



**HAL**  
open science

# Transformations minéralogiques et géochimiques induites par la présence d'hydrogène dans un site de stockage de déchets radioactifs

Laurent Truche

► **To cite this version:**

Laurent Truche. Transformations minéralogiques et géochimiques induites par la présence d'hydrogène dans un site de stockage de déchets radioactifs. Géochimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT : . tel-00439788

**HAL Id: tel-00439788**

**<https://theses.hal.science/tel-00439788>**

Submitted on 8 Dec 2009

**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

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*  
Discipline ou spécialité : *Géochimie*

---

Présentée et soutenue par *Laurent TRUCHE*  
Le 22 octobre 2009

**Titre :** *Transformations minéralogiques et géochimiques induites par la présence d'hydrogène dans un site de stockage de déchets radioactifs*

---

### JURY

*Jean-Louis DANDURAND, Professeur à Université Paul Sabatier, Président*  
*Jean DUBESSY, Directeur de Recherche au CNRS, Rapporteur*  
*Bernd GRAMBOW, Professeur à SUBATECH Ecole des Mines de Nantes, Rapporteur*  
*Jean Luc CHARLOU, Directeur de Recherche à l'IFREMER, Invité*  
*Christophe TOURNASSAT, Ingénieur de Recherche au BRGM, Invité*  
*Achim ALBRECHT, Ingénieur de Recherche à l'ANDRA, Invité*  
*Gilles BERGER, Directeur de Recherche au CNRS, Directeur de thèse*  
*Damien GUILLAUME, Maître de Conférence à l'Université Paul Sabatier, Co-directeur de thèse*

---

**Ecole doctorale :** *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace*

**Unité de recherche :** *LMTG*

**Directeur(s) de Thèse :** *Gilles BERGER, Damien GUILLAUME*

**Rapporteurs :** *Jean DUBESSY, Bernd GRAMBOW*



## Avant propos et remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG, UMR 5563 – CNRS, Université Paul Sabatier, IRD) à Toulouse, dans le cadre d'un contrat à durée déterminée de 3 ans avec l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA). Les études ont été financées par l'Andra et s'inscrivent dans le programme de recherche du groupement de laboratoire « Transfert » qui fédère plusieurs équipes de recherche autour du thème de la mobilité et du transfert des radionucléides dans le cadre du stockage des déchets de haute activité et à vie longue (HAVL). Les nombreuses rencontres organisées, réunissant les différents partenaires du projet, ont été pour moi l'occasion d'interactions fructueuses, d'une part avec l'Andra et d'autre part avec les autres équipes de chercheurs, notamment avec le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières), le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) et SUBATECH (Laboratoire de Physique Subatomique et des Technologies Associées).

Je tiens tout d'abord à remercier Gilles Berger, mon directeur de thèse, pour sa grande disponibilité et pour m'avoir permis de préparer cette thèse dans les meilleures conditions. J'aimerais dire ici à quel point sa grande modestie, sa pédagogie et son enthousiasme m'ont mis à l'aise pour engager toutes nos discussions scientifiques et pour progresser dans la connaissance de la géochimie. Gilles m'a offert au cours de ces trois années son savoir faire en expérimentation, son ouverture d'esprit et ses méthodes de raisonnement. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir communiqué sa passion avec tant de simplicité et de patience. J'adresse également mes remerciements à Damien Guillaume mon co-directeur de thèse pour m'avoir enseigné sa connaissance de la minéralogie et avoir suivi ce travail avec un grand intérêt.

Enfin j'adresse mes remerciements à Christine Destrigneville pour m'avoir permis d'assurer des vacances dans l'enseignement supérieur et pour s'être beaucoup investie dans la partie modélisation de cette thèse. Christine Destrigneville est une anglophone avertie et à ce titre, elle est la principale correctrice des deux publications présentées dans ce travail, mais aussi de mes répétitions avant les conférences, comme la Goldschmidt 2009 ou Migration 2009.

Le sujet de cette thèse a été initié et soutenu par Emmanuel Jacquot. En 2006, Emmanuel Jacquot était ingénieur modélisateur à l'Andra et il se questionnait déjà sur la réactivité de l'hydrogène dans l'argilite du Callovo-Oxfordien et de la façon d'en tenir compte dans les modèles de transports réactifs. Ce sont ses réflexions qui sont à l'origine de la problématique de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Eric Giffaut et Achim Albrecht, ingénieurs à l'Andra, pour m'avoir permis de participer à la vie scientifique de l'Andra au travers du GL « Transfert » et pour s'être toujours intéressé de près à mes travaux. Je tiens également à remercier Sophie Gauthier pour avoir énormément facilité toutes mes relations administratives avec l'Andra.

Je remercie tout particulièrement Jean Dubessy et Bernd Grambow pour avoir accepté de corriger et de juger ce travail, ainsi que Jean-Louis Dandurand, Jean-Luc Charlou et Christophe Tournassat pour avoir accepté de faire parti du jury.

La réalisation de toutes ces expériences haute température-haute pression aux limites techniques du matériel n'aurait pas été possible sans le support de l'atelier de mécanique, toujours disponible et compétent pour réparer des pièces en titane d'une valeur inestimable. Les réacteurs hydrothermaux utilisés lors de ce travail sont de véritables bijoux qui nécessitent de nombreux réglages de précision. Je remercie donc ici les orfèvres de la mécanique que sont Alain Pagès, Jean Claude Harrichoury, Alain Castillot et Pascal Gisquet.

Je tiens également à remercier les ingénieurs et techniciens des services techniques et d'analyses du LMTG, du CIRIMAT et du LA pour m'avoir formé aux différentes techniques d'analyses et m'avoir fait confiance sur les machines à n'importe quelle heure du jour et de la nuit. Je pense en particulier à, Maité Carayon, Carole Causserand, Thierry Aigouy, Stéphanie Mounic, Michel Thibaut, Vincent Fournier, Carole Boucayrand, Jean-François Mena, Pierre Alfonse et Eric Gardra.

Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans les autres étudiants. Mes remerciements sont tout d'abord à mes compagnons du bureau 045, Ekaterina Vasyukova, Stephane Perouti, German Aguilar, Aude Sturma et Jean Sebastien Moquet. Je voudrais aussi remercier tout les étudiants expérimentateurs géochimistes pour tous ces moments extraordinaires que nous avons passé ensemble, un grand merci à Teresa Roncal, Clément Courtieux, Guiseppe Saldi, Quentin Gautier, Marie Téla et Sergey Golubev.

En plus de l'environnement technique et social absolument excellent au LMTG, j'aimerais aussi souligner la qualité extraordinaire des échanges scientifiques en remerciant Oleg Pokrovsky, Jacques Schott, Gleb Pokrovski, Valérie Chavagnac, Pascale Benezeth et Stefano Salvi pour avoir partagé avec beaucoup de simplicité leur expertise en géochimie.

Je remercie également mes parents, mon frère et mes sœurs sans qui cette thèse n'existerait pas. Leur soutien sans faille au cours de toutes ces années d'étude fut pour moi un immense cadeau. Enfin, je voudrais terminer par un énorme merci à Elena, pour avoir partagé avec moi ses trois années de thèse et m'avoir offert tant de bonheur.

Chères Lectrices, Chers Lecteurs, vous qui avez commencé par lire ces quelques remerciements et qui avez bien raison car c'est une excellente entrée en matière, je vous souhaite maintenant une bonne lecture de ma thèse.

## **Sommaire**

<b>Sommaire</b> .....	1
Liste des tableaux hors publications.....	6
Liste des tableaux des publications. ....	7
Liste des figures hors publications .....	9
Liste des figures des publications.....	11
<b>Chapitre I. : Introduction</b> .....	15
I.1. La démarche de conception d'un stockage géologique. ....	15
I.2. Le comportement et la sûreté à long terme du stockage. ....	18
I.3. La corrosion des matériaux métalliques et la production d'hydrogène. ....	20
I.4. Objectifs et programme du présent travail.....	24
<b>Chapitre II. : Quelle réactivité attendue pour l'hydrogène ?</b> .....	28
II.1. Quelques bases de réflexion .....	28
II.2. Prévisions thermodynamiques .....	30
II.2.1. Solubilité de l'hydrogène.....	30
II.2.2. Potentiel redox .....	32
II.2.3. Diagrammes de Pourbaix (Eh/pH) .....	36
II.2.4. Simulations numériques .....	39
II.3. Les espèces réactives: considérations cinétiques.....	42
II.3.1. Les carbonates .....	42
II.3.2. Les sulfates et les sulfures .....	44
II.3.2.1. Les sulfates .....	45
II.3.2.2. La pyrite.....	47
II.3.3. Les oxydes de fer et les argiles.....	48
II.3.4. Les nitrates.....	51
II.4. Synthèse et définition du programme expérimental .....	52
<b>Chapitre III. : Méthodes expérimentales</b> .....	57
III.1. Description des réacteurs hydrothermaux .....	57
III.1.1. Autoclave Hastelloy .....	57
III.1.2. Autoclave Titane .....	59
III.1.3. Bombe Parr.....	60
III.2. Les contraintes de sécurité .....	61
III.3. Synthèse du programme expérimental entrepris .....	65
III.4. Techniques d'analyse des solutions .....	69
III.4.1. Chromatographie ionique .....	69
III.4.2. Iodométrie .....	71
III.4.3. Spectroscopie d'absorption atomique (AAS) .....	72
III.5. Techniques d'analyse des solides.....	73
III.5.1. Diffraction de rayon X .....	73
III.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la micro-analyse chimique EDS .....	74
III.5.3. Analyse chimique par microsonde électronique .....	74
III.5.4. Methode de Brunauer, Emmet et Teller (BET).....	75

III.5.5. Analyse du carbone total, carbone organique total et du soufre total .....	75
<b>Chapitre IV. : La réactivité de l'assemblage eau/argilite/H<sub>2</sub></b> .....	<b>78</b>
IV.1.Réactivité de l'assemblage Fluide/Argilite/H <sub>2</sub> entre 150 et 250°C.....	78
IV.1.1. Introduction .....	78
IV.1.2. Conditions expérimentales .....	79
IV.1.3. Résultats et discussion .....	80
IV.1.4. Synthèse .....	88
IV.2.Réactivité de l'assemblage Eau synthétique/Argilite/H <sub>2</sub> à 90°C. ....	89
IV.2.1. Introduction .....	89
IV.2.2. Conditions expérimentales .....	90
IV.2.3. Résultats .....	92
IV.2.2. Discussion .....	95
IV.3. Résumé et conclusion.....	96
<b>Chapitre V. : La réduction des sulfates par l'hydrogène</b> .....	<b>97</b>
V.1. Introduction .....	98
V.2. La réaction homogène en phase aqueuse : article 1 .....	99
V.2.1 Résumé .....	99
V.2.2 Experimental reduction of aqueous sulphate by hydrogen under hydrothermal conditions: implication for the nuclear waste storage .....	100
IV.3. La réaction catalysée par les argiles non ferrifères .....	126
V.4. La réaction catalysée par la magnétite .....	128
V.4.1. Le postulat de départ .....	128
V.4.2. Conditions expérimentales .....	130
V.4.3. Résultats et discussion.....	131
V.4.4. Conclusion.....	134
V.5. Les points clés de l'étude .....	135
<b>Chapitre VI. : La réduction de la pyrite par l'hydrogène</b> .....	<b>138</b>
VI.1. Introduction .....	138
VI.2. La réduction de la pyrite en pyrrhotite : article 2.....	139
VI.2.1. Résumé.....	139
VI.2.2. Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180°C: implication for the nuclear waste disposal. ....	140
1. Introduction .....	142
2. Experimental methods.....	144
2.1. Run materials.....	144
2.2 Reactors design .....	145
2.3. Experimental procedure .....	146
2.4. Calculation of the total amount of sulphide produced .....	148
3. Results .....	149
3.1. Nature and texture of the solid products .....	149
3.2. Kinetics measurements from solution data .....	154
3.2.1. Experiments with ultrafine pyrite particles .....	154
3.2.2. Experiments with sized pyrite particles .....	156



<i>Determination of the amount of sulphur released</i> .....	156
<i>Effect of temperature</i> .....	159
<i>Effect of <math>P_{H_2}</math></i> .....	161
<i>Effect of pH</i> .....	161
4. Discussion .....	162
4.1. The reaction mechanism: .....	162
4.2. The chemical affinity of the coupled reaction.....	163
4.3. Reaction far from equilibrium.....	166
5. Implications and conclusions .....	171
VI.3. Modélisations numériques .....	177
VI.4. La réduction des pyrites du Callovo-Oxfordien par $H_2$ .....	179
VI.5. Les points clés de l'étude .....	182
<b>Chapitre VII. : Conclusions et perspectives.</b> .....	184
VII.1. Conclusion .....	184
VII.2. Perspectives .....	188
VII.2.1. Intégration des résultats dans la démarche de sûreté .....	188
VII.2.2. L'impact de l'hydrogène en champ proche : exemple de la réduction des nitrates .....	190
VII.2.3. Vers de nouvelles études expérimentales .....	192
VII.2.4. Application des résultats à la problématique des fluides hydrothermaux médio- océaniques. ....	193
<b>Bibliographie</b> .....	195
<b>Annexe 1 : La réduction des nitrates par l'hydrogène</b>	207

## Liste des Tableaux

## **Liste des tableaux hors publications.**

- Tableau I-1** : ordres de grandeur relatifs à la durée de production d'hydrogène, à la pression et à l'extension du panache d'hydrogène d'après Xu et al. (2008) en fonction de la vitesse de corrosion des aciers des conteneurs dans une formation argileuse profonde. 23
- Tableau II.1** : Composition minéralogique de deux échantillons d'argilite représentatifs du Callovo-Oxfordien K100c (profondeur -462m) et K119c (profondeur -477m) (Gaucher et al.2004). 34
- Tableau II.2** : Composition calculée de l'eau porale de la formation du Callovo-Oxfordien (BRGM/RP-54416-FR, Gaucher et al., 2006). 35
- Tableau III.1** : Composition en pourcentage massique de l'alliage hastelloy C276 composant le réacteur Autoclave Engineers 58
- Tableau III.2** : Valeurs guides des seuils d'exposition à l'H<sub>2</sub>S pouvant provoquer la mort ou induire des effets irréversibles sur la santé. 64
- Tableau III.3** : Conditions expérimentales de l'ensemble du programme entrepris. 68
- Tableau III.4** : Temps de rétention des espèces anioniques analysées par chromatographie ionique. 71
- Tableau IV.1** : Caractéristiques des échantillons d'argilite du Callovo-Oxfordien utilisés pour les expériences réalisées entre 150 et 250°C. 79
- Tableau IV.2** : Conditions expérimentales des expériences de test sur la réactivité de l'assemblage Fluide/Argilite/H<sub>2</sub> entre 150 et 250°C. 80
- Tableau IV.3** : Caractéristiques de l'échantillon d'argilite du Callovo-Oxfordien utilisé pour les expériences réalisées à 90°C. 68
- Tableau IV.4** : Préparation de l'eau porale synthétique. Composition du fluide lors de sa mise à l'équilibre à 90°C avec l'argilite du Callovo-Oxfordien et comparaison avec les données du modèle THERMOAR du BRGM. L'échantillon p0cox90 représente la composition de l'eau à 25°C avant la mise à l'équilibre. 71
- Tableau V.1** : Conditions expérimentales des expériences de réduction des sulfates par l'hydrogène en présence de magnétite. 130
- Tableau VI-1** : Constantes de vitesses expérimentales et constantes de vitesses utilisées dans JCHESS pour modéliser la cinétique de réduction de la pyrite en pyrrhotite par H<sub>2</sub>. La valeur de la constante utilisée pour le calcul est obtenue par la conversion des heures en secondes de la valeur de la constante expérimentale. La dépendance à la racine carrée du temps est reproduite virtuellement en élevant au carré les temps de réactions simulés. 178

**Tableau VI-2 :** Calcul théorique du nombre de moles de sulfure produites lors des expériences préliminaires de tests sur l'assemblage eau/argilite du Callovo-Oxfordien/H<sub>2</sub>. La surface spécifique des pyrites framboïdales du Callovo-Oxfordien est calculée par des considérations géométriques pour un cube de pyrite de 1µm de côté et une densité de 5. La teneur en pyrite des échantillons d'argilite est considérée comme égale à 1%. 181

**Tableau A1 :** Résumé des conditions expérimentales pour les expériences de réduction des nitrates par H<sub>2</sub>. 209

### ***Liste des tableaux des publications.***

#### **Article 1 :**

**Table 1:** Summary of experimental conditions (HC and Ti labels refer to experiments conducted in HC-reactor and Ti-reactor, respectively). 108

**Table 2:** First Order rate constants and half-life for sulphate reduction by H<sub>2</sub> in the presence of sulphide. 111

**Table 3:** Proposed mechanism of sulphate reduction initiated by H<sub>2</sub>S as a function of pH range. 116

#### **Article2 :**

**Table 1:** Summary of experimental conditions. All the experiments have been conducted with a 27 mmol/L NaCl solution. Run #P8 (\*) and #P9 (\*\*) are particular run performed without calcite. In these two experiments, the pH was fixed at 10 or 5 by adding respectively NaOH or HCl to the solution. 146

**Table 2:** Rate constants for pyrite reduction into pyrrhotite by H<sub>2</sub> at far from equilibrium. 169

## Liste des Figures

## Liste des figures hors publications

- Figure I-1** : Alvéole de stockage de déchets C en configuration d'exploitation et vue du surconteneur en acier pour les déchets C vitrifiés. 17
- Figure I-2** : Alvéole de stockage de déchets B en configuration d'exploitation et vue du surconteneur en béton. 17
- Figure I-3** : Evolution thermique du Callovo-Oxfordien en fonction du temps, dans le cas d'un stockage de colis de combustibles usés (Andra, 2005). La température ambiante à la profondeur du stockage est de 25°C. 19
- Figure I-4** : Schéma des transformations minéralogiques et des transferts d'éléments à l'interface fer-argile (adapté d'après Martin et al., 2008). Dans ce scénario, l'hydrogène migre du conteneur en acier vers la formation du Callovo-Oxfordien mais n'interagit pas chimiquement avec son environnement. 22
- Figure I-5** : Stratégie expérimentale et programme détaillé. 26
- Figure II-1** : Dépendance du logarithme de la constante de Henry de l'hydrogène dans l'eau en fonction de la température et de la pression totale (swvp= pression de vapeur saturante). Les symboles proviennent de données expérimentales et les courbes sont issues des calculs de Stefansson et Seward (2003) basés sur les équations d'état pour les gaz (EOS). 31
- Figure II-2** : Potentiel redox de quelques réactions d'importance dans des eaux naturelles à pH 7 (flèches noires) et à pH 8 (flèches grises) d'après Sigg (1999). Le potentiel redox est calculé pour une activité de [Ox]=1 et [Red]=1 ; sauf dans le cas de Mn et Fe :  $[Mn^{2+}] = 1.10^{-6}$  M et  $[Fe^{2+}] = 1.10^{-6}$  M. 33
- Figure II-3** : Diagramme Eh/pH du système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 25°C (A) et 100°C (B) pour des concentrations totales en fer dissous de 10<sup>-5</sup> mol.kg<sup>-1</sup> et de carbonate 10<sup>-3</sup> mol.kg<sup>-1</sup> 36
- Figure II-4** : Diagramme Eh/pH du système Fe-S-H<sub>2</sub>O à 25°C (A) et 100°C (B) pour des concentrations totales en fer dissous de 10<sup>-5</sup> mol.kg<sup>-1</sup> et de soufre 10<sup>-3</sup> mol.kg<sup>-1</sup> 38
- Figure II-5** : Exemple de réactions minérales induites par une accumulation d'hydrogène 40
- Figure II-6** : Exemple de composition des gaz dans le fluide de Rainbow (36°14'N-MAR) : fumeur noir de la dorsale médio-océanique atlantique. L'hydrogène est produit en très grande quantité par serpentinisation et conduit à des réactions de type Fischer-Tropsch responsables de la formation de méthane (Reproduit avec la permission de J.L. Charlou, IFREMER, Brest). 43
- Figure II-7** : Diagramme d'Arrhenius représentant le log du temps de demi-vie du sulfate obtenu lors d'études expérimentales de TSR en fonction de l'inverse de la température de réaction (1000/T en Kelvin). 45

**Figure III-1** : Photo du réacteur Autoclave Engineers en Hastelloy C276 et des systèmes connexes de régulation de la pression, de la température et de prélèvement. 59

**Figure III-2** : Photo du réacteur Parr en Titane et des systèmes de prélèvement et injection de fluide. 60

**Figure III-3** : Photo des bombes Parr utilisé pour les expériences à 90°C : argilite du Callovo-Oxfordien/ Eau synthétique de la formation/ H<sub>2</sub>. Le réservoir de gaz supplémentaire, le système de prélèvement en titane et la soupape de sécurité sont des modifications techniques apportées aux bombes Parr. 61

**Figure III-4** : Mesure de la composition du gaz contenus dans le réacteur après 400h de chauffe à 280°C et 100 bars. Comparaison avec le mélange initiale Ar/10%H<sub>2</sub> et validation de la qualité de la mesure par analyse d'un mélange étalon. 63

**Figure IV-1** : Concentration en sulfure aqueux (H<sub>2</sub>S et HS<sup>-</sup>) en fonction du temps mesurée lors des expériences fluide/argilite/H<sub>2</sub> à 250°C. 81

**Figure IV-2** : Concentration en sodium (symboles noirs) et en sulfate (symboles vides) en fonction du temps mesurée lors des expériences réalisées à 250°C avec le fluide initial à 11 mmol/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sous Ar (symboles carrés) et sous hydrogène (symboles ronds). 82

**Figure IV-3** : Concentration en sulfure aqueux (H<sub>2</sub>S et HS<sup>-</sup>) en fonction du temps mesurée lors des expériences fluide/argilite/H<sub>2</sub> à 250°C pour deux échantillons d'argilite différents : EST 25687 et EST 20433. 83

**Figure IV-4** Concentration en sulfure aqueux (H<sub>2</sub>S et HS<sup>-</sup>) en fonction du temps mesurée lors des expériences fluide/argilite/H<sub>2</sub> à 150, 200 et 250°C. 84

**Figure IV-5** : Pyrites framboïdales de l'argilite après réaction à 250°C sous argon (A) et sous hydrogène (B) 86

**Figure IV-6** :  $\delta^{34}\text{S}$  (en ‰ vs CDT) des précipités de CuS en fonction du temps (heures). Les précipités de CuS représentent la fraction aqueuse des sulfures produits lors des expériences fluide/argilite/H<sub>2</sub> à 250°C précipités par le chlorure de cuivre (CuCl<sub>2</sub>). CDT= Canon Diablo Troilite : standard international. 87

**Figure IV-7** : Composition en majeurs du fluide avant réaction et après 5 mois de réaction à 90°C sous Ar (#COX-Ar) et sous 7 bar d'H<sub>2</sub> (#COX-H<sub>2</sub>). 92

**Figure IV-8** : Image MEB des pyrites framboïdales de l'échantillon d'argilite du Callovo-Oxfordien EST25697 après 5 mois de réaction à 90°C sous argon (colonne A) et après 5 mois de réaction à 90°C sous 7 bars d'H<sub>2</sub> (colonne B). Les images prises à des échelles similaires sont placées en vis-à-vis pour faciliter la comparaison. 94

**Figure V-1** Concentration en sulfates (mmol/L) en fonction du temps (heure) mesurée lors d'expérience de réduction des sulfates aqueux par H<sub>2</sub> (P<sub>H<sub>2</sub></sub>=4 bar) en présence de Montmorillonite de Crook échangée Na (3g/L) à 250°C. La présence d'argile étant supposée être un catalyseur de la réaction. La présence de soufre élémentaire (0,35g/L) se dissociant en

sulfate et en H<sub>2</sub>S à cette température a également été testée pour initier la réaction et favoriser la catalyse. 127

**Figure V-2** : effet de la présence d'hydrogène sur la sorption des sulfates sur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à 125°C et 275°C. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 10 g.L<sup>-1</sup> et KCl 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> (d'après Mansour, 2008) 129

**Figure V-3** : Concentration en sulfate (ppm) en fonction du temps (heures) mesurée lors de l'expérience #Mag1 de réduction de sulfate par H<sub>2</sub> (P<sub>H<sub>2</sub></sub>=8 bar) en présence de magnétite (5g/l), à 120°C. Le pH initial est fixé par ajout d'HCl. Attention à l'échelle pour la concentration en sulfate : de 440 à 465 ppm. 132

**Figure V-4** : Concentration en sulfate (ppm) en fonction du temps (heures) mesurée lors de l'expérience #Mag2 de réduction de sulfate par H<sub>2</sub> (P<sub>H<sub>2</sub></sub>=8 bar) en présence de magnétite (5g/l), à 120°C. Le pH est tamponné par la calcite. Attention à l'échelle pour la concentration en sulfate : de 420 à 445 ppm. 134

**Figure VI-1** : Comparaison de la concentration en sulfures en fonction de temps mesurée expérimentalement et calculée par JCHESS dans le cas des expériences de réduction de la pyrite en pyrrhotite par l'hydrogène dans une solution à 27 mmol/L de NaCl tamponnée par la calcite 178

**Figure VII-1** : Variation de la concentration sulfure et du pH en fonction du temps calculée par JCHESS dans le cas d'une réduction de la pyrite par 18 bars d'H<sub>2</sub> à 90°C et d'une précipitation de pyrrhotite. Le système modélisé s'apparente à celui du COX pour la pyrite (rapport eau/roche et surface spécifique similaire) mais la minéralogie est simplifiée (uniquement calcite) et la solution ne contient que du sodium et du chlore (27mmol/L). 189

**Figure A1** Variation de la concentration en nitrate en fonction du temps mesurée lors d'expérience de réduction des nitrates par H<sub>2</sub> entre 150 et 250°C dans deux réacteurs de constructions différentes : Hastelloy C 276 (alliage de Ni, Cr, Mo, W, Fe, C) et titane. 210

## **Liste des figures des publications**

### **Article1 :**

**Figure 1 (a)**: Variation in sulphate concentration as a function of time at 250, 280, 300°C and 16 bar H<sub>2</sub> partial pressure. These experiments were conducted in an Hastelloy-C276 reactor with elemental sulphur as initiator and in situ initial pH = 2.4. **(b)**: Variation in sulphate concentration with respect to time at 280°C. These experiments show the sulphate reduction dependence upon hydrogen, in-situ initial pH and elemental sulphur. These experiments were conducted in a Ti-reactor. 109

**Figure 2**: Plot of  $\ln ([SO_4^{2-}]/[SO_4^{2-}]_0)$  against time for all the experiments under H<sub>2</sub> pressure and initiated with elemental sulphur.  $[SO_4^{2-}]$  is the concentration of sulphate at time t and  $[SO_4^{2-}]_0$  is the concentration after the 24 hours 250°C stage when sulphur disproportionation is complete. The first-order rate constant of sulphate reduction is given by the slope of linear regressions (expressed in h<sup>-1</sup>). 111



**Figure 3:** Arrhenius plot of the inverse of reaction temperature ( $1000/T$  with  $T$  in Kelvin) against the logarithm of the sulphate half-life and comparison with other published TSR experiments. 112

**Figure 4:** Plot of several experimentally-derived rate constants versus pH at  $T = 280^\circ\text{C}$ , showing the rate-pH dependence of sulphate reduction. The solid line is a guide for the eyes. The dashed line indicates the rate drop in the neutral pH range. 113

## **Article2 :**

**Figure 1:** XRD powder patterns of starting pyrite and reacted pyrite at the end of run #P15 ( $180^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=18$  bar, 300 hours of reaction). The only by-product of the reaction of pyrite with  $\text{H}_2$  in calcite buffered solution is pyrrhotite (po). 150

**Figure 2:** SEM pictures in secondary electron mode of the 40-80 $\mu\text{m}$  sized pyrite particles under various experimental conditions after 300 hours. (a) Fresh pyrite grain after ultrasonic cleaning showing smooth surface with sharp edges, (b) partially reacted pyrite at  $90^\circ\text{C}$   $P_{\text{H}_2} = 8$  bar, (c) partially reacted pyrite at  $150^\circ\text{C}$   $P_{\text{H}_2} = 8$  bar, (d) partially reacted pyrite at  $150^\circ\text{C}$   $P_{\text{H}_2} = 15$  bar, (e) partially reacted pyrite at  $150^\circ\text{C}$   $P_{\text{H}_2} = 18$  bar, (f) partially reacted pyrite at  $180^\circ\text{C}$   $P_{\text{H}_2} = 18$  bar. As the temperature and  $P_{\text{H}_2}$  increase, the amount of pyrrhotite covering the pyrite particles increase. Pyrrhotite appears as isolated clumps or islands preferentially located in reactive sites of high excess surface energy such as grain edges and corners, defects, cleavages and fractures. (g,h) detail of the precipitated pyrrhotite growing inside the dissolution pits of pyrite  $150^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 8$  bar. Dark grey regions are unaltered pyrite and light grey regions are pyrrhotite. 151-152

**Figure 3:** SEM images in secondary and backscattered electron mode of the 40-80  $\mu\text{m}$  partially reacted pyrite particle after 300 hours at  $150^\circ\text{C}$  under  $P_{\text{H}_2} = 18$  bar observed in cross section. (a,b,c) Pyrrhotite appears to precipitate in replacement of pyrite in a highly porous microstructure. The sharp reaction front between pyrite and pyrrhotite is clearly visible. Pyrrhotite crystallites are larger at the reaction front than in the surface. (d) Quantitative microprobe analysis clearly demonstrates the difference in Fe/S atomic ratio for these minerals with 0.51 for pyrite and 0.92 for pyrrhotite. EDS analysis clearly point-out the difference in iron content between pyrite (e) and pyrrhotite (f). 153

**Figure 4:** Comparison of aqueous sulphide concentration as a function of time for experiments conducted with ultrafine pyrite particles ( $<40\mu\text{m}$ ) and sized particles (40-80 $\mu\text{m}$ ). Ultrafine pyrite particles exhibit a high reactivity. A sulphide concentration plateau is observed after 100 hours elapsed time. Pyrite reduction is clearly measurable even at  $90^\circ\text{C}$ . 155

**Figure 5:** Comparison on calculated and measured concentration of calcium released in solution as a function of measured sulphide released in solution. (a)  $150^\circ\text{C}$ , (b)  $180^\circ\text{C}$ . 157

**Figure 6:** Amount of sulphide produced as a function of time at  $150^\circ\text{C}$  and  $180^\circ\text{C}$ . Comparison between the amount of sulphide measured in the aqueous part of the reactor and the total amount of sulphide produced taking into account the calculated gaseous part. The amount of sulphide in the gas phase depends on aqueous sulphide, temperature, gas phase volume and pH of the solution. 159

**Figure 7:** Effect of temperature on the total amount of sulphide produced in the system (liquid + gas) as a function of time, a)  $P_{H_2} = 8$  bar and b)  $P_{H_2} = 18$  bar. 160

**Figure 8:** Effect of hydrogen partial pressure on the amount of sulphide produced in the system (liquid + gas) as a function of time. 161

**Figure 9:** PHREEQC simulation of pyrite dissolution in calcite buffered solution (27 mM NaCl solution) at 150°C. a) Saturation index of pyrite and pyrrhotite as a function of dissolved pyrite ( $\mu\text{mol}$ ) under  $P_{H_2} = 8$  bar. b) Saturation index of pyrite as a function of dissolved pyrite (mmol) under  $P_{H_2} = 8$  or 18 bar in the case that pyrrhotite precipitate when its saturation is reached. 163-164

**Figure 10:** Plot of the amount of formed sulphide ( $n_{H_2S}$ ) versus square root of time and linear regression lines. (a) 8 bar; (b) 18 bar. 168

**Figure 11:** Arrhenius plot of the inverse of reaction temperature ( $1000/T$  with  $T$  in Kelvin) against the logarithm of the rate constant ( $\text{Log } k$ ) for pyrite reduction under 8 and 18 bars  $H_2$  partial pressure. 169

**Figure 12:** The dependence of  $\log k$  (with  $k$ =rate constant in  $\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}^{0.5}$ ) versus  $\log [P_{H_2}]$ . 170

**Chapitre I.**

**Introduction.**

# Chapitre I. : Introduction

Cette introduction situe dans un premier temps le contexte de l'étude, en apportant une description générale de la démarche de conception d'un stockage géologique de déchets radioactifs de haute activité et à vie longue. Dans un deuxième temps, la vision actuelle du comportement et de la sûreté du stockage est exposée. Cette analyse met en avant la problématique de la corrosion des matériaux métalliques du stockage et de la production d'hydrogène associée. C'est précisément sur la réactivité géochimique de cet hydrogène au sein de la formation géologique hôte que repose la problématique de cette thèse. Enfin les objectifs de ce travail ainsi que la démarche adoptée sont présentés.

## ***1.1. La démarche de conception d'un stockage géologique.***

Le stockage des déchets radioactifs constitue un problème important de notre société. Les déchets produits sont classés en trois catégories. La catégorie A comprend les déchets de faible et moyenne activité ne renfermant que des émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$  à vie courte et moyenne (< 30 ans). La catégorie B comprend des déchets de faible et moyenne activité à vie longue (MAVL) renfermant des émetteurs  $\alpha$  de longue période. Enfin, la catégorie C comprend les déchets de très haute activité à vie longue (HAVL) : en grande majorité les combustibles usagés des centrales électriques nucléaires (la production d'électricité est en France à 80% d'origine nucléaire).

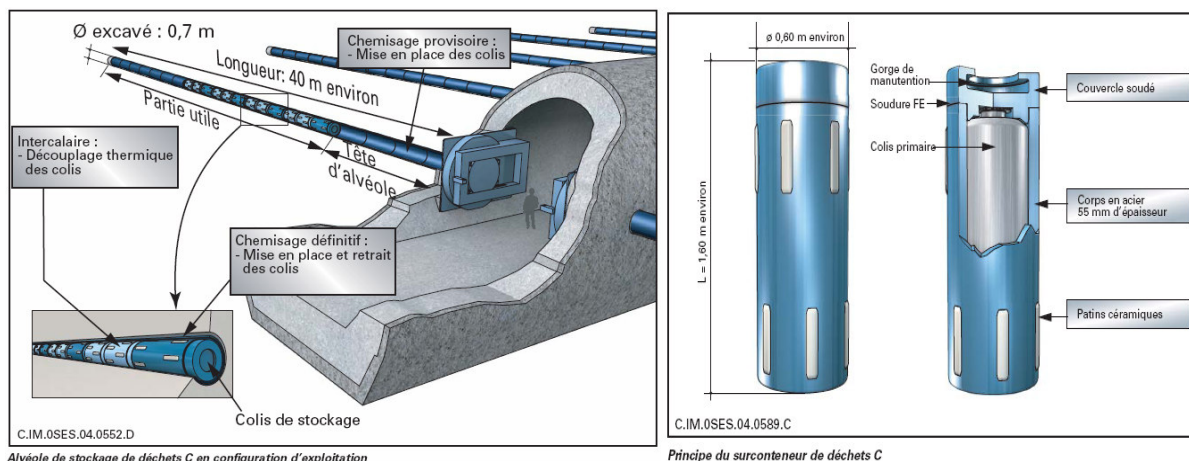
Aujourd'hui en phase de retraitement et de stockage provisoire, les déchets de haute activité sont éventuellement destinés, à moyen terme, à être stockés en formation géologique profonde. Les déchets de haute activité représentent 0,2% du volume total des déchets radioactifs français, mais concentrent à eux seul 95% de la radioactivité. Au 31 décembre 2007, il existe 2293 m<sup>3</sup> de déchets de haute activité. L'inventaire national de l'Andra prévoit un stock de 3679 m<sup>3</sup> en 2020 et de 5060 m<sup>3</sup> en 2030.

En effet, la loi du 30 décembre 1991 sur la gestion des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue, a confié à l'Andra, Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, la mission d'évaluer la possibilité d'un stockage des déchets en formation géologique profonde,

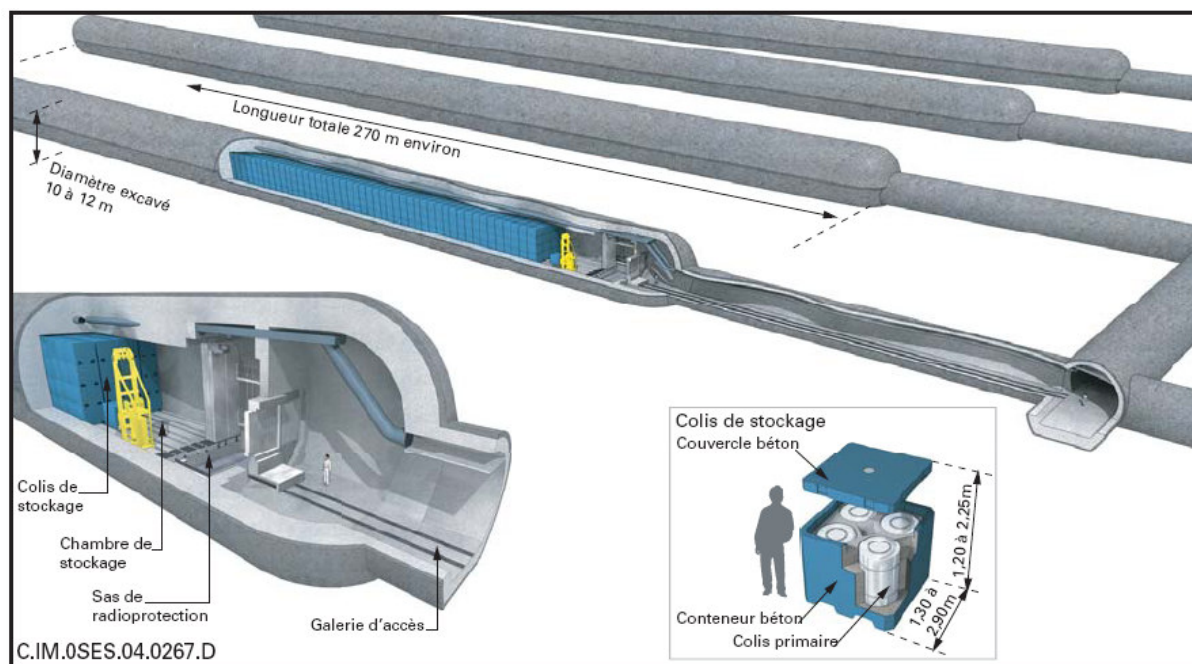
notamment grâce à la réalisation d'un laboratoire souterrain. La loi de programme du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs a précisé et complété le contenu des missions d'intérêt général de l'Andra, notamment en définissant les déchets radioactifs comme des matières valorisables.

Ainsi, depuis 1991, l'Andra a engagé un important programme de recherches pour l'étude de faisabilité d'un stockage réversible en formation argileuse. Un élément clé a été l'étude du site de Meuse/Haute-Marne (Nord-Est de la France) et d'une roche argileuse dure (argilite) âgée d'environ 155 millions d'années, le Callovo-Oxfordien, située à une profondeur de 400 à 600 m dans l'Est de la France. Par sa nature et l'agencement de ces minéraux ainsi que par leur forte compacité et leur faible perméabilité, la formation argileuse du Callovo-Oxfordien présente des propriétés intrinsèques intéressantes pour l'étude d'un stockage géologique de déchets radioactifs.

Un grand nombre de travaux sont donc actuellement menés pour proposer et tester des concepts de stockage en mesure d'assurer leur sécurité pendant la durée d'activité radioactive dangereuse pour l'homme et l'environnement. Une installation de stockage comprendrait des installations de surface, des ouvrages reliant la surface et le fond, ainsi que des installations souterraines. L'architecture proposée pour les installations souterraines est horizontale sur un seul niveau permettant ainsi de limiter l'extension verticale. Les zones de stockage sont distinctes selon les déchets et le stockage est fractionné en sous ensemble. Ces différentes installations permettent la construction progressive du stockage, leur transfert de la surface vers les installations souterraines, l'observation et la surveillance, ainsi que la fermeture des différents ouvrages lorsqu'elle est décidée dans le cadre d'une gestion réversible du processus de stockage. Les déchets C (HAVL), préalablement vitrifiés, sont placés dans des conteneurs et sur-conteneurs métalliques pour constituer un colis. Les déchets B (MAVL), suivant leur nature sont conditionnés dans du bitume, dans du béton ou par compactage. Ces déchets sont ensuite placés dans des fûts en béton ou en acier. Entre les colis et la roche hôte, une barrière ouvragée est mise en place. Cette barrière est composée d'une argile ou bentonite préalablement compactée pour les déchets C, et par des ouvrages en béton pour les déchets B. Les Figures I-1 et I-2 présentent l'architecture proposée pour les installations souterraines en formation géologique profonde des déchets C et B.



**Figure I-1 : Alvéole de stockage de déchets C en configuration d'exploitation et vue du surconteneur en acier pour les déchets C vitrifiés.**



**Figure I-2 : Alvéole de stockage de déchets B en configuration d'exploitation et vue du surconteneur en béton.**

L'une des finalités principales du stockage en formation géologique profonde est d'offrir la possibilité de disposer d'une installation qui puisse, à terme, se passer de l'intervention de l'homme et évoluer de manière passive en toute sûreté. Pour ce faire, il est nécessaire de disposer d'un ensemble de connaissances permettant de décrire avec un degré de confiance élevé le comportement à long terme du stockage et de servir de base à l'analyse de sûreté.

L'analyse de sûreté s'appuie d'abord sur une connaissance approfondie des phénomènes susceptibles de se dérouler dans le stockage et sur la compréhension du comportement à long

terme du stockage et de son environnement. Cette démarche repose sur une identification et une caractérisation des phénomènes régissant l'évolution du stockage et des interactions entre ses constituants.

## ***1.2. Le comportement et la sûreté à long terme du stockage.***

La description de l'évolution phénoménologique d'un ensemble de composants ouvragés (colis, alvéoles, galeries, puits...) et naturels (couches géologiques hôtes et encaissants) suppose de disposer d'une vision d'ensemble des processus régissant l'évolution du stockage et de leur couplage.

Lorsque la fermeture des ouvrages est décidée, leur resaturation par les eaux des argilites s'initie, ainsi que celle des argilites éventuellement désaturées à leur pourtour par la ventilation pendant l'exploitation. Compte tenu de la faible perméabilité ( $10^{-12}$  à  $10^{-14}$  m/s) des argilites, ce processus est lent. Les évolutions thermique et hydraulique du stockage et de son environnement définissent le cadre de son évolution chimique.

La mise en place des colis exothermiques, s'accompagne d'une hausse progressive, mais transitoire de la température dans le stockage et le Callovo-Oxfordien. Elle passe par un pic, puis décline avec la décroissance radioactive des déchets.

L'évolution thermique du stockage est appréhendée à différentes échelles : au niveau des alvéoles de stockage et des premiers mètres de Callovo-Oxfordien, à leur pourtour (champ proche) et de façon plus globale, à l'échelle de la formation géologique (champ lointain).

Dans les alvéoles des déchets C, les maxima de température de l'ordre de 90°C, sont atteints en quelques centaines d'années (100 à 500 ans). Les températures s'homogénéisent ensuite autour de 40 à 70°C en 3000 ans. Ces niveaux de température diminuent ensuite et la durée essentielle de la charge thermique dans le Callovo-Oxfordien est limitée à quelques dizaines de milliers d'années (Figure I.3).

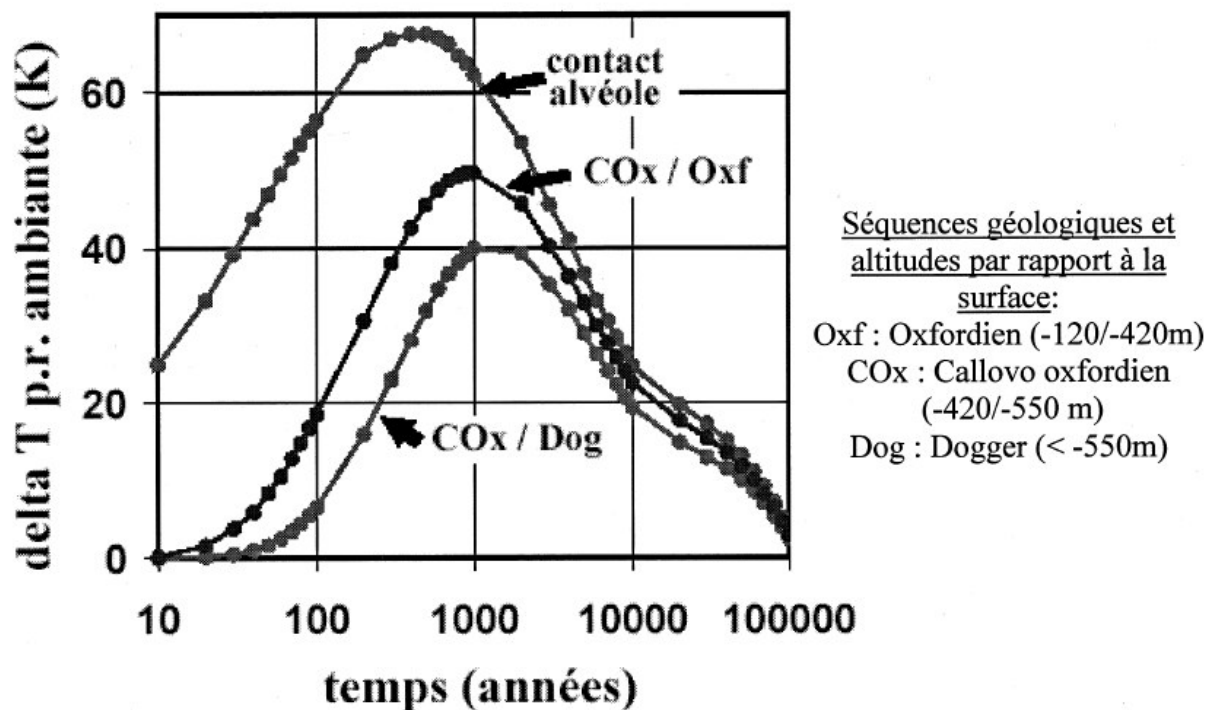


Figure I-3 : Evolution thermique du Callovo-Oxfordien en fonction du temps, dans le cas d'un stockage de colis de combustibles usés (Andra, 2005). La température ambiante à la profondeur du stockage est de 25°C.

Une autre composante majeure de l'évolution phénoménologique est l'évolution hydraulique du stockage. Couplée à l'évolution chimique, elle détermine la mobilité des radionucléides relâchés et leur transfert vers la biosphère.

Par exemple, la dégradation chimique des bétons par les eaux du Callovo-Oxfordien altère progressivement les propriétés mécaniques des soutènements en béton des ouvrages du stockage. Par la suite, la corrosion des métaux entraîne une perte progressive de l'étanchéité des colis et la dissolution aqueuse du verre libère progressivement les radionucléides. Après relâchement, la solubilité des radionucléides, leur mobilité et leur transfert éventuel dans les argilites du Callovo-Oxfordien dépendent des conditions chimiques environnantes. Ces conditions géochimiques sont elle-même influencées par chacune des étapes d'altération de la barrière ouvragée :

- perturbation oxydante lié à l'apport d'oxygène par l'air de ventilation en période d'exploitation.
- perturbation alcaline des argilites liée à la dégradation des bétons
- interactions fer-argile liées à la corrosion des colis de stockage.

Ces perturbations concernent principalement le champ proche et leur extension ne devraient pas dépasser quelques centimètres à un mètre (Andra, 2005).

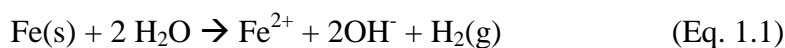


La démarche de sûreté repose sur la prise en compte et une actualisation permanente des connaissances scientifiques acquises sur l'ensemble de ces phénomènes. Ce travail débouche in fine, sur des évaluations quantitatives de la performance globale, notamment sous la forme d'indicateurs caractérisant l'impact éventuel du stockage sur l'homme et l'environnement. Cette dernière étape repose sur la mise en œuvre de logiciels et de codes numériques spécifiques et prédictifs.

### ***1.3. La corrosion des matériaux métalliques et la production d'hydrogène.***

Une des évolutions géochimiques marquantes, dans le scénario précédemment exposé, serait une production de gaz, dont le principal mécanisme de génération est la corrosion des matériaux métalliques liée à la resaturation par les eaux des argilites. Dans ce cas, le gaz généré serait de l'hydrogène, et compte tenu de la très faible vitesse de corrosion, ce phénomène perdurerait sur une longue période. La principale phase de production d'hydrogène dure quelques milliers d'années (de l'ordre de 5.000 ans) dans les alvéoles de stockage de déchets C et quelques centaines d'années (de l'ordre de 500 ans) dans les alvéoles B. Après quelques milliers d'années, les flux d'hydrogène diminuent progressivement et la resaturation se poursuit lentement. La resaturation progressive du stockage en grand s'achève à l'échelle de 100.000 à 200.000 ans après la fermeture.

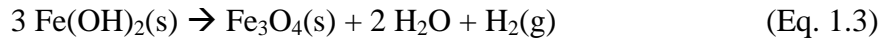
Lors de la fermeture des ouvrages, l'oxygène sera consommé rapidement et des conditions anoxiques prévaudront. La corrosion des aciers dans des conditions réductrices peut être exprimée comme suivant :



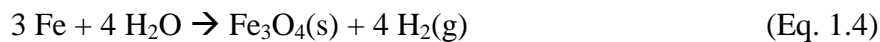
Une partie des ions hydroxydes générés par cette réaction pourront être impliqués dans la dissolution des argilites entourant les colis ou dans la précipitation de carbonates et d'hydroxydes de fer. Une autre partie des ions OH<sup>-</sup> sera impliquée dans la réaction 1.2 :



Fe(OH)<sub>2</sub>(s) est métastable dans les conditions anoxiques et sera converti thermodynamiquement en magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) suivant la réaction de Shikorr (Eq. 1.3) (Reardon, 1995, Ortiz et al., 2002):



La combinaison des réactions 1.1, 1.2 et 1.3 conduit au bilan (Eq. 1.4) :



La migration des gaz dans des formations géologiques argileuses a déjà fait l'objet d'études qui ont permis de mettre en évidence certains comportements marquants en fonction des pressions de gaz mises en jeu (Galle, 2000 ; Ortiz et al., 2002 ; Lassabatère et al., 2004, Andra, 2005). L'hydrogène se dissout jusqu'à saturer l'eau en champ proche. L'excédent s'exprime alors sous forme gazeuse et migre par écoulement diphasique au travers de la zone endommagée jusque dans les galeries et dans les argilites saines après que la pression de gaz ait suffisamment augmenté pour permettre l'entrée du gaz dans la roche. L'extension du panache d'hydrogène dans la formation est alors de plusieurs dizaines de mètres après 5000 ans.

