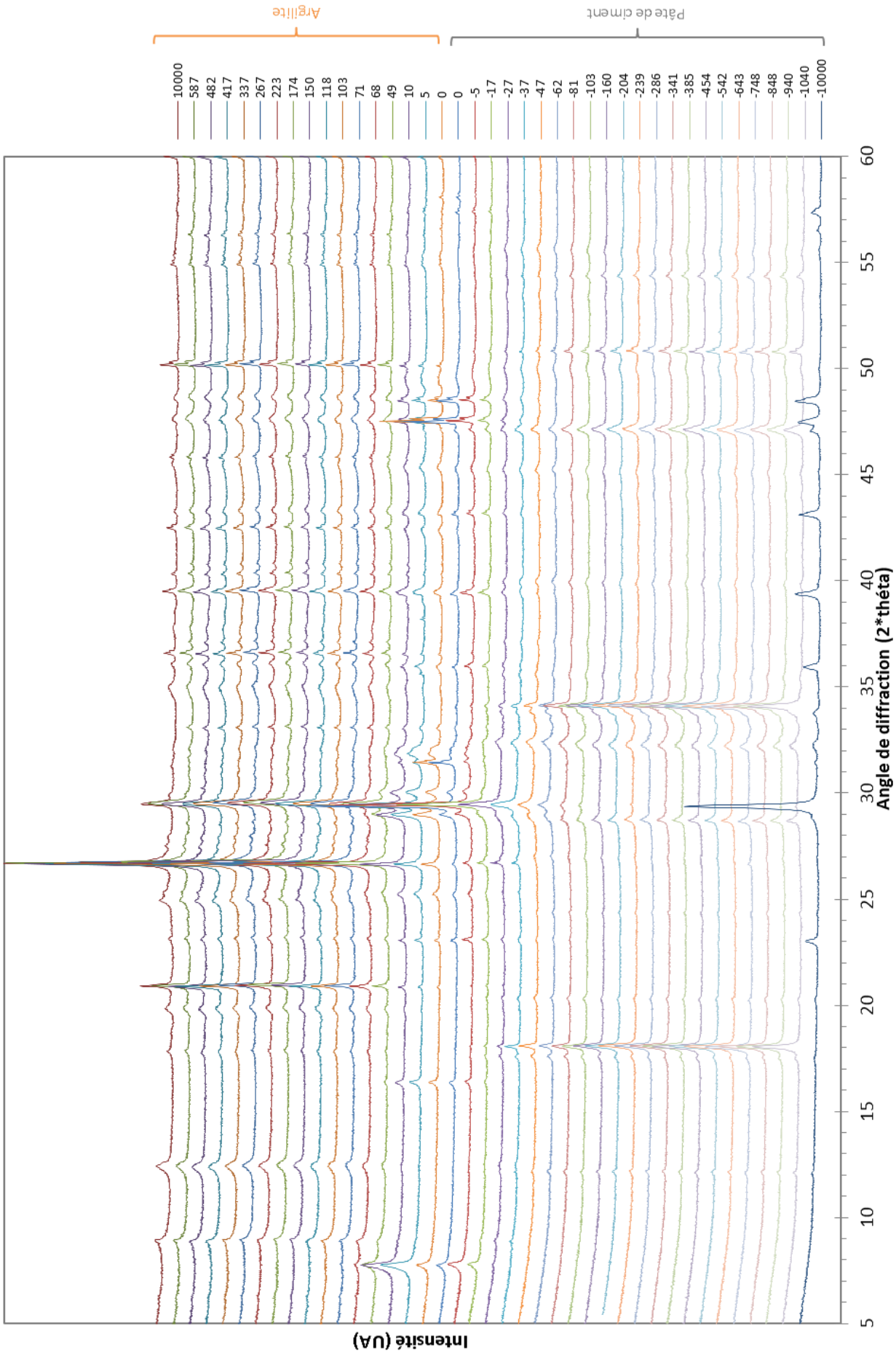
ANNEXE E : DIFFRACTOGRAMMES X - CELLULE DE DIFFUSION D (6 MOIS)



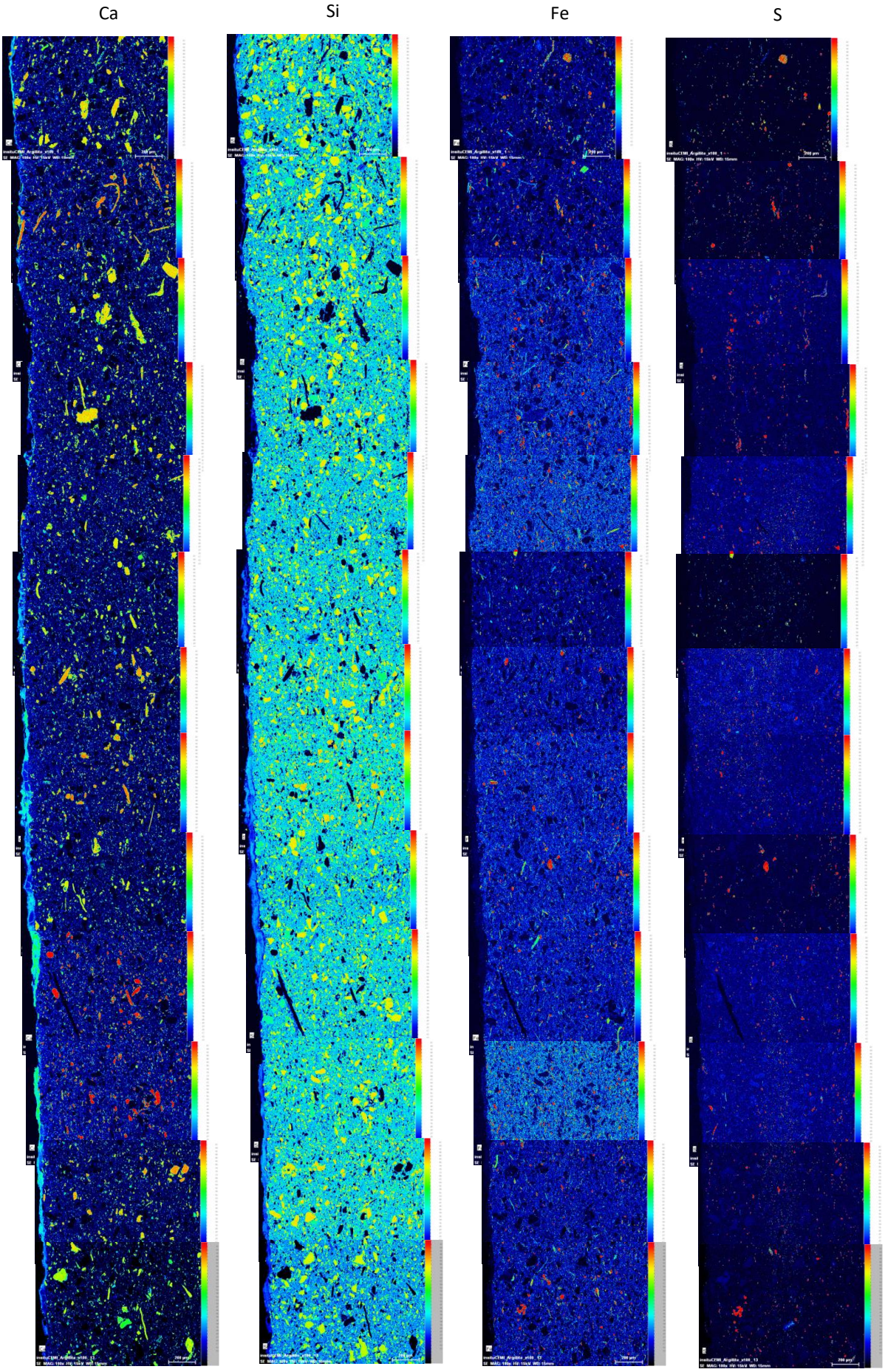
ANNEXE F : DIFFRACTOGRAMMES X - CELLULE DE DIFFUSION E (12 MOIS)



ANNEXE G : DIFFRACTOGRAMMES X - CELLULE DE DIFFUSION T (13 MOIS)