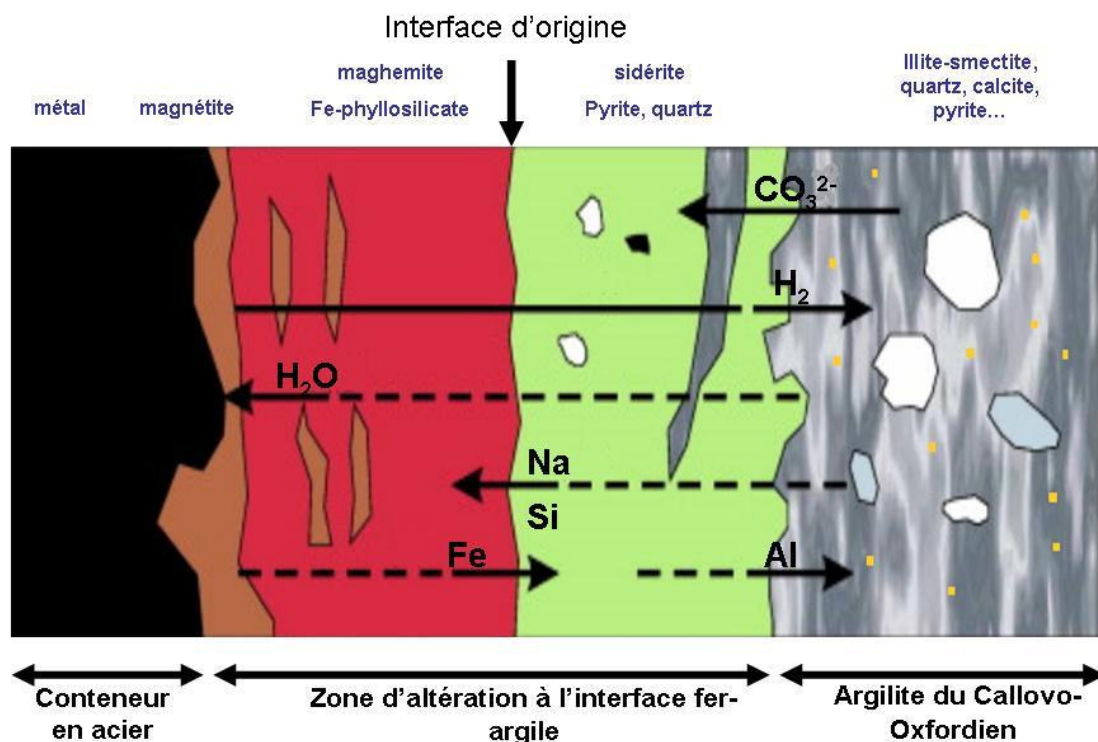
Jusqu'à présent, les critères retenus pour évaluer l'impact d'une pression de gaz dans le milieu géologique reposaient essentiellement sur l'estimation des vitesses de corrosion des conteneurs en acier et la modélisation du transport diphasique de l'hydrogène en fonction des propriétés physiques du milieu (saturation en eau, perméabilité au gaz, diffusion effective, conductivité hydraulique...).

Les évolutions récentes des modèles de transport réactif intègrent la réactivité du fer issu de la corrosion de la barrière ouvragée, notamment avec l'argile (De Combarieu et al., 2007 ; Samper et al., 2008 ; Xu et al., 2008 ), et prennent en compte des facteurs variant avec le temps tels que la saturation en eau ou la température.

Les résultats de ces simulations montrent que le principal produit de corrosion est la magnétite, mais qu'une grande partie du fer diffuse du conteneur en acier vers la bentonite et le milieu géologique. Des réactions de sorption, précipitation et dissolution impliquant le fer sont alors possibles. La Figure I-4 présente schématiquement la zonation des différents produits de corrosion et les transformations minéralogiques induites par la migration du fer. Dans ce scénario proposé par Martin et al. (2008), les produits de corrosion sont

principalement de la magnétite et au contact de la couche de corrosion des argiles néoformées riches en fer apparaissent (nontronite, minnesotatite, saponite). Ensuite, le carbonate apporté par l'argilite de la formation précipite sous forme de siderite ( $\text{FeCO}_3$ ).

Tous ces mécanismes de dissolution précipitation semblent plutôt favorables à une diminution de la porosité. D'où l'importance de prendre en compte ces facteurs géochimiques dans la modélisation de la diffusion de l'hydrogène depuis les conteneurs en acier vers la formation géologique.



**Figure I-4 : Schéma des transformations minéralogiques et des transferts d'éléments à l'interface fer-argile (adapté d'après Martin et al., 2008).** Dans ce scénario, l'hydrogène migre du conteneur en acier vers la formation du Callovo-Oxfordien, mais n'interagit pas chimiquement avec son environnement.

Plus en détail, de nombreuses études expérimentales (Habert, 2001 ; Guillaume, 2002 ; Lantenois, 2003 ; Perronet, 2004 ; de Combarieu et al, 2007 ; Martin et al, 2008 ; Gaudin et al., 2009) ont été menées sur l'interaction fer-argile. Elles ont montré que la réduction du fer ferrique de la structure des argiles par la présence de fer métal se traduit par une amorphisation du matériau avec formation d'autres silicates (argileux ou non). Les silicates secondaires sont de type chlorite à haute température ( $300^\circ\text{C}$ , Guillaume, 2002) et de type serpentine ou berthiérine à basses température ( $80^\circ\text{C}$  ; Haber, 2001 ; Lantenois, 2003 et Perronet, 2004).

A ces observations expérimentales sur l'interaction fer-argile s'ajoutent les données sur les vitesses de corrosion issues de nombreuses études expérimentales et de modélisation (Ortiz et al., 2002 ; Reardon, 2005 ; Féron et al., 2008 ; Xu et al., 2008). Ces vitesses dépendent notamment du flux d'eau au contact des conteneurs en acier, de la température et de la vitesse des réactions à l'interface fer-argile. Au final, la quantité d'hydrogène produite dépend principalement de la vitesse de corrosion, de la quantité de fer disponible et de la géométrie des galeries.

Récemment, Xu et al. (2008) ont réalisé des simulations numériques reliant vitesse de corrosion, réactivité géochimique en contexte de stockage en couche argileuse profonde (argilite d'Opalinus) et production d'hydrogène. Ces modélisations génériques, de transports réactifs, ne reflètent pas exactement les conditions de stockage dans le Callovo-Oxfordien, mais apportent un certain nombre d'ordres de grandeurs essentiels à la compréhension du comportement physique de l'hydrogène dans le milieu géologique.

Ainsi, dans leur modèle Xu et al. (2008) proposent une gamme de durée de production et de pression d'hydrogène en fonction de la vitesse de corrosion des aciers, dans l'hypothèse d'une température constante de 40°C et tenant compte de la saturation en eau des argilites. Ces données sont présentées dans le Tableau I-1:

	Vitesse de corrosion lente	Vitesse de corrosion rapide
Vitesse de Corrosion	$2,0 \cdot 10^{-12}$ mol/m <sup>2</sup> /s	$2,0 \cdot 10^{-11}$ mol/m <sup>2</sup> /s
Durée de production d'H <sub>2</sub>	150.000 ans	23.000 ans
Temps de retour de la pression d'H <sub>2</sub> à la valeur du fond géochimique	200.000 ans	35.000 ans
Pression après 5000 ans	81 bar	100 bar
Extension du panache d'H <sub>2</sub> après 5000 ans	20 m	50 m

**Tableau I-1 : ordres de grandeur de la durée de production d'hydrogène, de la pression et de l'extension du panache d'hydrogène d'après Xu et al. (2008) en fonction de la vitesse de corrosion des aciers des conteneurs dans une formation argileuse profonde.**

Ces modèles, bien que déjà élaborés, n'intègrent pas la possible réactivité géochimique de l'hydrogène avec le fluide et les roches de la formation. On peut alors se demander pourquoi l'hydrogène ne serait pas pris en compte au même titre que le fer dans les modélisations des interactions produits de corrosion – argilite.

En effet, l'hydrogène en tant qu'agent réducteur, peut être impliqué dans un grand nombre de réactions redox. Dans cette hypothèse, l'hydrogène produit serait susceptible d'être consommée en partie ou totalement suivant les vitesses des réactions mises en jeu. En retour, les caractéristiques initiales de l'argilite et de l'eau porale seraient modifiées suivant la nature de ces réactions. De plus, la modification du potentiel redox engendrée par ces réactions peut avoir une forte influence sur la mobilité et la complexation des radionucléides ainsi que sur la stabilité de certains composés organiques. De plus, l'extension rapide du panache d'hydrogène fait que la formation est affectée sur plusieurs dizaines de mètres après quelques milliers d'années, la perturbation concerne donc le champ proche comme le champ lointain.

On conçoit alors l'importance d'identifier ces réactions, et de déterminer leurs vitesses dans le contexte du stockage. Ce travail fait partie intégrante de la démarche d'analyse de sûreté engagée par l'Andra.

#### ***1.4. Objectifs et programme du présent travail***

Dans ce chapitre, nous avons décrit la démarche de conception d'un stockage de déchets radioactifs dans formation géologique profonde du Callovo-Oxfordien. L'analyse de sûreté repose sur la description de l'évolution phénoménologique des différents éléments du stockage (ouvrages et naturels) au cours du temps. Nous avons mis en avant la problématique de la corrosion des matériaux métalliques et de la génération d'hydrogène associée. Des études sur le comportement de l'hydrogène dans la formation sont en cours. Leurs développements montrent un besoin croissant de nouvelles données et impliquent notamment de tenir compte de la possible réactivité géochimique de l'hydrogène en tant qu'agent réducteur. Pour cette raison, il est indispensable de conduire des études expérimentales visant à mesurer les vitesses des réactions d'oxydoréductions impliquant l'hydrogène comme donneur d'électron afin d'obtenir les données nécessaires à l'évaluation de son comportement à long terme dans un stockage de déchets radioactifs.

Le but de ce travail est d'apporter, au travers d'une approche expérimentale, les éléments pertinents permettant d'évaluer la réactivité géochimique abiotique de l'hydrogène dans les conditions d'un stockage de déchets radioactifs dans la formation du Callovo-Oxfordien.

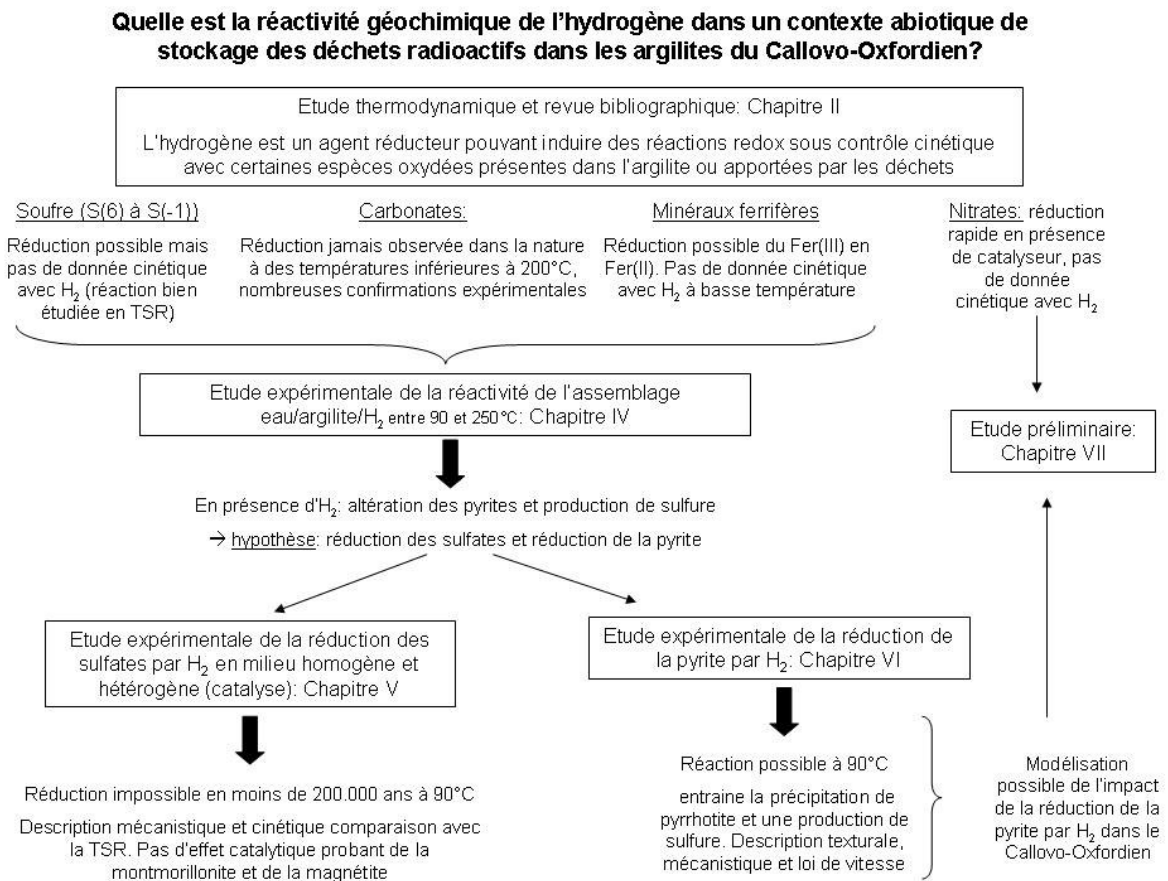
La démarche adoptée pour cette étude est la suivante :

- Dans un premier temps, nous allons identifier sur la base des données thermodynamiques ou d'observations déjà existantes dans la littérature, les espèces susceptibles de réagir avec l'hydrogène. Par un inventaire de la connaissance des réactions impliquant l'hydrogène et une analyse critique, nous mettrons en avant le contrôle cinétique de ces réactions et l'absence de données permettant d'évaluer leur vitesse. Ce constat nous conduira à proposer une approche expérimentale permettant d'étudier la cinétique des réactions d'oxydoréduction impliquant l'hydrogène et susceptibles de se produire dans le Callovo-Oxfordien.
- Ensuite, la réactivité de l'assemblage fluide/argilite du Callovo-Oxfordien/H<sub>2</sub> sera testée au travers de deux séries d'expériences se distinguant en particulier par leur température. Une première série sera réalisée entre 150 et 250°C. A ces températures il est évident que l'objectif recherché n'est pas de reproduire les conditions du stockage mais plutôt d'accélérer les éventuelles réactions induites par l'hydrogène qui seraient tellement lentes que leurs effets à plus basse température ne seraient pas visibles à des échelles de temps accessibles à l'expérience. Une seconde série d'expériences sera réalisée à 90°C en présence d'argilite du Callovo-Oxfordien, d'un fluide caractéristique de l'eau porale de la formation et d'hydrogène sur une longue durée (5 mois). Ces expériences intégratrices souligneront la réactivité des espèces sulfurées avec l'hydrogène et ont constitué une approche préliminaire nécessaire à l'orientation et à la conception des expériences sur des systèmes modèles simplifiés réalisées par la suite.
- En lien avec ces premiers résultats un programme expérimental sera dédié à l'étude de la réactivité des espèces sulfurées présentes dans l'argilite du Callovo-Oxfordien avec l'hydrogène : notamment les sulfates et la pyrite. L'objectif est d'acquérir les premières données cinétiques permettant d'envisager par la suite une modélisation numérique de la réactivité de l'hydrogène par des codes de chimie-transport par exemple. Une interprétation croisée entre les résultats des expériences dédiées et des expériences intégratrices sera proposée en vue de préciser la réactivité de l'hydrogène à basses températures (<90°C) sur le système soufre de l'argilite. La mise en parallèle

des durées de contraintes thermiques et de génération d'hydrogène avec les vitesses de ces réactions sera un premier critère d'évaluation de l'impact de l'hydrogène à long terme sur le stockage.

- Enfin une étude préliminaire sur la réduction des nitrates par l'hydrogène sera présentée, ainsi qu'une première démonstration sur un cas simple de l'intégration des données cinétiques issues de l'étude expérimentale à la modélisation.

La stratégie expérimentale et l'enchaînement logique des différentes études sont présentées dans la Figure I-5.



**Figure I-5 : Stratégie expérimentale et programme détaillé.**

## **Chapitre II.**

**Quelle réactivité attendue pour l'hydrogène ?**



## **Chapitre II. : Quelle réactivité attendue pour l'hydrogène ?**

Ce chapitre prospectif présente sur la base d'arguments thermodynamiques, de simulations numériques et d'une revue bibliographique quelle pourrait être la réactivité géochimique abiotique de l'hydrogène dans un contexte de stockage de déchets radioactifs.

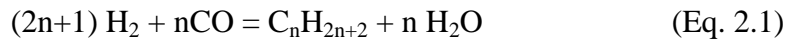
Les réflexions exposées dans ce chapitre sont centrées sur la réactivité de l'hydrogène dans un contexte abiotique. Ce postulat trouve son fondement dans les conclusions de Poulain (2006) relatives à la caractérisation microbiologique de l'argile du Callovo-Oxfordien. La présence de bactéries allochtones en champ proche, pourrait bien évidemment conduire à de nouvelles considérations d'ordre cinétique, mais celles-ci ne sont pas abordées dans cette étude. De plus, le développement de bactérie dans un milieu de très faible porosité tel que celui de l'argilite Callovo-Oxfordien et la faible abondance d'élément nutritif, notamment le phosphore, n'est pas assuré et fait que l'hypothèse de la réactivité abiotique de l'hydrogène nécessite une examination approfondie.

### ***II.1. Quelques bases de réflexion***

De prime abord, l'hydrogène en tant qu'agent réducteur apparaît comme peu réactif de part la force de la liaison H-H (436 kJ/mol) et le caractère apolaire de la molécule. Ainsi, l'initiation des réactions impliquant l'hydrogène nécessite de franchir une barrière énergétique élevée. Cet état de fait se traduit par l'utilisation de catalyseurs et de hautes températures dans l'industrie pour initier des processus chimiques impliquant l'hydrogène.

En effet, l'hydrogène est couramment utilisé pour la production de métaux de grande pureté (tungstène, molybdène, cobalt, nickel) à partir de la réduction d'oxydes métalliques, mais à des températures de plus de 500°C (Luidold et Antrekowitsch, 2007). On peut également citer les procédés industriels Fisher Tropsch et Haber Bosch nécessitant des températures élevées et l'utilisation de catalyseurs.

Le procédé Fischer-Tropsch (Eq. 2.1) est une réaction chimique de catalyse entre le monoxyde de carbone et d'hydrogène en vue de les convertir en hydrocarbures.



Les catalyseurs les plus courants sont à base de fer ou de cobalt et les températures utilisées dans ce procédé industriel sont comprises entre 150 et 300°C. L'intérêt de la conversion est de produire du carburant liquide synthétique, à partir de charbon ou gaz. La conversion Fischer-Tropsch est un procédé très performant en termes de rendement, mais qui nécessite des investissements énergétiques très lourds.

Le procédé Haber-Bosch (Eq. 2.2) est un procédé chimique destiné à synthétiser de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) à partir d'azote ( $\text{N}_2$ ) gazeux atmosphérique et d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) gazeux en présence d'un catalyseur :



L'azote et l'hydrogène réagissent sur des catalyseurs à base de fer (magnétite) ou de nickel contenant également de l'hydroxyde de potassium comme accélérateur. Cette réaction est effectuée sous une pression se situant entre 15 et 25 MPa et à une température allant de 300 à 550°C. Les réactifs gazeux circulent sur quatre lits de catalyseurs. À chaque passage, environ 15 % des réactifs sont transformés, et tous les réactifs qui n'ont pas réagi sont recyclés, ce qui permet d'atteindre un taux de conversion de 98 %.

Dans les environnements naturels, l'hydrogène est rarement présent en grande quantité. Seuls les processus de serpentinisation de l'olivine au niveau des dorsales medio-océaniques sont à l'origine d'une production importante d'hydrogène (MacCollom et Bach, 2009). Dans une moindre mesure, l'hydrogène peut être présent dans les gaz et les fluides de certains contextes volcaniques et hydrothermaux (Giggenbach, 1997; Chiondini et Marini, 1998; Stephánsson et Arnórson, 2003 ; Stephánsson et *al.*, 2005). Ainsi, il est possible de retrouver des réactions de types Fisher Tropsch ou Haber Bosch dans ces environnements extrêmes encore mal connus à des températures supérieures à 200°C (Huff et Satterfield, 1984 ; Zimmerman et Bukur, 1990 ; Kelley et Fruh-Green, 1999 ; Charlou et *al.*, 1998, 2002 ; MacCollom et Seewald, 2001; Seewald et *al.*, 2006 ; Seyfried et *al.*, 2007 ; Smirnov et *al.*, 2008).

A première vue, seule l'activité bactérienne pourrait être capable de catalyser les réactions redox utilisant l' $H_2$  comme donneur d'électrons à plus basse température (25-70°C) (Liamleam et Annachhatre, 2007).

La réactivité abiotique de l'hydrogène dans le contexte du stockage souterrain des déchets radioactifs apparaît alors comme restreinte à plusieurs égards. D'abord à cause des faibles températures envisagées dans le stockage : 90°C lors du pic thermique se réduisant à 70°C au bout de 1000 ans. Ensuite, parce que la présence de bactéries autochtones n'a pas été démontrée dans la formation du Callovo-Oxfordien (Poulain, 2006). Il est vraisemblable que dans le cas d'un développement de bactéries allochtones en champ proche, les considérations présentées ici passeraient au second plan en terme de cinétique réactionnelle.

Cependant, l'état des connaissances sur l'impact d' $H_2$  dans le milieu naturel est limité car ce scénario ne correspond pas à des réactions géologiques courantes. Ainsi, quelle que soit la réaction abiotique envisagée, très peu, voire aucune données cinétiques ne sont disponibles dans la gamme de température allant de 25 à 150°C. Le fait que de nombreux minéraux et espèces aqueuses puissent être déstabilisés sur des échelles de temps comparables à la durée de production d' $H_2$  dans le stockage, et que la capacité de transfert d'électrons ne se résume pas uniquement aux caractéristiques de la molécule d' $H_2$ , nécessite donc d'être examiné de façon plus approfondie.

## ***II.2. Prévisions thermodynamiques***

### **II.2.1. Solubilité de l'hydrogène**

En premier lieu, il convient de s'intéresser à la solubilité de l'hydrogène dans l'eau. Ce paramètre conditionne la quantité d'hydrogène dissous en fonction de la température et de la pression et donc, son activité au sens géochimique du terme. La quantité d'hydrogène en solution est un paramètre à prendre en compte pour le calcul du potentiel redox mais aussi pour déterminer si l'hydrogène est un réactif limitant pour les éventuelles réactions en phase aqueuse.

La quantité d'hydrogène dissoute ( $m_{H_2(aq)}$ ) est calculée suivant la loi de Henry (Eq. 2.3) :

$$m_{H_2(aq)} = K_H P_{total} X_{H_2(g)} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Ou  $K_H$  est la constante de Henry de l'hydrogène dans l'eau,  $P_{total}$  est la pression totale de la phase gaz et  $X_{H_2(g)}$  est la fraction molaire d'hydrogène dans la phase gaz.

Les valeurs de l'inverse de la constante de Henry, sont reportées dans la Figure II-1 en fonction de la température et de la pression totale.

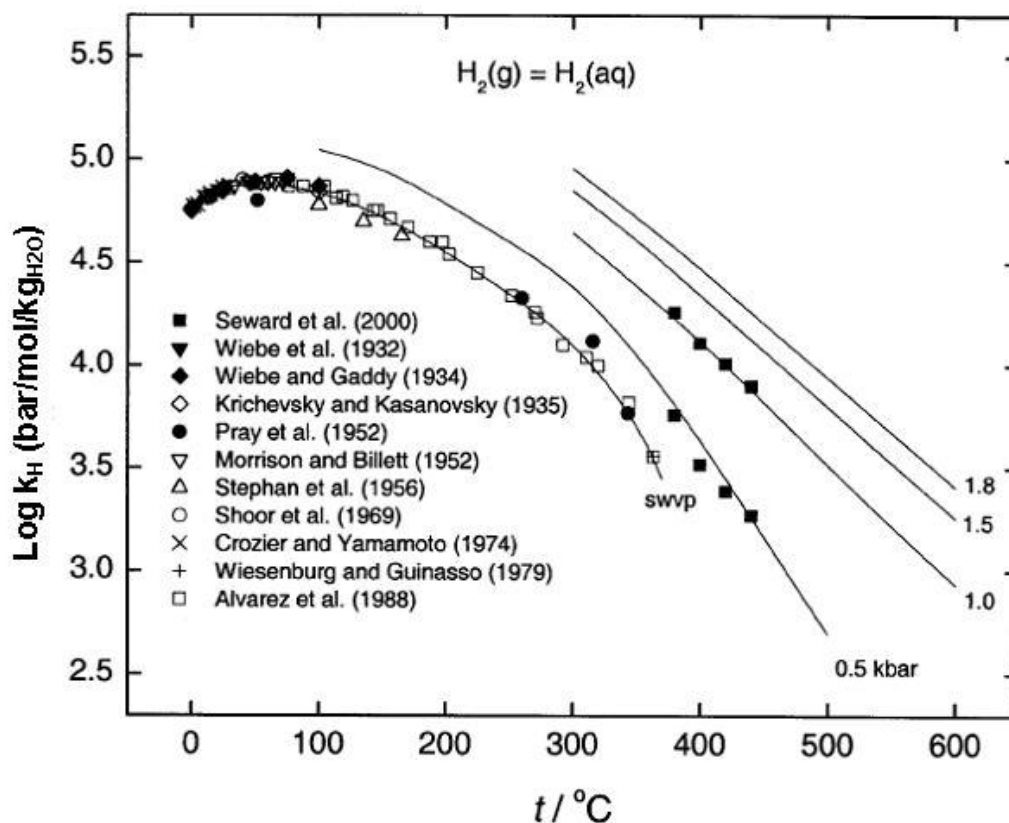


Figure II-1 : Dépendance du logarithme de l'inverse de la constante de Henry de l'hydrogène dans l'eau en fonction de la température et de la pression totale (swvp= pression de vapeur saturante). Les symboles proviennent de données expérimentales et les courbes sont issues des calculs de Stefansson et Seward (2003) basés sur les équations d'état pour les gaz (EOS).

Il est cependant important de noter que la loi de Henry ne s'applique que pour des solutions diluées et des corrections doivent être appliquées pour des pressions partielles d'hydrogène élevées. A des pressions partielles d'H<sub>2</sub> de plusieurs dizaines de bars, les concentrations d'hydrogène dissous calculées par l'application directe de la loi de Henry doivent être considérées comme des ordres de grandeur car dépassant les limites de validité de la loi de Henry.

L'hydrogène est peu soluble (Crozier et Yamamoto, 1974), mais sous une pression d'hydrogène de 100 bars (correspondant à la pression maximale attendue dans le stockage) et à 25°C, la concentration d'H<sub>2</sub> aqueux sera de l'ordre de 0,08 mole/L. La solubilité ne diminue que faiblement avec la température dans la gamme 25-60°C avant de ré-augmenter au delà.

Ainsi, à partir d'une pression partielle d'hydrogène d'environ 30 bars, l'hydrogène dissous aurait une concentration 23 mmol/L à 25°C. A cette concentration, l'hydrogène ne serait donc pas un réactif limitant dans l'initiation des éventuelles réactions redox en phase aqueuse dans le Callovo-Oxfordien impliquant par exemple les sulfates (≈15 mmol/L) ou les carbonates (≈4 mmol/L), comme nous le verrons dans les paragraphes suivants. Il est clair que dans un scénario où l'hydrogène serait réactif, alors des compétitions entre sources (H<sub>2</sub>, sulfates, carbonates...) seraient à prendre en compte, ainsi que les paramètres physiques conditionnant sa mobilité tels que la diffusion en phase aqueuse, la pression hydrostatique ou encore la pression capillaire d'entrée de gaz dans l'argilite. Cependant, ces considérations constituent des problématiques en dehors du cadre de cette étude.

## II.2.2. Potentiel redox

L'aspect quantitatif du potentiel redox d'une solution ( $E_H$ ) est décrit par l'équation de Nernst (Eq. 2.4) :

$$E_H = \frac{\sum_i n_i E_i^0}{\sum_i n_i} + \frac{RT}{\sum_i n_i F} \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Où R, T, n et F sont respectivement, la constante des gaz parfaits, la température en Kelvin, le nombre d'électrons et la constante de Faraday ;  $a_i$  est l'activité de l'espèce i et  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique de l'espèce i : positif pour les produits et négatif pour les réactifs.

En condition anoxique, une augmentation de la quantité d'hydrogène dissout se traduit par une diminution du potentiel redox de l'eau porale. Par exemple, le potentiel redox à 25°C d'une solution sous 100 bar d'H<sub>2</sub> est de -0,473V à pH neutre, avec une fugacité d'O<sub>2</sub> de 10<sup>-87,2</sup>, s'il y a équilibre redox entre H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Les conséquences envisageables dans de telles

conditions réductrices sont donc des réactions d'oxydoréduction avec les espèces oxydées de la formation.

La Figure II-2 montre l'influence du couple  $H^+/H_2$  sur le contrôle du potentiel redox d'un système naturel, et souligne aussi l'importance que pourrait avoir d'autres couples tels que  $SO_4^{2-}/HS^-$ ,  $CO_2/CH_4$  ou encore  $Fe(III)/Fe(II)$ .

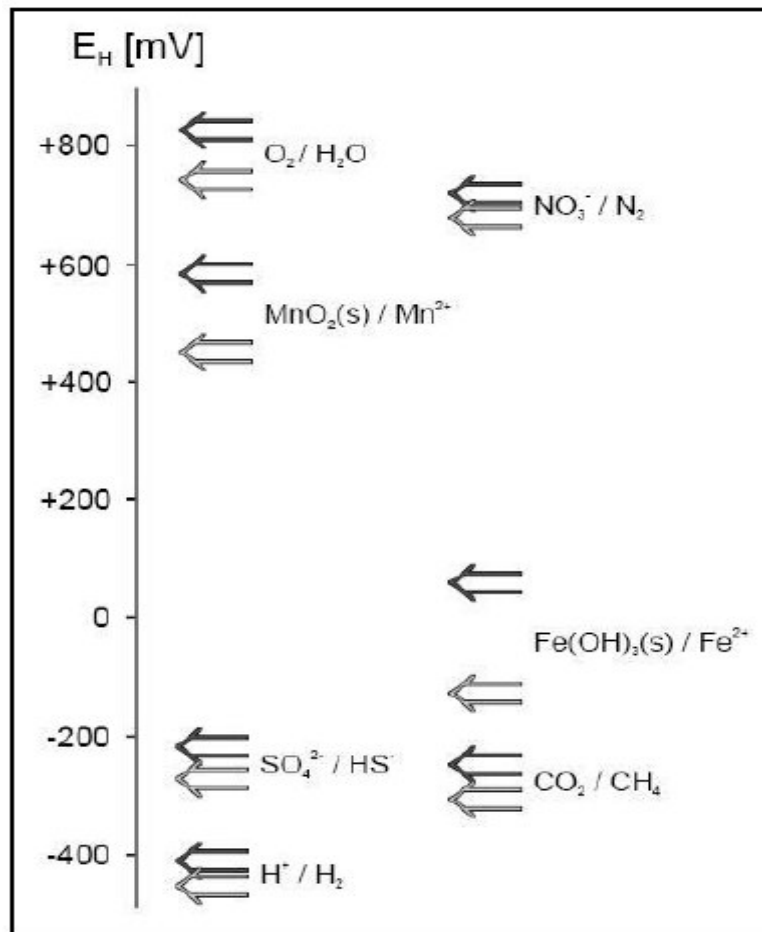


Figure II-2 : Potentiel redox de quelques réactions d'importance dans des eaux naturelles à pH 7 (flèches noires) et à pH 8 (flèches grises) d'après Sigg (1999). Le potentiel redox est calculé pour une activité de  $[Ox]=1$  et  $[Red]=1$  ; sauf dans le cas de Mn et Fe :  $[Mn^{2+}] = 1.10^{-6} M$  et  $[Fe^{2+}] = 1.10^{-6} M$ .

L'évaluation des conditions redox du milieu passe donc à la fois par la connaissance de la spéciation de ces espèces actives sur le redox, la quantification du flux d'hydrogène généré par le stockage dans le Callovo-Oxfordien, mais sous-entend également que l'équilibre thermodynamique soit atteint.

Or il est bien connu que la plupart des réactions d'oxydoréduction sont lentes et sous contrôle cinétique.

Le problème devient alors beaucoup plus compliqué dès lors que l'on raisonne avec un système perturbé par l'arrivée de l'hydrogène et réagissant hors équilibre thermodynamique. Dans ce cas, le potentiel redox ne peut plus être anticipé simplement étant donné que sa définition nécessite un équilibre thermodynamique. Pour une évaluation des processus redox, permettant une quantification du potentiel redox dans l'espace et dans le temps, les cinétiques des réactions impliquant l'hydrogène comme donneur d'électrons doivent donc être prise en compte.

En revanche, la mise en parallèle de la composition minéralogique du Callovo-Oxfordien (Tableau II.1) et de la composition chimique de l'eau porale de cette formation (Tableau II.2) avec des notions de bases de thermodynamique (règle du gamma et échelle des potentiels standards) permet d'identifier, les espèces susceptibles de réagir avec l'hydrogène et donc d'influer sur le redox de la formation.

	EST 205 K100c (%massique)	EST 205 K119 (%massique)
Mica, illite, I/S 90% illite, glauconite	2-11	5-20
Kaolinite	0	0-3
Chlorite	0-2	0-5
I/S <sub>R-0</sub> (50% illite/50% montmorillonite)	14-25	25-35
Fraction argileuse	16-38	30-63
Calcite	17-25	15-22
Dolomite/Ankérite	8-13	2-7
Fraction calcite	25-38	17-29
Quartz	25-35	25-35
Feldspaths potassique	0-2	0-4
Plagioclase	0-2	0-3
Pyrite	0-2	0-2
TiO <sub>2</sub>	0-0.5	0-1
Phosphate de Calcium	0-0.5	0-0.5
Siderite	0-2	0-2
Celestine	0-1	0-1

**Tableau II.1 : Composition minéralogique de deux échantillons d'argilite représentatifs du Callovo-Oxfordien K100c (profondeur -462m) et K119c (profondeur -477m) (Gaucher et al., 2004)**

pH	7.1-7.2
pe	-2.85 / -2.9
Eh (mV)	-168mV / -171mV
Al (mmol/L)	$4,7 \cdot 10^{-6}$
Fe (mmol/L)	0,03
Si (mmol/L)	0,018
Sr (mmol/L)	0,02
K (mmol/L)	1,03 – 1,52
Mg (mmol/L)	5,80 - 6,6
Ca (mmol/L)	6,28 – 7,36
Na (mmol/L)	36,2 – 45,6
Cl (mmol/L)	29,0 – 41,0
S(6) (mmol/L)	15,1 – 15,6
S(-2) (mmol/L)	$2,7 \cdot 10^{-7}$
TIC (mmol/L)	3,3

**Tableau II.2 : Composition calculée de l'eau porale de la formation du Callovo-Oxfordien (BRGM/RP-54416-FR, Gaucher *et al.*, 2006)**

Cette première analyse montre que les espèces oxydées : S(VI), C(IV), Fe(III) et N(V) peuvent réagir avec l'hydrogène pour former des espèces de degrés redox inférieurs. Les espèces sélectionnées précédemment se trouvent :

- pour S(VI) : sous la forme de sulfate aqueux ou de célestine ;
- pour C(IV) : sous la forme de carbonate : calcite, dolomite, ankérite, sidérite et carbonates dissous ;
- pour Fe(III) : dans la structure des phases argileuses et dans les minéraux ferrifères ;
- pour N(V) : les nitrates ne sont pas présents dans la formation mais sont apportés par les colis de déchets.

Les carbonates et les sulfates sont très disponibles en quantité alors que les minéraux ferrifères ne sont présents qu'en très faible teneur. Les nitrates représentent un cas particulier à la problématique du champ proche et des déchets de moyenne activité à vie longue (MAVL), mais leur éventuelle réduction abiotique sera tout de même envisagée.

Les diagrammes de Pourbaix (Eh-pH), ou encore les simulations numériques des réactions eau-roche-gaz basées sur les seules lois de l'équilibre chimique constituent un outil rapide



pour une évaluation plus fine des conséquences d'une accumulation d'hydrogène sur la minéralogie du Callovo-Oxfordien et la chimie de l'eau porale. Il est certain qu'en l'absence de données cinétiques, les informations issues de la modélisation thermodynamique n'ont pas de valeur prévisionnelle, mais seulement indicative.

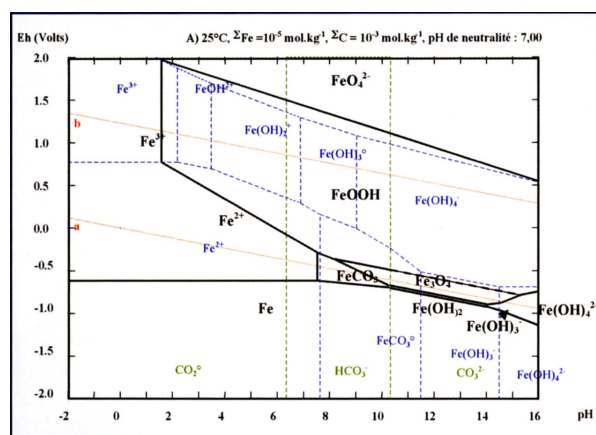
### II.2.3. Diagrammes de Pourbaix (Eh/pH)

Les diagrammes de Pourbaix présentés ici sont issus des travaux de Jacques Chivot (2004) réalisés pour le compte de l'Andra. L'analyse des diagrammes Eh/pH, en milieu réducteur et légèrement alcalin, permet de dégager les grandes tendances pour les domaines de stabilité du soufre, du carbone, du fer et de l'azote dans une formation du Callovo-Oxfordien "saturée" en hydrogène.

Les diagrammes Eh/pH des systèmes ternaires Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et Fe-S-H<sub>2</sub>O sont présentés à titre d'exemple.

La Figure II-3 représente les diagrammes Eh/pH d'équilibres stables des systèmes Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 25°C (A) et 100°C (B) pour des concentrations totales en fer dissous de 10<sup>-5</sup> mol.kg<sup>-1</sup> et de carbonate 10<sup>-3</sup> mol.kg<sup>-1</sup>. Les diagrammes de Pourbaix du système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sont tracés en faisant varier le pH entre -2 et 16 et le potentiel redox entre -2 et 2V/ENH. Les phases solides prises en compte sont : Fe, Fe(OH)<sub>2</sub>, FeOOH, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et FeCO<sub>3</sub>.

A)



B)

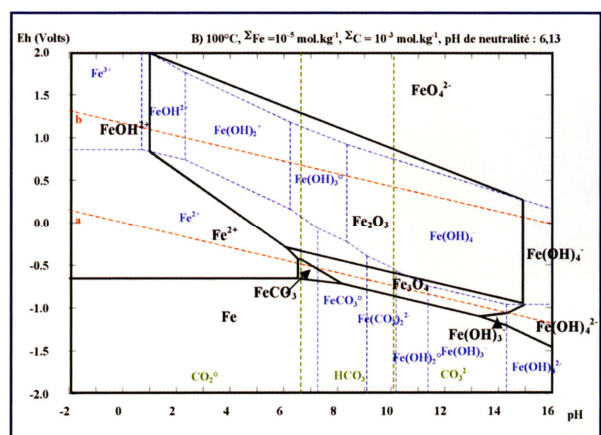


Figure II-3 : Diagramme Eh/pH du système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 25°C (A) et 100°C (B) pour des concentrations totales en fer dissous de 10<sup>-5</sup> mol.kg<sup>-1</sup> et de carbonate 10<sup>-3</sup> mol.kg<sup>-1</sup>

Si l'on se place dans des conditions de pH représentatives de la formation du Callovo-Oxfordien (neutres à légèrement alcalines : 7 à 9) et à des potentiels réducteurs qui seraient engendrés par la présence d'hydrogène alors l'analyse de ces diagrammes Eh/pH montre que :

- les espèces aqueuses prépondérantes du fer à 25°C comme à 100°C sont l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et l'espèce neutre  $\text{FeCO}_3$
- les phases solides stables sont la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et dans un cas limite, le  $\text{Fe}(0)$ ,

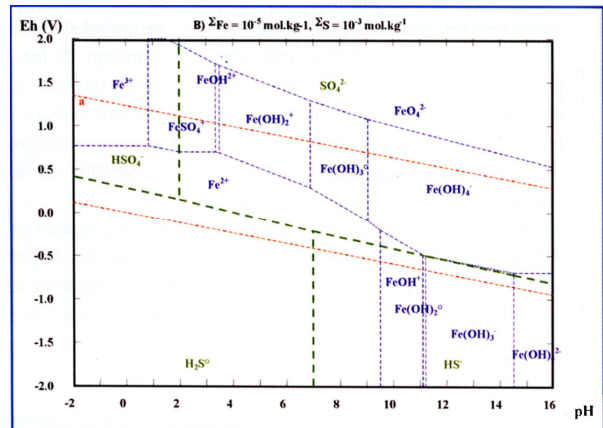
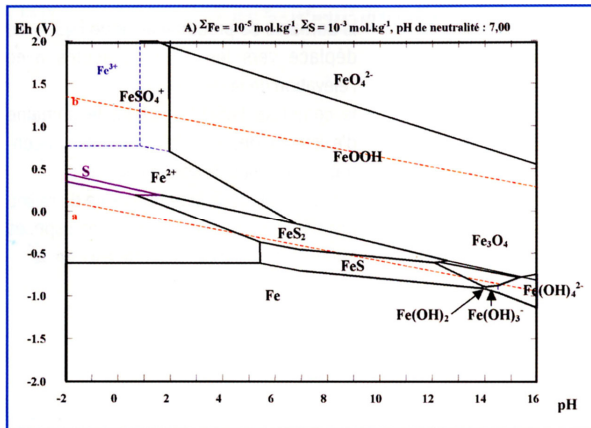
Le contrôle de ces domaines de stabilité est principalement exercé par le potentiel redox et le pH et dans une moindre mesure par la température (dans la gamme 25-100°C) et les concentrations en fer et carbonate dissous.

La réduction du  $\text{Fe(III)}$  des argiles ou de certains oxy-hydroxydes de fer en espèces ferreuses (à base de  $\text{Fe(II)}$  ou mixte  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$ ) est donc envisageable en présence d'hydrogène.

Une analyse similaire dans le cadre d'un système ternaire  $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$  peut être réalisée.

La Figure II-4 représente les diagrammes Eh/pH d'équilibres stables des systèmes  $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$  à 25°C (A) et 100°C (B) pour des concentrations totales en fer dissous de  $10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$  et de soufre  $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ . Les diagrammes de Pourbaix du système  $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$  sont tracés en faisant varier le pH entre -2 et 16 et le potentiel redox entre -2 et 2V/ENH. Les phases solides prises en compte sont :  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$  et  $\text{FeS}$ .

A)



B)

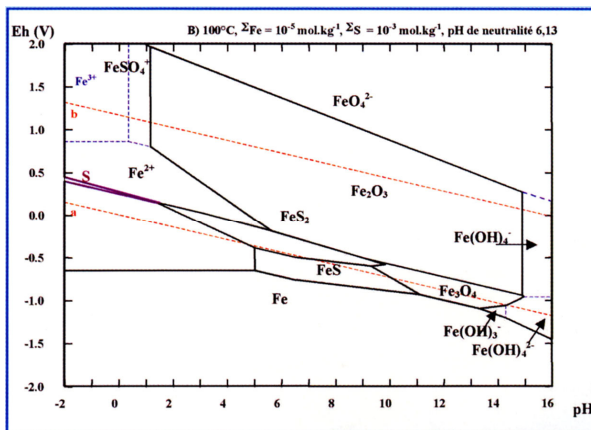


Figure II-4 : Diagramme Eh/pH du système Fe-S-H<sub>2</sub>O à 25°C (A) et 100°C (B) pour des concentrations totales en fer dissous de 10<sup>-5</sup> mol.kg<sup>-1</sup> et de soufre 10<sup>-3</sup> mol.kg<sup>-1</sup>

Dans les mêmes conditions réductrices et à des pH neutres à légèrement alcalins, l'analyse de ces diagrammes Eh/pH indique que :

- la troilite (FeS) et la pyrite (FeS<sub>2</sub>) présentent des domaines de stabilité très larges qui décroissent légèrement avec la température.
- les sulfures aqueux : H<sub>2</sub>S et HS<sup>-</sup> dominent entièrement la spéciation des espèces du soufre.

Une réduction des sulfates en sulfures par l'hydrogène est donc envisageable. La pyrite présente dans le Callovo-Oxfordien peut être déstabilisée et se transformer en troilite.

L'analyse des diagrammes Eh/pH est approximative dans la mesure où celle-ci dépend de la spéciation des espèces aqueuses en solution et de la solubilité des différentes phases solides en présence, de la température et bien évidemment du pH et du potentiel redox retenus.

Les simulations numériques à l'équilibre constituent un outil plus précis pour évaluer l'impact conjugué de plusieurs paramètres (pH, température, pression partielle d'H<sub>2</sub>, assemblage minéralogique, spéciation aqueuse...).

#### **II.2.4. Simulations numériques**

Pour déterminer l'évolution des conditions redox d'un système, il est nécessaire de déterminer et de quantifier les réactions impliquant l'hydrogène comme donneur d'électrons avec les espèces oxydées (i.e. accepteur d'électrons). Des considérations thermodynamiques basées sur la minimisation d'énergie libre du système (énergie libre de Gibbs) permettent d'indiquer les réactions énergétiquement favorables. Encore une fois, une telle analyse ne donne pas d'informations sur la cinétique des réactions et omet la plupart du temps de tenir compte des espèces ayant un degré redox intermédiaire entre la forme la plus oxydée et la forme la plus réduite.

La Figure II.5 présente l'évolution de la transformation à 25°C d'une nontronite, d'une part, et d'un mélange carbonate-sulfate d'autre part. Les calculs présentés ont été faits avec le logiciel JCHESS 3.0 (Van der Lee, 2001) en utilisant la base de données thermodynamiques CHESS (tdb). Dans les 2 cas, la réaction redox se traduit par une forte augmentation du pH. L'argile ferrifère (nontronite) est transformée en argile ferreuse (minnésotaite), le sulfate en sulfure et le carbonate en méthane. Pour cette dernière réaction, la consommation d'hydrogène est telle que sa pression reste faible. Dans le cas où les équilibres thermodynamiques seraient atteints, alors les seuls paramètres limitants sont les quantités de matières disponibles et notamment l'hydrogène.

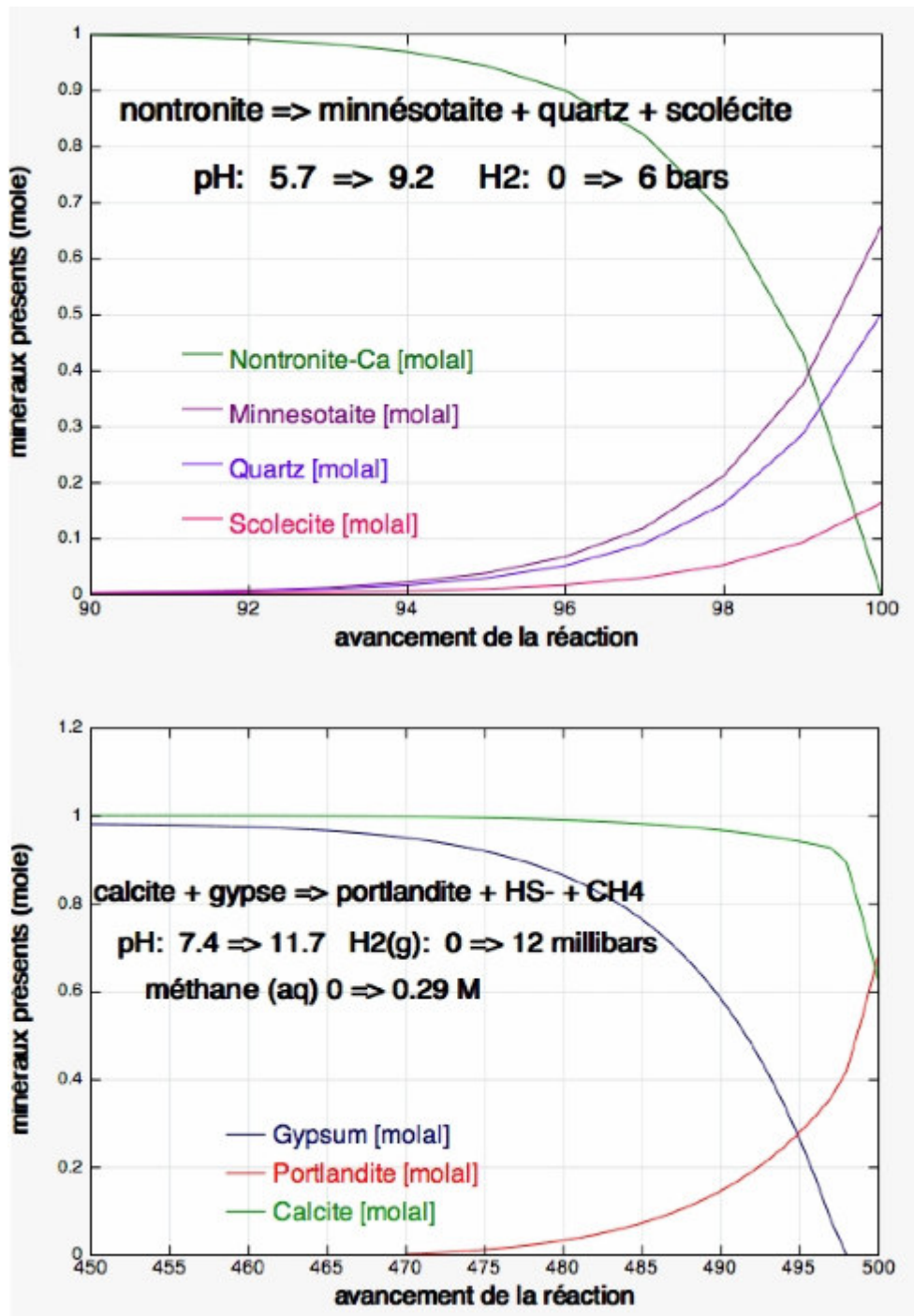


Figure II-5 : Exemple de réactions minérales induites par une accumulation d'hydrogène

En résumé, en présence d'hydrogène, les formes stables seront les sulfures, l'ammonium, le fer ferreux et le méthane. Les conséquences envisageables d'une accumulation d'hydrogène seraient donc des réactions redox avec les minéraux ferrifères de la matrice minérale (essentiellement les argiles), les carbonates, les minéraux porteurs de soufre (céléstine et pyrite) et les sulfates aqueux de l'eau de la formation.

Ces réactions consomment des protons. L'augmentation de pH qui en résulte est susceptible d'engendrer des réactions minérales comme la précipitation de carbonate. De plus, l'eau du site contient plus de sulfate ( $\approx 15$  mmol/L) que de calcium ( $\approx 7$  mmol/L), ainsi la précipitation de carbonate sera accentuée par la décomplexation du calcium aqueux résultant elle-même de la diminution du sulfate. A titre d'exemple, l'espèce  $\text{CaSO}_4^\circ$  dans une eau contenant autant de calcium que de sulfate représente 6,7% du calcium dissout à 25°C.

La réduction complète des sulfates produit des sulfures. La production d' $\text{H}_2\text{S}$ , même en milieu acide, a peu de chance de se traduire par des dégagements gazeux, ce gaz étant relativement soluble dans l'eau environ 5 fois plus que le  $\text{CO}_2$ . Par contre les sulfures sont susceptibles d'intervenir sur les réactions minérales soit en précipitant le fer ferreux sous forme de pyrite, soit en inhibant la transformation des minéraux argileux ferrifères. Peronnet (2004) a montré qu'en présence de sulfures les réactions fer-argile sont inhibées. Ces réactions seraient donc susceptibles de modifier les propriétés de l'argilite (minéralogie, perméabilité...) et de changer les caractéristiques de l'eau porale (potentiel redox, alcalinité, pH...).

Evidemment, la réactivité de ces espèces est conditionnée par de nombreux paramètres cinétiques (température, catalyse minérale, saturation en eau...) qui restent encore peu ou pas connus. Les réactions redox dans les environnements naturels sont réputées pour être lentes et pour évoluer hors équilibre. La disponibilité des réactifs est également déterminante. Par exemple la réduction du Fe(III) de la structure des argiles impliquerait une diffusion de l'hydrogène dans la structure même du phyllosilicate et donc une condition réactionnelle supplémentaire. De plus, l'hydrogène consommé doit être renouvelé par un flux de production capable de soutenir les réactions.

La problématique devient encore plus complexe si l'on considère la minéralogie et la chimie des eaux en champ proche c'est-à-dire à quelques centimètres des infrastructures du stockage. Les produits de corrosion (magnétite, sidérite,...), ou la présence de nitrates issus des fûts de déchets, sont autant d'espèces supplémentaires à prendre en compte, pour une analyse globale de la réactivité de l'hydrogène.

De plus, s'il est vrai que l'hydrogène dissous n'est pas impliqué directement dans des réactions acido-basiques ou des réactions de complexation, il faut cependant prendre en considération les sous-produits des réactions redox ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$ ...).

Avant d'aller plus loin dans une exploration expérimentale de la réactivité de l'hydrogène dans l'environnement géologique du Callovo-Oxfordien, il apparaît nécessaire de sélectionner de façon pertinente, les espèces minérales et aqueuses susceptibles de réagir avec l'hydrogène pour former les espèces stables citées précédemment. Une première base d'arguments cinétiques est donc présentée dans les paragraphes suivants.

### **II.3. Les espèces réactives: considérations cinétiques**

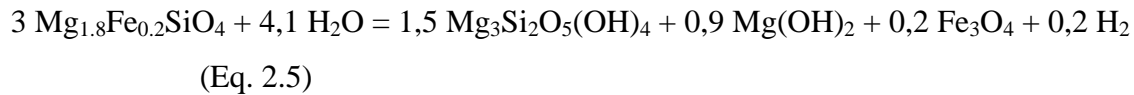
L'analyse thermodynamique précédente a permis de sélectionner un certain nombre d'espèces présentes dans la formation du Callovo-Oxfordien pouvant être déstabilisées en présence d'hydrogène. Toutefois, les spéciations ainsi établies ne tiennent compte que des états thermodynamiques où les équilibres sont sensés être atteints. Cependant, sur les bases d'une étude prospective s'appuyant sur des données de la littérature, il est possible de discuter le fondement d'un raisonnement purement thermodynamique à la lumière de certaines considérations d'ordre cinétique notamment. En effet, une analyse rationnelle des cinétiques des réactions pourrait faire que certaines espèces prévues thermodynamiquement ne soient jamais observées dans les conditions du stockage des déchets radioactifs.

#### **II.3.1. Les carbonates**

La réduction du carbone par un réducteur puissant est chimiquement possible. Elle a été réalisée de façon industrielle au 20<sup>ème</sup> siècle par réaction entre CO et H<sub>2</sub>, sous produit d'une oxydation ménagée de la houille, et en utilisant des catalyseurs pour des températures inférieures à 900°C. Le procédé est connu sous le nom de Fisher-Tropsch. Les produits formés sont des alcools, aldéhydes et des cétones. Les catalyseurs peuvent être des surfaces minérales, en particulier les sulfures des métaux de transition. Dans des environnements volcaniques la production de CH<sub>4</sub> par réduction de CO<sub>2</sub> suivant la réaction de Fisher Tropsch (Eq.2.4) a été largement étudiée pour expliquer les équilibres chimiques observés entre CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> (Holm, 1992 ; Giggenbach, 1997, Russel et *al.*, 1998 ; Chiodini et Marini, 1998).



Au niveau des dorsales médio-atlantiques, l'eau de mer réagit avec les roches "péridotites" du manteau. En présence d'eau, l'olivine et/ou le pyroxène, minéraux primordiaux constituant le manteau, sont oxydés durant le processus de serpentinisation (Eq. 2.5) (Seyfried et *al.*, 2007 ; McCollom et Bach, 2009).



Cette réaction exothermique peut induire localement un excès de chaleur d'une centaine de degrés. L'eau est réduite à l'état d'hydrogène moléculaire et le Fer(II) oxydé en Fe(III) sous forme de magnétite. L'hydrogène produit en grande quantité lors de la réaction de serpentinisation réagit ensuite avec le CO<sub>2</sub> libéré par les minéraux et présent dans l'eau de mer, pour générer d'abord du méthane (Eq. 2.4), puis des hydrocarbures plus lourds (hydrocarbures à chaîne linéaire, hydrocarbures aromatiques, acides gras...), selon une réaction de type Fischer-Tropsch, catalysée par des éléments tels que le nickel, le cobalt, le chrome présents et enrichis dans les roches du manteau (Figure II-6).

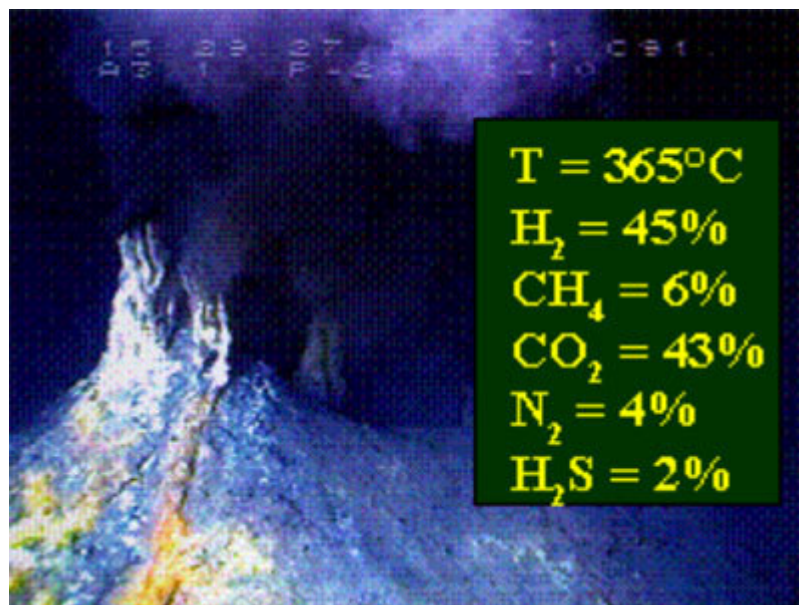


Figure II-6 : Exemple de composition des gaz dans le fluide de Rainbow (36°14'N-MAR) : fumeur noir de la dorsale médio-océanique atlantique. L'hydrogène est produit en très grande quantité par serpentinisation et conduit à des réactions de type Fischer-Tropsch responsables de la formation de méthane (Reproduit avec la permission de J.L. Charlou, IFREMER, Brest).



Dans leur étude sur la serpentinisation de l'olivine à 300°C, Berndt et al (1996) ont montré qu'il est possible de réduire 1% de CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> sur une période de deux mois. Les phases minérales ferrifères sont vraisemblablement à l'origine de la catalyse de la réaction, ce qui semble apparenter le processus naturel à celui couramment utilisé en chimie de synthèse.

L'énergie d'activation calculée pour cette réaction est de 85 kJ/mol (Huff et Satterfield, 1984, Zimmerman et Bukur, 1990 ; Seewald et *al.*,2006) et les temps de demi-vie pour le CO<sub>2</sub> sont de 12 ans à 300°C, et par extrapolation de 500 ans à 200°C et 160.000 ans à 100°C.

De ces études, il ressort que même en présence de catalyseurs les carbonates ne sont pas susceptibles d'être déstabilisés par l'hydrogène sur une période de 100.000 ans à des températures inférieures à 70°C. La réduction des carbonates (calcite, dolomite, sidérite) dans un contexte de stockage de déchets radioactifs sera donc inhibée par les contraintes cinétiques très fortes sur cette réaction.

### II.3.2. Les sulfates et les sulfures

L'intérêt de l'étude du système soufre dans le contexte du Callovo-Oxfordien revêt une grande importance car un déséquilibre redox induit par la présence de l'hydrogène sur la spéciation du soufre engendrerait des modifications géochimiques majeures.

En effet, les prévisions thermodynamiques montrent qu'en présence d'hydrogène les sulfates (Eq. 2.6) ainsi que la pyrite (Eq. 2.7) sont impliqués dans des réactions redox produisant de l'H<sub>2</sub>S.



Les sulfates sont des espèces aqueuses majeures et la célestine (SrSO<sub>4</sub>) est un minéral en équilibre avec l'eau porale de la formation. La pyrite est présente à hauteur de 1% environ dans l'argilite.

Les réactions 2.6 et 2.7 sont discutées dans les paragraphes suivants.

### II.3.2.1. Les sulfates

#### Réaction homogène en phase aqueuse

L'hypothèse de la réduction des sulfates par  $H_2$  (Eq. 2.6) avait déjà été émise dans le cadre d'une étude menée par le département d'état à l'énergie américain (DOE) sur un projet de stockage géologique des déchets radioactifs de haute activité intitulé Salt Repository Project (SRP). Une revue bibliographique relativement complète sur la réduction des sulfates dans le milieu naturel avait alors été réalisée (Mahoney and Strachan, 1987). Leurs conclusions indiquaient que la réduction des sulfates par l'hydrogène est possible de manière relativement rapide (quelques jours) à des températures supérieures à  $200^\circ C$ . Cependant les questions relatives à la cinétique ainsi qu'aux paramètres d'activation de la réaction restaient ouvertes. Les seules extrapolations cinétiques à basse température (autour de  $100^\circ C$ ) confirmées par des observations géologiques sont celles réalisées dans le cadre de la TSR (Thermal Sulfate Reduction). Ces calculs basées sur des mesures de réductions des sulfates par des composés organiques, indiquent des temps de demi-vie pour le sulfate entre 100.000 et 200.000 ans pour des températures autour de  $100^\circ C$  (Kiyosu and Krouse, 1993; Goldhaber and Orr, 1995, Cross et al., 2004 ; Zang et al., 2008). L'énergie d'activation de la réaction est très élevée (entre 150 et 200 kJ/mol) ce qui implique une très forte dépendance vis-à-vis de la température (Figure II-7). Les paramètres qui contrôlent la cinétique sont encore mal connus mais il apparaît que la présence d' $H_2S$  et un pH acide sont requis pour initier la réaction.

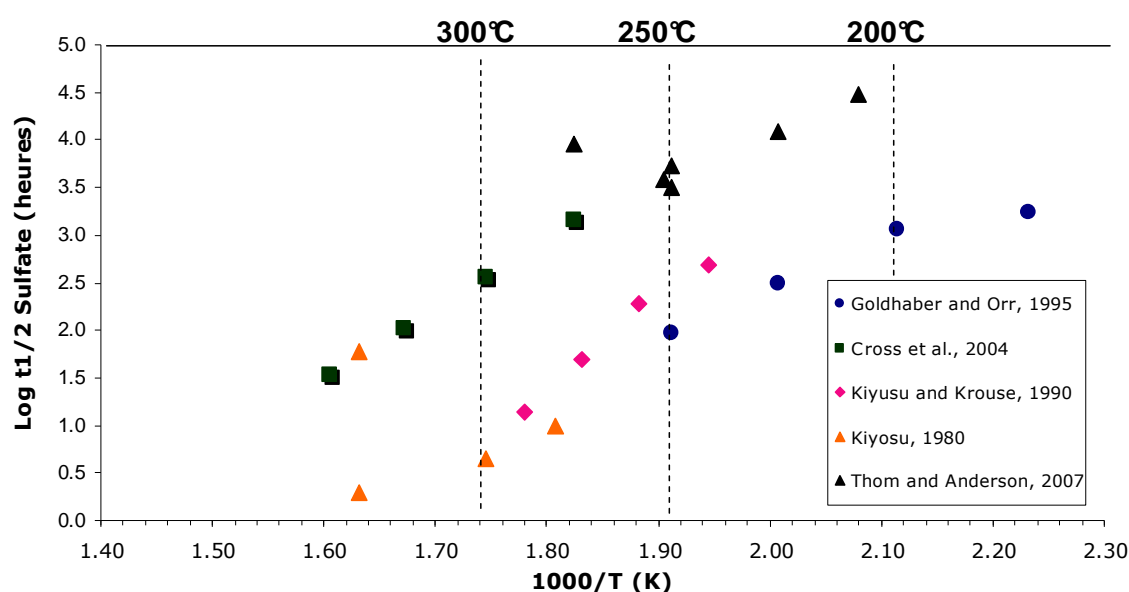


Figure II-7 : Diagramme d'Arrhenius représentant le log du temps de demi-vie du sulfate obtenu lors d'études expérimentales de TSR en fonction de l'inverse de la température de réaction (1000/T en Kelvin).

Toute la question est de savoir si ces cinétiques de réduction des sulfates par la matière organique sont applicables à l'hydrogène. La possibilité d'une telle réaction dans le contexte du stockage sur une période correspondant à la production d'hydrogène nécessite d'être évaluée plus en détail.

De plus, l'éventualité d'une catalyse de la réaction par des phénomènes de sorption ou d'interactions électrostatiques par exemple, avec des minéraux présents dans la formation n'est pas à exclure.

#### *Réaction catalysée par les argiles non ferrifères*

Les argiles de par leurs propriétés de sorption et leur acidité de surface sont des minéraux présentant des caractéristiques de premier ordre dans le cadre d'une éventuelle catalyse de la réaction de réduction des sulfates (Laszlo, 1987; Schoonen et al., 1998).

#### *Réaction catalysée par la magnétite*

La magnétite n'est pas un oxyde présent dans la formation du Callovo-Oxfordien, mais son étude en tant que catalyseur de la réduction des sulfates présente un intérêt dans le contexte du stockage géologique à plusieurs égards. D'abord parce que la magnétite constitue un produit de corrosion des aciers (champ proche) et ensuite parce que son rôle catalytique dans la réduction de nombreuses espèces a déjà été démontré dans plusieurs études pour des températures supérieures à 300°C (Sala, 1991, Shvedov et Tremaine 2000) et entre 125 et 275°C (Mansour, 2008).

En réalisant deux expériences de sorption de sulfate à la surface de la magnétite en présence d'hydrogène à 125 et 275°C, Mansour (2008) montre que des formes réduites du soufre ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , troilite) apparaissent au bout de quelques heures de contact. Elle fait l'hypothèse que la magnétite agit comme un catalyseur de la réduction des sulfates mais note toutefois que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Les propriétés catalytiques de la magnétite sont reliées à la faible occupation des sites et à l'interchangeabilité des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites octaédriques. Ainsi, en présence d'hydrogène, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites octaédriques sont réduits en  $\text{Fe}^{2+}$ . Cette réaction est facilitée par l'interchangeabilité des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . La réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  est accompagnée par l'élimination d'un atome d'oxygène. L'écart à la

stœchiométrie résultant de cette réaction entraîne une instabilité du matériau et donc une réoxydation en présence d'un oxydant, en l'occurrence les ions sulfate qui se réduisent en sulfure. Par ce mécanisme on comprend que l'hydrogène n'est pas directement responsable de la réduction des sulfates contrairement aux expériences décrites précédemment en milieu homogène. Par contre le fait que l'hydrogène puisse réduire le Fe(III) à basse température (125°C) est un élément nouveau qui peut susciter un intérêt pour la compréhension de la réduction du Fe(III) des argiles.

La cinétique de réduction des sulfates par l'hydrogène est donc très mal connue et nécessite une évaluation précise. Le chapitre V est dédié à l'étude de cette réaction. La réaction homogène en phase aqueuse ainsi que la réaction catalysée par les argiles non-ferrifères, la magnétite ou la pyrite font l'objet de trois études distinctes dans ce chapitre.

### *II.3.2.2. La pyrite*

Un minéral sulfuré d'intérêt également susceptible d'être réduit par l'hydrogène est la pyrite (Eq. 2.7). La pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), bien que présente en faible quantité, est un oxydant potentiel pour l'hydrogène en raison du degré d'oxydation (-1) du soufre, susceptible de se réduire en S(-2). Cette réduction conduit à la transformation de la pyrite en pyrrhotite associée à une production d' $\text{H}_2\text{S}$ .

La pyrite et la pyrrhotite sont connues pour coexister dans des environnements réducteurs (Hall, 1986) mais aucune étude relative à cette réaction aux températures qui nous intéresse n'est disponible à notre connaissance. Il faut toutefois noter que la réduction de la pyrite en pyrrhotite a fait l'objet de recherche dans le domaine de la thermogravimétrie à des températures allant de 350 à 700°C (Wiltowski et *al.*, 1987, Lambert et *al.*, 1998). Cependant les conclusions de ces études ne peuvent pas être extrapolées au stockage des déchets radioactifs pour deux raisons : la première est la gamme de température très élevée et la deuxième est l'absence d'eau dans le dispositif expérimental. En effet la technique de thermogravimétrie utilisée dans ces études consistait à suivre la perte de masse associée à la transformation de la pyrite en pyrrhotite sous l'effet de la chaleur et sous plusieurs bars d' $\text{H}_2$ . Dans ce contexte la vitesse de réaction est liée à deux phénomènes : la décomposition thermique de la pyrite et la réaction entre l'hydrogène et les atomes de soufre à la surface de la pyrite via un mécanisme d'adsorption-désorption.

A une autre échelle, par des considérations faisant appel à la théorie des orbitales moléculaires Rickard et Luther (1997) montrent que la pyrite et l'hydrogène peuvent réagir en formant un complexe activé. Par cette démonstration, ils expliquent les quantités non stoechiométriques d'hydrogène mesurées lors d'expériences d'oxydation des mono-sulfures de fer par H<sub>2</sub>S (Eq. 2.8).



Là encore, la connaissance de la réactivité de l'hydrogène avec la pyrite semble être très faible et nécessite des investigations plus approfondies.

Le chapitre VI est consacré à l'étude de la réduction de la pyrite par l'hydrogène.

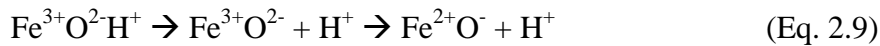
### **II.3.3. Les oxydes de fer et les argiles**

L'élément commun aux oxydes de fer et aux argiles susceptible d'être réduit est le Fe(III). A notre connaissance, il n'existe pas d'étude sur la réduction du Fe(III) par l'hydrogène dans la gamme de température 25-150°C. Cependant, l'analyse des données de la littérature propres à ces deux types de minéraux, relatives aux mécanismes et à la cinétique de réduction du Fe(III), peut apporter un éclairage complémentaire à plusieurs égards.

D'un côté, la réduction du Fe(III) en Fe(II) contenu dans les argiles peut être examinée à la lumière des nombreuses études réalisées sur l'interaction fer-argile. Bien que dans ce cas, l'agent réducteur considéré soit le Fe(0), l'intérêt de ces études vient du fait qu'il existe des données à basse température : 80°C. D'un autre côté, la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène a été extrêmement bien étudiée mais uniquement au-delà de 150°C pour s'affranchir des contraintes cinétiques. En comparant ces deux types de travaux il est possible de proposer un premier scénario concernant la réduction du Fe(III) dans le Callovo-Oxfordien.

La première remarque intéressante concerne le mécanisme de réduction du Fe(III). Le transfert électronique n'a pas lieu directement entre le Fe(III) et l'agent réducteur : Fe(0) ou H<sub>2</sub>. En effet, le donneur d'électron responsable de la réduction du fer est dans les deux cas l'atome d'oxygène voisin.

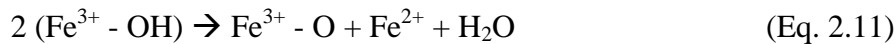
La réduction par le Fe(0) est une réaction de corrosion localisée impliquant un contact physique entre l'argile et le Fe(0) (Perronnet, 2004). Lantenois (2003) dans sa thèse décrit un mécanisme réactionnel possible impliquant les protons structuraux des smectites dioctaédriques riches en Fe(III). Ainsi, sur ce schéma, la première étape consisterait en un départ de proton lié au Fe(III) octaédrique avec un transfert d'électrons de l'oxygène vers le Fe(III).



Dans le cas d'une réduction du Fe(III) des oxydes par H<sub>2</sub>, le mécanisme est comparable. La molécule d'hydrogène réagit avec les atomes d'oxygène de surface (O<sub>surf</sub>) pour former une molécule d'eau et une lacune électronique.



La source d'électrons responsable de la réduction du Fe(III) en Fe(II) proviendrait d'un mécanisme de désorption d'oxygène résultant de la condensation de deux groupements hydroxyles de surface (Eq 2.11).



Vue la similitude des mécanismes de réduction on peut imaginer que les conclusions des études fer-argile sur les transformations minéralogiques (Guillaume, 2002, Lantenois, 2003, Perronnet, 2004) restent valables en présence d'H<sub>2</sub>, à ceci près que l'hydrogène est beaucoup plus mobile que le Fe(0), ce qui implique une étendue possible des transformations supérieures.

Dans le détail, Guillaume (2002) a montré que même lorsque la source de fer est éloignée de l'argile, la transformation argileuse se produit mais incorpore moins de fer. Ceci implique qu'il existe des mécanismes de transport des électrons entre le métal et l'argile. Lantenois (2003) a testé les paramètres structuraux de l'argile sur la réaction à 80°C. Il a montré que la teneur en fer dans les feuillets octaédriques (celui des feuillets tétraédriques n'intervient pas) et l'accessibilité de ces feuillets (ouverts ou fermés par le potassium) étaient des facteurs favorables. La cinétique des réactions semble être contrôlée essentiellement par des facteurs structuraux. Perronnet (2004) apporte des observations complémentaires. Elle met en

évidence un effet de seuil pour le rapport fer-argile, montre que l'argile précurseur peut être la kaolinite. Elle souligne également l'importance de la cristalochimie des bordures de feuillet, et l'effet inhibiteur des sulfures. Elle interprète ses résultats par une séquence réactionnelle qui implique un contact direct entre le métal et l'argile. Elle en fait la démonstration par des expériences conduites en milieux insaturés (pas de phase aqueuse libre). Perronnet (2004) fait finalement l'hypothèse que le pH intrinsèque plus acide de l'eau interfoliaire favorise l'attaque électrochimique de métal en contact des particules.

Ces acquis de connaissance peuvent être rediscutés dans le contexte H<sub>2</sub>-argile. En premier lieu, on peut s'interroger sur la capacité de l'hydrogène à réduire les argiles comme le fait le fer métal. En effet, l'écart de potentiel standard entre les couples Fe(III)/Fe(II) et H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> est plus faible qu'entre les couples Fe(III)/Fe(II) et Fe(II)/Fe(0) ce qui suggère une réactivité moindre de H<sub>2</sub> par rapport au fer métal. Cependant, dans les expériences de fer-argile, le fer métal étant insoluble et le fer trivalent étant lié dans les structures minérales, l'échange d'électrons demande un porteur, l'eau n'étant pas un conducteur électrique. Même dans le cas de contact direct entre le métal et la surface des argiles (les bordures dans le modèle Perronnet), la structure silicatée ou l'eau interfoliaire ne sont vraisemblablement pas des conducteurs électriques. On peine alors à expliquer la source ou le vecteur d'électrons dans le cadre du schéma réactionnel présenté par Lantenois (2003). Une hypothèse possible serait que ce soit le couple mobile H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> qui assure le transfert d'électrons. Cette hypothèse permet d'expliquer par exemple l'observation de Perronnet (2004) d'une réaction effective même en l'absence d'une phase aqueuse.

Concernant la cinétique de réduction du Fe(III) dans les oxydes par l'hydrogène à basse température, seuls quelques indices laissent penser que celle-ci pourrait se produire à des vitesses significatives dans le contexte du stockage des déchets radioactifs. En effet, il a été montré qu'il est possible de réduire en petite quantité l'hématite dès 100°C (Yanisagawa et Yamasaki, 1991) et la magnétite à 125°C (Mansour, 2008) en quelques heures. Le taux de réduction entre les différents oxydes dépendrait entre autres de la mobilité du Fe(III) dans la structure et de la capacité de sorption d'H<sub>2</sub> à la surface de l'oxyde. Il est clair qu'à 25°C la réduction de fer ferrique par l'hydrogène est extrêmement lente comme peuvent en témoigner les nombreux expérimentateurs travaillant en boîte à gants anoxique sous atmosphère d'hydrogène.

Cependant il est à noter que la réduction du Fe(III) en Fe(II) ne nécessite que l'échange d'un électron et n'implique qu'une modification légère de la couche électronique superficielle de l'atome de fer. Sur la base d'un raisonnement atomistique la réduction du Fe(III) en Fe(II) serait donc beaucoup plus facile que la réduction du CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>, ou des sulfates en sulfures puisque ces dernières impliquent une reconfiguration plus profonde des orbitales et présentent des barrières cinétiques importantes.

La réduction du Fe(III) par l'hydrogène dans le Callovo-Oxfordien, en champ proche comme en champ lointain, représente donc une éventualité à ne pas négliger mais pondérable par la faible disponibilité du Fe(III) (en quantité et en mobilité) dans le Callovo-Oxfordien.

### II.3.4. Les nitrates

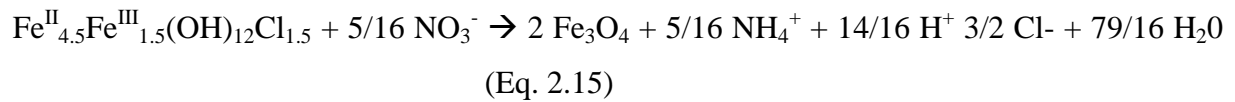
Les nitrates ne sont pas des espèces présentes dans la formation du Callovo-Oxfordien. Ces espèces sont générées par la présence des déchets radioactifs bitumineux de moyenne activité à vie longue (MAVL). Evidemment, la première réflexion venant à l'esprit lorsque l'on parle de réduction nitrate est relative à l'activation bactérienne de la réaction. Toutefois, comme nous allons le montrer dans ce chapitre, certains donneurs d'électrons à base de fer ou de nickel notamment peuvent permettre une réduction abiotique des nitrates à des températures et des échelles de temps compatibles avec les conditions du stockage. De plus, la réduction des nitrates par l'hydrogène (Eq. 2.12 et 2.13) pourrait également être catalysée par un certain nombre de matériaux du champ proche, comme du champ lointain.



La réduction des nitrates en ammonium est possible à basse température induite par le Fe(0) (Eq.2.14 et 2.15) (Huang *et al.*, 2003 ; Rodríguez-Maroto *et al.*, 2008 ; Smirnov *et al.*, 2008), par le fer(II) et les oxydes de Fer (rouille verte) (Postma, 1990 ; Bruun Hansen *et al.*, 2001 ; Yang *et Lee*, 2005 ; Rakshit *et al.*, 2005). Les cinétiques sont rapides (quelques heures à quelques jours) même à basse température (25°C).







Un point particulièrement intéressant souligné par Rodríguez-Maroto *et al.* (2009) dans leur étude sur la réduction des nitrates par le Fe(0) est l'association entre l'oxydation du Fe(0) par les nitrates et l'oxydation du Fe (0) par les protons :



Cette dernière réaction (Eq. 2.16) est interprétée par les auteurs comme une compétition à la réaction (2.14).

A contrario, la réaction 2.16 pourrait être considérée comme à l'origine de la réaction dans le sens où les deux produits de réaction ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2$ ) sont aussi des donneurs d'électrons potentiels pour la réduction des nitrates (Postma 1990, Wander *et al.*, 2008 pour le  $\text{Fe}^{2+}$ ). Dans ce cas, le Fe(0) aurait un rôle d'initiateur à deux niveaux. Le premier par la génération des réactifs via son oxydation et un deuxième pouvant être un effet catalytique. A ce stade, ces hypothèses sont purement spéculatives, mais celles-ci semblent être soutenues par les travaux de Smirnov *et al.* (2008). En effet, ces auteurs montrent que la réduction des nitrates par le Fe(0) est plus rapide en présence d'hydrogène, mais ne donnent pas d'information quantitative sur la cinétique.

La possibilité d'une réaction de réduction des nitrates par l'hydrogène catalysée par le Fe(0) ou un oxyde de fer (magnétite) voire même par la pyrite ou l'argile doit être vérifiée dans le contexte du stockage des déchets radioactifs.

Une étude préliminaire de cette réaction est présentée au chapitre VII.

#### **II.4. Synthèse et définition du programme expérimental**

La revue bibliographique et la discussion thermodynamique présentées dans ce chapitre montrent que certaines espèces oxydées présentes dans la formation du Callovo-Oxfordien sont susceptibles d'être réduites par l'hydrogène dans les conditions du stockage.

Des réactions d'oxydoréduction impliquant l'hydrogène comme donneur d'électrons sont thermodynamiquement possibles et conduiraient in fine à la génération d'espèces sulfurées et ferreuses ainsi que d'ammonium et de méthane. En contre partie, les sulfates, les minéraux ferrifères, les nitrates et les carbonates seraient déstabilisés et une perturbation alcaline, liée à la remonté du pH, serait à attendre.

Toutefois, un certain nombre de considérations cinétiques relatives à l'énergie d'activation et à la catalyse notamment, permettent un juste retour à la réalité :

- 1) la déstabilisation des carbonates par l'hydrogène ou d'autres agents réducteurs (matière organique en particulier) n'a jamais été observée à moins de 200°C dans les environnements naturels;
- 2) la réduction abiotique des sulfates par la matière organique, déjà bien étudiée dans le domaine pétrolier (TSR : Thermal Sulphate Reduction), est extrêmement lente à base température avec des temps de demi-vie pour les sulfates de l'ordre de la centaine de milliers d'années à 100°C ;
- 3) la réduction du Fer(III) en Fer(II) par l'hydrogène semble possible à basse température mais limitée du fait de la très faible abondance de cette espèce dans le milieu. En champ proche le problème de la réduction du Fer(III) par les produits de corrosion est déjà bien connu ;
- 4) la réduction des nitrates nécessite la présence de catalyseurs bien particuliers.

La réduction des carbonates par l'hydrogène peut donc être écartée avec un très bon degré de confiance étant donné la bonne connaissance que l'on a de cette réaction.

Par contre, il est beaucoup plus difficile d'être aussi catégorique pour les autres espèces (sulfates, pyrite, fer, nitrate) car aucune étude dédiée les mettant en présence d'hydrogène n'a jamais été réalisée. Certes, il est possible, en croisant différentes sources d'informations d'évaluer leur réactivité et d'envisager un contrôle cinétique, mais en aucun cas de la quantifier. Le champ d'investigation est donc très vaste, du fait du nombre de conditions à tester (pression, température, pH...), du nombre de réactions envisageables et de la nécessité de tenir compte des nombreux minéraux du Callovo-Oxfordien pouvant avoir un effet catalytique (argile, pyrite, magnétite et Fe(0) en champ proche).

Deux approches expérimentales sont envisagées pour déterminer la nature des réactions induites par l'hydrogène et quantifier leurs vitesses dans le contexte du stockage. Les

pressions d'hydrogène attendues dans le stockage sont de l'ordre de plusieurs dizaines de bars. Pour cette raison, les pressions partielles d'H<sub>2</sub> utilisées expérimentalement varient entre 0 et 18 bars. Les expériences sans hydrogène constituent des blancs et les expériences avec hydrogène sont réalisées entre 4 et 18 bars. Des valeurs plus élevées ne sont pas utilisées pour des raisons techniques et de sécurité. Le recours à des expériences de hautes température, de 90°C jusqu'à 300°C est lié aux fortes contraintes cinétiques s'exerçant sur les réactions redox impliquant l'hydrogène.

Une première approche permettra de tester la réactivité de l'assemblage H<sub>2</sub>/fluide/argilite du Callovo-Oxfordien à deux températures (250°C et 90°C) en vue de dégager les principales transformations induites par l'hydrogène.

Les températures élevées permettront d'accélérer des éventuelles réactions impliquant l'hydrogène tandis que les expériences à 90°C auront pour objectif de reproduire le plus fidèlement possible les conditions de stockage. L'idée principale est d'obtenir une vision globale de la réactivité de l'hydrogène dans le Callovo-Oxfordien.

Une deuxième approche permettra d'acquérir une connaissance plus détaillée des réactions mises en évidence par les expériences intégratrices. Il s'agit notamment de la réactivité du système soufre du Callovo-Oxfordien, sulfate et pyrite, en présence d'hydrogène. La compréhension et la quantification cinétique de la réactivité de l'hydrogène avec les sulfates ou la pyrite passera donc par une étude paramétrique de systèmes modèles simplifiés.

A ce sujet une attention particulière sera portée aux sulfates aqueux, d'abord par l'étude de leur réactivité en milieu homogène (fluide/H<sub>2</sub> dissous) puis en milieu hétérogène (catalyse par l'argile ou la magnétite). En milieu homogène, la réduction des sulfates a été étudiée entre 250 et 300°C pour permettre de mesurer de la cinétique de la réaction à des échelles de temps accessibles à l'expérience. Les expériences ont été menées avec des concentrations en sulfate aqueux représentatives de celles de l'eau de formation, sous une pression d'hydrogène variant entre 0 et 16 bars et dans une gamme de pH de 1,5 à 6 favorable à la réaction. En milieu hétérogène, deux minéraux ont été sélectionnés pour tester l'éventuel effet catalytique des surfaces minérales sur la réduction des sulfates par H<sub>2</sub> : une argile (la montmorillonite) et un oxyde de fer (la magnétite). Les argiles sont des composants majeurs du Callovo-Oxfordien et la magnétite est un produit de corrosion des aciers.

La transformation de la pyrite en pyrrhotite fera l'objet d'une étude détaillée dans des conditions expérimentales proche du Callovo-Oxfordien à 90°C. Les expériences ont été

menées dans une gamme de température allant de 90°C à 180°C et à des pH légèrement alcalins tamponnés par la calcite.

L'interprétation croisée de l'ensemble des expériences du programme expérimental, permettra de mieux cerner la réactivité de l'hydrogène dans le Callovo-Oxfordien et de fournir les premières données cinétiques permettant d'envisager des simulations numériques tenant compte de la réactivité géochimique de l'hydrogène.

Une étude préliminaire, réalisée à titre de perspective, présentera une première série de résultats sur la réduction des nitrates par l'hydrogène en ammonium.

## **Chapitre III.**

### **Méthodes expérimentales.**

## **Chapitre III. : Méthodes expérimentales.**

Ce chapitre a pour objectif de mettre en avant l'originalité des expériences réalisées au cours de cette thèse au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG – CNRS). Il s'agit notamment de l'utilisation de différents types de réacteurs hydrothermaux associée à la mise au point d'un protocole expérimental respectant les contraintes de sécurité relatives à la manipulation de l'hydrogène et d'H<sub>2</sub>S. Une synthèse de l'ensemble du programme expérimental entrepris est également présentée. Celle-ci permet d'un seul coup d'œil de comprendre comment les grandes problématiques relatives à la réactivité de l'hydrogène ont été traitées. Il est à noter que les procédures expérimentales particulières à chaque étude sont détaillées, soit dans les publications, soit dans les chapitres thématiques. Une brève revue des techniques analytiques est également incluse dans ce chapitre.

### ***III.1. Description des réacteurs hydrothermaux***

La contrainte principale de cette étude est liée à la nécessité d'apporter l'hydrogène en grande quantité et de pouvoir couvrir une large gamme de température (90-300°C). Le choix de travailler à haute température est dicté par les cinétiques très lentes des réactions d'oxydo-réduction à basse température. L'activation thermique de ces réactions permet donc de réaliser des mesures de cinétique à des échelles de temps accessibles en laboratoire. Pour répondre à cette double contrainte : pression – température, nous avons utilisé des réacteurs particuliers ayant des caractéristiques techniques permettant de supporter des pressions de plus de 100 bars.

#### **III.1.1. Autoclave Hastelloy**

Ce réacteur hydrothermal de marque Autoclave Engineers® de 300mL de volume permet de travailler jusqu'à des pressions de 350 bars et des températures de 400°C. Il est entièrement construit en Hastelloy C276 dont la composition est donnée dans le Tableau III.1.

Elément	Composition (% massique)
Ni	55%
Mo	15 - 17 %
Cr	14.5 – 16,5 %
Fe	4 - 7 %
W	3 – 4,5 %
Co	2,5%
Si	0,08%
Mn	1%
C	0.01%

**Tableau III.1 : Composition, en pourcentage massique, de l'alliage hastelloy C276 composant le réacteur Autoclave Engineers**

Cet alliage au nickel-molybdène-chrome auquel est ajouté du tungstène offre une excellente résistance à la corrosion dans un grand éventail de milieux corrosifs et il est particulièrement résistant à la corrosion par piqûres.

Ce réacteur intègre un dispositif d'agitation magnétique, plusieurs lignes de prélèvement et d'injection de liquide et de gaz. La ligne de prélèvement de la phase liquide est équipée d'un dispositif de filtration à 2  $\mu\text{m}$  en Hastelloy. Le réacteur est connecté à une ligne auxiliaire permettant de comprimer le mélange gazeux d'Ar/10% H<sub>2</sub> commercial utilisé pour les expériences jusqu'à 300 bars. L'augmentation de pression est obtenue en injectant de l'eau dans un volume de réserve, initialement à 150 bars, à l'aide d'une pompe HPLC. Ce dispositif permet d'ajuster et de maintenir une pression constante lors des expériences.

La mesure in-situ de la température par thermocouple couplée à une console électronique de régulation permet un ajustement à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .



Figure III-1 : Photo du réacteur Autoclave Engineers en Hasteloy C276 et des systèmes connexes de régulation de la pression, de la température et de prélèvement.

### III.1.2. Autoclave Titane

Deux réacteurs hydrothermaux de marque Parr® ont été utilisés pour la réalisation du programme expérimental. Ces réacteurs ont un volume de 320 et 450mL et sont construits en titane pur de grade 4. Leur conception permet de travailler jusqu'à 300°C et 100bars. Comme que pour le réacteur en Hasteloy, ces réacteurs intègrent un dispositif d'agitation magnétique, plusieurs lignes de prélèvement et d'injection de liquide et de gaz ainsi qu'un dispositif de filtration à 2 µm en Hasteloy sur la ligne utilisée pour le prélèvement du fluide.

La mesure in-situ de la température par thermocouple couplée à une console électronique de régulation permet un ajustement à  $\pm 1^\circ\text{C}$



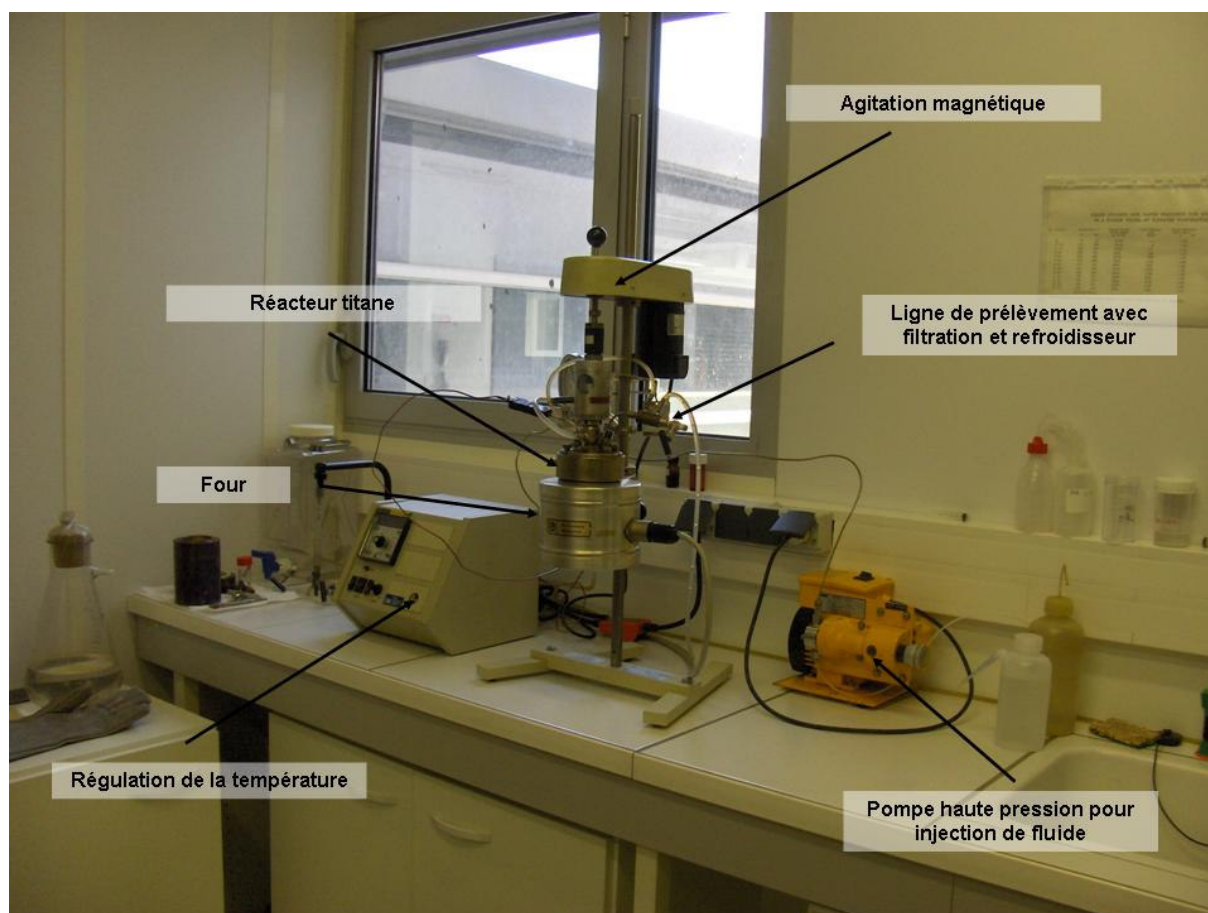


Figure III-2 : Photo du réacteur Parr en Titane et des systèmes de prélèvement et injection de fluide.

### III.1.3. Bombe Parr

Les expériences de longue durée (plus de 5 mois) à basse température ( $90^{\circ}\text{C}$ ) ont nécessité l'utilisation de réacteurs spéciaux. Sur la base de « bombes de digestion d'acide » de marque Parr® en téflon®, un certain nombre de modifications techniques ont été apportées afin de les transformer en réacteurs permettant d'effectuer des prélèvements et de contrôler la pression. Concrètement, le couvercle en téflon de ces bombes a été percé de façon conique afin de visser un assemblage de connectique Swagelock® NPT en titane pour la partie plongeante dans le réacteur et en inox pour la partie extérieure à température ambiante. Le détail de cette connectique, constituant la ligne de prélèvement ainsi qu'un réservoir supplémentaire de gaz de 5 mL, est présenté sur la Figure III.3. Une soupape de sécurité équipe cette ligne ainsi qu'un manomètre de contrôle. Ce dispositif permet de travailler en toute sécurité jusqu'à 100 bars et  $90^{\circ}\text{C}$ . Le volume total de ces réacteurs est de 50mL. Ces réacteurs sont placés dans une étuve réglée à  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ .

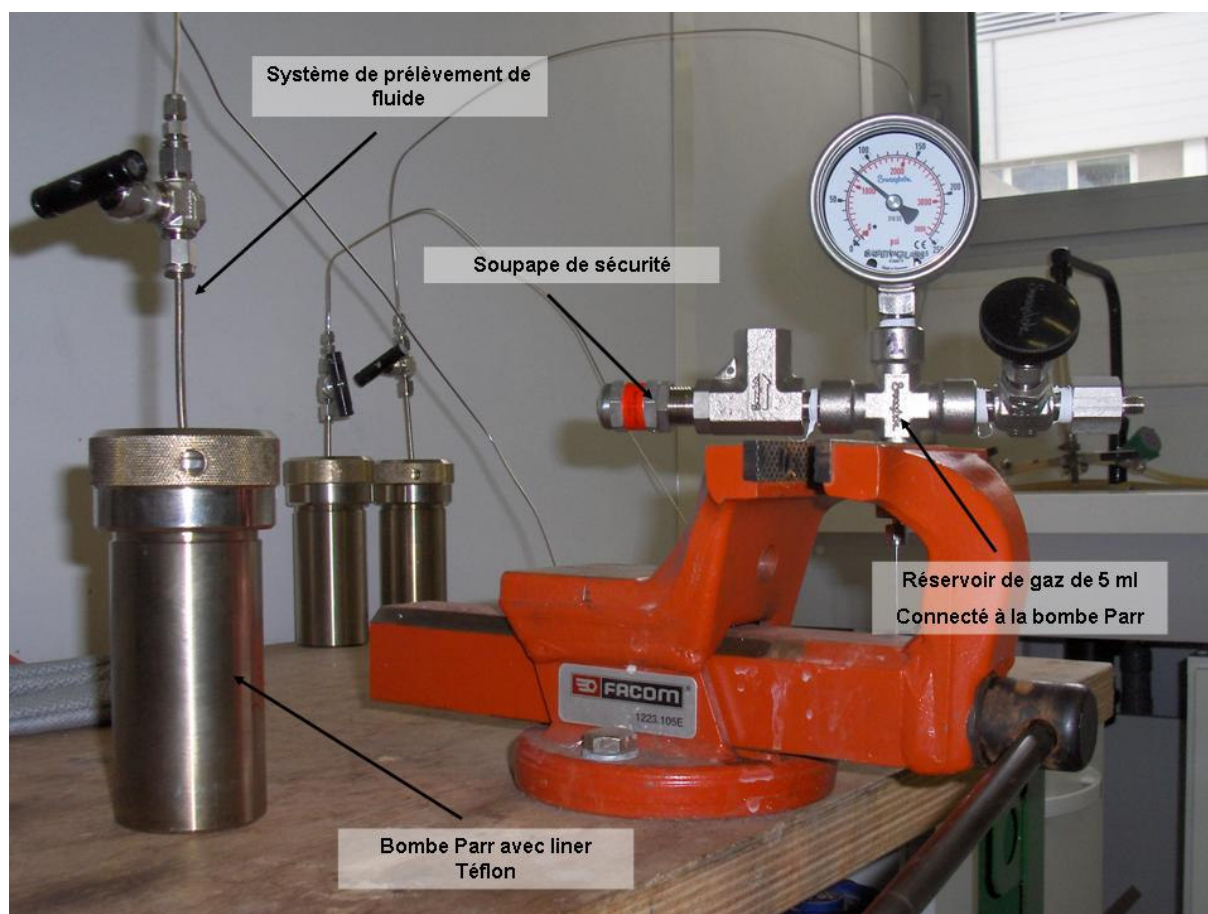


Figure III-3 : Photo des bombes Parr utilisé pour les expériences à 90°C : argilite du Callovo-Oxfordien/ Eau synthétique de la formation/ H<sub>2</sub>. Le réservoir de gaz supplémentaire, le système de prélèvement en titane et la soupape de sécurité sont des modifications techniques apportées aux bombes Parr.

### III.2. Les contraintes de sécurité

Le souci de sécurité est omniprésent dans toutes les démarches expérimentales entreprises lors de cette thèse. En effet, de nombreuses expériences ont été réalisées aux limites nominales des réacteurs expérimentaux tant en température qu'en pression, et ont demandé une attention technique particulière afin d'être conduites dans des conditions de sécurité optimale.

De plus, au facteur risque lié aux températures et pressions élevées s'ajoute la présence des gaz dangereux que sont l'hydrogène et l'H<sub>2</sub>S.

Des protocoles rigoureux ont donc été développés afin de répondre aux normes de sécurité en vigueur dans le laboratoire. L'objectif ici, est donc de rendre compte des développements particuliers mis en œuvre afin de réaliser ces expériences.

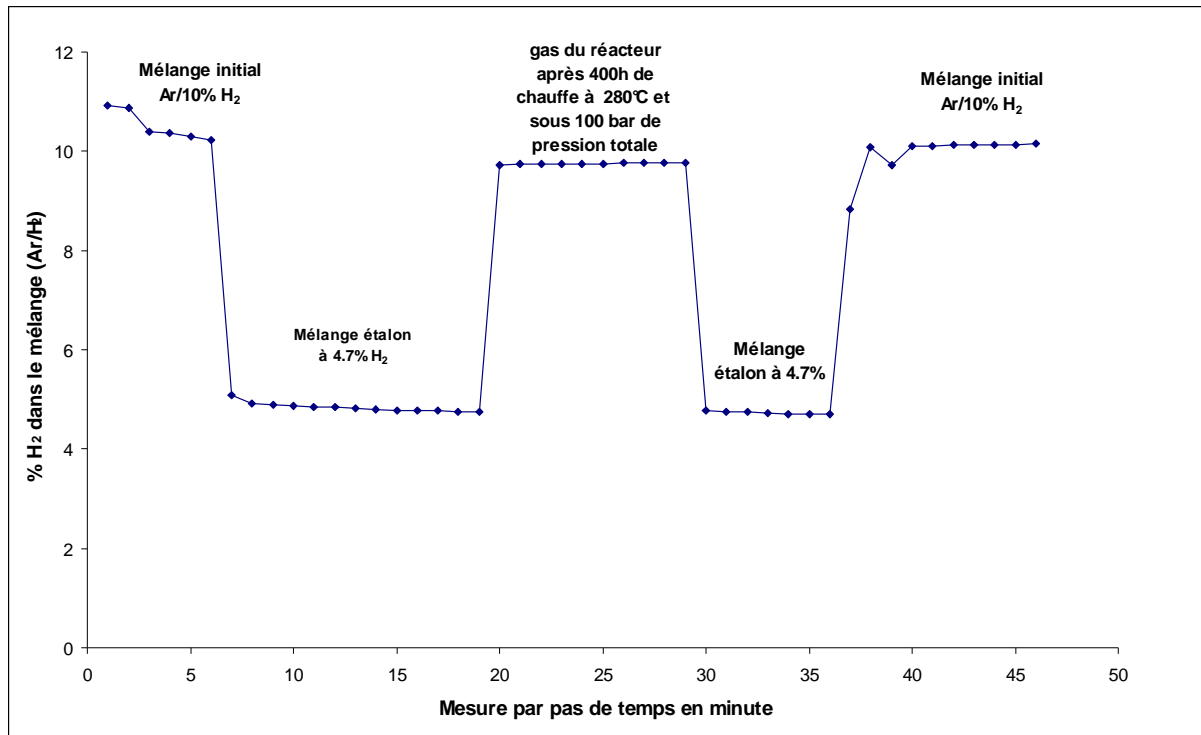
Les réacteurs sont équipés de pastilles ou de soupapes de sécurité permettant de libérer la pression si celle-ci venait à dépasser les limites du réacteur. En cas de rupture de la pastille de sécurité, les gaz du réacteur Hastelloy sont évacués directement à l'extérieur du bâtiment, par le biais d'une ligne haute pression. Ces dispositifs de sécurité actifs ont été complétés par un dimensionnement des expériences permettant de respecter les limites de sécurité lors des phases de remplissage et vidange des réacteurs, ainsi que lors des prélèvements.