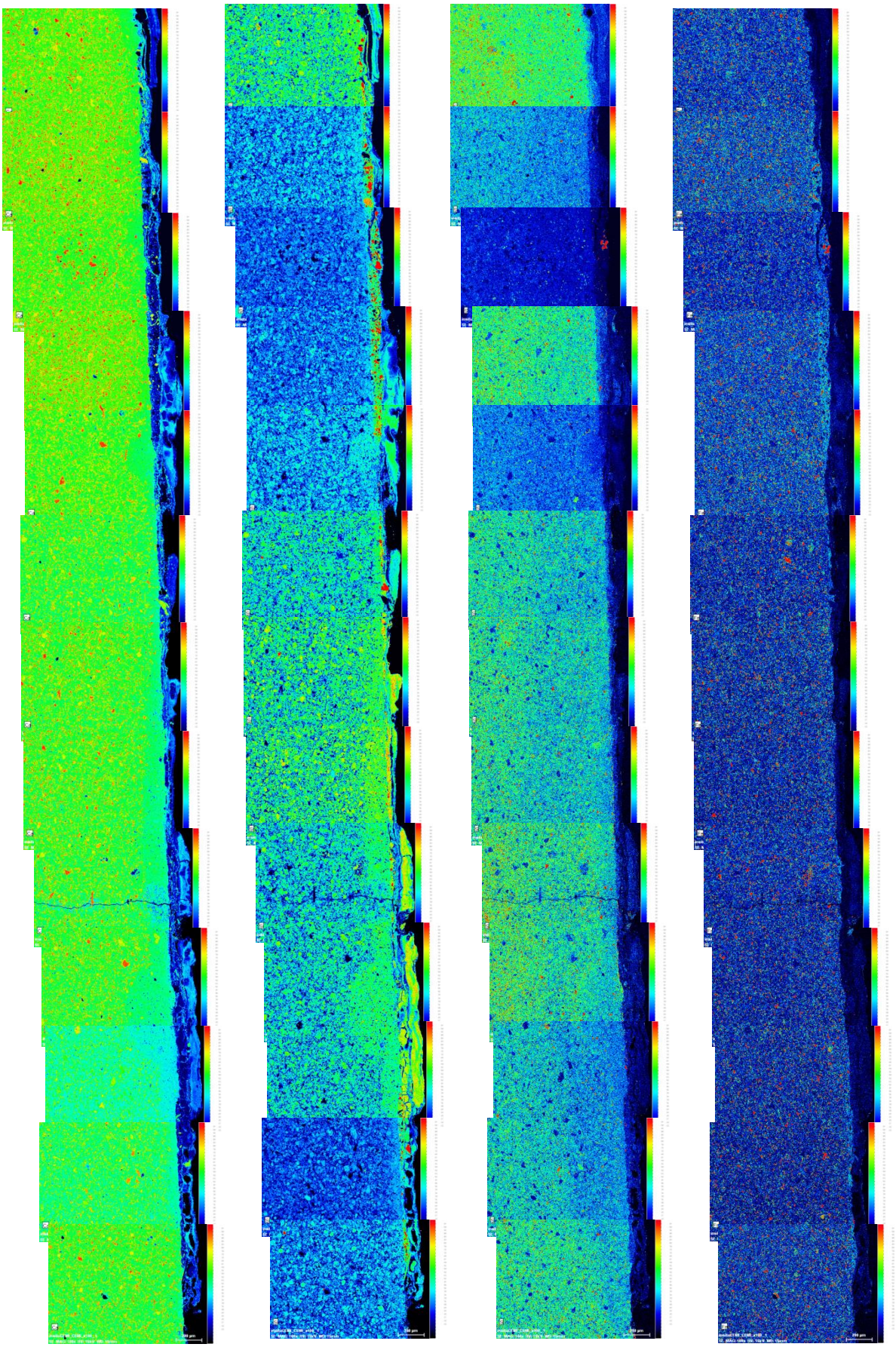


ANNEXE H : CARTOGRAPHIES ELEMENTAIRES MEB-EDS – DISPOSITIF *IN SITU* 1 AN COTE ARGILITE



ANNEXE I : CARTOGRAPHIES ELEMENTAIRES MEB-EDS – DISPOSITIF *IN SITU* 1 AN COTE PATE DE CIMENT

Ca Si S Fe

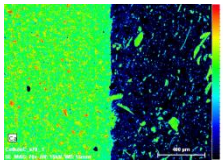


ANNEXE J : CARTOGRAPHIES ELEMENTAIRES MEB-EDS – CELLULES DE DIFFUSION

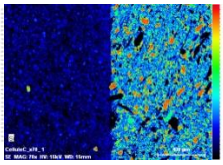
Les cartographies suivantes sont toutes centrées sur l'interface avec la pâte de ciment à gauche et l'argilite à droite

Cellule C (jointive, 2,5 mois)