Les bases des calculs de dimensionnement reposent d'abord sur la connaissance des propriétés physiques et toxicologiques de ces gaz.

### L'hydrogène :

Deux contraintes majeures sont associées à l'utilisation d'hydrogène sous pression. La première est liée à la petite taille de la molécule donc à sa grande diffusivité, et la seconde est associée à son extrême inflammabilité et explosivité.

Le problème de la possible perte d'hydrogène par diffusion au travers des joints en téflon des réacteurs a fait l'objet d'une série de tests préalable à la réalisation des expériences définitives. L'éventuelle perte d'hydrogène par diffusion aurait bien sûr un impact sur la sécurité, mais induirait aussi un mauvais contrôle de la pression partielle d' $H_2$  et donc de la quantité d' $H_2$  dissoute. Une expérience dédiée a été réalisée dans un réacteur en titane rempli pour un tiers de son volume d'eau milli-Q, mis en pression par un mélange d'Ar/10% $H_2$  (grade 5.0), et chauffé à 280°C pendant 400 heures. La pression totale en cours d'expérience est de 100 bars. Celle-ci représente la somme de la pression partielle d'argon, d'hydrogène et de la pression de vapeur saturante à 280°C. La pression est contrôlée à 0,5 bar près, par un manomètre Bourdon de précision. La composition du mélange de gaz contenu dans le réacteur en fin d'expérience (après refroidissement à 25°C) a été analysée par spectrométrie de masse (Inficon spectrometer H200M, analyses effectuées au CIRIMAT) puis comparée au mélange initial (Ar/10% $H_2$ ) et à un mélange étalon à 4,7% d' $H_2$ . Les résultats de ces analyses sont présentés dans la Figure III-4.



**Figure III-4 : Mesure de la composition du gaz contenus dans le réacteur après 400h de chauffe à 280°C et 100 bars. Comparaison avec le mélange initiale Ar/10%H<sub>2</sub> et validation de la qualité de la mesure par analyse d'un mélange étalon.**

Les analyses des gaz réalisées après 400 heures de chauffe à 280°C sous une pression totale de 100 bars ( $P_{H_2} = 3,5$  bars) n'ont montré aucune chute de pression et aucun changement dans la composition du mélange. Par conséquent la perte d'hydrogène par diffusion est considérée comme négligeable dans les conditions de nos expériences.

Le fait que l'hydrogène soit extrêmement inflammable présente le danger majeur lié à l'utilisation de ce gaz en grande quantité dans nos expériences. En effet, son domaine d'inflammabilité en pourcentage volumique dans l'air s'étend de 4 à 75% et son domaine de déflagration de 18 à 59%. De plus, du fait de sa très faible densité par rapport à l'air, l'hydrogène est susceptible de s'accumuler dans les parties hautes de la pièce dans laquelle se situe le réacteur.

Dans le cadre de nos expériences, l'hydrogène est apporté via un mélange d'argon à 10% d'hydrogène. Mélangé à l'argon, l'hydrogène ne peut pas s'enflammer et en cas de fuite l'effet de dilution immédiat dans l'air implique un très rapide passage de la concentration d'hydrogène sous le seuil d'inflammabilité de 4%.

En cas d'explosion du réacteur le volume d'hydrogène pur maximum libéré dans la pièce serait de 4L. Or la pièce dans laquelle se trouve le réacteur fait 75m<sup>3</sup> (5 m de coté et 3 m de

haut). En imaginant un effet de concentration au niveau du plafond, il faudrait que l'hydrogène s'accumule sur une épaisseur de 0,4 cm pour repasser au dessus du seuil d'inflammabilité des 4% ; évènement impossible dans une pièce aérée telle que celle où se trouve le réacteur.

L'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S):

L'H<sub>2</sub>S est un sous produit de réaction, lié à la réduction des sulfates ou de la pyrite par l'hydrogène ou encore à l'hydrolyse du soufre élémentaire utilisé comme initiateur lors des expériences de réduction des sulfates. Les quantités maximales susceptibles d'être générées sont donc connues.

La dangerosité de l'H<sub>2</sub>S dans le cadre de nos expériences ne vient pas de son caractère inflammable (car produit en trop petite quantité) mais de sa toxicité. Les valeurs guides de seuils d'expositions critiques établis par l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques) sont présentées dans le Tableau III.2

A : Seuils d'effets létaux

Temps (min)	Concentration	
	mg/m <sup>3</sup>	ppm
1	2129	1521
10	963	688
20	759	542
30	661	472
60	521	372

B : Seuils d'effets irréversibles

Temps (min)	Concentration	
	mg/m <sup>3</sup>	ppm
1	448	320
10	210	150
20	161	115
30	140	110
60	112	80

**Tableau III.2 : Valeurs guides des seuils d'exposition à l'H<sub>2</sub>S pouvant provoquer la mort ou induire des effets irréversibles sur la santé.**

Le seuil de détection olfactive est compris entre 0,02 et 0,1 ppm et le seuil d'anesthésie olfactive est de 150 ppm. Sur les lieux de travail, les normes européennes imposent de ne pas dépasser 10 ppm d'H<sub>2</sub>S dans l'air respiré, pour une exposition de 8 heures par jour.

Dans le ciel de gaz des réacteurs, la concentration d'H<sub>2</sub>S peut être supérieure à 500 ppm (max 830 ppm). Localement et momentanément, lors du prélèvement et de la vidange du réacteur il existe donc un risque. Afin de limiter ce risque, les prélèvements lors des expériences les plus concentrées en H<sub>2</sub>S sont effectués dans des cellules connectées sur la ligne de prélèvement du

fluide empêchant ainsi toute fuite de gaz et la manipulation des cellules se fait sous hotte aspirante. En fin d'expériences, les réacteurs sont purgés à l'extérieur du laboratoire.

Un détecteur d'H<sub>2</sub>S (GasBadge Plus, Industrial Scientific®) est également placé à coté du réacteur (40 cm). Ce détecteur permet de mesurer la concentration d'H<sub>2</sub>S à 0,5 ppm près dans l'atmosphère de la pièce et d'avertir l'utilisateur par un signal lumineux et sonore lorsque le seuil des 10 ppm d'H<sub>2</sub>S est dépassé. Le dispositif de sécurité est complété par un masque à gaz disposé à l'extérieur de la pièce où se trouve le réacteur. Il est à noter que la zone d'expérimentation est clairement définie, que son accès est restreint et que les autres utilisateurs sont avertis de la nature des expériences en cours.

L'ensemble des mesures de sécurité présentées ici ont fait l'objet d'un contrôle réalisé par les ingénieurs sécurité de l'Andra et ont donné lieu à la rédaction d'un plan de prévention.

### **III.3. Synthèse du programme expérimental entrepris**

Le programme expérimental entrepris s'appuie sur l'étude prospective du Chapitre II. En première analyse quatre composants du Callovo-Oxfordien sont susceptibles de réagir avec l'hydrogène : les carbonates, le fer ferrique, les nitrates et les sulfates.

Deux oxydants possibles ont été écartés de l'étude : les carbonates et les nitrates. En ce qui concerne les carbonates, les données disponibles dans la littérature (Huff et Satterfield, 1984, Zimmerman et Bukur, 1990) indiquent des énergies d'activation de l'ordre de 85 kJ/mol et des vitesses de réaction extrêmement lentes à basse température. Les nitrates quant à eux sont bien plus réactifs aux donneurs d'électrons; ils sont connus pour réagir à basse température avec les composés ferreux et le fer métal (Bruun Hansen et *al.*, 2001 ; Smirnov et *al.*, 2008) mais ne sont pas présents initialement dans la formation. Une étude préliminaire concernant la réactivité des nitrates en présence d'hydrogène est toutefois présentée à titre de perspective.

L'originalité du programme expérimental présenté ici est d'aborder la question de la réactivité de l'hydrogène via des expériences intégratrices avec l'argilite du Callovo-Oxfordien et via des expériences sur des systèmes modèles simplifiés testant séparément les différentes réactions possibles (réduction des sulfates, des nitrates et de la pyrite) ainsi que l'effet de différents matériaux (magnétite, pyrite, argile). Cette stratégie permet de couvrir une grande partie des réactions possibles impliquant l'hydrogène et de proposer une étude approfondie sur les principales réactions d'intérêt pour la sûreté du stockage. L'objectif commun à toutes

les expériences du programme est d'obtenir une description quantitative des cinétiques de réduction et d'apporter un éclairage mécanistique sur les processus de transfert électronique.

#### Expériences intégratrices :

La réactivité de l'argilite du Callovo-Oxfordien en présence d'hydrogène a été testée dans deux domaines de températures : à hautes températures (entre 150°C et 250°C) et à la température du pic thermique du stockage (90°C).

Les expériences à hautes températures constituent des expériences préliminaires dont l'objectif est de mettre en évidence une éventuelle réactivité de l'argilite dans des conditions hydrothermales. Il est évident que dans ces conditions des réactions de transformations minéralogiques sont à attendre. Mais le but recherché ici est d'accélérer les éventuelles réactions de réduction impliquant l'hydrogène pour les identifier et pouvoir les étudier ultérieurement en détail. Ces expériences ont servi de guide à l'exécution du programme expérimental et ont mis en avant la réactivité du soufre notamment.

Les expériences à basse température (90°C) sont développées pour reproduire le plus fidèlement possible les conditions du stockage : température, pression, composition de l'eau porale, argilite. Seul le rapport eau/roche est très différent de celui de la formation du Callovo-Oxfordien. La présence d'une grande quantité d'eau dans nos expériences est nécessaire pour l'analyse de la solution. La durée de ces expériences est de 5 mois.

#### Expériences sur des systèmes modèles simplifiés :

- La réduction des sulfates en sulfures

La réduction des sulfates aqueux par l'hydrogène a été étudiée en milieux homogène, et hétérogène.

En milieu homogène, les sulfates aqueux réagissent avec l'hydrogène dissous dans l'eau. Les paramètres expérimentaux testés sont :

- la température de 250 – 300°C
- la pression d'hydrogène de 4 à 16 bars

- le pH en température de 1,5 à 6
- le rôle des sulfures dissous dans l'initiation de la réaction

En milieu hétérogène, l'effet recherché sur la réduction des sulfates est la possible catalyse de la réaction par des surfaces minérales. En effet, la sorption ou une interaction électrostatique des sulfates à la surface des minéraux affaiblirait la force de la liaison soufre oxygène et/ou conduirait à un nouveau chemin réactionnel ayant une énergie d'activation plus faible favorisant ainsi la réduction. Les minéraux testés sont la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et une argile : la montmorillonite de Crook dont les cations interfoliaires ont été échangés par du sodium (dénommé Na-montmorillonite par la suite).

- La réduction de la pyrite

La réduction de la pyrite par l'hydrogène a été étudiée pour des températures variant de 90 à 180°C et des pressions partielles d' $\text{H}_2$  allant de 0 à 18 bars. Le pH a été tamponné à des valeurs légèrement alcalines par l'ajout de calcite.

- La réduction des nitrates

Une étude préliminaire sur la réduction des nitrates est présentée à titre de perspective (chapitre VII). Il s'agit d'expérience en milieu homogène sans catalyseur visant à évaluer la réactivité des nitrates en présence d'hydrogène. La température varie entre 150°C et 250°C et la pression partielle d' $\text{H}_2$ , entre 0 et 17 bars.

Le Tableau III.3 présente les conditions expérimentales de l'ensemble du programme entrepris.



Matériaux	Solution	W/R	Température	Pression H <sub>2</sub>	pH
<b><u>Série Argilite du Callovo Oxfordien</u></b>					
argilite	10 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	150, 200, 250°C	6 bars	Libre (≈ 8)
argilite	Eau porale synthétique	10	90°C	7 bars	Libre (≈ 8)
<b><u>Série Réduction des sulfates aqueux</u></b>					
S(0) (initiateur)	13 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		250, 280, 300°C	4-16 bars	1,5 à 6
<b><u>Série Réduction des sulfates aqueux catalysée par Na-Montmorillonite</u></b>					
Na-montmorillonite (+ S(0))	13 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300	250°C	4 bars	libre (≈ 7,5) et 5
<b><u>Série Réduction des sulfates aqueux catalysée par la magnétite</u></b>					
Magnétite (+calcite)	1 à 5mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200 et 100	120°C	8 bars	3 à 4 et un test avec tampon calcite
<b><u>Série Réduction de la pyrite</u></b>					
Pyrite < 40 µm + calcite	10 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	90, 120, 150, 250°C	8 bars	libre (≈8) et un test à pH 4 sans calcite
Pyrite 40-80 µm + calcite	10 mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	De 90 à 180°C	8 - 18 bars	libre (≈8) + 2 test à pH 5 et 10 sans calcite
<b><u>Série Réduction des nitrates</u></b>					
	8 mM KNO <sub>3</sub>		150, 250°C	17 bars	libre (de 5 à 12,5)

**Tableau III.3 : Conditions expérimentales de l'ensemble du programme entrepris. W/R représente le rapport eau/roche**

Le point commun à l'ensemble du programme expérimental est l'utilisation de pression significative d'hydrogène (jusqu'à 18 bars) et d'un milieu aqueux. L'hydrogène, pour les raisons de sécurité présentées précédemment est apporté par un mélange gazeux d'argon à 10% d'hydrogène (grade 5.0). La pression totale dans le système est donc la somme de la pression partielle d'hydrogène et d'argon ainsi que de la pression de vapeur saturante. Il est vrai que dans le cas d'un mélange de gaz sous pression et à haute température, la pression de vapeur saturante n'est pas tout à fait celle des abaques donnant sa valeur pour un ciel de gaz ne contenant que de la vapeur d'eau. De même, les pressions partielles d'Ar et d'H<sub>2</sub> ne peuvent pas être calculées simplement en ne tenant compte que du ratio Ar/H<sub>2</sub>. Un calcul de fugacité basé sur les équations d'états pour les gaz (EOS) est nécessaire. Nous avons toutefois considéré que la pression de vapeur saturante dans nos systèmes expérimentaux est celle des abaques et nous avons calculé les pressions partielles d'Ar et H<sub>2</sub> en considérant que le ratio Ar/H<sub>2</sub> n'a pas changé par rapport à 25°C. Un calcul réalisé par Sylvain Thibeau ingénieur à

Total Pau montre que les pressions partielles d'Ar et d'H<sub>2</sub> d'un mélange Ar/10% H<sub>2</sub> à 100 bars et 150°C, serait respectivement de 89,6 bars et 10,4 bars, en tenant compte des coefficients de fugacité de gaz. Le coefficient de fugacité pour l'Ar est alors de 0.9958 et de 1,0415 pour l'H<sub>2</sub>. Notre approximation est donc très proche de la réalité jusqu'à au moins 150°C. Une erreur de 1 ou 2 bars sur les pressions partielles à 250°C est envisageable, mais resterait tolérable dans le cadre d'expériences à 250 bar dont la pression totale est ajustée à plus ou moins 3 bars et la température régulée à un degré près. Au-delà de 200°C les pressions partielles d'H<sub>2</sub> sont donc données à 10% près.

Des précautions particulières sont prises pour assurer un milieu anoxique, tant pour la conservation des échantillons solides que lors de la mise en œuvre des réacteurs. En effet, les charges expérimentales sont préparées en boîte à gant sous atmosphère d'argon et les échantillons sont également stockés sous argon jusqu'à analyse. Les réacteurs sont purgés à l'argon en effectuant 5 cycles de montés en pression à 100 bar d'argon (grade 5.0) puis décompression. Enfin, toutes les solutions sont dégazées par barbotage à l'argon directement dans les réacteurs pendant 40 minutes. Le milieu abiotique est garanti par l'utilisation d'eau milli-Q, le nettoyage des réacteurs à l'acide concentrée et les températures élevées (90°C et plus).

Des prélèvements de solution sont effectués par pas de temps réguliers et les solides sont analysés en fin d'expérience.

### ***III.4. Techniques d'analyse des solutions***

#### **III.4.1. Chromatographie ionique**

La chromatographie ionique (CI) est l'outil d'analyse de référence des espèces anioniques inorganiques. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange en utilisant les différences entre les constantes d'équilibre de ces composés, lors de leur partage entre une phase mobile (éluant) et une phase stationnaire (résine échangeuse d'ions) qui exerce un effet retardateur. Sous l'influence des deux effets antagonistes, effet d'entraînement exercé par la phase mobile et effet de rétention exercé par la phase stationnaire, les constituants du mélange se déplacent à des vitesses différentes et sont séparés selon leur affinité pour les phases mobiles et stationnaires. Etant ionisées, les espèces à doser peuvent être détectées à leur sortie de la colonne chromatographique (contenant la résine échangeuse d'ions) par conductimétrie.

La procédure d'analyse comprend les étapes suivantes :

- injection de l'échantillon dans le flux d'éluant
- séparation des ions sur la résine échangeuse d'ions
- détection des anions par conductimétrie
- identification d'après le temps de rétention
- quantification au moyen d'une courbe d'étalonnage par mesure de l'aire des pics.

L'appareil utilisé est un Dionex, ICS 2000 et l'analyse se fait en utilisant la détection par conductimétrie. Cet appareil comprend :

- un passeur d'échantillon,
- une pompe qui permet la sélection et la circulation de l'éluant à un débit réglé,
- une cellule de détection CDM-3, P/N 50 776 qui mesure en continu la conductivité et la température de la phase mobile,
- un suppresseur (SRS) qui neutralise la conductivité de l'éluant et accroît la conductivité des espèces à analyser,
- une vanne d'injection qui permet de charger l'échantillon dans la boucle et de l'injecter dans la colonne d'analyse,
- un système qui assure le chargement de l'échantillon dans une boucle de 250  $\mu\text{L}$  et l'injection dans la phase liquide,
- une colonne de séparation AS18 de 4 mm de diamètre et une précolonne de garde AG9-SC de même diamètre,
- un système informatique qui pilote les fonctions des différents modules et traite les chromatogrammes (intensité des pics en fonction du temps de rétention dans la colonne).

La colonne utilisée permet de séparer et de quantifier les sulfates,  $\text{SO}_4^{2-}$ , les thiosulfates,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , les nitrates,  $\text{NO}_3^-$  et les chlorures,  $\text{Cl}^-$  entre autres. L'éluant utilisé est de l'hydroxyde de potassium, KOH, dont la concentration est de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et le débit est fixé à  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Dans ces conditions, les temps de rétention des espèces soufrées sont donnés dans le Tableau III.4.

Espèce	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Temps de rétention (min)	4,3	5,3	6,8	11,2

**Tableau III.4 : Temps de rétention des espèces anioniques analysées par chromatographie ionique**

Une particularité des expériences réalisées est la présence de sulfure (H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>) dans les solutions prélevées. Or il est bien connu qu'à l'air libre, les sulfures s'oxydent rapidement pour former toutes les espèces du soufre ayant un degré redox entre -2 et 6, ce qui implique la possible formation de sulfate. Cet apport en sulfate via l'oxydation des sulfures après le prélèvement du fluide réactionnel est susceptible de fausser le dosage des sulfates réellement présent en solution lors de la réaction étudiée.

Ainsi, les sulfures aqueux sont directement précipités sous forme de sulfures de cuivre (CuS) en injectant le prélèvement dans une solution de chlorure de cuivre (CuCl<sub>2</sub>) contenant du cuivre en excès par rapport aux sulfures. Les sulfures ainsi précipités sont séparés par décantation ou centrifugation. Le surnageant est enfin analysé par chromatographie ionique pour doser les sulfates. La dilution induite par l'ajout de la solution de chlorure de cuivre est bien sûr prise en compte.

### III.4.2. Iodométrie

Cette méthode de dosage des sulfures en solution (H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>) présente l'énorme avantage d'être rapide et précise. Elle permet de doser les sulfures directement après le prélèvement avant que ceux-ci ne dégazent ou ne s'oxydent. Elle nécessite toutefois la connaissance parfaite du titre des réactifs (iode et thiosulfate) ainsi que des volumes. Le titre des réactifs doit être approprié à la gamme de concentration en sulfure dosé.

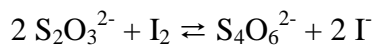
Le dosage des sulfures en solution se fait en milieu acide fort par l'iode. Le milieu acide est nécessaire à l'obtention d'une spéciation des sulfures dominé par l'H<sub>2</sub>S.

En milieu acide et en présence d'iode, l'H<sub>2</sub>S s'oxyde quantitativement pour former du soufre élémentaire:



Le prélèvement de fluide réactionnel contenant des sulfures dissous est directement injecté dans une solution acidifiée (HCl 2 mol/L) d'iode en excès. L'iode est préalablement titrée.

On effectue ensuite un dosage en retour à la burette par le thiosulfate.



L'équivalence est atteinte lorsque la solution passe brusquement de la couleur brune à la couleur blanchâtre. L'ajout d'empois d'amidon n'est pas nécessaire pour identifier le virage.

A l'équivalence on a :

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{(C_{\text{I}_2} \times V_{\text{I}_2}) - (0,5 \times C_{\text{thiosulfate}} \times V_{\text{thiosulfate}})}{V_{\text{échantillon}}}$$

Avec :

- $C_{\text{H}_2\text{S}}$  : Concentration en sulfure présent dans l'échantillon de fluide prélevé (en mol/L)
- $C_{\text{I}_2}$  : Concentration d'iode titré préalablement (en mol/L)
- $V_{\text{I}_2}$  : Volume d'iode utilisé (en L)
- $C_{\text{thiosulfate}}$  : Concentration en thiosulfate connue (en mol/L)
- $V_{\text{thiosulfate}}$  : Volume de thiosulfate (en L) correspondant à la descente de burette pour atteindre l'équivalence
- $V_{\text{échantillon}}$  : Volume d'échantillon de fluide dosé (en L)

En ajustant les concentrations et les volumes d'iode, de thiosulfate (descente de burette) et d'échantillon en fonction de la gamme d' $\text{H}_2\text{S}$  à doser et en mesurant les volumes par pesée, il est possible d'atteindre une précision sur la mesure à  $\pm 0,1 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Un contrôle de la précision et de la reproductibilité de la mesure est effectué en dosant des solutions de  $\text{Na}_2\text{S}$  fraîchement préparées à différentes concentrations (de  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L à 0,01 mol/L). Le titre de ces solutions est mesuré précisément par dosage du sodium par spectrométrie atomique d'absorption.

### III.4.3. Spectroscopie d'absorption atomique (AAS)

Cette méthode permet de doser les cations majeurs présents dans les échantillons de fluides prélevés : sodium, calcium, magnésium, potassium, strontium et fer. Les échantillons prélevés sont directement acidifiés par  $\text{HNO}_3$  à pH 2.

Dans son principe, la spectrométrie AAS consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. En mode flamme, l'équipement peut être utilisé en

spectrométrie d'absorption et d'émission. En absorption une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché est dirigée vers la flamme. En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé (Ca et Fe par exemple), sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence  $F$  bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence  $F$ . Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré. En émission, aucune lampe n'est utilisée, la mesure se fait sur l'intensité du rayonnement émis par l'élément dans la longueur d'onde correspondant à son retour à l'état fondamental (utilisé pour Na, K, Mg et Sr).

### ***III.5. Techniques d'analyse des solides***

#### **III.5.1. Diffraction de rayon X**

La diffraction des rayons X sur une poudre est une méthode non destructive. Elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau par comparaison avec un fichier de références, JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*, CPDS, 1995). Les diffractogrammes ont été collectés sur un appareil INEL CPS, en utilisant une source au cobalt dont la radiation  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ) est générée à 40 kV et 25 mA. Le pas de mesure  $2\theta$  varie entre  $0.02$  et  $0.05^\circ$  avec un temps d'accumulation de 3 à 20 s par pas. La relation de Bragg donnant l'équidistance structurale est alors  $d_{hkl} = 0.7708/\sin \theta$ .

L'analyse de la fraction argileuse inférieure à  $2 \mu\text{m}$  nécessite une préparation particulière. La fraction argileuse de l'échantillon en fin d'expérience est séparée du fluide réactionnel par décantation et prélèvement du surnageant (le temps de décantation est déterminé d'après la loi de Stokes). Cette opération s'effectue en boîte à gant anoxiques. Le surnageant est centrifugé (5000 tour/min). Le culot obtenu est dispersé aux ultrasons dans une faible quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est déposée sur lame de verre et séchée à l'air à température ambiante. La saturation à l'éthylène glycol permettant de différencier les argiles de type

smectite est réalisée en maintenant la lame orientée pendant au moins deux heures sous un flux dynamique de vapeur d'éthylène glycol.

### **III.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la micro-analyse chimique EDS**

La microscopie électronique permet d'accéder à l'aspect morphologique et textural de la poudre analysée. Les observations sont réalisées avec un microscope haute résolution de type Jeol JSM 6360LV couplé à l'analyse par dispersion d'énergie de rayons X (EDS, Energy Dispersive X-ray analysis). Les échantillons sont préparés par dépôt de poudre sur du carbone conducteur puis métallisés au carbone (environ 10 nm de C). Cette procédure permet d'éliminer les surcharges électriques pendant les analyses. Certains échantillons ont été intégrés dans un bloc de résine époxy et polis. L'examen par microscopie électronique sur sections polies permet de caractériser la zonation des phases minérales et l'analyse EDS permet d'effectuer les analyses chimiques élémentaires de ces phases. Le microscope est muni de deux types de détecteurs d'électrons : annulaire et latéral. Ces détecteurs permettent de travailler suivant deux modes différents.

- mode électrons secondaires permettant de visualiser le relief de l'échantillon
- mode électrons rétrodiffusés permettant de visualiser les contrastes chimiques

La tension d'accélération du faisceau d'électron varie suivant le type d'image recherchée entre 10 et 20 kV.

### **III.5.3. Analyse chimique par microsonde électronique**

Des analyses chimiques quantitatives ont été réalisées sur les grains de pyrite avant et après expérience afin de mettre en évidence la transformation pyrite-pyrrhotite.

Une sonde électronique est formée en réduisant une source d'électrons par deux ou trois lentilles magnétiques. Les électrons frappent l'échantillon à analyser avec une énergie d'impact qui peut varier de quelques centaines d'eV jusqu'à 50 keV. Les photons X émis par l'échantillon sous l'impact des électrons sont analysés par les spectromètres à rayons X qui peuvent être de type WDS (dispersion de longueur d'onde) ou EDS (dispersion de l'énergie).

L'échantillon peut être observé grâce à un objectif de type Cassegrain incorporé à la dernière lentille.

L'analyse quantitative est possible en étalonnant le détecteur et en utilisant un échantillon témoin dans lequel la concentration de l'élément à analyser est connue.

Les analyses ont été effectuées grâce à une microsonde électronique Cameca SX50 sur les sections polies contenant les grains de pyrite. Les conditions analytiques sont les suivantes : intensité du courant 20 nA et tension accélératrice 25 kV.

Les analyses sont obtenues en % poids d'élément et en % atomiques.

### **III.5.5. Méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET)**

Cette méthode consiste à mesurer l'isotherme de sorption d'un gaz (azote ou krypton), autrement dit, la quantité de molécules de gaz fixées en fonction de la pression appliquée sur la surface dont on cherche à déterminer l'aire spécifique. La quantité sorbée est calculée par différence entre le flux du gaz entrant et celui sortant à une température donnée en fonction de la concentration initiale du gaz. La formule mathématique utilisée pour décrire la courbe expérimentale obtenue est celle mise au point par Brunauer, Emmet et Teller (Brunauer, 1938). Connaissant la quantité de molécules de gaz sorbées à la surface ainsi que leur dimension et en supposant que le gaz est adsorbé sur une monocouche, il est possible d'en déduire la surface spécifique du matériau.

La surface spécifique de la magnétite est déterminée grâce à un analyseur Coulter SA 3100 par la méthode BET. Le gaz utilisé est le krypton. Afin d'éliminer les molécules d'eau susceptibles d'être présentes à la surface des particules, un dégazage sous vide est effectué au préalable.

### **III.5.4. Analyse du carbone total, carbone organique total et du soufre total**

Les analyses de carbone total, carbone organique et soufre total contenus dans les échantillons d'argilite du Callovo-Oxfordien avant et après expériences ont été réalisées par un analyseur EMIA320V (Jobin Yvon). Ces analyses très précises permettent d'identifier les



transformations minéralogiques impliquant les minéraux porteurs de soufre (pyrite et célestite principalement) ainsi qu'une éventuelle altération de la matière organique.

Le principe de la mesure est basé sur la combustion d'un échantillon dans un flux d'oxygène suivie d'une absorption infrarouge. Quand l'échantillon est chauffé à haute température dans un flux d'oxygène, le carbone (C) contenu dans l'échantillon se transforme principalement en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et en monoxyde de carbone pour le reste.

De même le soufre (S) se transforme en dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ). Suivant le type d'échantillon analysé, de l'eau peut être produite ainsi que de l'hydrogène. Etant donné que l'eau interfère avec l'absorption infrarouge, celle-ci est éliminée par piégeage sur du perchlorate de magnésium ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ). Le flux d'oxygène est régulé à un débit constant et introduit dans les détecteurs infrarouges. Les concentrations en carbone et soufre de l'échantillon sont alors calculées en fonction des teneurs en  $\text{CO}_2$ , CO et  $\text{SO}_2$  détectées.

Pour avoir accès à la quantité de carbone organique présent dans l'échantillon une préparation préalable est nécessaire. Le carbone inorganique, contenu dans les carbonates principalement, est éliminé par attaque acide à l'HCl 2M à 70°C pendant 10 heures environ. Le carbone restant dans l'échantillon suite à cette attaque représente la fraction organique.

## **Chapitre IV.**

### **La réactivité de l'assemblage eau/argilite/H<sub>2</sub>**

## **Chapitre IV. : La réactivité de l'assemblage eau/argilite/H<sub>2</sub>.**

Ce chapitre présente la réactivité d'un assemblage eau/argilite du Callovo-Oxfordien/H<sub>2</sub> dans deux gammes de températures distinctes. Une première série d'expériences est réalisée dans une gamme de température élevée (150-250°C) non représentative des conditions de stockage mais permettant de s'affranchir des contraintes cinétiques très fortes sur les réactions d'oxydoréduction impliquant l'hydrogène. La deuxième série d'expériences présente des conditions beaucoup plus proches du stockage en termes de température (90°C) et de composition du fluide. Il s'agit d'expériences de longue durée (5 mois).

Cette analyse expérimentale préliminaire de la réactivité de l'hydrogène en présence de l'argilite du Callovo-Oxfordien a pour but de dégager les grandes tendances réactionnelles. Elle permettra de dimensionner en conséquence les études sur des systèmes modèles simplifiés réalisées par la suite.

### ***IV.1.Réactivité de l'assemblage Fluide/Argilite/H<sub>2</sub> entre 150 et 250°C.***

#### **IV.1.1. Introduction**

La réactivité de l'argilite du Callovo-oxfordien a été testée en présence d'hydrogène et de fluides simplifiés à des températures comprises entre 150°C et 250°C. Bien que très éloignées des conditions du site de stockage, ces expériences préliminaires ont pour but de mettre en évidence de façon rapide les transformations minéralogiques et chimiques induites par la présence d'hydrogène et de tester différents paramètres tels que la composition du fluide, le rapport eau/roche, la température et le type d'échantillon. La comparaison avec des expériences sans hydrogène (blancs sous argon), permet de distinguer les transformations liées aux conditions hydrothermales, des réactions d'oxydoréduction induites par l'hydrogène.

## IV.1.2. Conditions expérimentales

Toutes les expériences ont été réalisées dans des réacteurs hydrothermaux en titane décrit dans la section III.1.2. Les caractéristiques des échantillons d'argilite du Callovo-Oxfordien utilisés pour ces expériences sont présentées dans le Tableau IV.1. Les échantillons ont été concassés à une granulométrie inférieure à 80  $\mu\text{m}$  en une seule fois ( $\approx 1\text{kg}$ ) par un broyeur. La poudre ainsi obtenue pour chaque échantillon a été mélangée de façon à s'assurer de son homogénéité puis désoxygénée et conservée en boîte à gants sous Ar/10%  $\text{H}_2$ .

	EST 20433	EST25687
Conditionnement	Sachet aluminé sous azote	Sachet aluminé sous azote
Nom Forage	PPA	PAC 1002
Profondeur (m)	456	476
%fraction argiles	30	40
%fraction siltite	22	28
%calcite	35	22
%dolomite	5	5
Teneur en soufre totale (%)	0,5-0,6	0,7-0,8
Teneur en carbone organique (%)	0,5	0,6
Teneur en pyrite (%)	0,8-1,0	1,3-1,6

**Tableau IV.1 : Caractéristiques des échantillons d'argilite du Callovo-Oxfordien utilisés pour les expériences réalisées entre 150 et 250°C.**

Le plan d'expériences réalisées sous les différentes conditions est synthétisé dans le Tableau IV.2. Outre la température, le rapport eau/roche (W/R) est un second paramètre qui a été considérablement augmenté par rapport à l'argilite afin de pouvoir suivre les réactions redox par l'analyse chimique de la solution.

Des solutions simplifiées ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  11 mmol/L, NaCl 22 mmol/L, et eau milli-Q) ont été mises en contact avec l'argilite broyée. La composition de ces solutions diffère notablement de celle de l'eau porale du Callovo-Oxfordien, pour éviter la précipitation de sels lors de la montée en température. Le remplissage des réacteurs est de 2/3 fluide-argilite et de 1/3 gaz. Les solutions sont dégazées par barbotage d'argon et les réacteurs purgés pour assurer des conditions d'anoxie. Toutes les expériences ont été réalisées sous 6 bar de pression partielle d' $\text{H}_2$  (l'hydrogène est apporté par un mélange Ar/ $\text{H}_2$ 10%), sauf un blanc réalisé sous argon à 250°C. Les températures sont comprises entre 150°C et 250°C. A 250°C, la pression totale est de 100 bars. A cette température, la pression de vapeur saturante est de 40 bars. Dans le cas

d'un mélange de gaz la pression de vapeur saturante peut légèrement varier à cause de l'influence réciproque des autres gaz sur la fugacité. Nous avons toutefois considéré que la pression totale mesurée représente la somme de la pression partielle d'argon (54 bars), d'hydrogène (6 bars) et de la pression de vapeur saturante (40 bars) (Voir chapitre III.3 pour la justification de l'approximation).

#Ref	Température (°C)	PH <sub>2</sub> (bars)	Solution composition	W/R $M_{\text{solution}}/M_{\text{argilite}}$	Ref échantillon argilite
#COX6	250	6	11 mmol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 (200mL/20g)	EST20433
#COX4	200	6	11 mmol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	EST20433
#COX5	150	6	11 mmol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	EST20433
#COX14	250	6	11 mmol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 (200mL/2g)	EST20433
#COX12	250	6	22 mmol/L NaCl	10	EST20433
#COX13	250	6	Eau milli-Q	10	EST20433
#BRGM	250	6	Eau milli-Q	10	EST25687
#COX7	250	0 (Ar)	11 mmol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	EST20433

**Tableau IV.2 : Conditions expérimentales des expériences de test sur la réactivité de l'assemblage Fluide/Argilite/H<sub>2</sub> entre 150 et 250°C.**

Les solutions sont prélevées régulièrement, filtrées à 0,2µm et analysées (Ca, Na, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et sulfures). En fin d'expérience, l'argilite est séparée de la solution par centrifugation, transférée en boîte à gants sous Ar/10%H<sub>2</sub>, rincée à l'éthanol et séchée à 40°C.

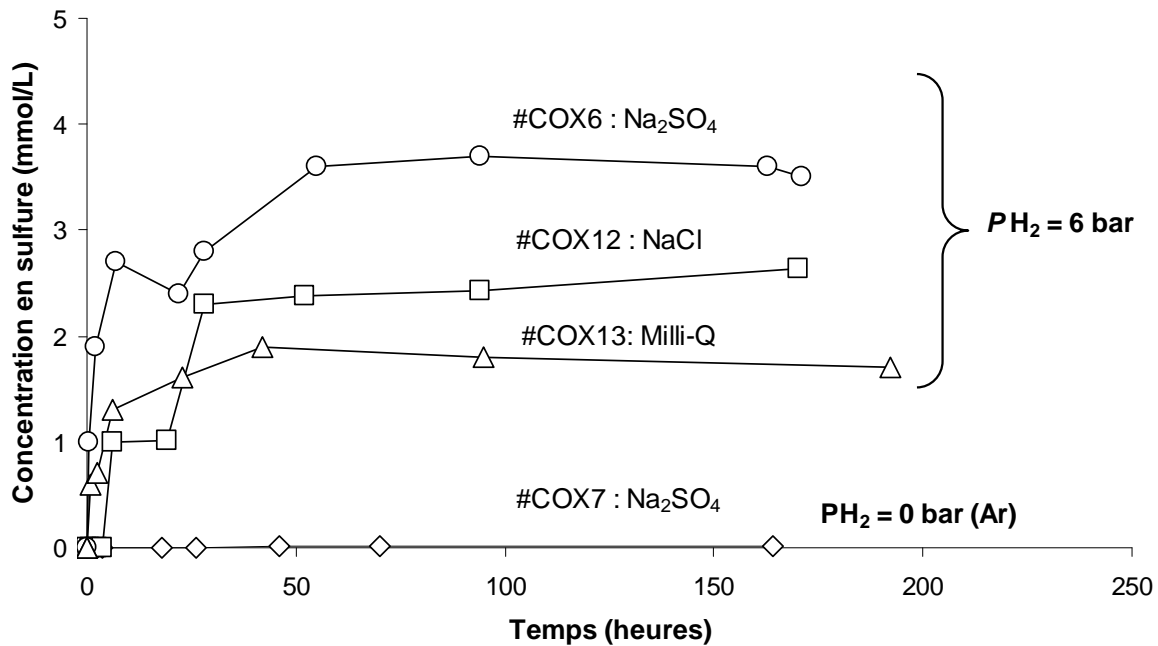
### IV.1.3. Résultats et discussion

#### Analyse du fluide

L'observation la plus flagrante est une production rapide et importante de sulfures dans la phase aqueuse et dans la phase gazeuse des réacteurs (H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub>, HS<sup>-</sup>), uniquement lorsque les expériences sont conduites en présence d'H<sub>2</sub>.

La Figure IV.1 montre l'évolution de la concentration en sulfure aqueux en fonction du temps (H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub>, HS<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>) à 250°C. Sous 6 bars de pression partielle d'H<sub>2</sub>, la concentration en sulfure augmente très rapidement lors des 48 premières heures de réaction puis se stabilise à une valeur plateau après une centaine d'heures de réaction. La concentration en sulfure correspondant à ce plateau semble dépendre de la composition initiale du fluide. En présence

de sulfate au départ ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  11 mmol/L), la concentration maximale de sulfure en solution est de 3,6 mmol/L. Lorsque la solution initiale ne contient pas de sulfate au départ la concentration en sulfure maximum est de l'ordre de 2 à 2,8 mmol/L. Sans hydrogène dans le système, en condition anoxique sous 60 bars de pression partielle d'argon, aucune production de sulfure n'est mesurée.



**Figure IV-1 :** Concentration en sulfure aqueux ( $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{HS}^-$ ) en fonction du temps mesurée lors des expériences fluide/argilite/ $\text{H}_2$  à 250°C.

Une première hypothèse pouvant expliquer cette production de sulfure serait la réduction des sulfates par l'hydrogène. Une partie des sulfates serait apportée par l'argilite (célestine) et l'autre par l'apport supplémentaire de sulfates en solution dans le cas de solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Cette hypothèse expliquerait que la production de sulfure soit plus importante dans le cas où la solution initiale est enrichie en sulfate au départ. La diminution de la concentration en sulfate en solution, visible sur la Figure IV-2, serait alors le marqueur de cette réaction.

Cependant, une expérience réalisée avec une solution initiale à 11mmol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sans hydrogène (#COX7) montre également une diminution sensible de la concentration des sulfates en solution au cours du temps (Figure IV-2). De plus, que l'expérience soit réalisée avec ou sans hydrogène, la chute de la concentration en sulfate est associée à une diminution quasi stoechiométrique de la concentration en sodium.

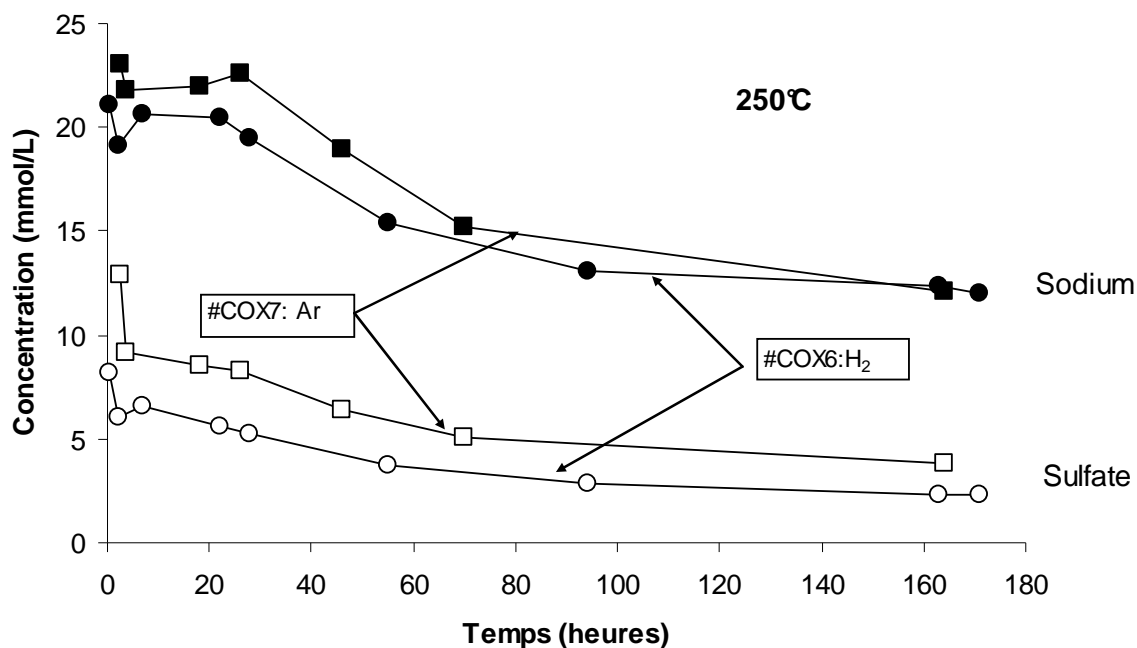


Figure IV-2 : Concentration en sodium (symboles noirs) et en sulfate (symboles vides) en fonction du temps mesurée lors des expériences réalisées à 250°C avec le fluide initial à 11 mmol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sous Ar (symboles carrés) et sous hydrogène (symboles ronds).

Une explication possible de ce phénomène serait la précipitation d'un sulfate de sodium tel que la thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Cette espèce est théoriquement sous-saturée dans les conditions de nos expériences, mais un phénomène de concentration préférentielle au niveau du ménisque à l'interface entre la phase gazeuse et la phase aqueuse pourrait-être à l'origine de la précipitation de cette espèce. Dans le cas d'une solution initiale à 22 mmol/L de NaCl, la concentration en sodium reste d'ailleurs constante. La précipitation d'un sulfate de sodium n'est vraisemblablement pas la seule contribution, car la chute de la concentration en sulfate n'est pas intégralement corrélée à la chute de la concentration en sodium. La précipitation d'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) est également possible, induite par l'équilibre de la solution avec la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). En effet, les concentrations en calcium mesurées en solution sont de 1,5 mmol/L dans le cas d'un fluide initial à 22 mmol/L de NaCl et de 0,3 mmol/L dans le cas d'un fluide initial à 11mmol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . L'écart observé pour les concentrations en calcium pourrait s'expliquer par une précipitation d'anhydrite dans le cas d'une solution enrichie en sulfate.

La concentration en sulfate est donc affectée par des processus hydrothermaux indépendants de la présence d'hydrogène. Le suivi de la concentration en sulfate n'est donc pas suffisant pour déterminer l'origine de la production de sulfure.

Une seconde hypothèse pour expliquer la production de sulfure serait un apport de sulfure directement par l'argilite, soit par la dissolution de pyrite, soit par la matière organique. Pour tester cette hypothèse des expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions mais avec deux échantillons d'argilite différents ayant des teneurs en soufre total et en pyrite différentes (Tableau IV.1). La solution initiale ne contient pas de sulfate.

La comparaison de la production de sulfure lors du test de ces deux échantillons d'argilite (EST 25687 et EST 20433) ayant réagi dans les mêmes conditions (250°C,  $P_{H_2} = 6$  bars, fluide : 22 mmol/L NaCl) montre des similitudes de comportement cinétique mais des différences notables sur la quantité de sulfure produite (Figure IV-3). En effet, pour ces deux échantillons d'argilite, la production de sulfure est rapide dans les 48 premières heures puis se stabilise rapidement à une valeur plateau. Cependant, cette valeur plateau diffère suivant l'échantillon considéré. Les conditions de conservation des échantillons étaient les mêmes (sachets aluminés sous azote) et la solution initiale ne contenait pas de sulfate. Il semblerait donc que la production de sulfure en solution soit liée en grande partie aux caractéristiques de l'échantillon. En effet, l'échantillon contenant le plus de soufre total et le plus de pyrite (Tableau IV.1 : ech. EST 25687) produit plus de sulfure en solution.

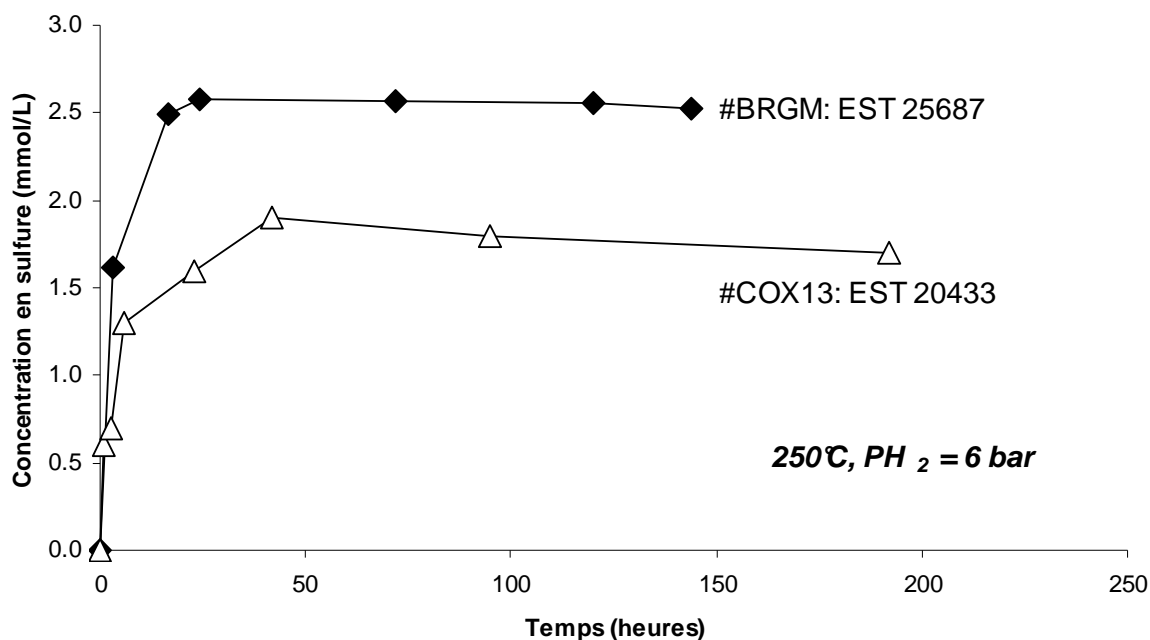


Figure IV-3 : Concentration en sulfure aqueux ( $H_2S$  et  $HS^-$ ) en fonction du temps mesurée lors des expériences fluide/argilite/ $H_2$  à 250°C pour deux échantillons d'argilite différents : EST 25687 et EST 20433.



L'hypothèse d'un apport de sulfure directement lié à l'argilite et indépendant de la solution a été testé via deux expériences #COX6 et #COX14 réalisées dans les mêmes conditions, avec la même quantité de sulfate en solution, mais avec des rapports eau/roche différents (respectivement 10 et 100). La production de sulfure mesurée lors de ces deux expériences augmente du même ordre de grandeur que le rapport eau/roche. La réduction des sulfates aurait donc un rôle mineur dans cette production de sulfure.

Un autre paramètre influant sur la production de sulfure est la température. La Figure IV-4 montre la variation de la concentration en sulfure en fonction du temps mesurée lors d'expériences réalisées dans les mêmes conditions avec le même échantillon d'argilite à l'origine mais à des températures différentes : 150 – 200 et 250°C.

Plus la température est élevée et plus la production de sulfure est rapide. A 200 °C on observe également un plateau correspondant à une concentration de sulfure de 2mmol/L atteinte au bout de 48 heures. A 150°C, la concentration en sulfure est plus faible et continue d'augmenter tout au long de l'expérience, même après 300 heures de réaction.

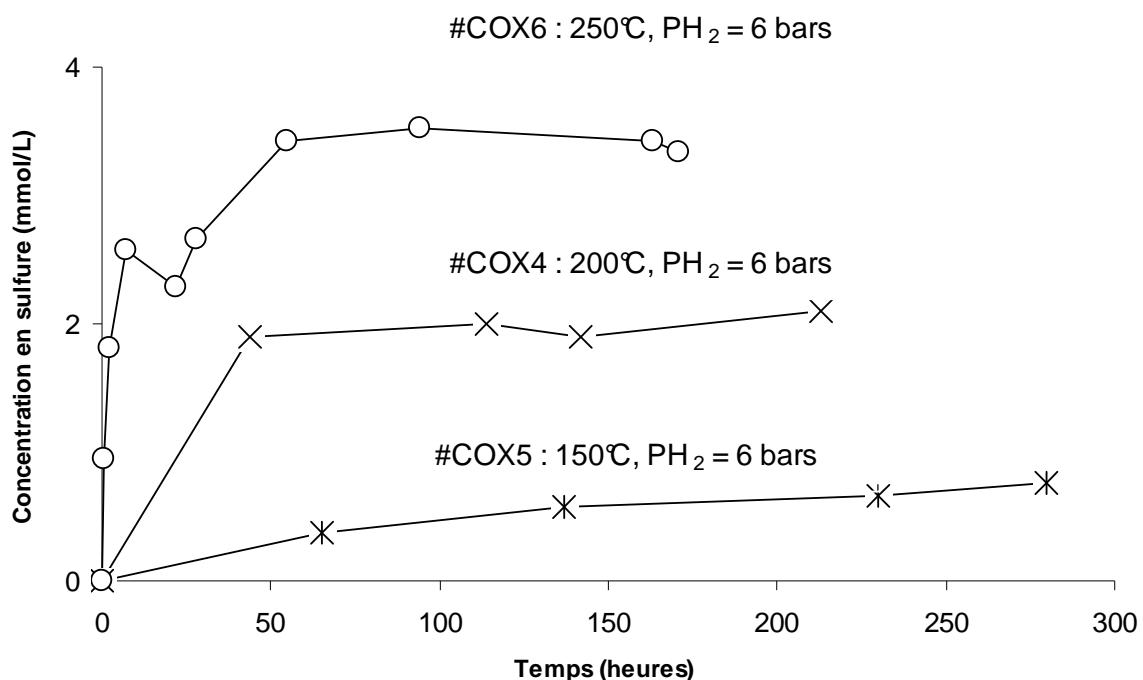


Figure IV-4 Concentration en sulfure aqueux (H<sub>2</sub>S et HS<sup>-</sup>) en fonction du temps mesurée lors des expériences fluide/argilite/H<sub>2</sub> à 150, 200 et 250°C.

Si l'on se base sur les cinétiques de réduction des sulfates par la matière organique (Chapitre II.3.2.1) alors celle-ci ne devrait pas être observée à 150°C en quelques centaines d'heures

mais plutôt en quelques dizaines de milliers d'années. Cet argument n'est certes pas suffisant pour négliger la réduction des sulfates par l'hydrogène mais semble cependant encourager la recherche de l'origine de cette production de sulfure vers d'autres pistes, telle que la pyrite.

#### Analyses de l'argilite après expérience

Les analyses MEB/EDS et DRX de l'argilite en fin d'expérience montrent effectivement la présence de nouvelles phases précipitées contenant des sulfates et du sodium : anhydrite, thernardite et zéolite en particulier telles que suspectées par l'analyse des concentrations en sulfate et sodium en solution. Ainsi, au moins une partie des sulfates se trouve précipitée et ne peut participer à la production de sulfure. Ces transformations sont liées aux conditions hydrothermales de ces expériences et ne sont pas influencées par la présence de l'hydrogène. A ce stade la réduction des sulfates ne peut pas être exclue, mais son identification est masquée par des processus hydrothermaux intenses.

L'analyse comparative des images MEB des pyrites framboïdales de l'argilite effectuée en fin d'expérience montre d'importantes différences suivant que l'hydrogène était présent ou non dans le système réactionnel.

En effet, sans hydrogène et même à 250°C (Figure IV-5 : A) les amas de pyrite conservent leur structure framboïdale et les cristaux, leur forme cubique. Par contre, à 250°C en présence d'hydrogène, les cristaux cubiques ont complètement disparu et prennent une forme d'aiguille. Ces aiguilles sont toujours composées de fer et de soufre (analyse EDS) mais la stœchiométrie du sulfure de fer peut avoir évolué d'une pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) vers une troilite ( $\text{FeS}$ ) ou une pyrrhotite ( $\text{FeS}_{1+x}$  avec  $0 < x < 0.125$ ). Un tel changement de stœchiométrie est toutefois indétectable à l'EDS dans les conditions de l'analyse (surface de l'échantillon irrégulière et présence d'autres minéraux parasitant le signal).

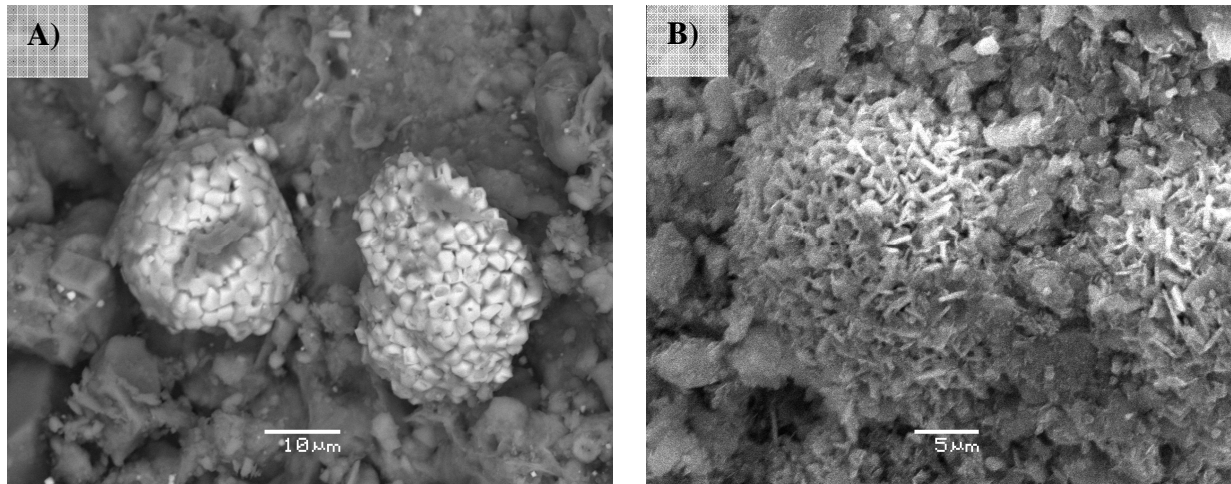


Figure IV-5 : Pyrites framboïdales de l'argilite après réaction à 250°C sous argon (A) et sous hydrogène (B)

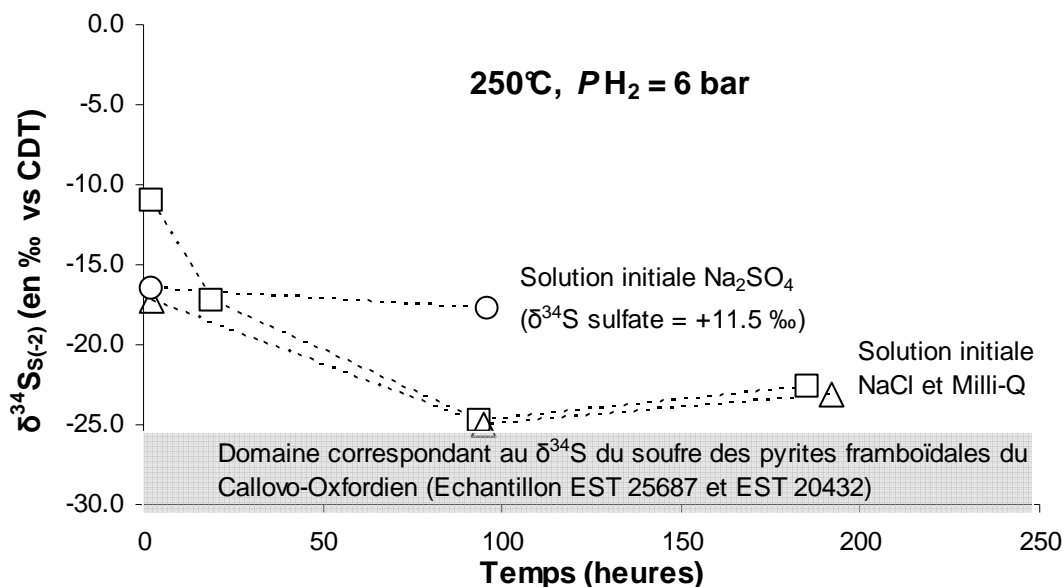
L'analyse des DRX ne peut confirmer la nature de ces sulfures de fer (pyrite, troilite...) car ceux-ci sont présents en trop faibles quantités dans la matrice de l'argilite.

#### Analyses Isotopiques des sulfures en solution

Les sulfures en solution ont été précipités au moment du prélèvement par le chlorure de cuivre après chaque prélèvement (voir chapitre III.4.1 pour la méthode). Après centrifugation et élimination du surnageant, les précipités de CuS sont récupérés. Les analyses isotopiques ( $\delta^{34}\text{S}$  en ‰ :Eq. 4.1) sont réalisées sur le soufre des sulfures de cuivre et normalisées au standard international CDT (Canon Diablo Troilite). Les analyses isotopiques ont été réalisées au BRGM par Catherine Lerouge.

$$\delta^{34}\text{S} = \left[ \frac{\left[ \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right]_{ech}}{\left[ \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right]_{CDT}} \right] \times 1000 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Les valeurs du  $\delta^{34}\text{S}$  ainsi mesurées sont reportées sur la Figure IV.6 en fonction du temps pour les expériences réalisées à 250°C et  $P\text{H}_2 = 6$  bars.



**Figure IV-6 :  $\delta^{34}\text{S}$  (en ‰ vs CDT) des précipités de  $\text{CuS}$  en fonction du temps (heures). Les précipités de  $\text{CuS}$  représentent la fraction aqueuse des sulfures produits lors des expériences fluide/argilite/ $\text{H}_2$  à  $250^\circ\text{C}$  précipités par le chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ). CDT= Canon Diablo Troilite : standard international.**

On observe un fractionnement cinétique des isotopes 34 et 32 du soufre en fonction du temps. Un parallèle notable peut d'ailleurs être fait avec la cinétique de production de sulfure mise en avant par la Figure IV.1. La valeur du  $\delta^{34}\text{S}$  des sulfures aqueux vaut entre -10 et -15‰ après 24 heures de réaction et s'établit ensuite à -25‰ au bout de 100 à 200 heures de réactions dans le cas où la solution initiale ne contient pas de sulfate. Cette valeur est proche de celle des pyrites framboïdales de la formation ( $-25 < \delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}} < -30$ ‰). Une telle valeur semble indiquer que les sulfures en solution proviendraient de la pyrite. En effet, le  $\delta^{34}\text{S}$  des célestines de la formation présente des valeurs très différentes comprises entre +25 et +31‰. En présence de sulfate en solution, la valeur du  $\delta^{34}\text{S}$  des sulfures est légèrement supérieure (-17‰) et pourrait témoigner d'une seconde source de sulfure. L'hypothèse de réduction des sulfates expliquerait alors ce décalage car le  $\delta^{34}\text{S}$  des sulfates du fluide, apportés par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , est de +11.5‰.

#### IV.1.4. Synthèse

En présence d'hydrogène, à 250°C, une production importante de sulfures est observée après une centaine d'heures de réaction. Une valeur plateau de la concentration en sulfure est observée pour toutes les expériences réalisées à 250°C. Cette valeur peut être liée à l'atteinte d'un équilibre (pyrite troilite par exemple) ou à la quantité maximale de sulfure mobilisable.

La production de sulfure en solution dépend de la composition du fluide (Figure IV.1), des caractéristiques de l'échantillon (Figure IV.3), du rapport eau/roche et de la température (Figure IV.4).

Les sources de soufre possible dans le système sont au nombre de 3 :

- les sulfates : sous forme aqueuse (lorsque présents dans la solution initiale,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et la célestine ( $\text{SrSO}_4$ )
- les sulfures : pyrites framboïdales de l'argilite
- les organo-sulfures associés à la matière organique de l'argilite.

A 250°C, l'ordre de grandeur de la production de sulfure se situe entre 3 et 5 mmol de sulfure pour 20g d'argilite. Il s'agit bien sûr d'une approximation car la fraction gazeuse des sulfures ( $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ ) n'a pas été mesurée. Cependant, étant donnés les pH in-situ neutres à légèrement alcalins, on peut supposer que la fraction gazeuse des sulfures est faible devant la fraction aqueuse. Dans ces conditions, un apport de sulfures par les organo-sulfures peut être écarté au premier ordre car présent en trop faible quantité dans l'argilite et donc bien incapable de fournir les quantités de soufre responsables des concentrations en sulfure mesurées dans le fluide de ces expériences. En effet, la matière organique n'est présente qu'à hauteur de 0,5% et les organo-sulfures ne représentent qu'une partie mineure des composés organiques du Callovo-Oxfordien (Faure et *al.*, 1999 ; Hautevelle et *al.*, 2007).

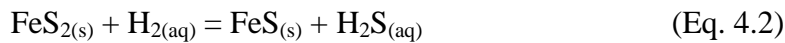
Reste donc une interrogation, sur la réduction des sulfates par l'hydrogène et la transformation de la pyrite.

Un certain nombre d'arguments plaident en faveur d'un apport majoritaire des sulfures en solution par la pyrite.

- 1) les caractéristiques de l'échantillon, plus ou moins enrichi en pyrite.
- 2) le rapport eau/roche.
- 3) la texture des pyrites framboïdales ayant réagi en présence d'hydrogène.

- 4) la valeur du  $\delta^{34}\text{S}$  des sulfures de la solution similaire au  $\delta^{34}\text{S}$  des pyrites framboïdales de l'argilite.

La réduction de la pyrite en troilite par l'hydrogène (Eq. 4.2) pourrait expliquer la production de sulfure.



La réduction des sulfates est beaucoup plus difficile à identifier. La preuve la plus tangible d'une réduction des sulfates serait une diminution de la concentration des sulfates en solution. Or ce signal est perturbé par des phénomènes de précipitation représentant une contribution majeure à la diminution de la concentration des sulfates en solution. A ce stade, l'hypothèse de la réduction des sulfates comme une seconde source de sulfure ne peut cependant pas être écartée, notamment à cause du signal isotopique différent en présence de sulfate et de la production de sulfure plus importante dans le cas où la solution contient des sulfates au départ.

Du fait de la complexité du système, une estimation quantitative de ces phénomènes n'est pas possible et nécessite donc de développer une approche plus ciblée sur des systèmes modèles simplifiés.

## ***IV.2.Réactivité de l'assemblage Eau synthétique/Argilite/H<sub>2</sub> à 90°C.***

### **IV.2.1. Introduction**

Deux expériences de longue durée (5 mois) ont été réalisées à 90°C avec un fluide similaire à l'eau porale et de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Une expérience est réalisée sous 70 bars d'argon (blanc sans hydrogène) et l'autre sous 70 bars d'Ar/H<sub>2</sub> 10% ( $P_{\text{H}_2}=7$  bars). Ce concept expérimental offre la possibilité de tester l'impact de l'hydrogène dans des conditions proches du Callovo-Oxfordien perturbé par le stockage. En effet, hormis le rapport eau/roche et la compaction (porosité), les caractéristiques géochimiques du Callovo-Oxfordien à 90°C sont reproduites. L'objectif est de vérifier si l'hydrogène a encore une réactivité mesurable dans

ces conditions sur quelques mois et éventuellement de faire des liens avec les observations faites à plus hautes températures.

#### IV.2.2. Conditions expérimentales

Ces expériences sont réalisées dans des bombes Parr® (voir chapitre III.1.3) de 45mL de volume. Le conditionnement de ces expériences est entièrement effectué en boîte à gants sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> 10%. L'échantillon d'argilite (EST 25677) conservé en cellule sous vide est réduit en poudre à la perceuse Dremel® dans la boîte à gants.

EST 25677	
Conditionnement	Cellule géochimique sous vide
Forage	PAC 1001
Profondeur	477 m (formation C2b1)
%fraction argiles	48
%fraction siltites	19
%calcite	22
%dolomite	7
Teneur en soufre totale (%)	1,0-1,1
Teneur en carbone organique (%)	0,7
Teneur en pyrite (%)	1,4-1,9

**Tableau IV-3 : Caractéristiques de l'échantillon d'argilite du Callovo-Oxfordien utilisé pour les expériences réalisées à 90°C.**

Une attention particulière a été portée à la préparation du fluide utilisé pour ces expériences. En effet, le fluide a été préparé par mélange de sels de façon à obtenir la composition de l'eau porale synthétique à 90°C calculée suivant le modèle THERMOAR (Tournassat et al., 2008) en température.

La solution obtenue a été mise en contact avec l'argilite en condition anoxique (sous Ar) dans un réacteur agité en titane de 450ml de volume pendant 12 jours à 90°C. Le rapport eau/roche est de 10 (400 mL de solution synthétique pour 40 g d'argilite). La Tableau IV-4 présente l'évolution des concentrations en éléments majeurs de cette solution en fonction du temps. Après 12 jours de mise en contact, l'agitation du réacteur est arrêtée et le fluide est prélevé à chaud dans une outre sous vide, après décantation (arrêt de l'agitation 5h avant). Il est ensuite

immédiatement transféré en boîte à gants et filtré à 0,2 µm avant le conditionnement des bombes Parr en boîte à gant également. La composition du fluide synthétique utilisé pour ces expériences de longue durée est celle du prélèvement p6cox90 (Tableau IV.4).

La composition du fluide initial utilisé pour les expériences longue durée en bombe Parr est proche des recommandations du modèle THERMOAR (Tableau IV-4, comparaison COX90BRGM et échantillon p0cox90). Après 12 jours la composition de l'eau n'a que peu varié. Seule la concentration des sulfates et du potassium augmente entre p1cox90 et p6cox90. Aucune attention particulière n'a été portée sur l'équilibre du système carbonaté car les expériences dans les bombes Parr sont réalisées sans  $PCO_2$  fixée. L'équilibre du système carbonaté ainsi que les échanges d'ions induits par les argiles peuvent expliquer les réajustements entre la composition du fluide synthétique préparé et celle obtenue à 90°C après 12 jours de mise à l'équilibre.

Ref. Echant.	Temps (h)	SO4 ppm	Cl ppm	Na ppm	Ca ppm	Mg ppm	K ppm	Sr ppm	pH 25°C
p0cox90	(-)	887	1032	876	224	56	35	11.0	
p1cox90	0.5	1065	1056	914	265	71	58	11.7	8.09
p2cox90	2	1065	1054	na	na	na	na	na	7.93
p3cox90	17.5	1110	1062	901	282	67	581	11.2	7.82
p4cox90	72	1135	1062	na	na	na	na	na	7.83
p5cox90	141	1140	1060	918	295	67	60	11.9	7.72
p6cox90	281	1134	1111	910	271	66	76	11.8	7.65
COX90BRGM		960	1453	872	380	55.9	36	13.1	6.52

**Tableau IV-4 : Préparation de l'eau porale synthétique. Composition du fluide lors de sa mise à l'équilibre à 90°C avec l'argilite du Callovo-Oxfordien et comparaison avec les données du modèle THERMOAR du BRGM. L'échantillon p0cox90 représente la composition de l'eau à 25°C avant la mise à l'équilibre.**

Les bombes Parr sont ensuite conditionnées en boîte à gant. Le rapport eau/roche utilisé est de 10 (30mL de fluide pour 3g de roche) et le taux de remplissage des bombes est de deux tiers. Les bombes Parr sont ensuite pressurisées sous 70 bars par Ar (#COX-Ar) ou par Ar/H<sub>2</sub>10% (#COX-H<sub>2</sub>) à 90°C ( $PH_2=7$  bars) et placées dans une étuve à 90°C régulée à 0,2°C près. Les bombes sont agitées manuellement une fois par jour.

Les solutions sont prélevées en fin d'expérience au bout de 5 mois, filtrées à 0,2µm et analysées (Ca, Na, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et sulfures). En fin d'expérience, l'argilite est séparée de la solution par centrifugation, transférée en boîte à gants sous Ar/10% H<sub>2</sub> et séchée à 40°C.



## IV.2.3. Résultats

### Analyses du fluide

Au bout de 5 mois, le fluide de ces 3 expériences est prélevé à chaud (90°C) et immédiatement filtré à 0,2 $\mu$ . Les analyses sur les majeurs en solution (sulfate, chlorure, Na, Ca, Mg, K, Sr) sont reportées sur la Figure IV.7.

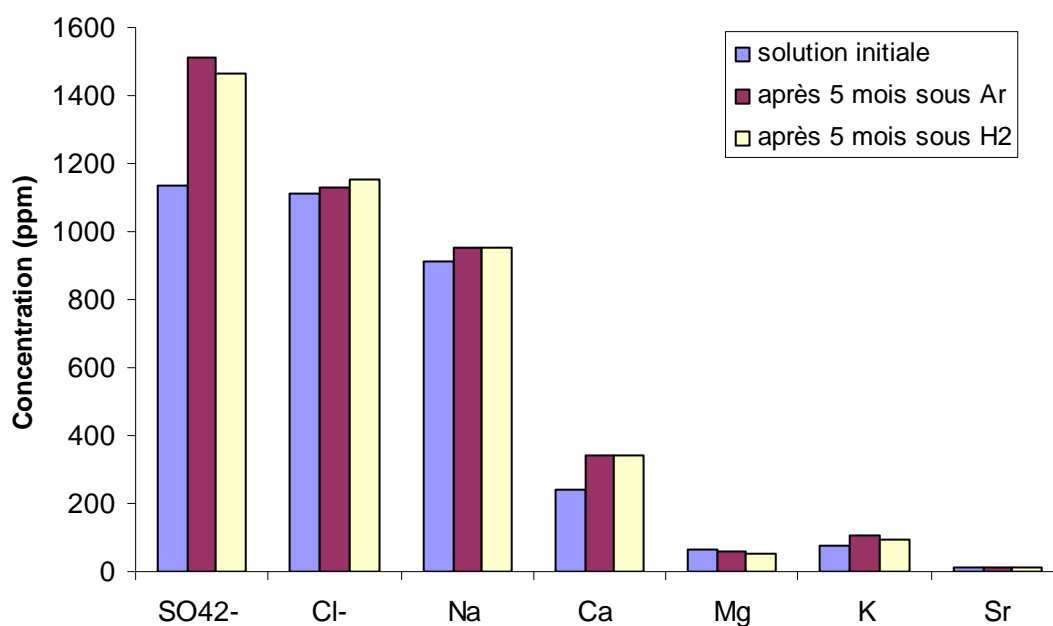


Figure IV-7 : Composition en majeurs du fluide avant réaction et après 5 mois de réaction à 90°C sous Ar (#COX-Ar) et sous 7 bar d'H<sub>2</sub> (#COX-H<sub>2</sub>).

Entre le début et la fin des expériences, seules les concentrations en sulfate et en calcium augmente. La concentration en sulfate augmente particulièrement (25%) après 5 mois, sous H<sub>2</sub> comme sous Ar. La concentration des autres éléments ne varie que très peu. Aucune différence significative de composition du fluide n'est à noter entre les expériences sous H<sub>2</sub> et l'expérience sous Ar. Aucun artefact de précipitation n'est observé comme lors des expériences à 250°C. Le pH mesuré à 25°C ne varie quasiment pas entre le début et la fin de ces expériences et reste compris entre 7,8 et 7,9. Les seules variations enregistrées sont due à des phénomènes de rééquilibrage de la solution vis à vis des minéraux des roches. Ces variations mineures, hormis pour les sulfates, sont vraisemblablement liées aux équilibres du système carbonaté dans la mesure où la  $PCO_2$  n'est pas contrainte et aux cations échangeables

des argile. Dans tous les cas, l'analyse des majeurs en solution ne montre pas d'effet particulier lié à l'hydrogène.

Le point le plus marquant est la présence d' $\text{H}_2\text{S}$  dans la partie gazeuse de la bombe conditionnée sous  $\text{H}_2$ . L' $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  a été détecté par son odeur mais aussi par le noircissement d'un indicateur coloré d'acétate de plomb (papier acétate). La bombe conditionnée sous Argon ne présente pas de signe olfactif de la présence d' $\text{H}_2\text{S}$  (l'odorat humain détecte l' $\text{H}_2\text{S}$  à partir de 0,05ppm). Les faibles concentrations d' $\text{H}_2\text{S}$  en solution n'ont pas pu être dosées par iodométrie. La limite de détection des sulfures par cette méthode se situe à 0,2 mmol/L soit environ 7 ppm.

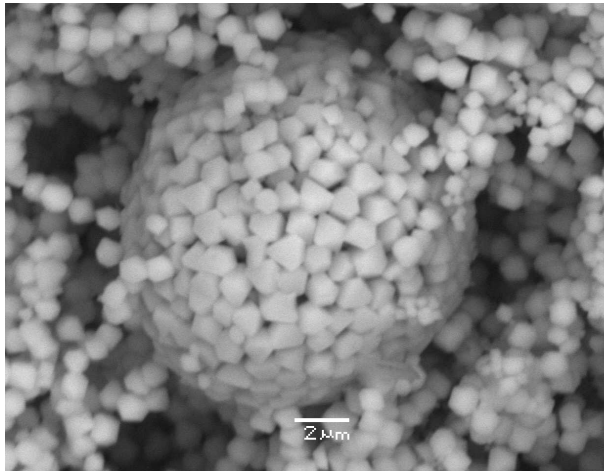
### Analyse de l'argilite

Les analyses DRX comparatives effectuées sur l'argilite totale et sur la phase argileuse des échantillons ayant réagi à 90°C avec et sans hydrogène et des échantillons initiaux ne montrent pas de transformations minéralogiques. Cette observation est cohérente avec les analyses du fluide ne montrant pas de variations significatives des concentrations en éléments majeurs de la solution, mais ne permet pas toutefois de discuter sur l'origine de l'augmentation de la concentration des sulfates en solution. La surface spécifique de l'argilite augmente légèrement en présence d'hydrogène, passant de 25 m<sup>2</sup>/g à 27 m<sup>2</sup>/g. Cette augmentation reste toutefois peu significative. Sous argon la surface spécifique de l'échantillon n'a pas changée.

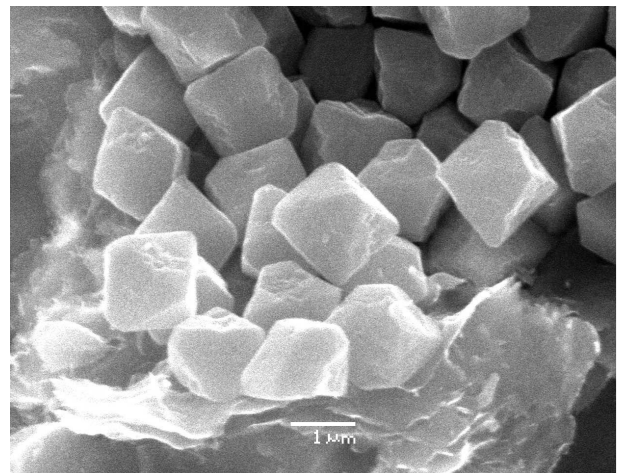
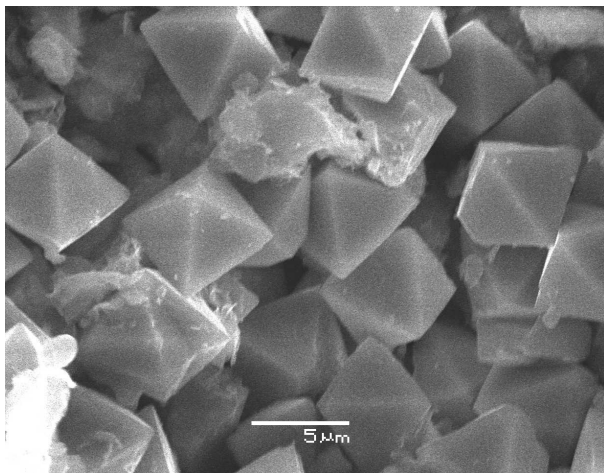
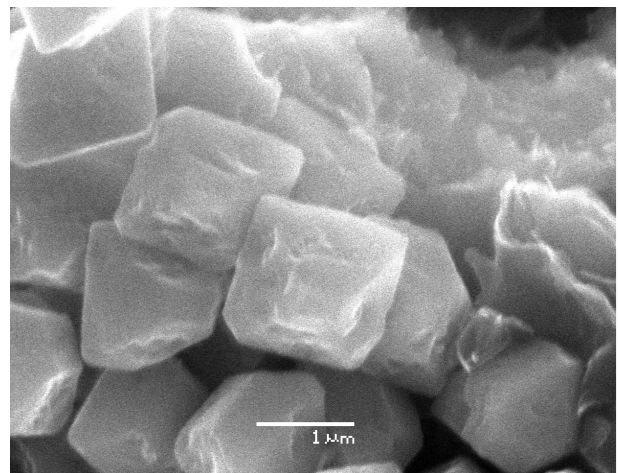
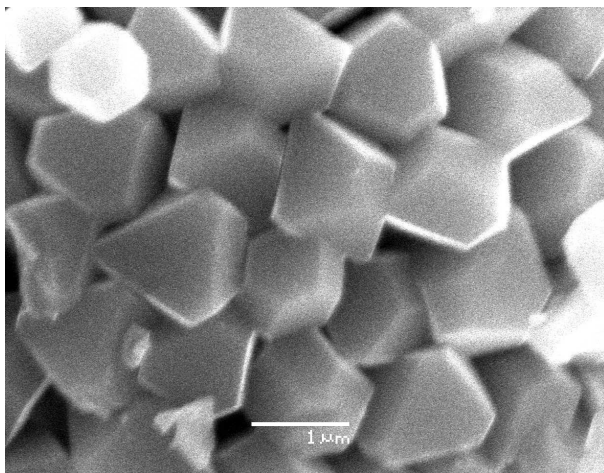
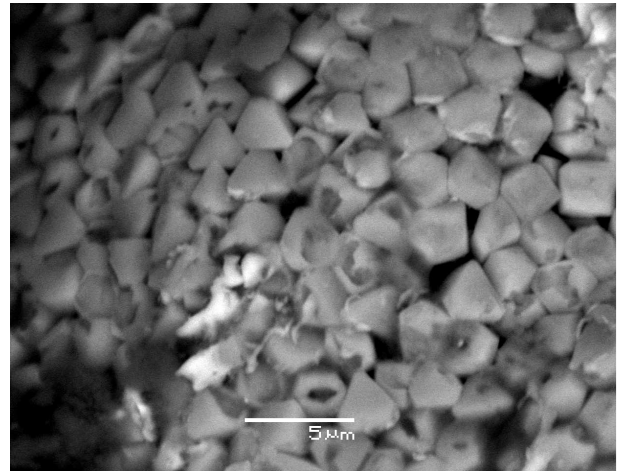
Plus en détail, l'analyse des pyrites framboïdales effectuée au MEB montre des différences entre les échantillons ayant réagi avec l'hydrogène et ceux sous argon (Figure IV-8).

Sous Argon, aucune altération des pyrites n'est observable par rapport aux pyrites de l'échantillon initial. Les arrêtes des cubes ou tétraèdres de pyrite sont franches et les faces bien nettes. Par contre après 5 mois de réaction sous 7 bars de pression partielle d' $\text{H}_2$ , les grains de pyrites framboïdales ont un aspect altéré. L'altération n'est que partielle, mais suffisante pour être remarquable sur un grand nombre de pyrites. Certains cubes sont percés, les faces et les arrêtes semblent érodées.

A)



B)



**Figure IV-8 :** Image MEB des pyrites framboïdales de l'échantillon d'argilite du Callovo-Oxfordien EST25697 après 5 mois de réaction à 90°C sous argon (colonne A) et après 5 mois de réaction à 90°C sous 7 bars d'H<sub>2</sub> (colonne B). Les images prises à des échelles similaires sont placées en vis-à-vis pour faciliter la comparaison.

L'analyse des teneurs en soufre total des échantillons d'argilite présentés dans le Tableau IV.5 avant réaction (EST 25697 et COX-equi) et après réaction à 90°C pendant 5 mois montre des différences suivant que l'échantillon a réagi en présence d'argon (COX-Ar) ou en présence

d'H<sub>2</sub> (COX-H<sub>2</sub>). Globalement, la quantité de soufre de l'échantillon baisse entre le début et la fin des expériences. Cela peut s'expliquer par la dissolution des minéraux (célestine) responsables de l'augmentation des sulfates en solution. Cependant, après 5 mois sous H<sub>2</sub>, la teneur en soufre de l'échantillon d'argilite est plus faible que celle de l'échantillon ayant réagi sous argon. Cette diminution de la teneur en soufre pourrait s'expliquer par l'altération des pyrites et la production d'H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub> et d'H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub> en présence d'hydrogène.

La teneur en carbone organique diminue légèrement par rapport à l'échantillon initial dans les deux échantillons ayant réagi à 90°C pendant 5 mois sous Ar comme sous H<sub>2</sub>. Cela peut être dû à une perte de la fraction soluble de la matière organique à 90°C dans la solution.

	EST 25697	COX equi	COX-Ar	COX-H <sub>2</sub>
Teneur en soufre totale (%)	1,0-1,1	0,96	0,94	0,88
Teneur en carbone organique (%)	0.73	0,76	0,69	0,66

**Tableau IV.5 : Teneur en soufre totale et en carbone organique dans l'échantillon initial (EST 25697), après 12 jours de mise à l'équilibre à 90°C sous Ar (COX equi), après 5 mois de réaction à 90°C sous Argon (COX-Ar) et après 5 mois de réaction à 90°C sous 7 bars d'H<sub>2</sub> (COX-H<sub>2</sub>). Ces teneurs sont la moyenne de 6 mesures effectuées sur différentes fractions de chaque échantillon. L'incertitude sur la mesure est de ±0,02%.**

## IV.2.2. Discussion

Ces expériences réalisées pendant 5 mois à 90°C ont permis de tester la réactivité de l'assemblage argilite/eau synthétique/hydrogène dans des conditions proches du système eau/roche du Callovo-Oxfordien à 90°C. Après 5 mois de réaction à 90°C, les effets de l'hydrogène sur l'assemblage Argilite/Eau synthétique restent faibles. Les transformations minéralogiques et géochimiques sont non mesurables par des techniques classiques d'analyse. Toutefois, la production d'H<sub>2</sub>S a été remarquée dans la phase gazeuse et l'altération des pyrites observées. Cette altération des pyrites pourrait expliquer la faible augmentation de surface spécifique de l'argilite mesurée en présence d'hydrogène. Le système soufre de l'argilite semble réagir à la perturbation induite par l'hydrogène.

Une deuxième perturbation est elle, plutôt liée à la température et à la chimie initiale de la solution synthétique (pH et PCO<sub>2</sub> notamment). Celle-ci se traduit par une lente mise à l'équilibre de la solution vraisemblablement par les cations échangeables des argiles, la dissolution des sulfates minéraux et des carbonates ainsi que par la perte d'une partie de la matière organique (fraction soluble). L'augmentation de la concentration en sulfates mesurée

sous argon comme sous hydrogène pourrait s'expliquer par l'altération des nombreuses bioturbations, riches en pyrite mais aussi en sulfate.

### ***IV.3. Résumé et conclusion***

A 250°C, comme à 90°C, la principale réaction de l'assemblage argilite/fluide à la présence d'hydrogène est une perturbation du système soufre se traduisant notamment par une production de sulfures. De nombreuses observations laissent à penser que l'altération des pyrites framboïdales est responsable de la plus grande partie de cette production de sulfure. La réduction des pyrites en troilite ou pyrrhotite en présence d'hydrogène serait une hypothèse recevable pour expliquer la production d'H<sub>2</sub>S. Cependant d'autres réactions induites par l'hydrogène peuvent également contribuer à cette production telle que la réduction des sulfates, notamment à haute température.

Toute la difficulté est d'identifier et de quantifier clairement ces réactions dans un système aussi complexe que l'argilite du Callovo-Oxfordien. A 250°C, il est possible de s'affranchir de certaines barrières cinétiques, mais de nombreuses perturbations liées aux conditions hydrothermales empêchent la réalisation de mesures précises. A 90°C, l'approche apparaît plus pertinente pour évaluer l'impact de l'hydrogène dans des conditions proches du stockage, mais souffre de la lenteur des processus. La principale difficulté est d'évaluer le plus justement possible l'impact de l'hydrogène à des échelles de temps de laboratoire alors que les réactions attendues devraient se produire sur des durées allant jusqu'à 100.000 ans.

L'approche la plus adaptée passe donc par l'étude de systèmes modèles simplifiés dédiés à l'étude d'une réaction en particulier. Un traitement cinétique paramétrique apparaît comme le plus approprié pour évaluer l'impact de l'hydrogène à long terme et fournir des jeux de données permettant par la suite une approche par la modélisation numérique de ces processus dans le Callovo-Oxfordien.

Dans les deux chapitres suivants, nous allons nous attacher à étudier précisément la réduction des sulfates et de la pyrite par l'hydrogène en vue d'apporter des résultats complémentaires permettant de rediscuter les observations faites lors de ces expériences préliminaires.

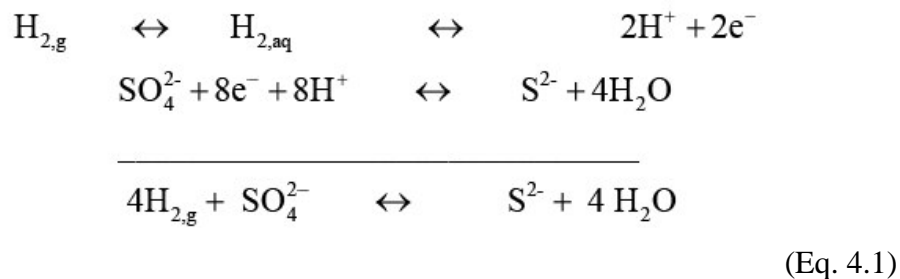
## **Chapitre V.**

### **La réduction des sulfates par l'hydrogène**

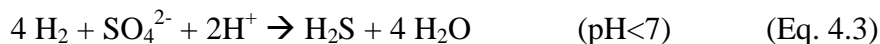
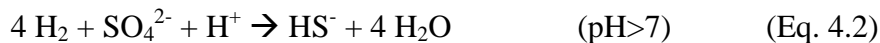
# Chapitre V. La réduction des sulfates par l'hydrogène

## V.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la réduction des sulfates par l'hydrogène. Les sulfates sont des espèces majeures de l'eau porale de la formation du Callovo-Oxfordien. Leur concentration dans l'eau porale est d'environ 15 mmol/L et celle-ci semble être contrôlée par la solubilité de la célestine (Gaucher et *al.*, 2004). En présence d'hydrogène les sulfates sont thermodynamiquement instables et sont susceptibles d'être réduits en sulfures comme démontré au Chapitre II.



La réduction des sulfates en sulfures par l'hydrogène s'accompagnerait d'une augmentation du pH (Eq. 4.2 et 4.3).



Or ce sont les réactions de dissolution et de précipitation qui contrôlent le pH. Il peut donc se produire une transformation sensible de l'argilite. Ce scénario motive à lui seul une étude de la cinétique de réduction des sulfates dans un contexte de stockage de déchets radioactifs. Les résultats de cette étude seront à mettre en parallèle avec les cinétiques de corrosion des aciers et donc de production d' $\text{H}_2$ , ainsi que la durée de la contrainte thermique. Cette comparaison permettra d'évaluer l'impact de la réduction des sulfates sur le stockage.

Cette étude s'est donc focalisée sur la réactivité de l'hydrogène avec les sulfates, sur la base d'expériences dédiées en milieu homogène (phase aqueuse) et hétérogène (eau + solide) en vu

d'acquérir des données manquantes sur les cinétiques de réduction et d'apporter un éclairage mécanistique sur les processus de transferts électroniques.

La première partie de ce chapitre présente l'étude de la réaction homogène en phase aqueuse, tandis que la seconde partie s'intéresse à la possible catalyse de la réaction en milieu hétérogène soit par une argile non ferrifère (montmorillonite de Crook) soit par la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

## ***V.2. La réaction homogène en phase aqueuse : article 1***

### **V.2.1 Résumé**

Il n'existe pas de données cinétiques sur la réduction des sulfates aqueux par l'hydrogène mais par contre, la réduction des sulfates par des espèces organiques est, elle, abondamment documentée, en particulier dans le domaine pétrolier. On distingue habituellement les réactions rédox de basse température catalysées par les microorganismes, hors sujet dans le cas du champ lointain, et les réactions se produisant spontanément à plus haute température (TSR : thermo-réduction des sulfates). L'énergie d'activation de la réaction est très élevée ce qui implique une très forte dépendance vis-à-vis de la température. Basées sur des mesures de réductions des sulfates par des composés organiques, les demi-vies pour le sulfate sont estimées entre 100.000 et 200.000 ans pour des températures de l'ordre de 100°C (Kiyosu and Krouse, 1993; Goldhaber and Orr, 1995, Cross et al, 2004 ; Zang et al, 2008a,b). Les paramètres qui contrôlent la cinétique sont encore mal connus, mais il apparaît que la présence d' $\text{H}_2\text{S}$  et un pH acide sont requis pour initier la réaction.

Afin de quantifier la cinétique de réaction avec  $\text{H}_2$  comme donneur d'électrons nous avons entrepris une étude expérimentale en milieu homogène aqueux entre 250 et 300°C, dont l'extrapolation des résultats aux températures d'intérêt pour le stockage constituera un critère d'évaluation de cette réaction.

Les expériences ont été menées avec des concentrations en sulfate aqueux représentatives de l'eau de formation, sous une pression d'hydrogène variant entre 0 et 16 bars et dans une gamme de pH en température de 1,5 à 7. L'avancement de la réaction a été quantifié par la diminution de concentration en sulfate et la production de sulfures dosées dans les aliquots de solution prélevés au cours des expériences.



La principale conclusion d'intérêt pour le stockage est que cette réaction n'est pas susceptible de se produire à des températures inférieures à 70°C en moins de 100.000 ans. En effet, l'énergie d'activation élevée de la réaction ( $131 \pm 10$  kJ/mol) et les temps de demi-vie pour le sulfate de 210.000 ans à 90°C (pic thermique) et de  $2,7 \cdot 10^9$  ans à 25°C (température de la formation géologique en champ lointain) dans une gamme de pH proche de celle du stockage permettent d'exclure la possibilité d'une telle réaction en l'absence de catalyseur.

Sur le plan mécanistique, la réduction du sulfate semble être l'étape limitante et ne se produit qu'en milieu très acide où la spéciation du sulfate est dominée par la molécule disymétrique  $\text{HSO}_4^-$ , avec comme première étape élémentaire un échange électronique avec  $\text{HS}^-$  ou  $\text{H}_2\text{S}$ , l'hydrogène n'intervenant que comme réducteur du soufre élémentaire produit (transitoire de réaction). Dans le contexte du Callovo-Oxfordien (pH neutre-alkalin), les complexes  $\text{CaSO}_4^0$  et  $\text{MgSO}_4^0$  peuvent jouer le même rôle que  $\text{HSO}_4^-$ . L'hydrogène, en tant qu'agent réducteur, se comporte donc comme la matière organique et la cinétique de la réaction de TSR est contrôlée par l'accepteur d'électrons c'est-à-dire le sulfate. Cette conclusion est un élément nouveau dans la compréhension des mécanismes responsables de la TSR pétrolière.

### **V.2.2 Experimental reduction of aqueous sulphate by hydrogen under hydrothermal conditions: implication for the nuclear waste storage**

Published in *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 4824-4835

## **Experimental reduction of aqueous sulphate by hydrogen under hydrothermal conditions: implication for the nuclear waste storage**

Laurent Truche<sup>1,2,\*</sup>, Gilles Berger<sup>3</sup>, Christine Destrigneville<sup>2</sup>, Alain Pages<sup>2</sup>,  
Damien Guillaume<sup>2</sup>, Eric Giffaut<sup>1</sup>, Emmanuel Jacquot<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ANDRA, 1/7 rue Jean Monnet, 92290 Châtenay-Malabry, France

<sup>2</sup> Université Toulouse, LMTG; 14 av. E. Belin, 31400 Toulouse, France

<sup>3</sup> CNRS, LMTG, 14 av. E Belin, 31400 Toulouse, France

<sup>4</sup> GEOKEMEX, 18 rue Alain Savary, 25000 Besançon, France

### **Abstract**

Sulphate reduction by hydrogen, likely to occur in deep geological nuclear waste storage sites, was studied experimentally in a two-phase system (water + gas) at 250-300°C and under 4 to 16 bar H<sub>2</sub> partial pressure in hydrothermal-vessels. The calculated activation energy is 131 kJ/mol and the half-life of aqueous sulphate in the presence of hydrogen and elemental sulphur ranges from 210,000 yr to  $2.7 \times 10^9$  yr at respective temperatures of 90°C, the thermal peak in the site, and 25°C, the ambient temperature far from the site. The features and rate of the sulphate reduction by H<sub>2</sub> are close to those established for TSR in oil fields. The experiments also show that the rate of sulphate reduction is not significantly affected in the H<sub>2</sub> pressure range of 4 to 16 bar and in the pH range of 2 to 5, whereas a strong increase is measured at pH below 2. We suggest that the condition for the reaction to occur is the speciation of sulphate dominated by non symmetric species (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> at low pH), and we propose a three steps reaction, one for each intermediate-valence sulphur species, the first one requiring H<sub>2</sub>S as electron donor rather than H<sub>2</sub>. We distinguish two possible reaction pathways for the first step, depending on pH : reduction of sulphate into sulphur dioxide below pH 2 or into thiosulphate or sulphite + elemental sulphur in the pH range 2-5.

*Keywords:* sulphate reduction, hydrogen, Callovo-Oxfordian, experimental, nuclear waste

\*Corresponding author. Tel.:+33 5.61.33.25.93; Fax: +33 5 61 33 25 60

*E-mail address:* [truhe@lmtg.obs-mip.fr](mailto:truhe@lmtg.obs-mip.fr)

*Postal address:* CNRS, LMTG, 14 av. E Belin, 31400 Toulouse, France

## 1. Introduction

The Callovo-Oxfordian argillite is under investigation at the Andra (National French Agency for Nuclear Waste Management) Underground Research Laboratory in Meuse/Haute-Marne (France), as a potential host rock type for a high-level radioactive waste storage in similar argillite. Radionuclide migration through the argillite formation depends among others factors, on the porewater chemistry which is still under investigation (Gaucher et al., 2004, Gaucher et al., 2006). In deep geological repositories, hydrogen is produced both by radiolysis of organic matter contained in some waste packages and by anaerobic corrosion of the iron contained in the steel container protecting the nuclear waste (Andra, 2005). The degree and extent of hydrogen pressure buildup with time represents a risk of gas leakage through the surrounding engineered and geological barriers (Ortiz et al., 2002; Lassabatère et al., 2004), and may also cause unexpected chemical reactions. For the long-term post-closure repository safety, many experimental and modelling studies were performed to evaluate gas generation rates assuming different scenarios, as well as site-specific conditions (Galle, 2000; De Combarieu et al., 2007, Martin et al., 2008, Xu et al., 2008). To see the long-term pressure evolution, simulations using different steel corrosion rates were performed (Xu et al, 2008). For the lower-rate base case, the Fe is completely dissolved after about 150,000 yr and then no more H<sub>2</sub> is generated, causing the pressure to recover close to the background level after about 200,000 yr. For the higher rate base case, Fe disappears after about 20,000 yr which is much shorter than the lower-rate base case, and pressure needs about 35,000 yr to recover to background conditions. The maximum hydrogen pressure expected in the waste canister is in the 70-100 bar range and the gas-pressure buildup extends to a radial distance of about 20 to 50m. Although Fe corrosion and H<sub>2</sub> generation rates are well simulated as a function of parameters such as amount of Fe, water availability, temperature increases associated with radioactive decay and the mineralogy and porewater chemistry, the role of H<sub>2</sub> as a reducing agent is still not accurately accounted for. More particularly, the reduction of aqueous/mineral sulphates and other oxidized species present in the site may induce a change in the geochemical conditions prevailing in the initial argillite.

Sulphate reduction has been largely studied in the context of petroleum reservoirs. The association of dissolved sulphate and hydrocarbons is thermodynamically unstable and redox reactions occur whereby sulphate is reduced by organic compounds either bacterially (bacterial sulphate reduction = BSR) or inorganically (thermochemical sulphate reduction = TSR). BSR appears to be better understood than inorganic reduction. It takes place in a

temperature range from 0 to 80°C and seems to be instantaneous in most subsurface geologic settings (Postgate, 1984; Machel and Foght, 2000; Liamleam and Annachhatre, 2007) whereas TSR may carry on during hundreds of thousands of years in the common oil field temperature range, 100-140°C (Worden and Smalley, 1996; Nöth, 1997; Machel, 2001). Conditions anticipated in the waste package environment include maximum temperatures around 90°C, being reduced to less than 70°C after 1000 years. Temperature needs 50,000 years to recover to background conditions. By extension, if inorganic sulphate reduction rates involving hydrogen have as low values as those found in hydrocarbon reservoirs, TSR would be sluggish or inhibited at expected repository temperature. However, sulphate reduction by hydrogen is poorly documented and insufficient work has been conducted to demonstrate if the TSR rates remain valid using hydrogen gas as a reducing agent. In the context of the Salt Repository Project (SRP<sup>1</sup>), two technical reports were submitted: a literature review (Mahoney and Strachan, 1987) and a progress report of unsuccessful kinetics experiments using brine as starting solution and hydrogen gas (Strachan, 1988). The authors report only two experimental studies (Malinin and Khiratov, 1969; Yanisagawa, 1983) involving hydrogen as a reducing agent. Their conclusions indicate that the reduction of sulphate by hydrogen can occur in nature and that the overall reaction rate is greatly enhanced at temperature up to 200°C, low pH and high sulphide concentration, but no kinetic data are provided.

These experimental conditions are very similar to those employed in TSR experiments and raise the question of the relationship between hydrogen and hydrocarbons as reducing agents. Hence, the objectives of this study are three:

- (1) To investigate the nature and rate of sulphate reduction under significant H<sub>2</sub> pressure as a function of temperature, pH, sulphate speciation and gas pressure,
- (2) To compare hydrogen and hydrocarbons as sulphate reducing agents in the light of well documented TSR literature,
- (3) To evaluate the geochemical consequences of H<sub>2</sub> accumulation in the context of nuclear waste repository.

---

<sup>1</sup> SRP describes the technical accomplishments on the commercial nuclear waste management programs under the direction of the US Department of Energy (DOE), Salt Repository Project Office (SRPO), Office of Nuclear Waste Isolation (ONWI). ONWI's activities within the Salt Repository Project include comprehensive geologic exploration, technology development, equipment testing, and model verification activities, as well as work which supports the design, licensing, construction, operation, and decommissioning activities required to provide geologic repositories and spent fuel handling and packaging facilities.

In order to address these objectives, we designed a series of hydrothermal experiments using hydrogen gas at temperatures in the range of 250-300°C. In this paper we present experimental results with conditions selected to allow measurable rates of sulphate reduction on a convenient time scale. These experiments provide an opportunity to investigate how hydrogen destabilizes sulphate for a further evaluation of the extent of reaction in the nuclear waste repository conditions, at lower temperature.