Ca

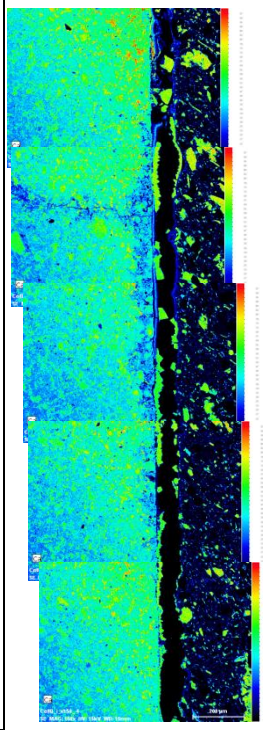


Si

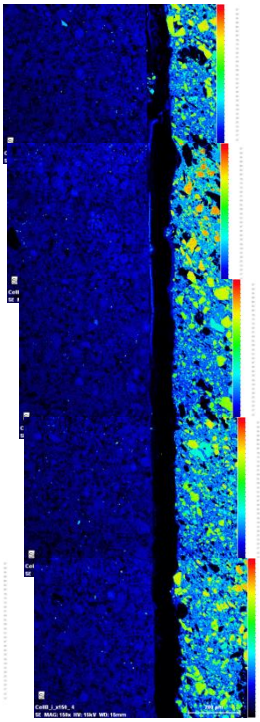


Cellule B (ouverte, 2 mois)

Ca

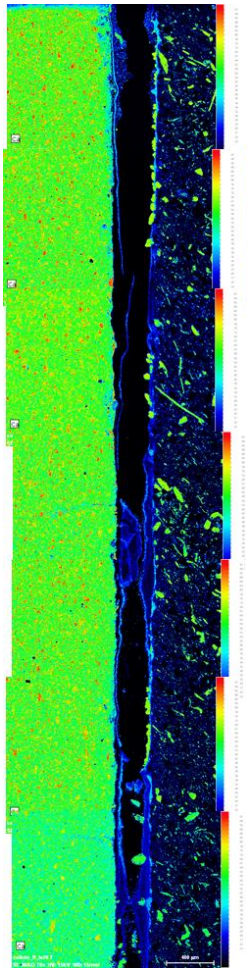


Si

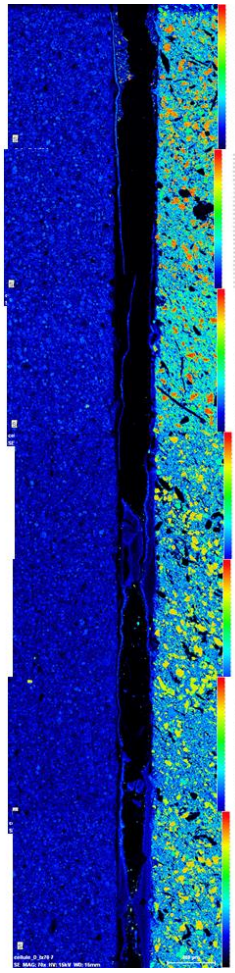


Cellule D (jointive, 6 mois)

Ca

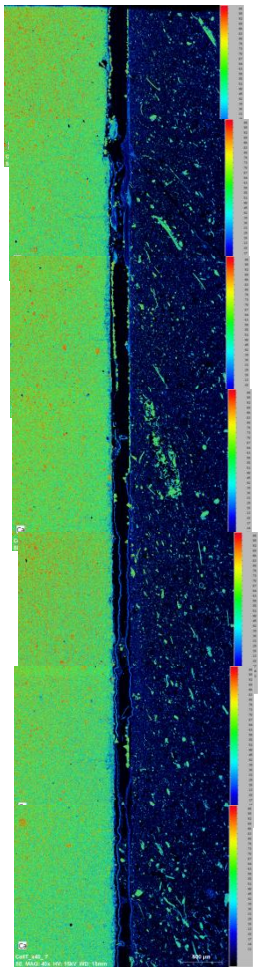


Si

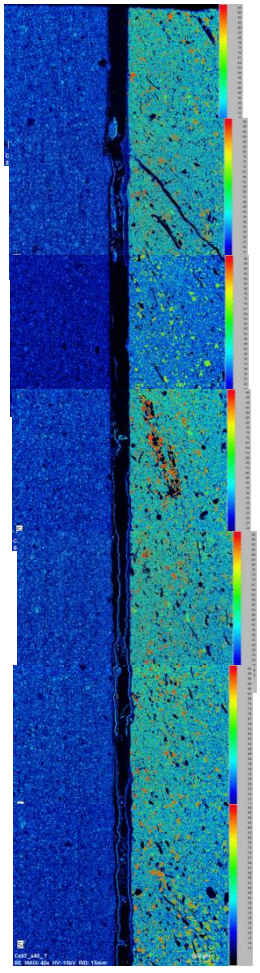


Cellule T (jointive, 13 mois)

Ca



Si



ANNEXE K : SUIVI DES NITRATES DANS LES RESERVOIRS DES CELLULES DE DIFFUSION

La concentration en nitrate a également été suivie dans les réservoirs des cellules de diffusion. La concentration en nitrate augmente dans les deux réservoirs pour se stabiliser à 1,1 mmol.L^{-1} dans le réservoir alcalin, à 0,4 mmol.L^{-1} dans le réservoir d'eau de site et à 0,1 mmol.L^{-1} dans le réservoir d'eau de site de la cellule avec traceurs (Fig. A. 2).