## 2. Experimental procedure

*Material:* Sulphate reduction by hydrogen was studied experimentally in a two-phase system (water + gas) up to 300°C in two hydrothermal pressure-vessels: an Autoclave-France<sup>®</sup> bolt-closure reactor made of Hastelloy C276 (HC-reactor) and a Parr<sup>®</sup> stirred reactor made of pure Titanium (Ti-reactor). Both reactors have an internal volume of 320 mL and are equipped with several connections that enabled periodic on-line sampling of reaction fluids to monitor reaction progress, injection of fluid (gas or solution) and adjusting the working pressure when necessary. The aqueous fluid inside the reactor is stirred by an impeller driven by an external magnetic driver. The seal between the body and head of the reactor is ensured by Teflon<sup>®</sup> gaskets. Besides the material of construction, the main difference between the two apparatus is their maximum working pressure with 350 bar for the HC-reactor and 100 bar for the Ti-reactor. The HC-reactor offers a large range of working pressure but, on the other hand, is less inert than the Ti-reactor with respect to sulphide. Preliminary runs in presence of H<sub>2</sub>S showed the rapid formation of a thin, black metal (Ni, W, Cr) sulphide layer at the surface of the steel. To minimize the sink effect of this layer for aqueous sulphide in the further runs, we avoided to clean it between the successive experiments.

*Fluids:* The experiments were conducted using 0.013M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions and a H<sub>2</sub> bearing gas phase. For safety reasons we used 10% H<sub>2</sub> in Ar (grade 5.0) rather than pure H<sub>2</sub> as source of hydrogen in the system. Given the pressure limit of the reactors and the water vapour pressure at high temperature, the experiments were conducted under 16 bar and 4 bar H<sub>2</sub> partial pressure in the HC-reactor and the Ti-reactor, respectively. The gas/water volume ratio inside the reactor was 0.6 at the beginning of the experiments and the total amount of hydrogen in the system exceeded that of sulphate. Even for the aqueous solution itself, and based on the Henry's law constants for hydrogen gas in water reported in Pray et al. (1952), Alvarez et al. (1988) and Stefánsson and Seward (2003), the dissolved hydrogen ranged from

10 mM (250°C, 4 bar H<sub>2</sub>) to 40 mM (300°C, 16 bar H<sub>2</sub>). These values exceed the aqueous sulphate anions concentrations and are assumed to have remained roughly constant during the runs.

Hydrogen is well known for its high diffusivity constants and its possible diffusion through the Teflon® gaskets at elevated temperature cannot be discarded. We checked that H<sub>2</sub> diffusion was negligible during the duration of our experiments, typically of 200 to 400 hours, by monitoring its concentration in the gas phase (Mass Spectrometer Inficon H200 M) during a “blank” experiment in the Ti-reactor at 280°C for 180h. For the HC-reactor, the complete sulphate depletion at the end of experiments #HC19bis provided additional evidence that H<sub>2</sub> was not lost by diffusion during the run.

*Initiation of reaction:* Previous published TSR experiments showed that sulphate reduction requires initiation by the addition of elemental sulphur (Toland, 1960; Kiyosu and Krouse, 1993; Goldhaber and Orr, 1995; Cross et al., 2004). At high temperatures sulphur undergoes rapid disproportionation (Robinson, 1973) producing sulphate and hydrogen sulphide according to Eq. (1).



At high temperature the disproportionation of sulphur can also produce SO<sub>2</sub> (20-30% of total sulphur at 300°C (Bondarenko and Gorbaty, 1997). However, neither the detailed mechanism by which the reduction is initiated, nor the influence of the nature of the electron donor (crude oil, aliphatic compound, etc.) is clearly known. In the present study, most of the runs were conducted by introducing 0.08g of solid elemental sulphur in the reactors at the beginning of the experiments. Note that this represents a source of sulphur equivalent to the aqueous sulphate. One run was conducted without elemental sulphur in order to investigate the chemical foundation of the reaction initiation.

*Procedure:* Solid reagents were weighed and dissolved into the operating volume (~200mL) of MilliQ water. pH was adjusted to variable values ranging from 1.5 to 5.6 with 1M HCl. The solution was added directly to the pressure vessel and then flushed with Ar during half an hour to remove dissolved oxygen. The reaction vessel was pressurized with Ar-10%H<sub>2</sub> in order to obtain 4 or 16 bars H<sub>2</sub> partial pressure at the experimental temperature conditions, and then maintained at 250°C for 24 hours. During this first stage, at a relatively low temperature for laboratory TSR experiments, the elemental sulphur disproportionation

was achieved before the reaction between  $H_2$  and  $SO_4$  starts, allowing us to measure initial sulphate and sulphide concentrations.

Throughout the duration of each experiment, solution samples were taken intermittently to be analyzed for sodium, sulphate and sulphide concentrations. Four separate aliquots were taken from the vessel, representing a total volume of 15mL, the first one being the purge of the sampling line. The second aliquot was immediately mixed with iodine and analyzed for sulphide by the back-titrated method (manual titration of the remaining iodine with sodium thiosulphate) with an accuracy of  $\pm 0.2 \times 10^{-3}$  M. The third sample was mixed with a  $CuCl_2$  solution and analyzed for  $SO_4^{2-}$  by ion chromatography (Dionex ICS-2000), after separation of  $CuS$  by centrifugation. A sulphate international standard (Rain97) was analyzed in the same time and confirmed the accuracy of the method below 3%. The pH and Eh values were measured in the fourth aliquot, in which the total sodium concentration was also determined by flame atomic emission spectrometry (Perkin-Elmer AAnalyst 400) with a precision of 3% at the 95% confidence level.

All the experiments described here showed constant sodium (an inert tracer) concentration values that ensured the absence of sampling problems.

### 3. Results

The initial conditions and fluid chemistry are reported in Table 1 for each experiment; with initial in situ pH values recalculated using the geochemical software package Phreeqc (Parkurst and Appelo, 1999) and the associated Ilnl database. HC and Ti labels refer to experiments conducted in HC-reactor and Ti-reactor, respectively. Only run #Ti21 is conducted without  $S^0$  as initiator. During the first stage at  $250^\circ C$ , we paid a particular attention to the concentration of  $SO_4^{2-}$  and  $H_2S$  and observed a distinct behaviour of  $S^0$  disproportionation according to the reactor used. In the Ti-reactor, the concentrations of  $SO_4^{2-}$  and  $H_2S$  during the first hours of reaction increase and initial  $SO_4^{2-}$  concentration of 13mM reaches  $\sim 16$ mM according to the oxidation of 25% of initial  $S^0$  (Eq 1), while in the HC-reactor we do not observe any additional release of  $SO_4^{2-}$  from the disproportionation of  $S^0$  (Appendix Table A1-A9). But a corrosion layer was observed on the inner wall of the HC-reactor. Its analysis by a Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) and powder X-ray diffraction (XRD) permitted to determine its morphology, texture, and chemical composition. The presence of  $Ni_3S_2$

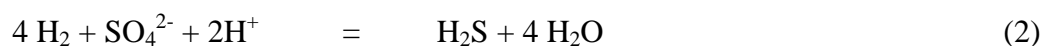


(Heazlewoodite), WS<sub>2</sub>, and chromium sulphide was revealed. This suggests that S<sup>0</sup>, or at least a large part of it, was reduced to sulphide by the metal of the reactor producing metal sulphide prior to S<sup>0</sup> disproportionation.

Run #	T (°C)	P <sub>T</sub> (bar)	H <sub>2</sub> (bar)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mM)	S (g)	Volume (mL)	HCl (mM)	Calculated in-situ initial pH
HC7	250	200	16	12	0.0672	220.04	0	5.1
HC17	280	225	16	13	0.0817	201.79	10	2.4
HC18	250	200	16	13	0.0823	202.10	10	2.3
HC19 (HC19bis)	300	245	16	13	0.0858	192.11	10 (42)	2.5 (1.5)
Ti13	280	100	4	13	0.0678	200.70	0	5.6
Ti17	250	100	4	13	0.0854	202.03	0	5.2
Ti18 (Ti18bis)	280	100	4	13	0.0860	202.09	10 (45)	2.4 (1.5)
Ti19 (Ti19bis)	280	100	0	13	0.0834	202.08	10 (37)	2.4 (1.5)
Ti21	280	100	4	12	0	204.84	22	1.7

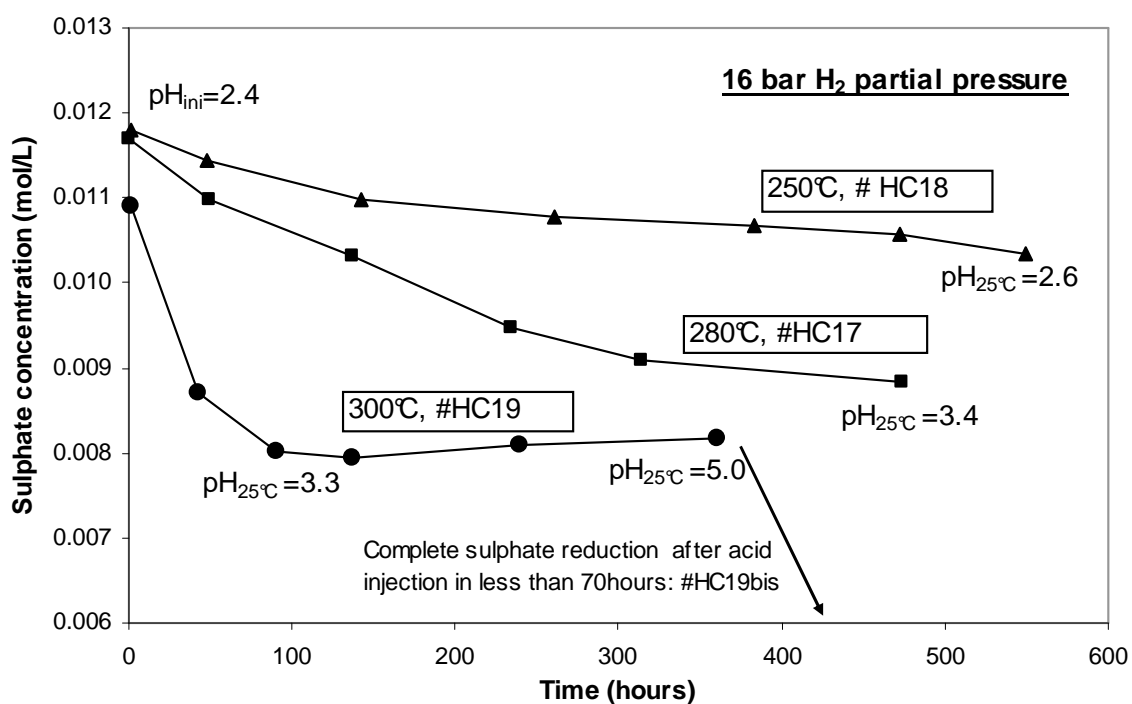
**Table 1: Summary of experimental conditions (HC and Ti labels refer to experiments conducted in HC-reactor and Ti-reactor, respectively).**

After the initial 250°C stage, the variations with time of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and H<sub>2</sub>S concentrations reflect the reaction between H<sub>2</sub> and sulphate. When TSR occurs, the concentration of sulphate decreases with time and pH values increase according to Eq.(2).

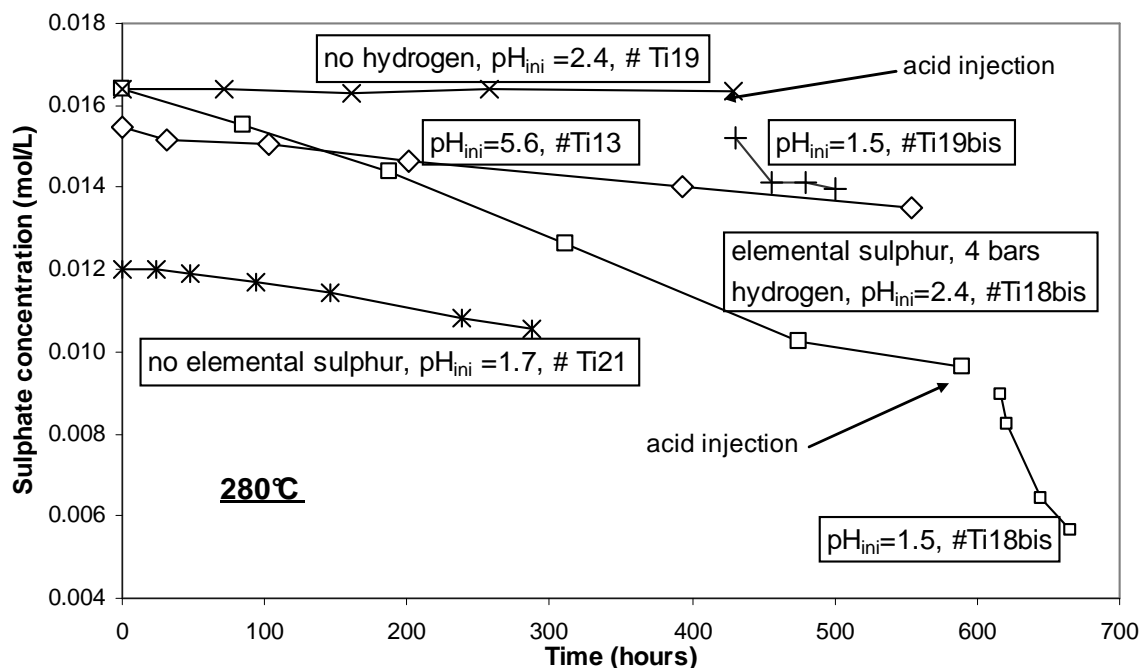


From Eq.(2), the rate of sulphate reduction can be calculated from the loss of sulphate, the increase of sulphide or the pH variation, independently. However, in the case of the HC-run as mentioned before, a fraction of sulphide produced by the reaction is incorporated in the alteration layer of the reactor. Moreover, for both reactors and given the gas/solution volume ratio, another part of aqueous sulphide is converted into H<sub>2</sub>S in the gas phase, depending on the pH and temperature. Thus, the accurate evaluation of the loss of aqueous sulphide is not possible without accurate gas composition data and quantification of the reactor alteration layer. Consequently we focused on the behaviour of aqueous sulphate. The evolution of sulphate concentrations with time are presented in Figure 1a-b and corresponding values are given in Appendix tables A2-5 and 7-9.

a)



b)



**Figure 1 (a):** Variation in sulphate concentration as a function of time at 250, 280, 300°C and 16 bar H<sub>2</sub> partial pressure. These experiments were conducted in an Hastelloy-C276 reactor with elemental sulphur as initiator and in situ initial pH = 2.4. **(b):** Variation in sulphate concentration with respect to time at 280°C. These experiments show the sulphate reduction dependence upon hydrogen, in-situ initial pH and elemental sulphur. These experiments were conducted in a Ti-reactor.

Figure 1a illustrates the effect of temperature on the rate of sulphate reduction by comparing #HC18, #HC17 and #HC19 runs, three experiments performed in the Hastelloy reactor, with the same initial sulphate concentration, hydrogen partial pressure of 16 bar, and initial pH value of 2.4, but held at three different temperatures of 250, 280, and 300°C. A higher temperature increases the loss of sulphate with time which induces a pH increase as expected by Eq.2 (figure 1a). The effect of the pH increase seems to hinder the temperature effect since at 300°C (run #HC19) the initial loss of sulphate which is much faster than at lower temperatures stops after 90 hours when pH reaches 3.3 and then increases to a value of 5.0. So when calculating sulphate reduction rates a particular attention will be paid to consider only results evidencing sulphate reduction and in this particular run, results obtained after 90 hours ( $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} > 3.3$ , Appendix table A4) were discarded.

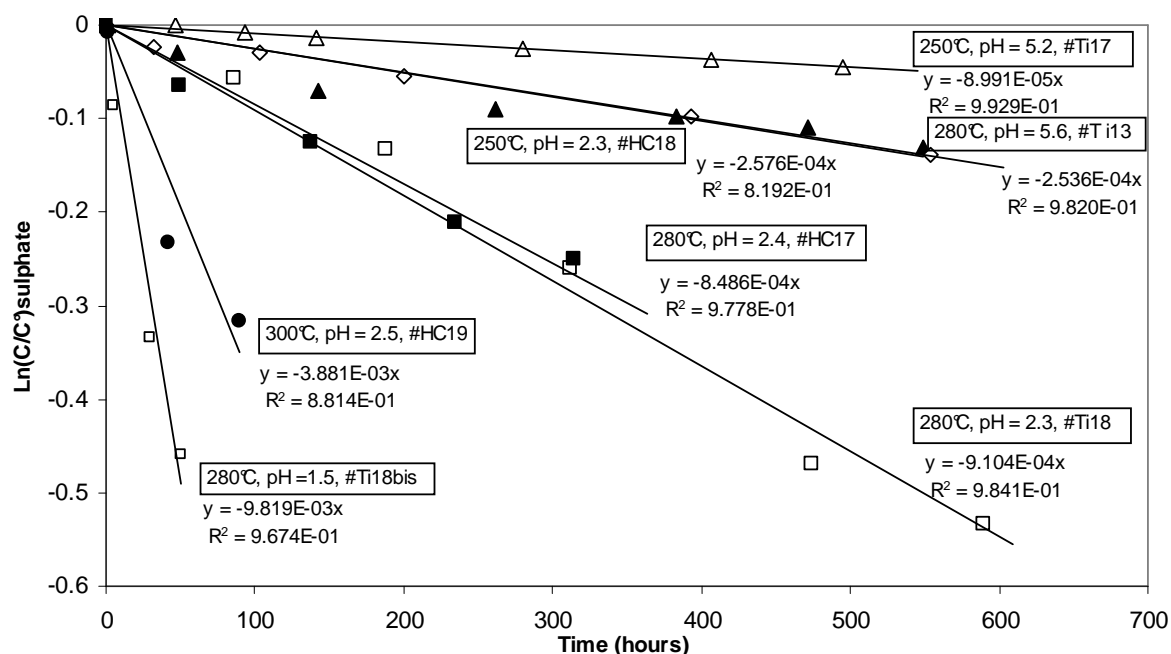
Figure 1b illustrates the effect of pH on sulphate reduction by comparing measured sulphate concentrations for isothermal (280°C) experiments #Ti13, #Ti18, #Ti19 and #Ti21 performed in the Titanium reactor. Run #Ti13 presents an initial in situ pH of 5.6 while other runs have lower initial pH values ranging from 1.7 (#Ti21) to 2.4 (#Ti18 and #Ti19). #Ti19 and #Ti21 are particular experiments which were carried out without hydrogen gas and without elemental sulphur, respectively, and in both cases no measurable sulphate reduction was observed as sulphate concentration remains constant for #Ti19 (figure 1-b and appendix table A7 to 429h of experiment) and no sulphide is produced in #Ti21 run (Appendix table 8).

Comparing #Ti13 and #Ti18 experiments shows that a lower pH value enhances sulphate reduction and this behaviour is evidenced as well on #Ti18bis results where the addition of HCl during the experiment increased drastically the reaction rate.

However when acid is injected at the end of #Ti19 experiment to get a pH value of 1.5 (#Ti19bis), sulphate and sulphide decrease in 20 hours and sulphate concentration becomes stable when sulphide completely disappears (Appendix Table8). Concerning #Ti21 experiment which was conducted at pH 1.7 but did not evidence sulphate reduction, a slight decrease in sulphate concentration was still observed. Both unexpected behaviours will be discussed below.

The decrease of sulphate concentration expressed as  $\ln([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}]^\circ)$ , where  $[\text{SO}_4^{2-}]^\circ$  corresponds to initial sulphate concentration after  $\text{S}^\circ$  disproportionation, shows a linear dependence with time (Figure 2). This supports the assumption of a first order law time dependence for the TSR as published by previous studies (Kiyosu and Krouse, 1993; Goldhaber and Orr, 1995; Cross et al., 2004). The aqueous  $\text{H}_2$  concentration being assumed

constant with time, the sulphate reduction rate values were extracted from the linear relationships between  $\ln(\Delta\text{SO}_4^{2-})$  and the elapsed time (Fig. 2) and reported in Table 2. The comparison of calculated sulphate reduction rates shows the same temperature and pH dependence as shown in Figures 1a-b. Comparing #HC17 and #Ti18 experiments conducted at 280°C with a respective  $\text{H}_2$  pressure of 16 bar and 4 bar shows that  $P_{\text{H}_2}$  has a negligible effect on sulphate reduction when  $\text{H}_2$  aqueous concentration is not a limiting constraint, which is the case in our experimental conditions.



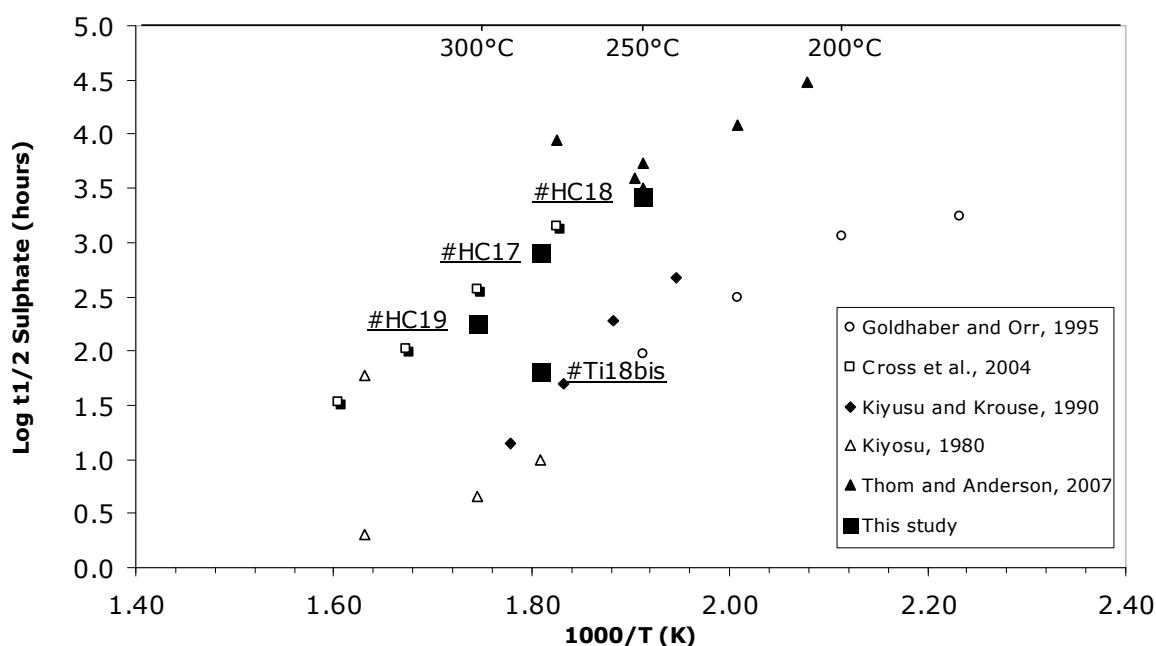
**Figure 2:** Plot of  $\ln([SO_4^{2-}]/[SO_4^{2-}]_0)$  against time for all the experiments under  $\text{H}_2$  pressure and initiated with elemental sulphur.  $[SO_4^{2-}]$  is the concentration of sulphate at time t and  $[SO_4^{2-}]_0$  is the concentration after the 24 hours 250°C stage when sulphur disproportionation is complete. The first-order rate constant of sulphate reduction is given by the slope of linear regressions (expressed in  $\text{h}^{-1}$ ).

Experiment no	Temp °C	Calculated in situ pH	Rate Log $k(\text{s}^{-1})$	Half-life (day)	Analyses included
HC7	250	5.1	-7.36	184	1,2,3,4,5
Ti17	250	5.2	-7.60	321	2,3,4,5,6
Ti13	280	5.6	-7.15	114	2,3,4,5,6,7
HC18	250	2.3	-7.14	112	2,3,4,5,6,7,8
HC17	280	2.4	-6.63	34	2,3,4,5,6
HC19	300	2.5	-5.97	7	2,3,4
Ti18	280	2.4	-6.6	32	2,3,4,5,6,7
Ti18bis	280	1.5	-5.56	3	8,9,10,11

**Table 2:** First Order rate constants and half-life for sulphate reduction by  $\text{H}_2$  in the presence of sulphide.

#### 4. Discussion

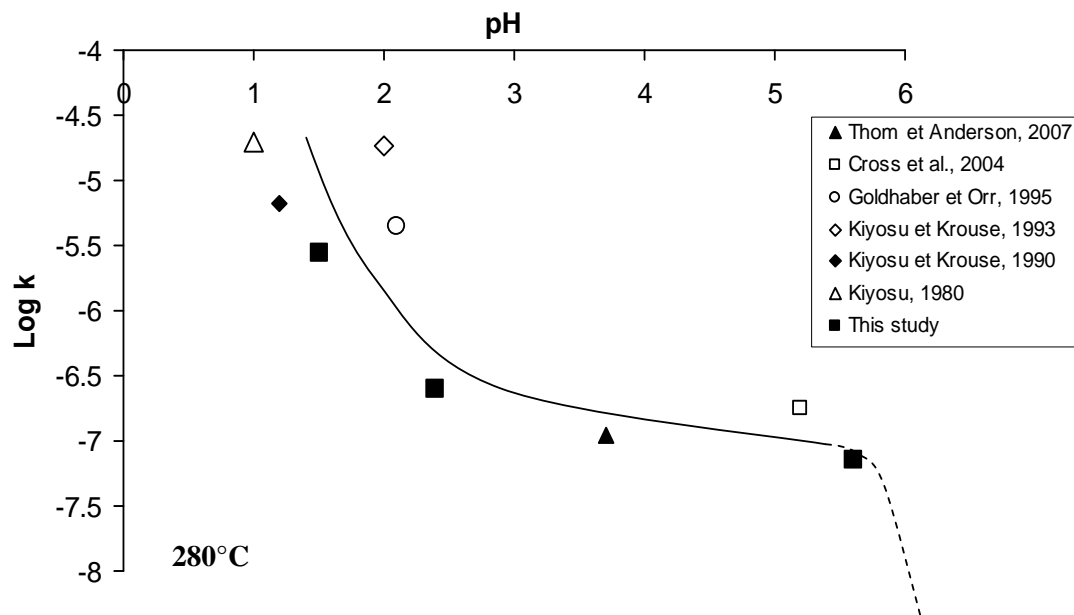
In many points, sulphate reduction by  $H_2$  may be compared to the TSR process as both need to be initiated and are activated when pH decreases. Figure 3 compares in an Arrhenius plot our rate measurements for experiments #HC17, #HC18, #HC18, and #Ti18bis, with previous published experimental TSR data, expressed as half-lives of sulphate. Briefly, the data can be divided in two groups according to the pH of the experiments: high rates when pH was clearly below 2 (Kiyosu, 1980; Kiyosu and Krouse; 1990; Goldhaber and Orr, 1995) and slower rates for the 2-5 pH range, the uppermost trend (Cross et al., 2004; Thom and Anderson, 2007). Our data belongs to the latter with half-life ranging from 7.4 days at  $300^\circ\text{C}$  to 112 days at  $250^\circ\text{C}$ . The temperature dependence of the rate in the pH range 2-5 corresponds to an activation energy of  $131 \text{ kJ/mol}$  and to a frequency factor of  $8.2 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ .



**Figure 3: Arrhenius plot of the inverse of reaction temperature ( $1000/T$  with  $T$  in Kelvin) against the logarithm of the sulphate half-life and comparison with other published TSR experiments.**

In Figure 4, our experimental rate constants at  $280^\circ\text{C}$  are given as a function of pH and compared to seven separate experimental studies (Kiyosu, 1980; Kiyosu and Krouse, 1990; Kiyosu and Krouse, 1993; Goldhaber and Orr, 1995; Cross et al., 2004; Thom and Anderson, 2007). Despite the various initial conditions used in these studies, and although initial sulphide concentration is not explicitly taken into account, Figure 4 shows an agreement

between our rate constants and those from the literature. At 280°C, rates decrease in the pH range 1-2 and remain relatively constant at pH between 2 and 6. This observation is in agreement with Ohmoto et Lasaga (1982) who showed that the log k values for sulphur isotope exchange kinetics between sulphide and sulphate decrease linearly with a slope of -1 with increasing pH in the range 1-3.5 and are independent of pH in the range 3.5-6 at T = 300°C.



**Figure 4: Plot of several experimentally-derived rate constants versus pH at T = 280°C, showing the rate-pH dependence of sulphate reduction. The solid line is a guide for the eyes. The dashed line indicates the rate drop in the neutral pH range.**

The common activation energies for these experimental systems, as well as the common other kinetic features suggest that the reaction is controlled by the same chemical reaction, likely the reduction of  $S^{6+}$  into  $S^{2-}$ . The immediate implication for the nuclear waste storage management in the Callovo-Oxfordian formation is the possibility to use the knowledge of TSR, whatever the electron donor is, to evaluate the rate of sulphate reduction at the expected temperature of the storage. For the thermal peak around 90°C (short term, close to the site) we find a 210,000 years half-life for sulphate by extrapolating our own experimental data. This value is consistent with the half-life for TSR system at 90°C proposed by Kiyosu and Krouse (1993) and Cross et al. (2004), 180,000 years and 800,000 years respectively. At 25°C, the ambient temperature far from the site, we find a sulphate half-life of  $2.7 \times 10^9$  years. We highlight the fact that these durations are not excessive in a geological time scale while observations of natural low temperature systems do not provide evidence of TSR reactions.

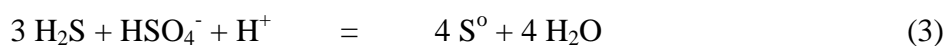
The explanation could be the initial presence of reduced sulphur species as essential for TSR to take place, the rate of supply of dissolved sulphate to the site of reaction (Worden et al., 2000), or the rate control of organic diagenesis. However, two particularly problematic aspects for this evaluation are the acidic conditions (typically  $\text{pH} < 5$ ) and the presence of an initiator (sulphide or  $\text{H}_2\text{S}$ ) for the reaction to occur, conditions that are not met *a priori* in clay-rich sediments like the Callovo-Oxfordian formation.

A similar question on the correspondence between laboratory experiments and natural conditions were pointed out by Goldhaber and Orr (1995) and Zhang et al. (2008a) for the TSR in oil fields. These authors obtained by low pH initiated experiments similar natural TSR rates, whereas petroleum reservoir brines are buffered at pH level above 5, suggesting that low pH is not an absolutely necessary condition. A possible explanation is the nature of the rate dependence on pH. The reduction of sulphate implies a deep modification of the electronic environment of sulphur, but the sulphur atom in a sulphate molecule is shielded from its environment by four tetrahedrally coordinated oxygen atoms that impose a high energy barrier to be overcome before the electronic transfer. Moreover, although  $\text{SO}_4^{2-}$  presents a high oxidation state (+6), sulphate anion has no dipole moment and both the total electron density and the highest occupied molecular orbital (HOMO) are nearly spherically symmetrical. But in acidic aqueous solutions the dominant sulphate species is the  $\text{HSO}_4^-$  ion, a non-symmetric so a more reactive molecule. And recent molecular modelling calculations have predicted that  $\text{HSO}_4^-$  ion is much more reactive than  $\text{SO}_4^{2-}$  ion with respect to ethane, a reducing agent, with an activation energy of 230 kJ/mol for the  $\text{C}_2\text{H}_6\text{-HSO}_4^-$  reaction compared to 326 kJ/mol for the  $\text{C}_2\text{H}_6\text{-SO}_4^{2-}$  reaction (Ellis et al., 2007; Zang et al., 2008b; Ma et al., 2008). These theoretical results suggest that the reduction of the  $\text{HSO}_4^-$  ion by  $\text{H}_2$  or organic compounds is more energetically favourable than that of  $\text{SO}_4^{2-}$  ion. Our experiments #HC17, #Ti18 and #HC19 conducted at 280°C and 300°C respectively, showed a constant reduction rate that flattens to zero when the pH value rises to about 3 at the end of the run (Fig 1a-b, Appendix Table A2, A4 and A7). These pH values were measured at 25°C and correspond to higher in situ values close to the  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$  boundary (pH 5.4 at 280°C). This behaviour is consistent with previous studies showing TSR rates slowing down at pH above 5 (Zhang et al., 2008a) and also with the slow reduction rate found in experiments #Ti13 and #Ti17

By extension, any conditions promoting the formation of non-symmetric sulphate molecule may enhance TSR. In natural waters, even under neutral or alkaline conditions, the

formation of contact ion-pairs (CIP) such as [CaSO<sub>4</sub>] or [MgSO<sub>4</sub>] changes the symmetry of the sulphate ion from T<sub>d</sub> to C<sub>2v</sub> and consequently increases the S-O bond length making sulphate easier to be reduced. Theoretical calculations show that the reduction of bisulphate and MgSO<sub>4</sub> CIP by ethane are energetically comparable and are sufficient to sustain TSR reaction rates that are geologically reasonable (Ma et al., 2008). From these considerations we assess that sulphate reduction could occur in sedimentary environments without strong acidic conditions, involving the formation of alternative reactive sulphate species such as Mg,CaSO<sub>4</sub> CIP.

In addition to the sulphate speciation, the presence of sulphur disproportionation by-products is an important factor controlling the reaction rate (Toland, 1960). Our own experiments clearly show that sulphate reduction by H<sub>2</sub> is greatly enhanced in the presence of H<sub>2</sub>S. The detailed mechanism of this catalysis still remains unclear. Nevertheless, one possible (and classical) explanation is that intermediate-valence sulphur species may act as a bridge for the transfer of 8 electron from SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> to HS<sup>-</sup> or H<sub>2</sub>S (Thom and Anderson, 2007). It is generally admitted that the transfer of one or two electrons can be accomplished through the formation of a single transition state complex while the overall transfer of more than two electrons requires more than one transition state complex (Shoonen et al., 1998). Several authors suggested that one of these elementary steps will be rate limiting and dictate the kinetics of the process (Ohmoto and Lasaga, 1982, Schoonen and Strongin, 2005). The first S-O bond rupture of the reduction of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> to SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> requires the greatest activation energy as demonstrated by Amrani et al. (2008) in hydrous-pyrolysis reaction involving CaSO<sub>4</sub> or CaSO<sub>3</sub> and n-C<sub>8</sub> as the hydrocarbon source. Therefore the rate-determining step is the reduction of sulphate to sulphite. Goldhaber and Orr (1995) proposed that TSR proceeds through two steps, the slower producing elemental sulphur and the faster producing sulphide by reduction of the elemental sulphur by an organic reducer. In our context these reactions can be described by Eq.(3) and (4).



Concerning Eq. (3), it has often been suggested that increasing acidity expands the stability field of elemental sulphur (Trudinger et al., 1985; Goldhaber and Orr, 1995), allowing the reaction to occur and TSR to proceed. This process did not occur in our experimental conditions because S<sup>0</sup> stayed under-saturated and did not form as a stable species. Furthermore, Eq.(3) implies the transfer of 6 electrons and is probably not an



elementary reaction. It does not explain either the strong rate dependence on  $H^+$  at low pH only. Alternatively, we propose that the formation of low sulphur intermediates (thiosulphate, sulphite) are likely the main product from  $H_2S$  reacting with  $HSO_4^-$ . Hence, depending on pH range and considering intermediate-valence sulphur species we suggest two possible reaction pathways described in Table 3, each implying three steps.

Step	pH range 1-2	pH range 2-5
1	$H_2S + 3 HSO_4^- + 3 H^+ = 4 SO_2 + 4 H_2O$	$H_2S + HSO_4^- = S^0 + HSO_3^- + H_2O$ $= HS_2O_3^- + H_2O$
2	$SO_2 + 2 H_2 = S^0 + 2 H_2O$	$2 H_2 + HSO_3^- + H^+ = S^0 + 3 H_2O$ $H_2 + HS_2O_3^- + H^+ = 2 S^0 + 2 H_2O$
3	$H_2 + S^0 = H_2S$	

**Table 3: Proposed mechanism of sulphate reduction initiated by  $H_2S$  as a function of pH range.**

In the pH range 2-5, we considered a classic pathway with the first step leading to thiosulphate (Ohmoto and Lasaga, 1982) or sulphite (Toland, 1960) as intermediate species by reaction of the  $HSO_4^-$  ion with  $H_2S$ . This first condition appears to be rate limiting and cannot be sustained alone without the presence of  $H_2$  making the overall reaction complete (see experiment #Ti19). Furthermore this first step also provides an explanation for the low  $H_2$  partial pressure effect in the sulphate reduction rate observed in our experiments. Once initiated, we assume that the reduction of the intermediate thiosulphate or sulphite species occurs readily. The difference in reaction rate between pH ranging from 2 to 5 and pH above 5 can be explained by the fact that at pH 5 the less reactive  $SO_4^{2-}$  specie becomes dominant as discussed above.

In the pH range 1-2 and according to Barnes (1997), we suppose that the reduction of sulphate by  $H_2S$  leads to the formation of  $SO_2$  as intermediate species, a reaction that consumes 3 protons for each sulphate, so promoted under low pH. This assumption is supported by speciation calculations showing  $SO_2$  as stable and dominant by-product of the  $H_2S$ - $SO_4^{2-}$  reaction under our conditions below pH 2, and only minor readjustment above pH 2. However, we did not analyse  $SO_2$  in the sampled fluids, but we observed just after acid injection (#HC19bis, #Ti18bis and #Ti19bis) a strong decrease of sulphide concentration with a concomitant colloidal native sulphur formation in the sampled solution. These observations

might be explained by the latter decomposition upon cooling of SO<sub>2</sub> to S<sup>0</sup> according to Eq.(5) as suggested by Pokrovski et al. (2007).



Nevertheless, at extremely low pH, it is questionable if the direct sulphate reduction into SO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> can really be ruled out or not. Previous hydrothermal studies have shown under unusual low pH that sulphuric acid was reduced by H<sub>2</sub> (Grinenko et al., 1969) or acetic acid (Kiyosu and Krouse, 1990) to SO<sub>2</sub> and later to H<sub>2</sub>S. We ourselves explored low pH conditions without initiator and we observed a slow sulphate reduction at pH below 2 without elemental sulphur (Fig. 1b, experiment #Ti21). So we conclude that this alternative cannot be definitively discarded at very low pH, even if we did not report it in Table 3.

In the context of nuclear waste storage, the question of the initiator for TSR is not obvious. If H<sub>2</sub>S is an ubiquitous species in the oil field environment, it is not identified in carbonate-rich shale like the Callovo-Oxfordian formation. However, an accumulation of H<sub>2</sub> in this formation could also reduce mineral phases such as pyrite (few weight % of the argillite), the by-products of which being pyrrhotite and H<sub>2</sub>S, then suitable conditions may occur in Callovo-Oxfordian to make relevant the evaluation of sulphate reduction rate proposed above. Indeed in this scenario, the temperature and the kinetics of H<sub>2</sub> production, discussed in the introduction part, have to be considered as limiting parameters for nuclear waste storage assessment.

## 5. Conclusion

We investigated experimentally the reaction of H<sub>2</sub> gas with a sulphate solution between 250°C and 300°C. The features and rate of sulphate reduction by H<sub>2</sub> are close to those established for TSR in oil fields. We suggest that a requirement for the reaction to occur is the speciation of sulphate dominated by non symmetric species (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> at low pH), and we propose a three steps reaction, one for each intermediate-valence sulphur species, the first one requiring H<sub>2</sub>S as electron donor rather than H<sub>2</sub>. We distinguish two possible reactions for the first step, depending on pH: reduction of sulphate into sulphur dioxide below pH 2 or into thiosulphate or sulphite + elemental sulphur in the pH range 2-5. Rate constants measured under these conditions at pH 2-5 and assuming a first-order kinetics correspond to sulphate half-lives of 7.4-112 days in the 300-250°C temperature interval, with an activation energy of 131kJ/mol. This high value ensures that the reaction rates are highly dependent upon

temperature. We extrapolated the rate function to the temperature interval of a geological storage of nuclear waste, assuming that the formation of  $\text{Mg,CaSO}_4$  CIP and the production of  $\text{H}_2\text{S}$  by other reactions ensure the conditions for sulphate reduction under neutral conditions. The values found for half-life, 210,000 years at  $90^\circ\text{C}$ , suggest that sulphate reduction by homogeneous reaction can be neglected in the nuclear waste storage performance assessment. Further investigations will consist in better exploring heterogeneous reaction by considering mineral buffers for  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  partial pressure and to perform experimental interactions with Callovo-Oxfordian argillite at lower temperature.

Besides the waste storage assessment, the results of this study may also be applicable to the understanding of redox process governing hydrothermal systems.

### **Acknowledgements:**

This research has been supported by ANDRA (French National Radioactive Waste Management Agency). Alain Castillo, Jean-Claude Harrichoury and Maïté Carayon provided technical assistance. We thank Dr. Richard Worden and two anonymous reviewers for their critical and constructive reviews. Editorial comments were provided by Jeff Alt

## References

- Alvarez J., Crovetto R. and Fernández-prini R. (1988) The dissolution of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in water from room temperature to 640K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **62**, 935-940.
- Amrani A., Zhang T., Ma Q., Ellis G. S. and Tang Y. (2008) The role of labile sulfur compounds in thermal sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(12), 2960-2972.
- Andra (2005) Dossier 2005 – Référentiel de comportement des colis de déchets à haute activité à vie longue. Public Report (in French), CPR ASCM 04 0015, FDR HACL-Argile (available on CD-Rom).
- Barnes H.L. (Ed) (1997) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Third edition. Wiley, New York.
- Bondarenko G.V. and Gorbaty Yu.E. (1997) In situ Raman spectroscopic study of sulphur-saturated water at 1000 bar between 200 and 500°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1413-1420.
- Cross M. M., Manning D. A. C., Bottrell S. H. and Worden R. H. (2004) Thermochemical sulphate reduction (TSR): Experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Org. Geochem.* **35**, 393-404.
- De Combarieu G., Barboux P., Minet Y. (2007) Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite : from experiments to thermodynamic/kinetic modeling. *Phys. Chem. Earth* **32**, 977-992.
- Ellis G. S., Zhang T., Ma Q. and Tang, Y. (2007) Kinetics and mechanism of hydrocarbon oxidation by thermochemical sulfate reduction. *23rd International Meeting on Organic Geochemistry*. European Association of Organic Geochemists, Torquay, United Kingdom.
- Galle C. (2000) Gas breakthrough pressure in compacted Fo-Ca clay and interfacial gas overpressure in waste disposal context. *Appl. Clay Sci.* **17**, 85-97.
- Gaucher E., Robelin C., Matray J.M., Négrel G., Gros Y., Heitz F.F., Vinsot A., Rebours H., Cassagnabère A., and Bouchet A. (2004) ANDRA underground research waste laboratory : interpretation of the mineralogical data acquired in the Callovo-Oxfordian formation by investigation drilling. *Phys Chem Earth* **29**, 55-77.
- Gaucher E., Blanc P., Bardot F., Braibant G., Buschaert S., Crouzet C., Gautier A., Girard J.P., Jacquot E., Lassin A., Négrel G., Gros Y., Tournassat C., Vinsot A. and Altmann S. (2006) Modelling the porer chemistry of the Callovo-Oxfordian formation at the regional scale. *Comptes Rendus Geosciences* **338**, 917-930.
- Goldhaber M. B. and Orr W. L. (1995) Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H<sub>2</sub>S. In: Vairavamurthy, M. A. and Schoonen, M. A. A.

- Eds.), Geochemical transformations of sedimentary sulfur. *American Chemical Society*.
- Grinenko V. A, Grinenko L. N. and Zagryazhskaya G. D. (1969) Kinetic isotope effect in high temperature reduction of sulfate. *Geokhimiya* **4**, 484-491.
- Kiyosu Y. (1980) Chemical reduction and sulfur isotope effects of sulfate by organic matter under hydrothermal conditions. *Chem. Geol.* **30**, 47-56.
- Kiyosu Y. and Krouse H. R. (1990) The role of organic acid in the abiogenic reduction of sulfate and sulphur isotope effect. *Geochemical Journal* **24**, 21-27.
- Kiyosu Y. and Krouse H. R. (1993). Thermochemical reduction and sulfur isotopic behavior of sulfate by acetic-acid in the presence of native sulfur. *Geochemical Journal* **27**, 49.
- Lassabatère T., Dridi W. and Servant G. (2004) Gas transfer and mechanical incidence on storage barriers. *Applied Clay Science* **26**, 511-520.
- Liamleam W., and Annachhatre A.P. (2007) Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology advances.* **25**, 452-463.
- Ma Q., Ellis G. S., Amrani A. , Zhang T. and Tang Y. (2008) Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(18), 4565-4576.
- Machel H.G. and Foght J. (2000) Products and Depth limits of microbial activity in petroliferous subsurface settings. In: Ridding, R., Awramik, S.M. (Eds.) *Microbial Sediments*. Spinger, Berlin.
- Machel H. G. (2001) Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights. *Sed. Geol.* **140**, 143-175.
- Mahoney J. J., and Strachan D. M. (1987). Reduction of Sulfate by Hydrogen in Natural Systems: A Literature Review. Prepared for the U.S. Department of energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Submitted to Salt Repository Project Office by Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- Malinin S. D., and Khitarov N. I. (1969) Reduction of sulfate sulphur by hydrogen under hydrothermal conditions. *Geochemistry international.* **6**, 1022-1027.
- Martin F.A., Bataillon C., Schlegel M.L. (2008) Corrosion of iron an flow alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *Journal of Nuclear Materials* **379**, 80-90.
- Nöth S. (1997) High H<sub>2</sub>S contents and other effects of thermochemical sulfate reduction in deeply buried carbonate reservoirs: a review. *Geol. Rundsch.* **86**, 275-287.
- Ohmoto H. and Lasaga A.C. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1727-1745.

- Ortiz L., Volckaert G., and Mallants D. (2002) Gas generation and migration in Boom Clay, a potential host rock formation for nuclear waste storage. *Engineering Geology* **64**, 287-296.
- Parkurst D.L. and Appelo C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS (Ed.), Water-resources investigations report 99-4259, Denver, CO, USA.
- Pokrovski G.S., Borisova A. Yu., Harrichoury J.-C. (2008) The effect of sulphur on vapour-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters* **266**, 345-362.
- Postgate J.R. (1984) *The Sulphate-Reducing Bacteria*, second ed. Cambridge University Press, Cambridge.
- Pray H. A., Schweickert C. E. and Minnich B. N. (1952) Solubility of hydrogen, oxygen, nitrogen, and helium in water. *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1146-1151.
- Robinson B.W. (1973) Sulfur isotope equilibrium during sulfur hydrolysis at high temperatures. *Earth and Planetary Science Letters* **18**, 443-450
- Schoonen M.A., Xu Y. and Strongin D.R. (1998) An introduction to geocatalysis. *Journal of Geochemical Exploration.* **62**, 201-215.
- Schoonen M.A. and Strongin D.R. (2005) Catalysis of electron transfer reactions at mineral surfaces. In: *Environmental Catalysis* (ed Grassian V), pp. 37-60. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Stefánsson A. and Seward T. M. (2003). The stability of chloridogold(I) complexes in aqueous solutions from 300 to 600°C and from 500 to 1800 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4459-4576.
- Strachan D. M. (1988) Understanding the Kinetics of Sulfate Reduction in Brines by Hydrogen: A Progress Report. Prepared for the U.S. Department of energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Submitted to Salt Repository Project Office by Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- Thom J., and Anderson G.M. (2007) The role of thermochemical sulfate reduction in the origin of Mississippi Valley-type deposits. I. Experimental results. *Geofluids* **8(1)**, 16-26.
- Toland W. G. (1960) Oxidation of organic compounds with aqueous sulphate. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1911-1916.
- Trudinger P.A., Chambers L.A., Smith J.W. (1985) Low temperature sulfate reduction : biological versus abiological. *Can. J. Earth Sci.* **22**, 1910-1918.

- Xu T., Senger R., Finsterle S. (2008) Corrosion-induced gas generation in a nuclear waste repository : Reactive geochemistry and multiphase flow effects. *Applied Geochemistry* **23**(12), 3423-3433.
- Yanisagawa F. (1983) Inorganic sulfate reduction by hydrogen and behaviour of sulfate isotopes under hydrothermal conditions. Graduate School of Science; Okayama University, Japan.
- Worden R. H. and Smalley P. C. (1996) H<sub>2</sub>S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff formation, Abu Dhabi. *Chem. Geol.* **133**(1-4). 157-171.
- Worden R.H., Smalley P.C., Cross M.M.. (2000) The influences of rock fabric and mineralogy upon thermochemical sulphate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Journal or Sedimentary Research* **70**, 1210-1221.
- Zhang T., Amrani A., Ellis G. S., Ma Q. and Tang Y. (2008a) Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H<sub>2</sub>S initiation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**(14), 3518-3530
- Zhang T., Ellis G. S., Walters C. C., Kelemen S. R., Wang K. S. and Tang Y. (2008b) Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments. *Org. Geochem.* **39**, 308-328.

## Appendix

Appendix Table A1: Results of experiment HC7 performed at 250°C and 200 bars. Sample 1 was taken immediately after reaching P and T.

Sample no.	Time (h)	Sulphate concentration (M)	Sulphide concentration (M)	Sodium concentration (M)	pH (at 25°C)
1	0	0.01249	0.00086	na	4.72
2	136	0.01223	0.00150	na	5.73
3	304	0.01173	0.00105	na	5.45
4	473	0.01164	0.00115	na	6.04
5	811	0.01102	0.00180	na	6.97

Appendix Table A2: Results of experiment HC17 performed at 280°C and 225 bars. Sample 1 is the initial solution; sample 2 was taken immediately after reaching P and T.

Sample no.	Time (h)	Sulphate concentration (M)	Sulphide concentration (M)	Sodium concentration (M)	pH (at 25°C)
1	(-)	0.01250	na	0.02699	2.05
2	0	0.01169	0.00281	0.02676	2.21
3	49.5	0.01097	0.00341	0.02711	2.46
4	137.5	0.01032	0.00236	0.02778	2.66
5	234.5	0.00947	0.00197	0.02715	2.96
6	314	0.00910	0.00167	0.02820	3.13
7	473	0.00883	0.00127	0.02841	3.42

Appendix Table A3: Results of experiment HC18 performed at 250°C and 200 bars. Sample 1 is the initial solution; sample 2 was taken immediately after reaching P and T.

Sample no.	Time (h)	Sulphate concentration (M)	Sulphide concentration (M)	Sodium concentration (M)	pH (at 25°C)
1	(-)	0.01286	na	0.02735	2.00
2	1	0.01179	0.00460	0.02754	2.19
3	48	0.01144	0.00352	na	2.29
4	142.5	0.01098	0.00217	0.02795	2.33
5	261	0.01077	0.00218	na	2.43
6	383	0.01069	0.00196	0.02971	2.52
7	472	0.01056	0.00190	na	2.53
8	549	0.01035	0.00166	0.02954	2.60



Appendix Table A4: Results of experiment HC19 performed at 300°C and 245 bar. Sample 1 is the initial solution; sample 2 was taken immediately after reaching P and T, sample 9 was taken just after 3 mL, 1N HCl additional injection with a high pressure pump. The grey tint part corresponds to experiment HC19bis.