Les nitrates sont une espèce azotée présente naturellement dans les roches. Ils sont également le fruit de la nitrification de la matière organique sous l'action de l'activité bactérienne. Il est peu probable que ce processus ait lieu dans les cellules de diffusion. Les nitrates ne peuvent donc pas être interprétés comme un marqueur de la dissolution de la matière organique contenue dans l'argilite.

La différence notable entre la cellule T (13 mois) et les autres cellules de diffusion est la présence traceurs dans les eaux introduites dans les réservoirs. Le réservoir alcalin contient des bromures, le réservoir d'eau de site contient du lithium. Dans cette étude, le comportement du lithium et des bromures n'a pas pu être expliqué. Néanmoins la différence de concentration en nitrates dans le réservoir d'eau de site de la cellule T par rapport aux autres cellules ouvre peut-être une piste à creuser pour la compréhension du comportement de ces deux ions.

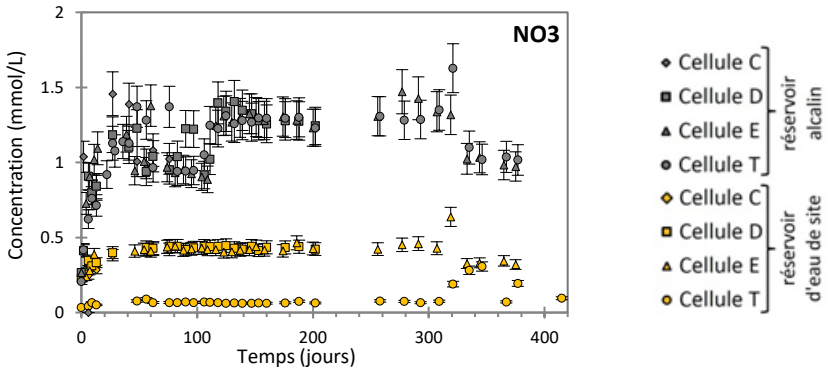


Fig. A. 2 : évolution de la concentration en nitrate dans les réservoirs des cellules de diffusion

ANNEXE L : EXEMPLE DE SCRIPT HYTEC

Le script présenté ci-après correspond au modèle complet des cellules de diffusion (renouvellement des réservoirs, diminution de la réactivité des argiles)

```
output = cells-min-tober-kin-red20-smectcorrectednew-renew

#------------------variable----------------------
samples = 600
duration = 600 d
timestep = variable {
  start = 0.5 sec
  maximum = 10 min
  courant = 100
}

#----------------------zones--------------------
domain = -8.77,0 8.77,0 8.77,5 -8.77,5 cm

dispersivity = 1e-2 m
flow-regime = stationary

zone CEM1 {
  geometry = rectangle -0.6,2.5 0.8,5 cm, nodes = 16,3
  chemistry = CEM1
  porosity = 0.35
  diffusion-coefficient = 1.7e-10 m2/s
  permeability = 1e-13 m/s
  temperature = 70 C
  segment CEM1res, coordinates = -1,0 -1,5 cm
}
zone argilite {
  geometry = rectangle 0.6,2.5  0.8,5 cm, nodes = 16,3
  chemistry = argillite
  porosity = 0.10
  diffusion-coefficient = 3.5e-10 m2/s
  permeability = 1e-13 m/s
  temperature = 70 C
  segment argres, coordinates = 1,0 1,5 cm
}
zone CEM1_i {
  geometry = rectangle -0.1,2.5 0.2,5 cm, nodes = 20,3
  chemistry = CEM1
  porosity = 0.35
  diffusion-coefficient = 1.7e-10 m2/s
  permeability = 1e-13 m/s
  temperature = 70 C
  segment CEM1interf, coordinates = 0,0 0,5 cm
}
zone argilite_i {
  geometry = rectangle 0.1,2.5  0.2,5 cm, nodes = 20,3
  chemistry = argillite
  porosity = 0.10
  diffusion-coefficient = 3.5e-10 m2/s
  permeability = 1e-13 m/s
  temperature = 70 C
}
zone alkaline-water {
```

```
  geometry = rectangle -5.385,2.5 6.77,5 cm, nodes = 16,3
  chemistry = alkaline-water
  porosity = 1
  diffusion-coefficient = 5e-9 m2/s
  permeability = 1.2e-9 m/s
  modify at 30 d, permeability = 0.8e-9 m/s
  modify at 60 d, permeability = 0.6e-9 m/s
  modify at 90 d, permeability = 0.55e-9 m/s
  modify at 180 d, permeability = 0.275e-9 m/s
  modify at 360 d, permeability = 0.25e-9 m/s
  temperature = 70 C
}
zone synthetic-water {
  geometry = rectangle 5.385,2.5 6.77,5 cm, nodes = 16,3
  chemistry = synthetic-water
  porosity = 1
  diffusion-coefficient = 5e-9 m2/s
  permeability = 2.4e-9 m/s
  modify at 30 d, permeability = 1.6e-9 m/s
  modify at 60 d, permeability = 1.2e-9 m/s
  modify at 90 d, permeability = 1.1e-9 m/s
  modify at 180 d, permeability = 0.55e-9 m/s
  modify at 360 d, permeability = 0.5e-9 m/s
  temperature = 70 C
}
zone alkaline-water_i {
  geometry = rectangle -1.5,2.5 1,5 cm, nodes = 10,3
  chemistry = alkaline-water
  porosity = 1
  diffusion-coefficient = 5e-9 m2/s
  permeability = 1.2e-9 m/s
  modify at 30 d, permeability = 0.8e-9 m/s
  modify at 60 d, permeability = 0.6e-9 m/s
  modify at 90 d, permeability = 0.55e-9 m/s
  modify at 180 d, permeability = 0.275e-9 m/s
  modify at 360 d, permeability = 0.25e-9 m/s
  temperature = 70 C
}
zone synthetic-water_i {
  geometry = rectangle 1.5,2.5 1,5 cm, nodes = 10,3
  chemistry = synthetic-water
  porosity = 1
  diffusion-coefficient = 5e-9 m2/s
  permeability = 2.4e-9 m/s
  modify at 30 d, permeability = 1.6e-9 m/s
  modify at 60 d, permeability = 1.2e-9 m/s
  modify at 90 d, permeability = 1.1e-9 m/s
  modify at 180 d, permeability = 0.55e-9 m/s
  modify at 360 d, permeability = 0.5e-9 m/s
  temperature = 70 C
}
boundary renewal_alkaline {
  coordinates = -8.77,5 -1,5 cm
  flow-condition = constant-head at 0.05 m
  transport-condition = flux using alkaline-water
}
boundary renewal_disk {
  coordinates = -1,5 1,5 cm
  flow-condition = constant-head at 0.05 m
```

```
}
boundary renewal_synthetic-water {
  coordinates = 1,5 8.77,5 cm
  flow-condition = constant-head at 0.05 m
  transport-condition = flux using synthetic-water
}
boundary bottom {
  coordinates = -8.77,0 8.77,0 cm
  flow-condition = constant-head at 0 m
}

#-----------------unit_chemistry-----------------
unit CEM1 {
  tot Li[+] = 4.35 mmol/l
  tot Na[+] = 188 mmol/l
  tot K[+] = 292 mmol/l
  tot Cl[-] = 66 mmol/l
  tot T1(aq) = 292 mmol/l
  balance on H[+]

  mineral Portlandite = 1.20 kg/l
  mineral CSH(1.6) = 2.13 kg/l
  mineral Ettringite = 0.33 kg/l
  mineral KatoiteSi1 = 0.700 kg/l
  mineral Calcite = 0.0966 kg/l
  mineral S = 1 mol/l, surface = 1e-15 m2/l
}
unit argillite {
  conc Ca[2+] = 1.5 mmol/l
  conc Mg[2+] = 0.75 mmol/l
  conc Na[+] = 22.6 mmol/l
  conc K[+] = 0.77 mmol/l
  tot Cl[-] = 4.5 mmol/l
  tot SO4[2-] = 9.5 mmol/l
  conc H4SiO4 = 0.13 mmol/l
  tot T1(aq) = 0.77 mmol/l
  fug CO2(g) = 3.5e-3

  mineral Calcite = 3.02 kg/l