Sample no.	Time (h)	Sulphate concentration (M)	Sulphide concentration (M)	Sodium concentration (M)	pH (at 25°C)
1	(-)	0.01278	na	0.02672	2.07
2	1	0.01091	0.00390	0.02704	2.22
3	42	0.00871	0.00258	0.02726	2.76
4	90	0.00802	na	na	3.32
5	137	0.00795	0.00158	0.02778	3.63
6	240	0.00810	0.00109	na	4.56
7	361	0.00818	0.00040	0.02799	5.08
9	406.5	0.00795	<0.0002	0.02669	1.50
10	477.5	0.00006	<0.0002	0.02818	3.29

Appendix Table A5: Results of experiment Ti13 performed at 280°C and 100 bars. Sample 1 is the initial solution; sample 2 was taken immediately after reaching P and T.

Sample no.	Time (h)	Sulphate concentration (M)	Sulphide concentration (M)	Sodium concentration (M)	pH (at 25°C)
1	(-)	0.01292	na	0.02671	
2	0	0.01549	0.00166	0.02666	2.55
3	32	0.01514	0.00155	0.02770	2.56
4	103.5	0.01504	0.00240	0.02762	2.64
5	200.5	0.01467	0.00250	0.02639	2.74
6	392.5	0.01404	0.00250	0.02708	2.89
7	553.5	0.01358	0.00240	0.02708	3.05

Appendix Table A6: Results of experiment Ti17 performed at 250°C and 100 bars. Sample 1 was taken immediately after reaching P and T.

Sample no.	Time (h)	Sulphate concentration (M)	Sulphide concentration (M)	Sodium concentration (M)	pH (at 25°C)
1	0	0.01327	na	na	
2	46.5	0.01633	0.00159	0.02862	2.41
3	93	0.01622	0.00213	na	2.42
4	141	0.01612	0.00098	0.02670	2.34
5	279.5	0.01595	0.00147	na	2.40
6	406	0.01576	0.00097	0.02869	2.46
7	495	0.01562	0.00064	0.02884	2.38

Appendix Table A7: Results of experiment Ti18 performed at 280°C and 100 bars. Sample 1 is the initial solution; sample 2 was taken immediately after reaching P and T; Sample 8 was taken just after 5 mL, 1N HCl additional injection with a high pressure pump. The grey tint part corresponds to experiment Ti18bis.

Sample no.	Time (h)	Sulphate concentration (M)	Sulphide concentration (M)	Sodium concentration (M)	pH (at 25°C)
1	(-)	0.01338	na	0.02783	2.00
2	0.5	0.01640	0.00163	0.02897	1.82
3	85.5	0.01551	0.00133	0.02868	1.83
4	187.5	0.01436	0.00135	na	1.97
5	311.5	0.01263	0.00138	na	2.12
6	474.5	0.01025	0.00170	0.02866	2.56
7	589.5	0.00961	0.00240	0.02862	2.89
8	616.0	0.00896	na	na	1.43
9	621.5	0.00822	0.00121	0.02786	1.48
10	645	0.00642	0.00100	na	1.56
11	666	0.00566	na	0.02809	1.91

Appendix Table A8: Results of experiment Ti19 performed at 280°C and 100 bars. Sample 1 is the initial solution; sample 2 was taken immediately after reaching P and T; Sample 7 was taken just after 4 mL, 1N HCl additional injection with a high pressure pump. The grey tint part corresponds to experiment Ti19bis.

Sample no.	Time (h)	Sulphate concentration (M)	Sulphide concentration (M)	Sodium concentration (M)	pH (at 25°C)
1	(-)	0.01325	na	0.02741	2.08
2	0	0.01639	0.00193	0.03177	1.86
3	72	0.01638	0.00242	0.03120	1.82
4	161	0.01629	0.00185	0.03100	1.82
5	257.5	0.01638	0.00080	0.03192	1.81
6	429	0.01636	0.00084	0.03101	1.85
7	431	0.01519	<0.0002	0.02882	1.48
8	455	0.01412	<0.0002	0.02884	1.51
9	479	0.01410	<0.0002	na	1.55
10	500	0.01398	<0.0002	0.02857	1.56

Appendix Table A9: Results of experiment Ti21 performed at 280°C and 100 bars. Sample 1 was taken immediately after reaching P and T.

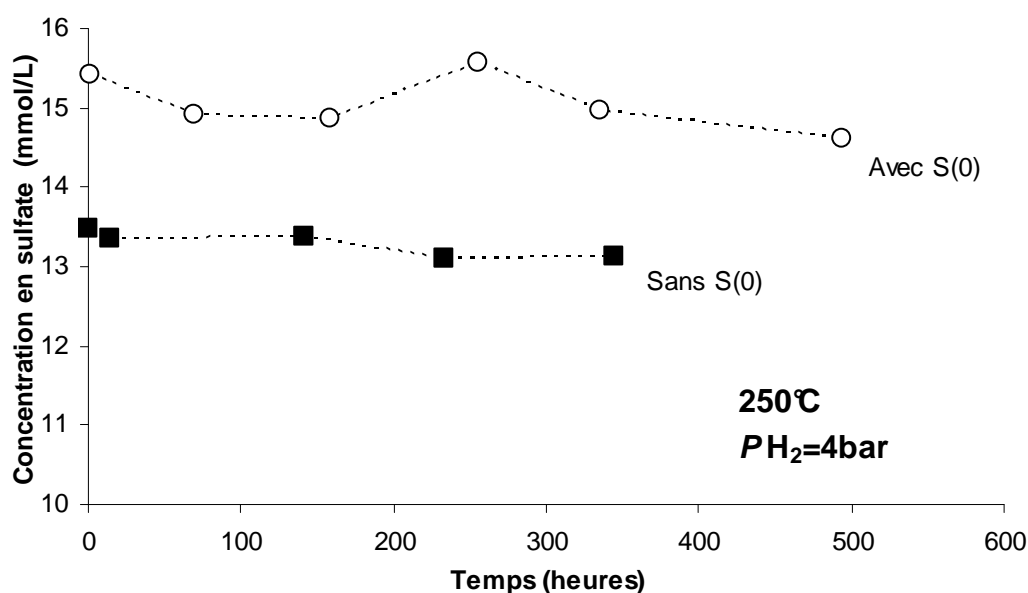
Sample no.	Time (h)	Sulphate concentration (M)	Sulphide concentration (M)	Sodium concentration (M)	pH (at 25°C)
1	0	0.01203	<0.0002	0.02600	1.47
2	24	0.01202	<0.0002	0.02660	1.52
3	47	0.01190	<0.0002	0.02672	1.55
4	94.5	0.01171	<0.0002	0.02743	1.61
5	145.5	0.01142	<0.0002	0.02750	1.66
6	238	0.01080	<0.0002	0.02732	1.70
7	287.5	0.01057	<0.0002	0.02720	1.72

### **IV.3. La réaction catalysée par les argiles non ferrifères**

Les argiles font partie des principaux minéraux constitutifs de l'argilite du Callovo-Oxfordien (interstratifié Illite/Smectite, kaolinite :  $\approx 30\%$ ), et leur propriété de sorption sont bien connues. Les phénomènes de sorption sont souvent à l'origine de processus catalytiques, notamment parce qu'ils affaiblissent la force des liaisons chimiques de la molécule sorbée (Lazlo, 1987 ; Shoonen et al., 1998 ; Murphy et Strongin, 2009). Dans le cas du sulfate, ce serait la liaison soufre-oxygène qui s'affaiblirait, facilitant ainsi la réduction du soufre par l'hydrogène.

Deux expériences ont été réalisées pour tester la possible catalyse par l'argile de la réduction des sulfates. La montmorillonite de Crook à été choisie, pour ses capacités de sorption et parce que sa structure est bien connue (Bradbury et Baeyens, 2002 ; Tertre, 2005). Une première expérience a été conduite à  $250^{\circ}\text{C}$  avec  $13\text{ mmol/L}$  de sulfate (apporté par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en présence de montmorillonite de Crook échangée Na ( $3\text{ g/L}$ ) et 4 bars de pression partielle d' $\text{H}_2$ . La valeur du rapport eau/roche choisit pour ces expériences est conditionnée par les propriétés de gonflement de la montmorillonite. En effet, pour une valeur supérieure à  $5\text{ g/L}$  la suspension se transforme en gel et le prélèvement de solution en cours d'expérience n'est plus possible. La deuxième expérience reprend les caractéristiques de la première mais avec un ajout de soufre élémentaire ( $0.35\text{ g/L}$ ) comme initiateur de réaction. En s'hydrolysant, le soufre élémentaire produit des sulfures (initiateur de la réaction de réduction, Truche et al., 2009) et de l'acidité (pH in-situ autour de 5) favorable à la sorption des anions sulfates sur la surface négativement chargée des argiles. La montmorillonite a préalablement été saturée en sodium suivant le protocole de Tertre (2005), afin que celle-ci n'interfère pas en cours d'expérience avec le sodium apporté par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et afin d'éviter que l'argile contienne d'autres cations échangeables en interfoliaire (Fe, Mg, Ca).

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-1 montrant la variation de la concentration en sulfate en fonction du temps. Aucune diminution de la concentration en sulfate n'est observée au cours du temps pour ces deux expériences. L'expérience conduite avec un ajout de soufre élémentaire initial présente une concentration en sulfate légèrement supérieure à celle de l'expérience n'en contenant pas. Cela s'explique par l'hydrolyse rapide du soufre élémentaire à  $250^{\circ}\text{C}$  (moins de 24 heures) qui constitue un apport en sulfate supplémentaire (Robinson, 1973).



**Figure V-1** Concentration en sulfates (mmol/L) en fonction du temps (heure) mesurée lors d'expérience de réduction des sulfates aqueux par  $H_2$  ( $P_{H_2}=4$  bar) en présence de Montmorillonite de Crook échangée Na (3g/L) à 250°C. La présence d'argile étant supposée être un catalyseur de la réaction. La présence de soufre élémentaire (0,35g/L) se dissociant en sulfate et en  $H_2S$  à cette température a également été testée pour initier la réaction et favoriser la catalyse.

Pour ces deux expériences, aucune réduction des sulfates n'a pu être observée sur une durée de plus de 400 heures.

Il est important de noter le pH in-situ légèrement acide induit par l'hydrolyse du soufre élémentaire, n'est pas suffisant pour changer la spéciation du sulfate de  $SO_4^{2-}$  à  $HSO_4^-$ . Ainsi, dans l'application direct du scénario développé pour le milieu homogène, la réduction des sulfates ne peut avoir lieu spontanément (sans tenir compte de la présence de l'argile) dans de telles conditions même en présence de soufre et même à 250°C. La présence de l'argile ne change donc rien au scénario développé au chapitre précédent. Les argiles ne sont pas des catalyseurs de la réduction des sulfates.

Cependant, un changement de couleur de l'argile a été noté ; celle-ci passant de la couleur marron clair à son état initial à la couleur blanc laiteux en fin d'expérience. Ce changement de couleur pourrait être attribué à la réduction du fer structural de la montmorillonite, non éliminé par le protocole d'échange cationique. Dans le cadre de cette étude l'analyse de la valence du fer structural par Mössbauer n'a pas pu être réalisée pour confirmer cette observation. Cependant l'étude de la réduction du Fe(III) en Fe(II) par l'hydrogène constitue une perspective d'étude intéressante.

## **V.4. La réaction catalysée par la magnétite**

### **V.4.1. Le postulat de départ**

En effectuant des expériences de sorption de sulfate sur la magnétite, Carine Mansour (2008) dans sa thèse montre que, sous une pression partielle d'hydrogène de 2 bar, la magnétite catalyse la réduction des sulfates en sulfure à 125°C et 275°C. Elle observe un dégagement d' $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  aux pH acides et la formation de troilite à la surface de la magnétite est détectée par XPS après sorption à pH 4. Aux pH acides ( $\text{pH}_{25^\circ\text{C}} < 6$ ), la comparaison des analyses du filtrat par ICP/AES (soufre totale) et par chromatographie ionique (sulfate uniquement) montre que le soufre restant en solution est totalement sous forme de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figure V-2). Aux pH basiques la quantité détectée par ICP/AES est supérieure à celle détectée par chromatographie ionique. Elle interprète cet écart comme la présence de sulfures non détectables par chromatographie ionique.

Avec et sans hydrogène, la sorption apparente augmente avec la diminution du pH jusqu'à environ 4,5-5.

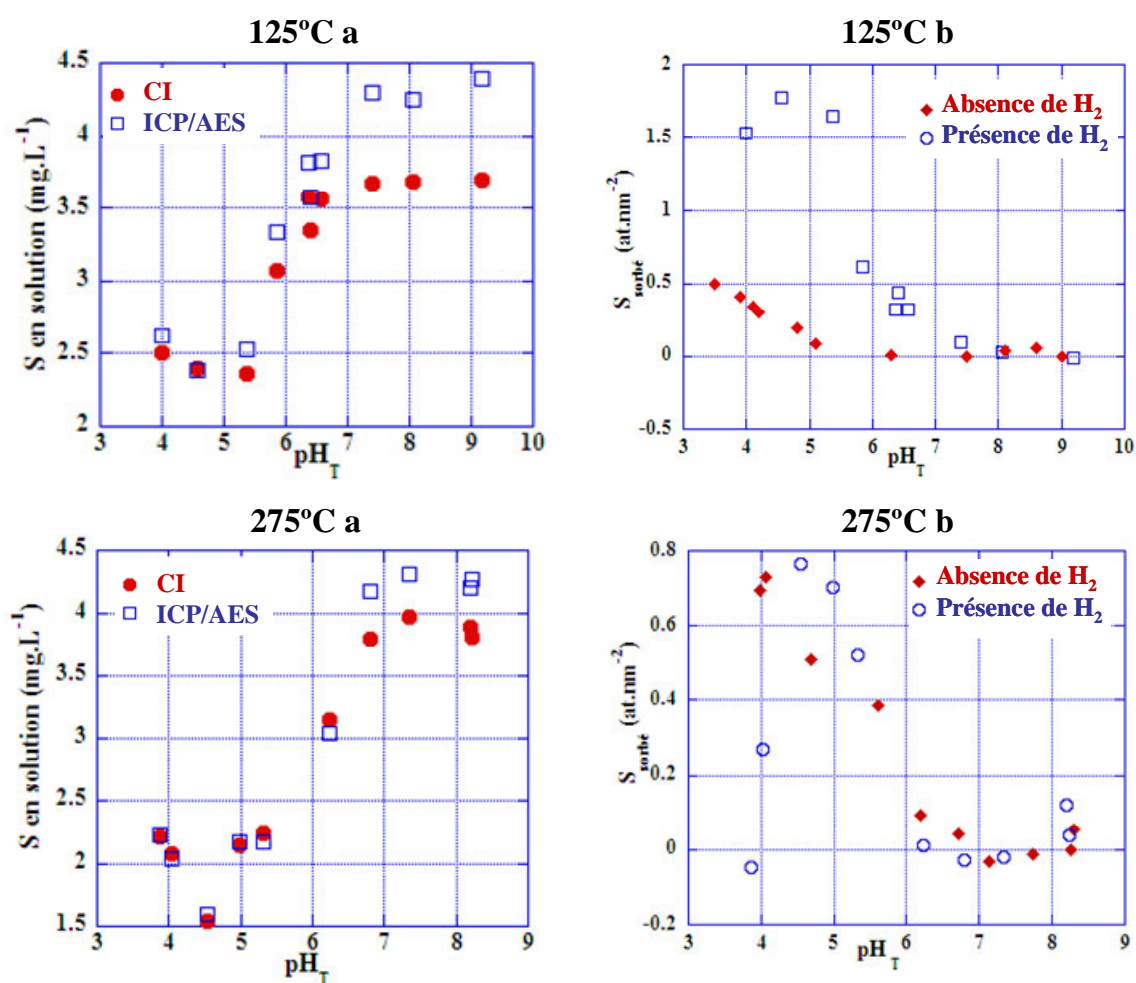


Figure V-2 : effet de la présence d'hydrogène sur la sorption des sulfates sur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à  $125^\circ\text{C}$  et  $275^\circ\text{C}$ .  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  10 g.L $^{-1}$  et KCl  $10^{-3}$  mol.L $^{-1}$  (d'après Mansour, 2008)

- a- comparaison de la quantité de soufre total restant en solution déterminée par ICP/AES avec celle déterminée par chromatographie ionique
- b- comparaison de la quantité « apparente » de soufre sorbée, mesurée par ICP/AES, en présence d'hydrogène avec celle en absence d'hydrogène

En comparant les courbes de sorption avec et sans hydrogène elle montre que pour  $125^\circ\text{C}$ , la quantité de soufre sorbée en présence d'hydrogène paraît plus importante que celle sans hydrogène. Elle émet alors l'hypothèse d'une surestimation de la sorption en présence d'hydrogène, du fait de la perte de soufre sous forme de  $\text{H}_2\text{S}$  gazeux. La différence est moins marquée à  $275^\circ\text{C}$  parce que le dégagement de  $\text{H}_2\text{S}$  était moins important. L'effet de sorption de sulfate, moins marqué à  $275^\circ\text{C}$ , pourrait expliquer le fait que la réduction des sulfates en présences d'hydrogène, catalysée par la magnétite soit moins marquée.

Ainsi, une réduction, tout du moins partielle, des sulfates en sulfure en présence d'hydrogène et catalysée par la magnétite apparaît possible. Une température de 125°C semble être favorable à la catalyse de la réduction des sulfates par la magnétite.

L'objectif de cette étude est de vérifier que la réduction des sulfates par H<sub>2</sub> en présence de magnétite est mesurable à 120°C à plus grande échelle c'est-à-dire non pas dans un contexte de sorption en présence de 0,1mM de sulfate, mais dans un scénario plus proche des conditions du Callovo-Oxfordien avec des concentrations en sulfate 10 à 100 fois plus élevées.

#### V.4.2. Conditions expérimentales

La réduction des sulfates catalysée par la magnétite a été étudiée à 120°C et sous 8 bar d'H<sub>2</sub>, en fonction du pH, à différentes concentrations initiales de sulfates et différents rapports : masse de magnétite sur volume de solution. Le plan d'expériences réalisées et les différentes conditions sont présentés dans le Tableau V.1.

#Ref	Température (°C)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (bar)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mmol/L)	Magnétite (g/L)	pH initial calculé (à 120°C)
#Mag1	120	8	5	5	4 puis 3 (fixé par HCl)
#Mag2	120	8	5	5	8,3 (tampon calcite)
#Mag3	120	8	1	10	3 (fixé par HCl)

**Tableau V.1 : Conditions expérimentales des expériences de réduction des sulfates par l'hydrogène en présence de magnétite.**

La magnétite utilisée pour ces expériences se présente sous la forme d'une poudre dont la taille des particules est comprise entre 0,7 et 10 µm. Il s'agit d'une magnétite synthétique de haute pureté provenant de *Alfa Aesar* (degré de pureté annoncé supérieure à 99,997%). Sa surface spécifique mesurée par BET est de 1.68m<sup>2</sup>/g. Une description complète des caractéristiques physico-chimiques de cette magnétite est disponible dans Mansour (2008).

Pour les expériences #Mag1 et #Mag3, le pH est fixé par ajout d'HCl. Le pH de l'expérience #Mag2 est tamponné par l'ajout de calcite (poudre de 250–500 µm).

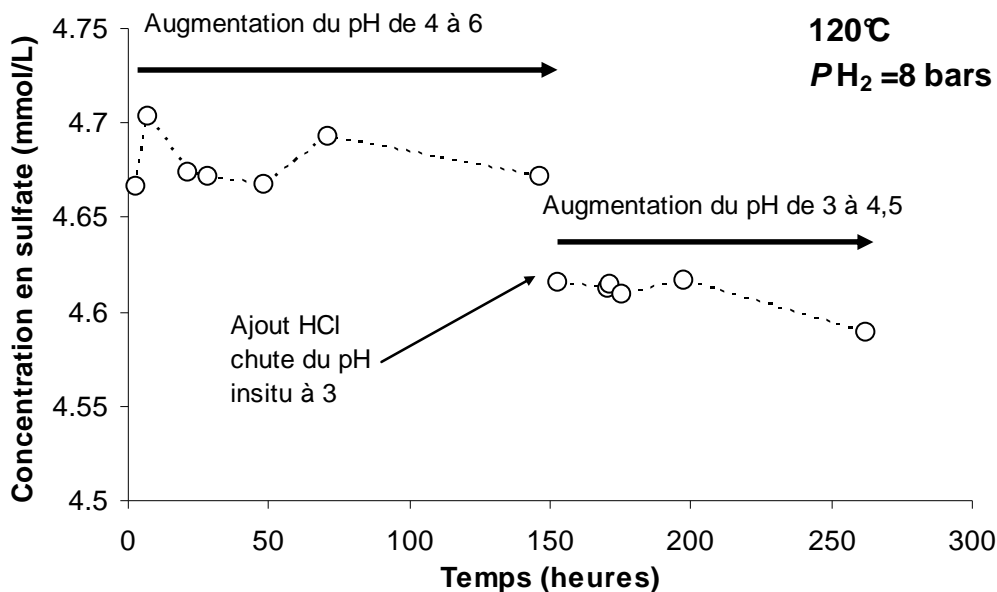
### V.4.3. Résultats et discussion

#### Expérience à pH acide (de 3 à 6) : #Mag1 et #Mag3

L'effet recherché lors de ces expériences conduites à pH acide est la sorption des sulfates à la surface de la magnétite. En effet, comme le montre Carine Mansour, la sorption des sulfates n'a lieu que pour des pH inférieurs à 6 pour une température de 125°C. Le mécanisme de sorption permettrait un contact direct entre le sulfate et la magnétite et faciliterait les échanges électroniques entre l'hydrogène, le soufre et le fer (voir chapitre II.3.2.1).

La Figure V-3 montre la variation de la concentration en sulfate en fonction du temps lors de l'expérience #Mag1. Aucune chute de la concentration en sulfate n'est observée sur une durée de près de 300 heures à 120°C. Parallèlement, aucun sulfure n'a été détecté ni dans la solution, ni dans la phase gazeuse. Le pH de la solution est initialement fixé à 4 (t = 0 à 120°C) par ajout d'HCl, mais s'équilibre rapidement à une valeur proche de 6. Un ajout supplémentaire d'HCl est effectué au bout de 150 heures et fait chuter le pH in situ à 3. La diminution de la concentration en sulfate associé à cet ajout est liée à l'effet de dilution. De même le pH remonte rapidement et s'équilibre autour de 4,5. La remontée rapide du pH mesurée au cours de l'expérience peut être attribuée aux propriétés acide-bases de la magnétite dont le PZC (point de charge nulle) à 120°C vaut 5.5 (Mansour, 2008) et aussi à la formation de l'espèce  $\text{HSO}_4^-$  qui consomme des protons.





**Figure V-3 : Concentration en sulfate (ppm) en fonction du temps (heures) mesurée lors de l'expérience #Mag1 de réduction de sulfate par H<sub>2</sub> (P<sub>H<sub>2</sub></sub>=8 bar) en présence de magnétite (5g/l), à 120°C. Le pH initial est fixé par ajout d'HCl. Attention à l'échelle pour la concentration en sulfate : de 440 à 465 ppm.**

L'expérience #Mag3 conduite dans les mêmes conditions que #Mag2, mais avec deux fois plus de magnétite (10g/L) en solution pour cinq fois moins de sulfate (1 mmol/L) n'a pas montré de signe de réduction des sulfates (concentration en sulfate constante et pas de sulfure en solution).

Les analyses DRX et MEB-EDS n'ont pas révélé la présence de troilite pourtant observée par Mansour (2008) à la surface de la magnétite après quelques heures d'expérience a pH 4. Il faut noter toutefois que Mansour conclut à la présence de troilite dans ses expériences par la déconvolution du pic du fer obtenu par XPS. Cette technique montrait une contribution mineure de FeS. Dans de telles proportions une mince couche atomique (quelques Å) de troilite à la surface de la magnétite serait totalement invisible aux DRX et au MEB.

Si l'on raisonne sur les bases d'un mécanisme de sorption, alors pour que l'effet catalytique de la magnétite soit observable, il faut que le soufre une fois réduit à la surface du solide se désorbe de la magnétite pour laisser sa place à une nouvelle molécule de sulfate. Si le soufre ne se désorbe pas, en formant de la troilite par exemple, alors les sites réactifs de la magnétite restent occupés et dans ce cas le calcul suivant peut apporter une explication au fait que la réduction des sulfates ne soit pas visible dans un contexte autre que celui de la sorption.

La concentration de site de surface de la magnétite est de  $1,8 \cdot 10^{18}$  at/m<sup>2</sup> et la surface spécifique de la magnétite est de 1,68 m<sup>2</sup>/g. L'expérience #Mag1 contient 1.05 g de

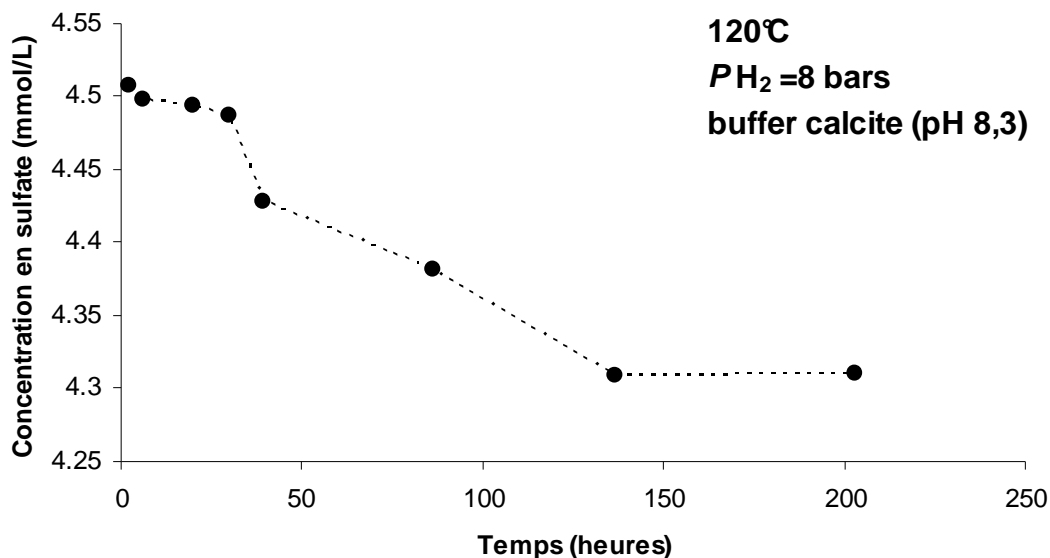
magnétite, ce qui fait  $3,18 \cdot 10^{18}$  sites de surface disponible pour le sulfate. Au contact de la magnétite, nous avons 0.2L de solution à 5mmol/L ce qui fait donc 1mmol de sulfate soit  $6,022 \cdot 10^{20}$  atomes de soufre disponible. Ainsi, seulement 0,5% du soufre en solution peut se sorber à la surface de la magnétite. Ce qui se traduirait par une chute de concentration de 2,5 ppm totalement invisible par rapport à 480 ppm (5mmol/L) de sulfate en solution. Le même calcul est applicable à l'expérience #Mag3 et conduit à la même conclusion (5 ppm de diminution de la concentration en sulfate face à 96 ppm en solution au départ). La formation d'une couche passivante de troilite empêcherait la réaction de réduction des sulfates de se poursuivre.

Ce scénario explique que la réduction des sulfates ne soit pas observable en dehors d'un contexte de sorption. Le dégagement d' $H_2S_{(g)}$  observé par Mansour (2008) aux pH acides, n'est pas non plus reproduit, sans doute parce que le pH in-situ de nos expériences est plus élevé à cause de la quantité supérieure de sulfate. En effet la formation de l'espèce  $HSO_4^-$  consomme des protons et tamponne le pH in-situ à des valeurs proches de 5. A des concentrations en sulfate plus faibles (expérience de sorption), l'effet sur le pH induit par la formation de l'espèce  $HSO_4^-$  est donc moins important.

Quoi qu'il en soit la réduction des sulfates catalysée par la magnétite n'est pas proportionnelle à la quantité de sulfates en solution et ne suit pas une loi d'ordre 1.

#### Expérience à pH légèrement alcalin (tamponné par la calcite à 8,3) : #Mag2

La Figure V-4 montre la variation de la concentration en sulfate en fonction du temps lors de l'expérience #Mag2. Une légère chute de la concentration en sulfate est observée sur une durée de 200 heures. Attention à l'échelle de la figure : la chute de concentration n'est que de 20 ppm sur toute la durée de l'expérience.



**Figure V-4 : Concentration en sulfate (ppm) en fonction du temps (heures) mesurée lors de l'expérience #Mag2 de réduction de sulfate par  $H_2$  ( $P_{H_2}=8$  bar) en présence de magnétite (5g/l), à 120°C. Le pH est tamponné par la calcite. Attention à l'échelle pour la concentration en sulfate : de 420 à 445 ppm.**

Pourtant, dans le même temps aucun dégagement d' $H_2S$  et aucune production de sulfure en solution n'ont été observés. Les analyses sur le solide (MEB-EDS et DRX) n'ont pas non plus révélé la présence de troilite.

A ce stade, il est difficile de parler de réduction des sulfates et encore moins d'un effet catalytique probant. De plus, le pH légèrement basique de cette expérience, n'est pas propice à la sorption des sulfates à la surface de la magnétite. Un éventuel mécanisme de catalyse serait donc plus difficile à expliquer dans un tel contexte.

La concentration du calcium en solution a été dosée et celle-ci reste constante à 10,6 ppm tout au long de l'expérience ; ce qui correspond bien à une solution à l'équilibre avec la calcite. La précipitation de gypse ou d'anhydrite n'est pas thermodynamiquement possible dans de telles conditions et cet artéfact a été écarté.

#### V.4.4. Conclusion

A la lumière des résultats de Carine Mansour (2008) sur la sorption des sulfates à la surface de la magnétite en présence d'hydrogène, la réduction des sulfates apparaissait comme prometteuse. Cependant dans des conditions expérimentales similaires mais avec 10 à 50 fois plus de sulfates en solution, aucune réduction n'a pu être réellement observée à 120°C pour

des durées comprises entre 200 et 300 heures. Une interrogation subsiste à pH légèrement basique tamponné par la calcite où une très faible diminution de la concentration en sulfate a pu être mesurée sans pour autant être associée à une production de sulfure décelable. Des expériences complémentaires à pH neutre ou basique, sont nécessaires pour étudier plus en détail l'effet combiné de la magnétite et de l'hydrogène sur la réduction des sulfates et apporter une description mécanistique du phénomène.

Quoi qu'il en soit, le fait que nous ne reproduisons pas les résultats de Mansour à faible teneur en sulfate indique que cette réaction est limitée à des solutions pauvres en sulfate et n'est donc pas proportionnelle à la quantité de sulfate en solution. Cette réaction représente donc un faible intérêt dans le contexte du Callovo-Oxfordien.

### ***V.5. Les points clés de l'étude***

L'étude sur la réduction des sulfates par l'hydrogène s'inscrit dans une double logique. La première visant à déterminer l'impact de la réaction sur la sûreté du stockage via une étude cinétique et la seconde plus théorique, proposant des chemins réactionnels possibles et comparant les résultats avec les nombreuses études de TSR.

Les temps demi-vie pour le sulfate sont de l'ordre de 200.000 ans à 90°C et l'énergie d'activation est de 131 kJ/mol. En comparaison, la durée de la contrainte thermique induite par la présence des colis exothermiques de déchets radioactifs est de quelques milliers d'années. La conception du stockage limite la température à 90°C en tous points dans la roche et elle permet également d'assurer le retour à une température inférieure à 70°C en mille ans environ. L'hydrogène serait présent dans la formation sur une période de 100 à 200 mille ans. Il est donc très probable que la réaction de réduction des sulfates soit insignifiante dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs. En milieu hétérogène, l'argile et la magnétite n'ont pas montré d'effets catalytiques probants y compris à des températures élevées de 250°C (test argile) et de 120°C (test magnétite).

Par contre, les connaissances acquises sur les mécanismes de la réaction apportent de nouvelles bases de réflexion. En comparant l'hydrogène et la matière organique comme donneur d'électrons nous montrons que dans les deux cas, l'étape limitante est la réduction du sulfate en une espèce du soufre ayant un degré redox inférieur (sulfite, thiosulfate). Cette première étape est favorisée par un pH acides et induite par la présence de sulfure comme initiateur. A des pH acides, l'espèce prédominante des sulfates est l'ion  $\text{HSO}_4^-$ , une espèce

disymétrique donc plus réactive. Les expériences de TSR les plus récentes montrent que l'hydrogène est un sous-produit de la réaction de réduction des sulfates (Zhang et al., 2008a et b, Ostertag-Henning and Scheeder, 2009). Les similitudes réactionnelles entre donneurs d'électrons et la possible implication de l'hydrogène dans les réactions de TSR, montrent que les résultats de cette étude peuvent s'intégrer dans les raisonnements appliqués aux réactions de réduction des sulfates dans le domaine pétrolier.

## **Chapitre VI.**

### **La réduction de la pyrite par l'hydrogène**

# Chapitre VI. : La réduction de la pyrite par l'hydrogène.

## VI.1. Introduction

Les expériences réalisées sur la réactivité de l'argilite du Callovo-Oxfordien en présence d'hydrogène avaient montré des signes d'altérations des pyrites framboïdales. A 250°C, la texture des pyrites était significativement changée, passant de petits cristaux cubiques à des aiguilles ou paillettes. A 90°C, l'altération était moins importante, mais l'observation MEB des pyrites révélait toutefois des signes de corrosion sur les faces et les arrêtes des cubes de pyrite. A ces températures, la présence de sulfure dans la solution était remarquée à la fois par la mesure de concentration en sulfures dissouts de 2 à 4 mmol/L à 250°C après une centaine d'heures de réaction, et par la détection olfactive d'une faible odeur d'H<sub>2</sub>S à 90°C après 5 mois d'expérience. Ces observations, réalisées en présence d'hydrogène, nous avaient conduit à émettre l'hypothèse d'une possible réduction de la pyrite par l'hydrogène.

En effet, la pyrite (FeS<sub>2</sub>), bien que présente en faible quantité, est un oxydant potentiel pour l'hydrogène en raison du degré d'oxydation (-1) du soufre, susceptible de se réduire en S(-2). Thermodynamiquement, la réduction de la pyrite en pyrrhotite (FeS<sub>1+x</sub>) ou en troilite (FeS) est possible (Eq. 6.1) :



L'objectif de l'étude expérimentale développée dans ce chapitre est d'évaluer l'impact de l'hydrogène sur la pyrite dans des conditions de pH et de températures proches de celles du Callovo-Oxfordien perturbé par le stockage.

## **VI.2. La réduction de la pyrite en pyrrhotite : article 2**

### **VI.2.1. Résumé**

La réduction de la pyrite par l'hydrogène a fait l'objet d'une étude détaillée. Le mécanisme et la cinétique de la réaction ont été décrits en combinant une étude texturale et l'analyse de la solution, pour différentes conditions de températures (90 à 180°C) et de pression partielle d'H<sub>2</sub> (0 à 18 bars). Lorsque le pH de la solution est contrôlé par la calcite (6,5 < pH < 9), la pyrite est réduite partiellement en pyrrhotite en présence d'hydrogène. Le mécanisme réactionnel résulte d'un couplage entre la dissolution-réduction de la pyrite en présence d'hydrogène et la précipitation de la pyrrhotite dans les puits de dissolution de pyrite. En effet, la pyrrhotite précipitée au niveau du front réactionnel se présente sous la forme de petits cristaux de taille nanométrique. La croissance géodique de ces cristaux est orientée perpendiculairement au front réactionnel et laisse apparaître de la porosité. La vitesse de la réaction augmente lorsque la pression partielle d'hydrogène augmente et diminue lorsque la concentration en sulfure augmente. Ces observations sont cohérentes avec un mécanisme de dissolution-précipitation tel qu'exprimé par l'équation 6.1. La composition du fluide au niveau du front de dissolution et le rôle de la surface de la pyrite comme substrat pour la précipitation de pyrrhotite sont des paramètres clés contrôlant l'avancement de la réaction. Les arguments texturaux et l'effet de la composition chimique du fluide sur la vitesse de la réaction laissent penser que la dissolution de la pyrite est l'étape limitante. Toutefois, la production de sulfure associée à la réaction est linéairement corrélée à la racine carrée du temps. Ainsi, la cinétique de la réaction serait également contrôlée par la diffusion d'H<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>S au travers des précipités de pyrrhotite. La valeur de l'énergie d'activation de la réaction (53 kJ/mol) suggère une vitesse de réaction contrôlée à la fois par des mécanismes diffusifs et des réactions de surface. Une évaluation empirique de la loi de vitesse déterminée loin de l'équilibre montre que celle-ci dépend de la racine carrée du temps de la pression partielle d'hydrogène et de la température suivant une fonction d'Arrhénius:

$$\text{Log } n_{S(-2)} (\text{mol.m}^{-2}) = -5.22 + 0.47 \text{ Log}(\text{heures}) + 1.10 \text{ Log } PH_2(\text{Pascal}) - 2755/T(K)$$



## **VI.2.2. Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180°C: implication for the nuclear waste disposal.**

*Submitted to Geochimica et Cosmochimica Acta in September 2009*

### **Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180°C: implication for the nuclear waste disposal.**

Laurent Truche<sup>1,2,\*</sup>, Gilles Berger<sup>3</sup>, Christine Destrienneville<sup>2</sup>,  
Damien Guillaume<sup>2</sup>, Eric Giffaut<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ANDRA, 1/7 rue Jean Monnet, 92290 Châtenay-Malabry, France

<sup>2</sup> Université Toulouse, LMTG; 14 av. E. Belin, 31400 Toulouse, France

<sup>3</sup> CNRS, LMTG, 14 av. E Belin, 31400 Toulouse, France

#### **Abstract**

Kinetics of abiotic redox reaction induced by hydrogen are poorly documented although they represent a growing interest for nuclear waste disposal assessment and also for the comprehensive study of hydrogen rich fluid in mid-ocean ridge hydrothermal systems. We present a kinetic experimental study of pyrite reduction into pyrrhotite under significant H<sub>2</sub> pressure and mid hydrothermal conditions. We describe the mechanism and kinetic behaviour of this reaction by combining textural and solution analysis under various conditions of temperature, pyrite particles size, H<sub>2</sub> pressure and pH. When pH is controlled by calcite, the reaction presents all the characteristics of a coupled dissolution-precipitation mechanism occurring at the pyrite-pyrrhotite interface. By considering the chemical affinity of the coupled reaction as a function of reaction extent we demonstrate that the spatial coupling is induced by pyrite as substrate for pyrrhotite nucleation and by the role of fluid chemistry at the reaction front. Far from equilibrium, the kinetics of sulphide production associated to the reaction is linearly related to the square root of time but presents an activation energy of 53kJ/mol. We suggest that the reaction rate is controlled both by pyrite reductive dissolution

and sulphide diffusion through the porous pyrrhotite microstructure and provide simple sulphide production rate expression to fit our data. The measured rate constants can be used in geochemical model to further evaluate the impact of hydrogen on pyrite in nuclear waste disposal conditions.

*Keywords:* Hydrogen, Iron sulphides, Pyrite, Pyrrhotite, Mineral replacement, Dissolution-precipitation, Callovo-Oxfordian, Hydrothermal-experiments, Nuclear waste.

\*Corresponding author. Tel.: +33 5.61.33.25.93; Fax: +33 5 61 33 25 60

*E-mail address:* [truche@lmtg.obs-mip.fr](mailto:truche@lmtg.obs-mip.fr)

*Postal address:* CNRS, LMTG, 14 av. E Belin, 31400 Toulouse, France

# 1. Introduction

Numerous investigations in industrialized countries address geological disposal of high-level radioactive waste (HLW) in order to protect living organisms to long term radioactive contamination. In France, according to current multibarrier concept, HLW would be stored in borosilicated glasses and surrounded by stainless steel containers (see for instance: Andra, 2005; Féron et al., 2008). These overpacks would be in turn emplaced in an engineered barrier made up with compacted swelling clay and located at 490m depth in the clay host rock of the geological repository, i.e., Callovo-Oxfordian argillite in Bure, France (Andra, 2005). After the closure of the underground nuclear waste repository, complete resaturation of the clay by the formation water and anaerobic conditions will be reached rapidly (within a few hundred years). Aqueous corrosion of the steel canister, and at a lesser extent, radiolysis of water will produce significant amounts of H<sub>2</sub>.

The generation and accumulation of H<sub>2</sub> gas in the backfilled emplacements tunnels may significantly affect long-term repository safety (Rodwell et al., 1999; Gallé, 2000; Ortiz et al., 2002; Lassabatère et al., 2004). Recently, Xu et al. (2008) examined two extreme steel corrosion rates expected in a deep clayey formation to model hydrogen pressure buildup. Their reactive-transport simulations led to a range of 35,000 to 200,000 yr for H<sub>2</sub> pressure to recover to the background level. The maximum hydrogen pressure expected in the waste canister is in the 70-100 bar range and the gas-pressure buildup extends to a radial distance of about 20 to 50m after 5,000 years.

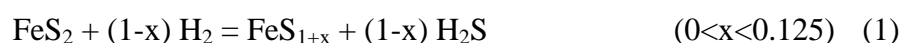
Until now, most of the experimental studies related to the nuclear waste disposal have focused on iron clay interaction (Guillaume 2002, Perronet, 2004; De Combarieu *et al.*, 2007; Martin *et al.*, 2008; Gaudin et al., 2009) and iron corrosion rate (Reardon, 1995; Reardon, 2005, Féron *et al.*, 2008) in order to address the required input parameters of these previously mentioned models.

Nonetheless, the H<sub>2</sub> geochemical impact as reducing agent is still not taken into account in the long-term waste storage performance assessment. Indeed, the produced H<sub>2</sub> is potentially an electron donor for numerous oxidised species present in the site (sulphate, nitrate, ferrous iron) and thus would be in part consumed. In turn, changes in porewater chemistry and in the mineral composition of the buffer material (host rock, bentonite) are expected.

Some of these thermodynamically possible reactions could be sluggish or inhibited at expected repository conditions, depending on kinetics reasons. In the waste package environment, heat generation from radioactive decay induces a maximum temperature around 90°C being reduced to less than 70°C after 1000 years. Temperature needs 50,000 years to recover to background conditions. Hence, production of CH<sub>4</sub> from reduction of carbonate minerals or CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub>, through Fischer Tropsch type reactions (Huff and Satterfield, 1984; Zimmerman and Bukur, 1990; Bernt *et al.*, 1996; Chiondini and Marini, 1998, McCollom and Seewald, 2001) is not expected to be significant in the time scale of the thermal constraint and hydrogen generation in a nuclear waste repository.

By contrast, sulphate is more easily reduced by hydrogen, but the extrapolation of experiments conducted at 250 to 280°C (Truche *et al.*, 2009) led to a value of 210,000 yr for the sulphate half-life at 90°C (assumed thermal peak in the disposal site) discarding this reaction for the nuclear storage assessment.

However, the question is more open for sulphur species at lower oxidation state such as pyrite, which constitutes the present contribution. Pyrite is fairly abundant in the Callovo-Oxfordian formation in contents between 0.5% and 2% (Gaucher *et al.*, 2004, 2006) and it occurs mostly as framboids. Pyrite is thermodynamically unstable in presence of H<sub>2</sub> and redox reaction should occurred whereby pyrite is reduced into pyrrhotite or troilite and H<sub>2</sub>S (Eq.1) (Hall, 1986).



To our knowledge there is no studies devoted to pyrite reduction by hydrogen although hydrogen rich fluid can be also encountered in natural field, in particular in mid-ocean ridge hydrothermal systems where serpentinization processes take place (Alt and Shanks, 2003; McCollom and Bach, 2009). Moreover, pyrite and pyrrhotite even troilite are ubiquitous minerals in these hydrothermal marine environment (Delacour *et al.*, 2008).

Pyrite thermal degradation into pyrrhotite induced by hydrogen has been investigated using thermogravimetric analysis over a temperature range of 350 to 700°C (Wiltowski *et al.*, 1987, Lambert *et al.*, 1998). But results could not be extrapolated to the nuclear waste storage or marine hydrothermal systems because of the dry conditions and the extremely high temperatures tested.

In aqueous media, the reverse reaction (FeS + H<sub>2</sub>S = FeS<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) has been more extensively studied within the framework of the global geochemical iron-sulphur cycles (Graham and

Ohmoto, 1994; Benning *et al.*, 2000) and the prebiotic chemistry (i.e; the iron-sulphur world: Wächtershäuser, 1988, 1993). The theory proposed by Wächtershäuser suggests that the oxidation of FeS to form pyrite in hydrothermal submarine vents conditions provides the electrochemical power for the reduction of CO<sub>2</sub> to organic compounds. Rickard and Luther (1997) described the rate and mechanism of the pyrite formation by H<sub>2</sub>S oxidation of iron (II) monosulfide and they provided some consideration for the possible H<sub>2</sub> interaction with the pyrite surface. They found that the pyrite HOMO (highest occupied molecular orbital) and the H<sub>2</sub> LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) are of appropriate symmetry for an adsorptive complex formation but not for reaction because the HOMO of H<sub>2</sub> is -16.11 eV and that of pyrite is above +4 eV. However, it is possible that such adsorptive complexes decreases the free energy barriers between these two components and thus drives the HOMO-LUMO gap within the 6eV range given by Pearson (1976) allowing a reaction to occur.

In this present experimental study we address the rate and mechanism of pyrite reduction by hydrogen under conditions similar to those predicted for the nuclear waste storage assessment. Simplified pyrite-calcite assemblages were reacted with fluid and with hydrogen partial pressure ranging from 0 to 18 bar at temperature between 90 and 180°C in hydrothermal vessel. Calcite was used to model the alkaline conditions that prevail in the Callovo-Oxfordian formation.

## **2. Experimental methods**

### **2.1. Run materials**

A massive crystal of pyrite of 1.2 kg (Brazilian specimen) was used as the source of pyrite samples in all the experiments. It contained only minor quartz as impurity which was easily removed by hand picking. The cleaned crystal was crushed with a mortar and sieved to recover the 40-80µm size fractions. The sized powders were washed in HCl 0.5N for ten minutes and then cleaned ultrasonically for 45 seconds to remove adhering fine particles and perturbed surface layers according to Bonnissel-Gissinger *et al.* (1998). The operation was repeated three to five times until the supernatant appeared clear and colorless. The grains were rinsed with milliQ water and dried overnight at 40°C under anoxic condition (Ar-10%H<sub>2</sub>) in

glove box. This method of sample preparation produced predominantly freshly fractured surfaces. No crystalline impurities were detected by XRD analysis. The specific surface area of the crushed powder was 0.78 m<sup>2</sup>/g for the 40-80 μm size fraction.

A powder of ultrafine pyrite particles (size < 40 μm – specific surface area: 3.22 m<sup>2</sup>/g) was also prepared to test the effect of particles size on pyrite reduction.

Large transparent cleavage crystals of calcite (Icelandic spar) from hydrothermal veins in basaltic traps (Central Siberia) were used in this study as carbonate buffer. Electron microprobe analysis suggested that samples contain less than 0.5% impurities and no other phases were detected using XRD. The calcite was crushed with a mortar and sieved to recover the 250-500 μm size fraction. The difference in particle size between pyrite and calcite allow easy separation by sieving prior analyse of the reaction product.

## ***2.2 Reactors design***

Two types of hydrothermal pressure-vessels were used: an Autoclave-France® bolt-closure reactor made of Hastelloy C276 (HC-reactor) and two Parr® stirred reactors made of pure titanium (Ti-reactor). Besides the material of construction, the main difference between the two apparatus is their maximum working pressure with 350 bars for the HC-reactor and 100 bar for the Ti-reactor. The choice of the apparatus was based on the working pressure needed for each experiment. The HC-reactor has an internal volume of 300mL and Ti-reactors have 300 and 450mL internal volumes. Both types of reactors are equipped with several connexions that enable periodic on-line sampling of reaction fluid to monitor reaction progress and adjusting the working pressure at a constant value during the course of each run. The sampling line is equipped with a 2 μm Hastelloy porous filter. The reactors were filled to about 55% to 70% of their volume depending on their size, and continuously stirred by an impeller driven by an external magnetic driver. The seal between the body and head of the reactor is ensured by Teflon® gaskets. For safety reasons we used 10% H<sub>2</sub> in Ar (grade 5.0) rather than pure H<sub>2</sub> as source of hydrogen in the system. These reactors were carefully cleaned using 0.1M HCl at 250°C and rinsed with milliQ-water prior to use.

### 2.3. Experimental procedure

Pyrite reduction into pyrrhotite by hydrogen was experimented in 27mM NaCl as a function of temperature ( $90 < T < 180^{\circ}\text{C}$ ) hydrogen partial pressure ( $0 < P_{\text{H}_2} < 18$  bar) and specific surface area ( $0.78 < S < 3.22$  m<sup>2</sup>/g). The pH was buffered by addition of calcite powder. A summary of each experiment with the values of parameters used is given in Table 1. Most of the run were performed with calcite to control pH in the range of 6.9-8.7, but two experiments were conducted at in-situ pH of 5 and 10 with pH fixed respectively with HCl and NaOH.