  mineral Dolomite(disordered) = 0.491 kg/l
  mineral Quartz(alpha) = 4.43 kg/l
  mineral Illite(Mg) = 9.43 kg/l
  mineral Kaolinite = 2.56 kg/l
  mineral Montmorillonite-MgCa = 2.54 kg/l
  mineral Microcline = 0.659 kg/l
  mineral Illite-exch = 5.45 kg/l
  mineral Montmorillonite-exch = 1.47 kg/l
  mineral S = 1 mol/l, surface = 1 m2/l
}
unit alkaline-water {
  pH = 12.2
  tot Na[+] = 51.3 mmol/l
  tot K[+] = 271 mmol/l
  tot Ca[2+] = 0.57 mmol/l
  tot Br[-] = 4.8 mmol/l
  tot T1(aq) = 271 mmol/l
  mineral S = 1 mol/l, surface = 1e-15 m2/l
}
unit synthetic-water {
```

```
  pH = 7.8
  tot H4SiO4 = 1e-9 mol/l
  tot Ca[2+] = 1.58 mmol/l
  tot Mg[2+] = 0.808 mmol/l
  tot Na[+] = 20.9 mmol/l
  tot K[+] = 0.767 mmol/l
  tot Cl[-] = 10.5 mmol/l
  tot HCO3[-] = 3.6 mmol/l
  tot SO4[2-] = 7.71 mmol/l
  tot Tl(aq) = 0.767 mmol/l
  tot Li[+] = 5 mmol/l
  mineral S = 1 mol/l, surface = 1e-15 m2/l
}

#----------------database-------------------------
define basis Tl(aq)
define mineral S
database = ../../tdb/Chess_ThermoddemV1.07_27May2011_catexch.tdb
exclude minerals
include CSH(0.8), CSH(1.2), C4AH13, Gibbsite, Monosulfoaluminate, Monocarboaluminate, Straetlingite
include Brucite, Hydrotalcite
include Gypsum, Anhydrite
include Chalcedony, Amorphous_silica
include Tobermorite(14A)
include Sepiolite

extend mineral Calcite {
  surface = 0.001 m2/g
  kinetics {
    arrhenius-energy = 23.5 kJ/mol
    rate = 1.6e-6 mol/m2/s at 25 C
    y-term, species = Calcite
  }
  kinetics {
    arrhenius-energy = 23.5 kJ/mol
    rate = -1.6e-6 mol/m2/s at 25 C
    y-term, species = Calcite
  }
}
extend mineral Kaolinite {
  surface = 1.25 m2/g
  kinetics {
    arrhenius-energy = 17.9 kJ/mol
    rate = 3.2e-11 mol/m2/s at 25 C
    w-term {
      power = 0.47
      species = OH[-]
    }
    y-term, species = Kaolinite
  }
  kinetics {
    arrhenius-energy = 17.9 kJ/mol
    rate = -3.2e-11 mol/m2/s at 25 C
    w-term {
      power = 0.47
      species = OH[-]
    }
    y-term, species = Kaolinite
  }
```

```
}
extend mineral Illite(Mg) {
  surface = 1.25 m2/g
  kinetics {
    arrhenius-energy = 67 kJ/mol
    rate = 4.8e-13 mol/m2/s at 25 C
    w-term {
      power = 0.6
      species = OH[-]
    }
    y-term, species = Illite(Mg)
  }
  kinetics {
    arrhenius-energy = 67 kJ/mol
    rate = -4.8e-13 mol/m2/s at 25 C
    w-term {
      power = 0.6
      species = OH[-]
    }
    y-term, species = Illite(Mg)
  }
}
extend mineral Montmorillonite-MgCa {
  surface = 0.325 m2/g
  kinetics {
    rate = 3.1e-10 mol/m2/s at 70 C
    w-term {
      power = 0.42
      species = OH[-]
    }
    y-term, species = Montmorillonite-MgCa
  }
  kinetics {
    rate = -3.1e-10 mol/m2/s at 70 C
    w-term {
      power = 0.42
      species = OH[-]
    }
    y-term, species = Montmorillonite-MgCa
  }
}
extend mineral Quartz(alpha) {
  surface = 0.001 m2/g
  kinetics {
    arrhenius-energy = 89 kJ/mol
    rate = 4.0e-11 mol/m2/s at 25 C
    w-term {
      power = 0.5
      species = OH[-]
    }
    y-term, species = Quartz(alpha)
  }
  kinetics {
    arrhenius-energy = 89 kJ/mol
    rate = -4.0e-11 mol/m2/s at 25 C
    w-term {
      power = 0.5
      species = OH[-]
    }
```

```
    y-term, species = Quartz(alpha)
  }
}
extend mineral Dolomite(disordered) {
  surface = 0.001 m2/g
  kinetics {
    arrhenius-energy = 52.2 kJ/mol
    rate = -3.2e-8 mol/m2/s at 25 C
  }
}
extend mineral Microcline {
  surface = 0.001 m2/g
  kinetics {
    arrhenius-energy = 94.1 kJ/mol
    rate = -2e-10 mol/m2/s at 25 C
    w-term {
      power = 0.823
      species = OH[-]
    }
  }
}
extend mineral Tobermorite(14A) {
  kinetics {
    area = S
    rate = 1e-12 mol/m2/s
    y-term {
      species = Tobermorite(14A)
      power = 1
    }
  }
  kinetics {
    area = S
    rate = -1e-12 mol/m2/s
    y-term {
      species = Tobermorite(14A)
      power = 1
    }
  }
}
#-----------------output-------------------------
select diffusion in m2/s
select porosity
select pH
select minerals in kg/l
select minerals in mol/l
select aqueous{Tl(aq)} in mmol/l
select aqueous{K[+]}, aqueous{Na[+]}, aqueous{Li[+]}, aqueous{Ca[2+]}, aqueous{Mg[2+]} in mmol/l
select aqueous{H4SiO4} in mmol/l
select aqueous{HCO3[-]}, aqueous{Cl[-]}, aqueous{Br[-]}, aqueous{SO4[2-]} in mmol/l
select fixed{K[+]}, fixed{Na[+]}, fixed{Li[+]}, fixed{Ca[2+]}, fixed{Mg[2+]} in mmol/l
select SI{Tobermorite(14A)}, SI{Kaolinite}
select head in m
select x-flowrate, y-flowrate in m/s
```

Résumé

Dans le concept actuel du stockage géologique des déchets radioactifs en France, les interfaces entre la roche encaissante, une argilite, et les matériaux cimentaires utilisés pour les bouchons de scellement et les corps des alvéoles de stockage pourraient subir une température de 70°C due à l'activité exothermique de déchets. Les évolutions minéralogiques, microstructurales et leurs conséquences sur les propriétés de transport à ces interfaces sont mal connues dans ces conditions de température.

Deux dispositifs expérimentaux sont conçus. Le premier consiste à créer des interfaces pâte de ciment CEM I / argilite de Tournemire en cellules de diffusion. La chimie des solutions est suivie dans le temps et quatre échéances permettent d'étudier l'évolution temporelle des matériaux. Le second dispositif consiste à créer de telles interfaces in situ à 70°C dans le laboratoire souterrain de Tournemire. Ce dispositif, plus représentatif des conditions de stockage, est démantelé après un an d'interaction. Au préalable, le comportement de la pâte de ciment CEM I à l'issue d'une augmentation de température de 20 à 70°C est analysé. La modélisation en transport réactif (Hytec) est utilisée en support à la compréhension des évolutions physico-chimiques.

La néoformation de tobermorite, de phillipsite (in situ uniquement), de C-A-S-H et de calcite formant un ruban à l'interface est avérée. Une cinétique de précipitation de la tobermorite a ainsi pu être évaluée. La pâte de ciment est décalcifiée et carbonatée. La porosité totale diminue dans la pâte de ciment, malgré une ouverture de la macroporosité par dissolution de portlandite. L'argilite semble être peu altérée. La température accélère la diffusion, tandis que les variations de porosité et le ruban ne changent pas significativement les propriétés de diffusion sur une année.

Mots Clés

Température, Interface béton / argile, Dégradation, Microstructure, Diffusion, Transport réactif, Gestion des déchets nucléaire

Abstract

Radioactive wastes in future deep geological disposals will generate heat and locally increase temperature in the engineered barriers and host-rock. In the French design of disposal cells, temperature may reach 70°C in cementitious materials and at their contact with the clayey host-rock. The impact of temperature under such disposal conditions is still poorly known, especially regarding the geochemical and physical evolution at the interface between these two materials.

Two experimental devices are designed. The first involves creating interfaces between OPC paste and argillite of Tournemire in diffusion cells. The evolution of solutions and materials are analysed over time. The second device involves creating OPC paste / argillite interfaces at 70°C under in situ conditions in the underground laboratory of Tournemire (France). This device, more representative of a deep disposal, is dismantled after one year. Prior to interface study, behaviour of the OPC paste after a temperature increase from 20 and 70°C was analysed and simulated. Reactive transport modelling supports the experimental results in order to better understand the physico-chemical evolutions at the interface.

Neoformation of tobermorite (well-crystallised C-S-H), phillipsite (only in situ), C-A-S-H and calcite formed a layer at the interface. A kinetic of tobermorite precipitation is evaluated. Significant decalcification and carbonation were noticed in the cement paste. Total porosity decreases in the cement paste despite an opening of the macroporosity due to portlandite dissolution. Argillite seems to be weakly altered even if alkaline plume goes deeply through it. Porosity changes do not alter significantly diffusive properties at the studied time scale.

Keywords

Temperature, Concrete / clay interface, Degradation, Microstructure, Diffusion, Reactive transport, Nuclear waste management