Run #	T (°C)	$P_{\text{H}_2}$ (bar)	Pyrite (g)	Calcite (g)	Solution (mL)
<i>Experiment with ultrafine pyrite particles (&lt;40<math>\mu\text{m}</math>, Specific surface=3.22 m<sup>2</sup>/g; W/R<sub>pyrite</sub> = 200)</i>					
#P2	150	8	1.5272	3.5708	301.69
#P3	120	8	1.0572	2.1885	213.04
#P5	90	8	1.0855	2.1625	213.82
#P4	150	0 (Ar)	1.5535	3.5681	301.30
<i>Experiments with sized pyrite particle (40-80<math>\mu\text{m}</math> size, Specific surface=0.78 m<sup>2</sup>/g; W/R<sub>pyrite</sub> = 100)</i>					
#P8	150	8	2.5391	(*)	252.59
#P9	150	8	2.0877	(**)	210.34
#P20	90	8	2.5133	3.3932	249.08
#P14	120	8	2.1413	2.9664	213.22
#P16	150	8	2.5136	3.4034	250.24
#P19	165	8	2.5118	3.4085	250.09
#P13	180	8	2.5182	3.4080	250.13
#P22	150	15	2.1499	2.9933	213.03
#P17	120	18	2.1418	2.9812	213.24
#P23	150	18	2.1415	2.9892	213.20
#P15	180	18	2.1445	2.9970	213.20

**Table 1: Summary of experimental conditions. All the experiments have been conducted with a 27 mmol/L NaCl solution. Run #P8 (\*) and #P9 (\*\*) are particular run performed without calcite. In these two experiments, the pH was fixed at 10 or 5 by adding respectively NaOH or HCl to the solution.**

Pyrite and calcite were weighed and added into the operating volume of NaCl 27mM. The solution was added directly to the pressure vessel and then bubbled and flushed with argon during at least half an hour to remove dissolved oxygen. The reaction vessel was pressurized with Ar-10%H<sub>2</sub> in order to obtain 8 to 18 bar H<sub>2</sub> partial pressure at the experimental temperatures conditions. A blank experiment was carried out without hydrogen gas under anoxic condition (Ar). Temperatures were controlled within an error range of  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Throughout the duration of each experiment, solution samples were taken regularly to be analyzed for calcium, sodium, iron, sulphate and sulphide concentrations. At each sampling, four separate aliquots were taken from the vessel, representing a total volume of 11 mL. The

first aliquot is the purge of the sampling line. The second aliquot was immediately mixed with iodine and analyzed for sulphide by the back-titrated method (manual titration of the remaining iodine with sodium thiosulphate) with an accuracy of  $\pm 0.1 \times 10^{-3}$  mol/L. The third aliquot was mixed with a  $\text{CuCl}_2$  solution and analyzed for  $\text{SO}_4^{2-}$  by ionic chromatography (Dionex ICS-2000), after separation of  $\text{CuS}$  by centrifugation. A sulphate international standard (Rain97) was analyzed in the same time and confirmed the accuracy of the method below 3%. The pH and Eh values were measured in the fourth aliquot at 25°C. Then, after acidification at pH 2 with  $\text{HNO}_3$  the total sodium, iron and calcium concentration were also determined by flame atomic emission spectrometry (Perkin-Elmer AAnalyst 400) with a precision of 3% at the 95% confidence level.

The total amount of solution sampled (i.e., 7-8 samples of ~11 mL volume each) did not exceed 30% of the initial mass of solution and necessary correction were made. Total amount of element were calculated by taking into account the volume of solution sampled and the remaining volume of solution in the reactor at each step. All the experiments described here showed constant sodium (an inert tracer) concentration values that guarantee the absence of sampling problems. After reaction, the autoclaves were quenched in cold water and opened. Solids were immediately transferred in glove box, rinsed with MilliQ water, dried and sieved to separate calcite to pyrite. Solids were stored in glove box before structural and mineralogical analyses.

Powder X-ray diffraction patterns were collected on a INEL CPS with  $\text{Co K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.788970 \text{ \AA}$ ) generated at 40kV and 25mA. High quality patterns for qualitative phases analyses were obtained after 20 min of exposure.

A Jeol JSM 6360LV Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with an Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) was used for morphology, texture, and chemical examination. Representative grains were selected and imaged in secondary electron mode to examine the surface morphology of samples before and after reactions. For textural investigations, grains were embedded into epoxy resin blocks and polished. The cross sections were then carbon film coated and examined in the SEM backscattered electron mode. The accelerating voltage was maintained at either 10kV or 20kV depending on sample to achieve the best contrast and resolution. EDS analyses were made with 120 sec data acquisition time.

In order to clearly distinguish pyrite from pyrrhotite in the altered samples, quantitative analyses were also performed on the polished section using an Electron Microprobe (EMP) Cameca SX50 operating at 25 kV and 20 nA.



The specific area of the powders was obtained by the BET method on a Coulter SA 3100 apparatus. Solid have been outgased overnight at 70°C down to a 2µm Hg pressure before analysis with Ar. During the course of the experiments, the increase of specific surface area of the solid reaction powder did not exceed 20% and rate calculations were based on the initial pyrite specific surface area.

## **2.4. Calculation of the total amount of sulphide produced**

The kinetics of pyrite reduction can be followed from the kinetics of sulphide ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ ) release in the system.

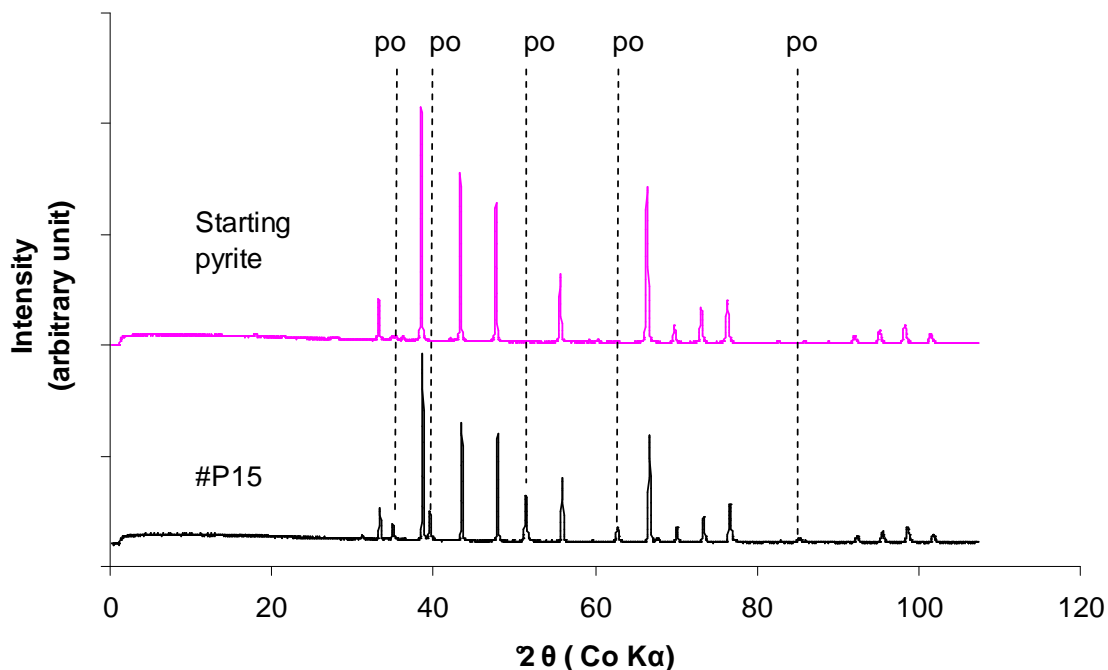
The total amount of aqueous sulphide released in the solution has been measured but the fraction transferred to the gas phase was not analysed. However, by assuming a thermodynamic equilibrium between  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  and  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ , the  $\text{H}_2\text{S}$  partial pressure can be calculated in a first approximation by considering the  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  Henry's solubility constant combined with an equation of state (EOS) for the gas phase. Aqueous sulphide speciation was calculated using the PHREEQC Software Package (V2.15; Parkhurst and Appelo, 1999) together with its LLNL database (Johnson *et al.*, 2000). For these calculations, we suppressed from the database the redox reactions involving reduced carbon species (reduction of calcite and  $\text{HCO}_3^-$  into methane); these reactions being kinetically inhibited in the time-temperature range of our experimental conditions (Seewald *et al.*, 2006). Pyrite was titrated to a solution equilibrated with the specific  $\text{H}_2$  partial pressure used in our experiments and with calcite. Pyrrhotite was allowed to precipitate. Equilibrium reactions were simulated for successive incremental steps where the amount of reacting pyrite was chosen to reproduce the sulphide concentration measured in solution. At each step, the solution was allowed to equilibrate with a gas phase which volume corresponds proportionately to the experimental gas phase volume. The above calculations provided a value for  $\text{H}_2\text{S}$  fugacity for each sampled solution. The corresponding partial pressure was calculated with the EOS model of Peng and Robinson (1976) using parameters from Reid *et al.* (1988). For 10%  $\text{H}_2$  and 100 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  in Ar background gas, the fugacity coefficients of  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  at 150°C and 100 bars are 1.04 and 0.92, respectively. Within a good approximation ( $\approx 4\%$ ),  $\text{H}_2(\text{g})$  can be considered to behave as an ideal gas and the only  $\text{H}_2\text{S}$  partial pressure values in our experiments was calculated by combining the PHREEQC fugacity with the Peng and Robinson fugacity coefficients. Then, total amount of sulphide released with time in the autoclave was easily determined taken into

account the H<sub>2</sub>S partial pressure and the gas/liquid volume ratio at the time of each sampling. The reaction progress was quantified by the release of total sulphur and normalized to the total BET surface area of the pyrite sample.

## **3. Results**

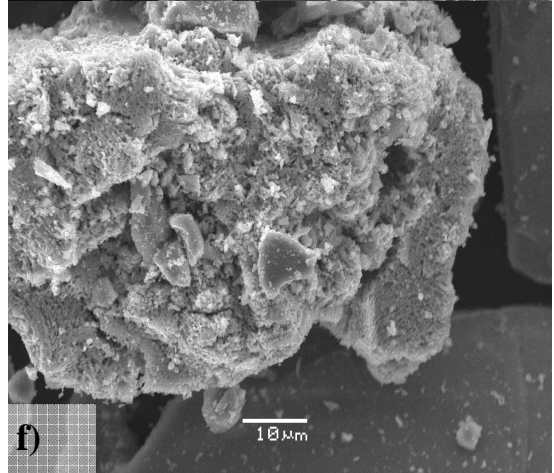
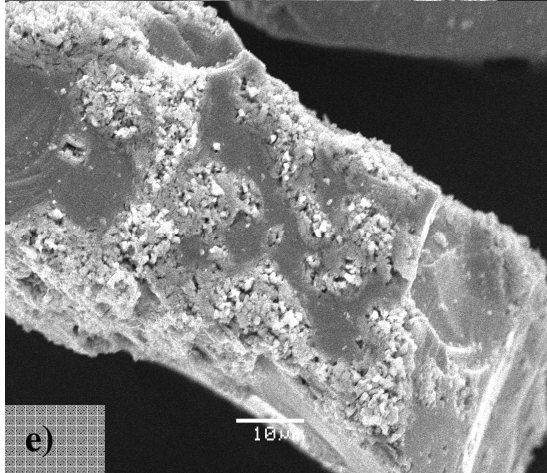
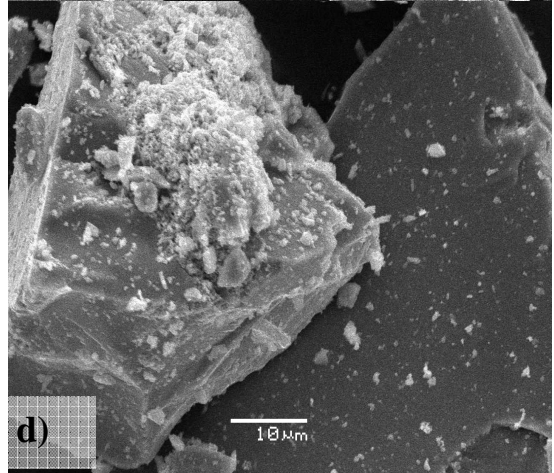
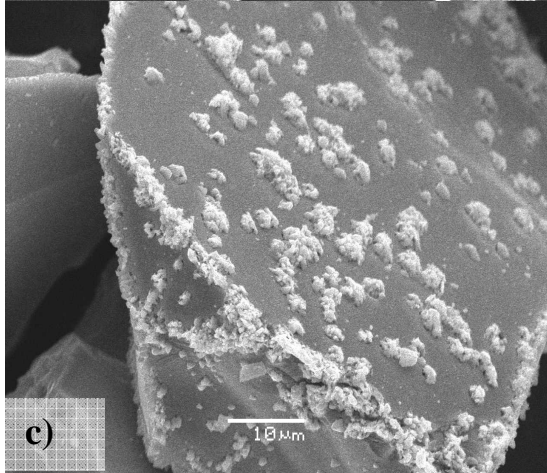
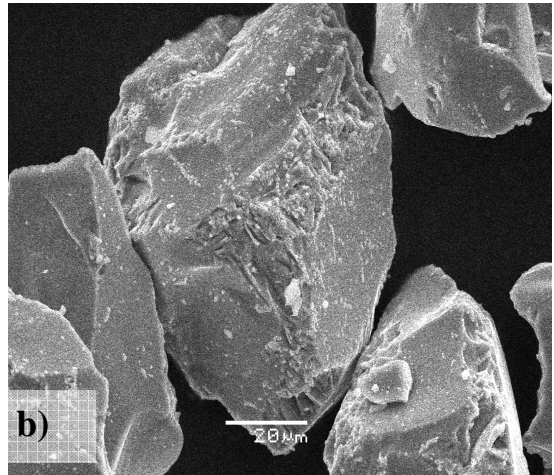
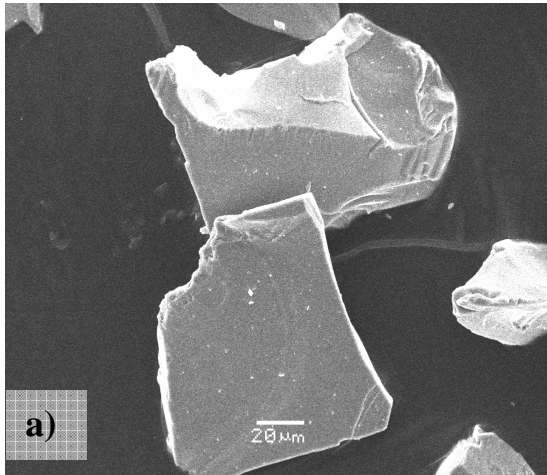
### ***3.1. Nature and texture of the solid products***

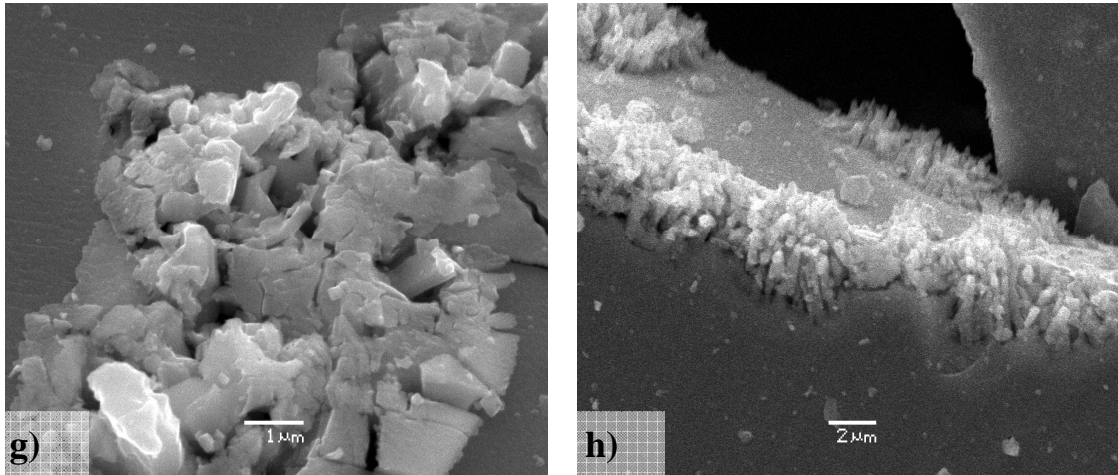
X-ray diffraction (XRD) patterns obtained from starting pyrite and from the product after run #P15 (180°C, 18 bar H<sub>2</sub>, 300 hours) are displayed in Figure 1. Pattern of the starting sample only shows well defined peaks attributed to pyrite. Run #P15 patterns shows intense and well defined peaks attributed to pyrite indicating that pyrite remain predominant. Smaller peaks attributed to pyrrhotite are also identified, indicating that pyrrhotite is present as the only by-product after reaction. Sieving was efficient since no peak for calcite appears. The reacted calcite was analysed separately by XRD. The calcite phase matched the diffractograms peaks completely and no other phase such as iron oxide or oxy-hydroxide phase was identified. This observation was confirmed by extensive SEM analysis performed on the calcite phase.



**Figure 1: XRD powder patterns of starting pyrite and reacted pyrite at the end of run #P15 (180°C,  $P_{H_2}$ =18 bar, 300 hours of reaction). The only by-product of the reaction of pyrite with  $H_2$  in calcite buffered solution is pyrrhotite (po).**

The characterization of the pyrrhotite product was complemented by SEM observations and microprobe analysis. Figure 2 shows the morphology of 40-80 $\mu$ m pyrite particles before and after reaction with  $H_2$ . The particles of pyrite before reaction (Fig 2a) present a cleaned and unoxidized surface that is essentially free of finer fragments, indicating that the overall cleaning procedure was successful. Figures 2b to 2f shows a sequence of products from the reaction with similar reaction time ( $\approx$  300h), but with temperature from 90°C to 180°C and hydrogen partial pressure from 8 to 18 bar. A progressive increase of the roughness and also an increase of the amount of pyrrhotite covering the particle surface occurs as a function of both hydrogen pressure and temperature increase. Pyrrhotite appears as isolated islands or clumps on the pyrite surface (Figs. 2g and 2h). They are located preferentially on reactive sites of high excess surface energy such as grain edges and corners, defects, cleavages and fractures. Examination of the grains indicates that the density and distribution of surface pitting was variable from grain-to-grain.





**Figure 2:** SEM pictures in secondary electron mode of the 40-80 $\mu$ m sized pyrite particles under various experimental conditions after 300 hours. (a) Fresh pyrite grain after ultrasonic cleaning showing smooth surface with sharp edges, (b) partially reacted pyrite at 90 $^{\circ}$ C  $P_{H_2}$  = 8 bar, (c) partially reacted pyrite at 150 $^{\circ}$ C  $P_{H_2}$  = 8 bar, (d) partially reacted pyrite at 150 $^{\circ}$ C  $P_{H_2}$  = 15 bar, (e) partially reacted pyrite at 150 $^{\circ}$ C  $P_{H_2}$  = 18 bar, (f) partially reacted pyrite at 180 $^{\circ}$ C  $P_{H_2}$  = 18 bar. As the temperature and  $P_{H_2}$  increase, the amount of pyrrhotite covering the pyrite particles increase. Pyrrhotite appears as isolated clumps or islands preferentially located in reactive sites of high excess surface energy such as grain edges and corners, defects, cleavages and fractures. (g,h) detail of the precipitated pyrrhotite growing inside the dissolution pits of pyrite 150 $^{\circ}$ C,  $P_{H_2}$  = 8 bar. Dark grey regions are unaltered pyrite and light grey regions are pyrrhotite.

High magnification SEM images of surfaces and cross section of particles show high porosity associated to pyrrhotite microstructure (Figs.3a and 3d). The porosity is the possible result of the 21% reduction in molar volume of the solid when pyrite (24cc/mol) is converted to pyrrhotite (19cc/mol). The high connected porosity of the pit microstructure seems to be sufficient to provide rapid transport of  $H_2$  from the bulk solution to the reaction front. The clearly defined contact between the unreacted core and the produced pyrrhotite is highlighted in Figures 3a and 3b. The reaction interface moves through the pyrite phase from the original surface. It is associated with numerous small pyrrhotite crystallites growing perpendicularly to the reaction front. The pyrrhotite crystallites size increase gradually from the pit surface to the reaction front and display a geodic aspect. Figure 3d clearly shows that pyrrhotite grows inside the pyrite pits.

SEM-EDS and EMP analyses (Figs. 3c, 3e and 3f) performed both on the pyrite core and on the pyrrhotite pits and clumps clearly demonstrate the difference in Fe/S atomic ratio for these minerals with 0.51 and 0.92 respectively. However, no attempt was made to define the exact stoichiometry of the formed pyrrhotite because its porosity induces some small disturbance on the complete EMP quantitative analysis. The pyrrhotite phase appears to be chemically homogeneous and no structural gradient is observed.

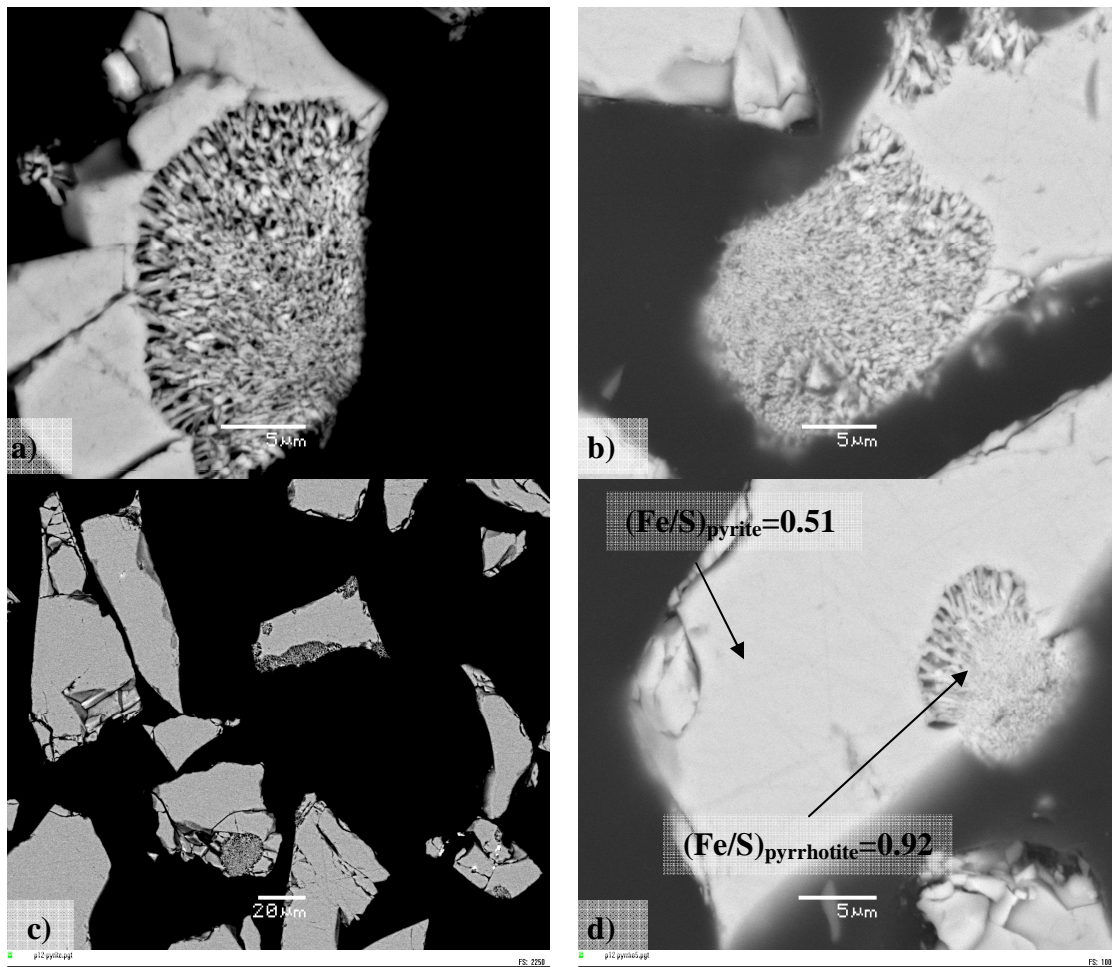


Figure 3: SEM images in secondary and backscattered electron mode of the 40-80  $\mu\text{m}$  partially reacted pyrite particle after 300 hours at  $150^\circ\text{C}$  under  $\text{PH}_2 = 18$  bar observed in cross section. (a,b,c) Pyrrhotite appears to precipitate in replacement of pyrite in a highly porous microstructure. The sharp reaction front between pyrite and pyrrhotite is clearly visible. Pyrrhotite crystallites are larger at the reaction front than in the surface. (d) Quantitative microprobe analysis clearly demonstrates the difference in Fe/S atomic ratio for these minerals with 0.51 for pyrite and 0.92 for pyrrhotite. EDS analysis clearly point-out the difference in iron content between pyrite (e) and pyrrhotite (f).

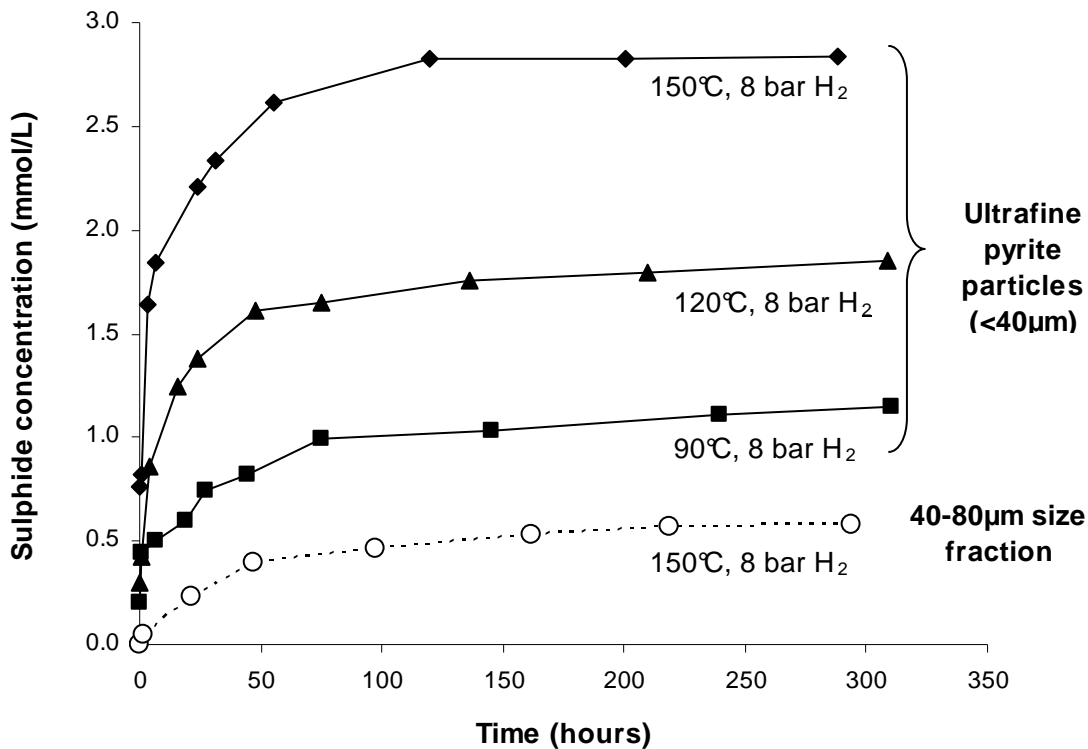
Altogether, these observations and characterizations of the solids at the end of reaction after 300 hours show that pyrite is partially transformed into pyrrhotite. The diffusion of reactants and products is possible through the porous pyrrhotite microstructure.

### **3.2. Kinetics measurements from solution data**

The results of all the experiments performed on pyrite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions show that pyrite reduction by H<sub>2</sub> causes pyrrhotite precipitation and sulphides release in solution. As the amount of sulphide increases, the pH slowly decreases and calcite dissolves. Both sulphide and calcium concentration increases as a function of time and exhibits a parabolic kinetic law (Fig. 4, 6, 7 and 8).

#### **3.2.1. Experiments with ultrafine pyrite particles**

The results of the experiments performed with ultrafine pyrite particles (grain size < 40µm) are shown in Figure 4. For these experiments, the initial specific surface area was 3.22 m<sup>2</sup>/g and the initial fluid/pyrite weight ratio (W/R<sub>pyrite</sub>) was set to 200. Given such high surface area and W/R<sub>pyrite</sub> ratio the amount of sulphide produced is substantial and can be monitored even at 90°C under 8 bar H<sub>2</sub> partial pressure. The rate and extent of the reaction increase with temperature.



**Figure 4: Comparison of aqueous sulphide concentration as a function of time for experiments conducted with ultrafine pyrite particles (<40µm) and sized particles (40-80µm). Ultrafine pyrite particles exhibit a high reactivity. A sulphide concentration plateau is observed after 100 hours elapsed time. Pyrite reduction is clearly measurable even at 90°C.**

It is likely that the observed initial rapid reaction rates stem from the high reactivity of the ultrafine pyrite particles. However, the rapid increase of aqueous sulphide concentration seems to hinder the reaction progress since a H<sub>2</sub>S concentration plateau is rapidly reached. The parabolic shape of the reaction progress, as monitored by the sulphide release, can be attributed to various factors: (i) end of dissolution of the ultrafine particles and of the surface layer perturbed by grinding, (ii) inverse dependence of the reaction rate on the aqueous sulphide concentration (chemical affinity effect), (iii) change from surface to diffusion controlled kinetics. However, an experiment conducted at 150°C with 40-80µm sized pyrite particles under similar conditions displays also a lessening of the sulphide production, but at much lower value, suggesting that the affinity effect, at least for the 40-80µm sized particles, can likely be discarded from the possible controlling reaction.



### 3.2.2. Experiments with sized pyrite particles

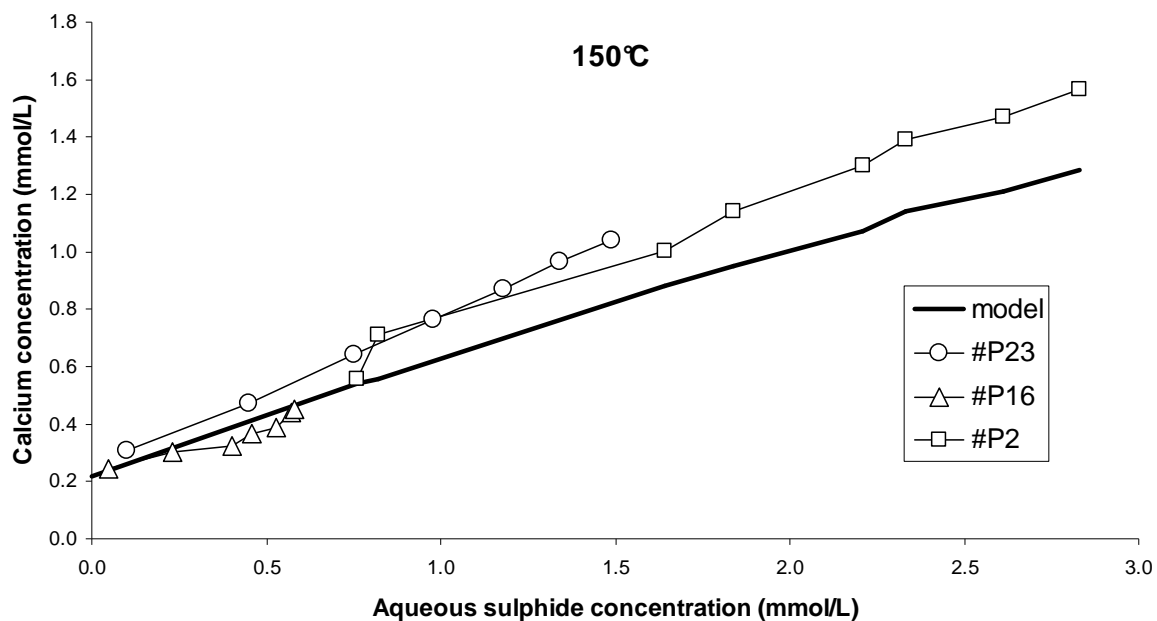
For these experiments, the initial specific surface area was  $0.78\text{m}^2/\text{g}$  and the initial fluid/pyrite weight ratio ( $W/R_{\text{pyrite}}$ ) was set to 100. Both parameters are lower relatively to the experiments with ultrafine particles in order to maintain the reaction conditions far from equilibrium and to allow measurable reaction rate at convenient time scale. These experiments probed the effect of temperature,  $\text{H}_2$  partial pressure and pH on the reaction mechanism and kinetics.

The overall reaction rate for pyrite reduction was expressed as flux of sulphide produced ( $\text{mmol}/\text{m}^2$ ) as a function of time (hours) to make easier their interpretation through a kinetic model. To accurately describe this flux, the amounts of sulphide in the gas phase and in the aqueous part have been taken into account as a function of reaction extent for each experiment.

#### *Determination of the amount of sulphur released*

Our observations concluded to a simple reaction as presented in Eq.1. In order to check that no other reaction has superimposed we reproduced each experiment by numerical simulations with PHREEQC and tested the consistency between the observations and the numerical predictions. Pyrite was titrated to a solution equilibrated with 8 or 18 bar  $\text{H}_2$  pressure and buffered by calcite. Because we did not define kinetic parameters in the simulations we did not reproduce the parabolic shape of the sulphide release but the same trends were observed, in particular the proportional release of calcium and sulphide (Fig. 5). The calculations also reproduced the pH decreases with the extent of pyrite reduction into pyrrhotite. The highest pH values is 8,7 ( $90^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=8\text{bar}$ , initial condition) and the lowest is 6.9 ( $180^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=18\text{bar}$ , after 300h of reaction). They also predicted a continuous increase of  $\text{H}_2\text{S}$  fugacity with time.

a)



b)

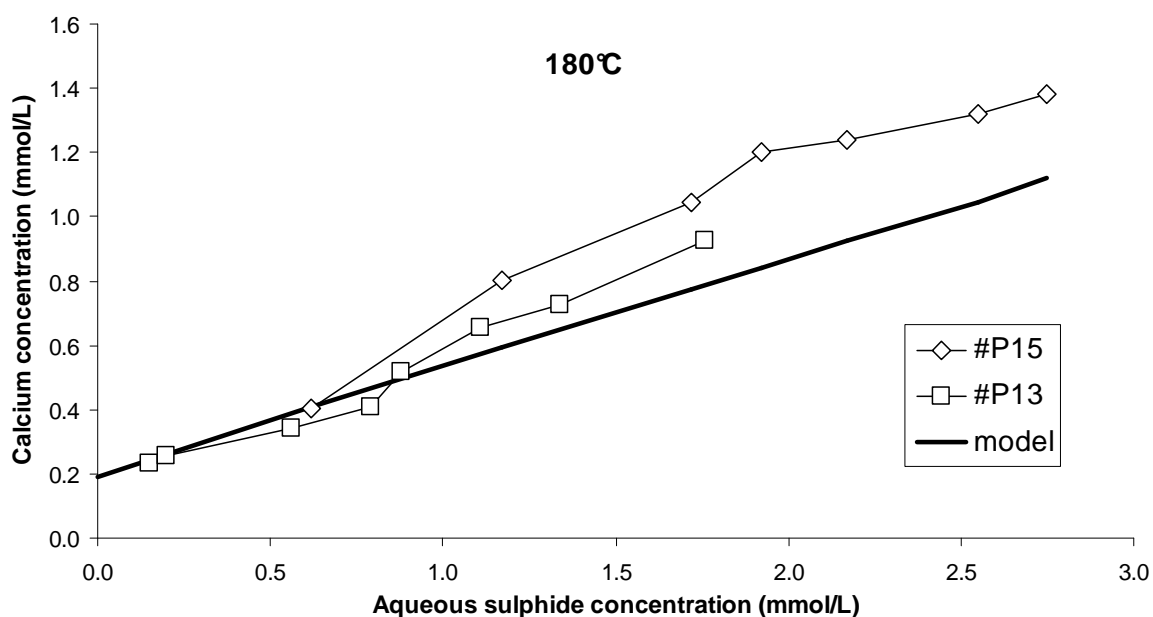


Figure 5: Comparison on calculated and measured concentration of calcium released in solution as a function of measured sulphide released in solution. (a) 150°C, (b) 180°C.

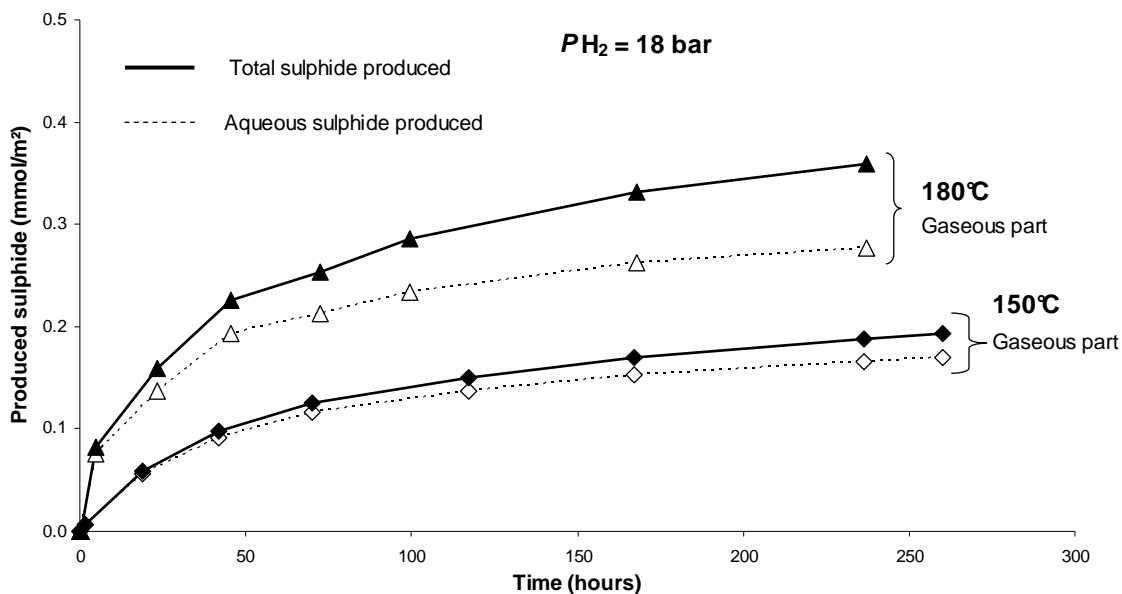
Under the conditions of temperature from 90 to 180°C and in situ pH controlled by calcite, no other phase such as iron oxy-hydroxides or iron carbonate are likely to precipitate. This result is in agreement with the analysis performed on the solid at the end of each experiment. Iron released in solution is very low ( $<10^{-9}$  mol/L) and no oxidised sulphur species are produced.

This is coherent with the fact that iron measured in solution was always below the detection limit of flame atomic emission spectrometry ( $<10^{-6}$  mol/L) and sulphate concentrations measured by ionic chromatography were lower than 0.02 mmol/L.

These numerical simulations were also used to calculate the  $H_2S$  fugacity (for further evaluation of the  $H_2S$  content of the gas phase), a parameter that we did not measure directly and we could not estimate from the composition of the sampled solution. The composition and  $H_2S$  fugacity of the experimental system was calculated at each sampling step by adjusting the modelled reaction progress (including degassing of a fraction of produced  $H_2S$  and  $CO_2$  towards the gas phase) to the measured sulphide concentration in the sampled solutions. As calcium released in solution is well correlated to aqueous sulphide and is a good tracer of reaction progress and pH variation, this procedure is validated by the same evolution of modelled and measured related Ca and S concentrations presented in Figure 5.

Both simulated and analytical data display good agreement for the temperature range from 90 to 165°C, and show a difference between observed and calculated concentration less than 15%. As an example, simulation performed at 150°C is displayed in Figure 5a and compared with the measured calcium and sulphide concentrations. However, at 180°C, when the sulphide concentrations exceed 1.2 mmol/L, the Ca concentrations measured are about 20% higher than those calculated (Fig 5b). This discrepancy can be explained both by a high sensitivity to pH and also by the pyrrhotite composition considered in the LLNL database, having the composition of an FeS end member phase.

It is clear that a poor estimation of the in-situ calculated pH and  $H_2S_{(aq)}$  activity would in turn induce a proportional shift on the calculated  $H_2S_{(g)}$  partial pressure, a parameter of primary importance for the sulphur budget and for our rate measurements. Notwithstanding, in the range of  $H_2S_{(g)}$  partial pressure and associated gas volume, even a 30% maximum error on the amount of  $H_2S_{(g)}$  in the gas phase would in fact result in an error less than 10 % on the total amount of  $H_2S$  in the system at the end of the experiments. Figure 6 compares the amount of sulphide measured in solution to the total amount of sulphide released in the system (liquid + gas) at 150 and 180°C as a function of time. The maximum amount of  $H_2S_{(g)}$  (105ppm) is obtained at the end of the experiment performed at 180°C and 18 bar  $H_2$  pressure. This amount does not exceed 25% of the total amount of produced sulphide.



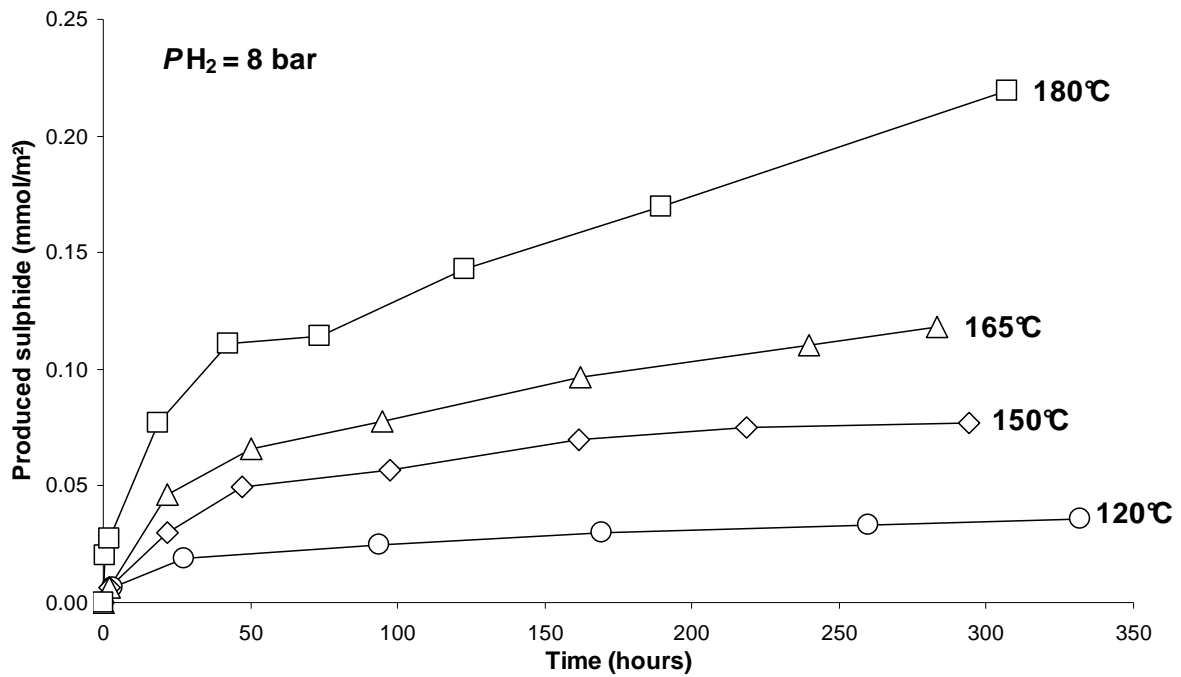
**Figure 6: Amount of sulphide produced as a function of time at 150°C and 180°C. Comparison between the amount of sulphide measured in the aqueous part of the reactor and the total amount of sulphide produced taking into account the calculated gaseous part. The amount of sulphide in the gas phase depends on aqueous sulphide, temperature, gas phase volume and pH of the solution.**

Based on these calculations, the experimental data presented here are expressed as flux of total sulphide (liquid + gas) produced ( $\text{mmol}/\text{m}^2$ ) as a function of time (hours).

### *Effect of temperature*

The effect of temperature was studied through two sets of experiments from 120 to 180°C. One set was performed under  $PH_2 = 8 \text{ bar}$  and the other under  $PH_2 = 18 \text{ bar}$ . The results of these experiments are plotted respectively in Figures 7a and 7b.

a)



b)

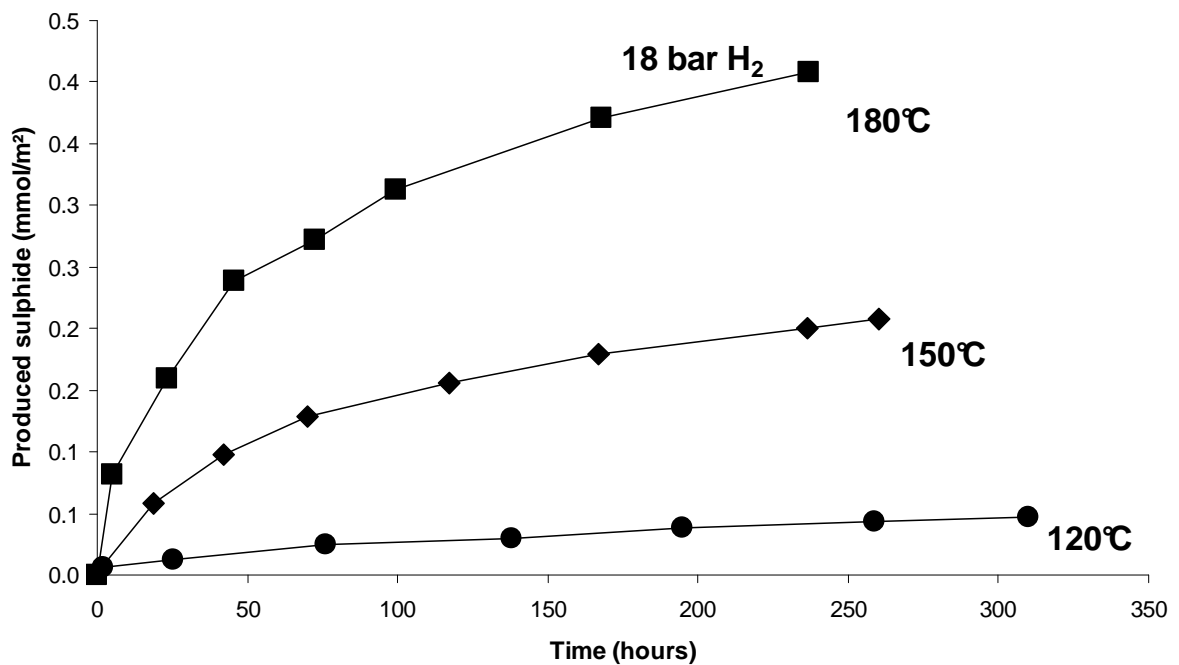


Figure 7: Effect of temperature on the total amount of sulphide produced in the system (liquid + gas) as a function of time, a) PH<sub>2</sub> = 8 bar and b) PH<sub>2</sub> = 18 bar.

In a general way, the production of H<sub>2</sub>S is very important at the beginning and decreases continuously after 24 hours. The rate of H<sub>2</sub>S production increases with temperature. One

experiment was conducted at 90°C during 3 months, under 8 bar hydrogen partial pressure but didn't produce measurable aqueous sulphide amount, although a small precipitation of pyrrhotite was observed and the smell of H<sub>2</sub>S was detected in the gas phase.

### Effect of $P_{H_2}$

The effect of H<sub>2</sub> partial pressure was examined using 4 different pressures (0, 8, 15, 18 bar) at 150°C. The amount of H<sub>2</sub>S released in the system increases with the H<sub>2</sub> partial pressure as shown in Figure 8. Following Henry's law, H<sub>2</sub>(aq) is proportional to  $P_{H_2}(g)$  and the increase of pyrite reduction under higher  $P_{H_2}$  was expected (Eq. 1).

Because the transformation of pyrite to pyrrhotite is a reduction reaction, the presence of H<sub>2</sub> as a reducer is essential for the reaction to proceed. Effectively, without H<sub>2</sub> and under Ar atmosphere no measurable reaction is observed.

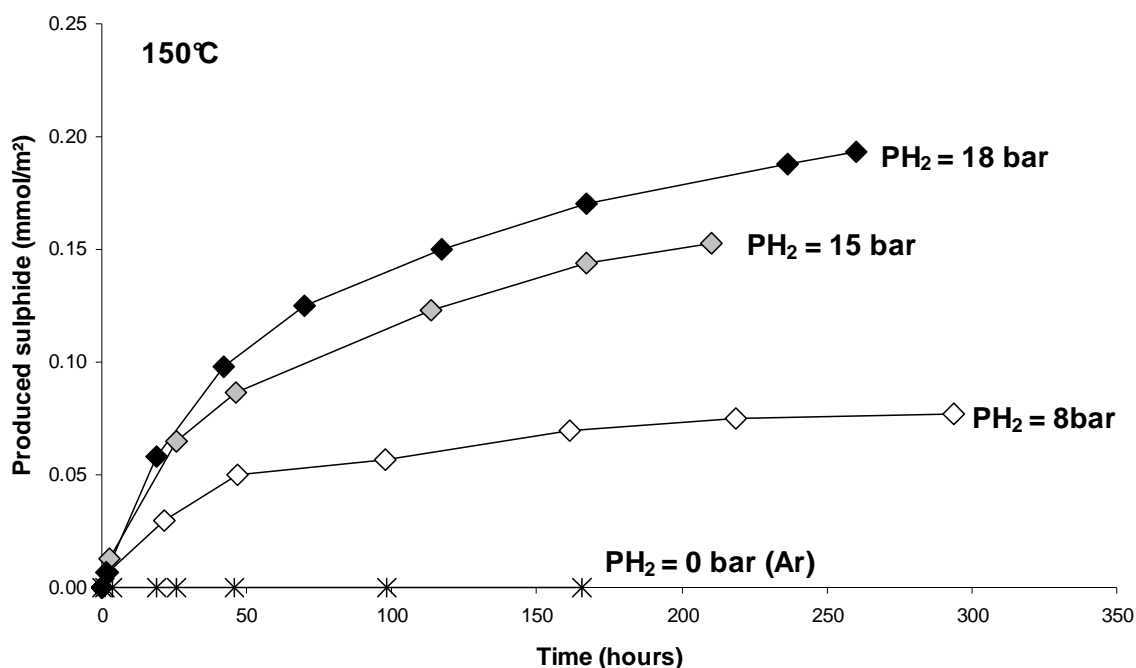


Figure 8: Effect of hydrogen partial pressure on the amount of sulphide produced in the system (liquid + gas) as a function of time.

### Effect of pH

Two series of experiments were performed with fixed initial pH condition and no calcite at 150°C and 8 bar H<sub>2</sub> pressure. At pH 5, no measurable sulphide was detected even after 300h,

whereas at pH in situ around 10 the reduction of pyrite into pyrrhotite occurred at a higher initial rate than in calcite buffered solution. However, under this alkaline pH the colour of the sampled solution turn brown after 100 elapsed hours and few colloidal iron oxy-hydroxides particles may have also formed.

## 4. Discussion

### 4.1. *The reaction mechanism:*

The first question is the mechanism of reaction itself: solid-state transformation or dissolution-precipitation reaction process. Together, the textural and kinetic results support that the reduction of pyrite into pyrrhotite involves both pyrite dissolution and pyrrhotite precipitation as well as hydrogen and H<sub>2</sub>S diffusion through the porous pyrrhotite pits.

- (i) The sharp moving reaction front as well as the crystallites growing perpendicularly to the reaction front are textural evidences for the reaction to involve both pyrite dissolution and pyrrhotite reprecipitation according to Putnis (2002), Putnis and Putnis (2007) and Xia *et al.* (2009).
- (ii) The pyrrhotite phase is porous and chemically homogeneous. These features are very different from reaction proceeding via solid-state transformation where structural gradients and non porous dense phase are commonly observed.
- (iii) The positive correlation between kinetics and physical parameters such as temperature, specific surface and water/rock ratio could be explained by the degree of deviation from equilibrium with respect to the solids and by the role of pyrite as substrate for pyrrhotite nucleation.
- (iiii) The reaction rate slowing down as the amount of sulphide in solution increases and pH decreases suggests a possible rate control by solution chemistry or mass transport of the reactants through the porous pyrrhotite (Xia *et al.*, 2009).

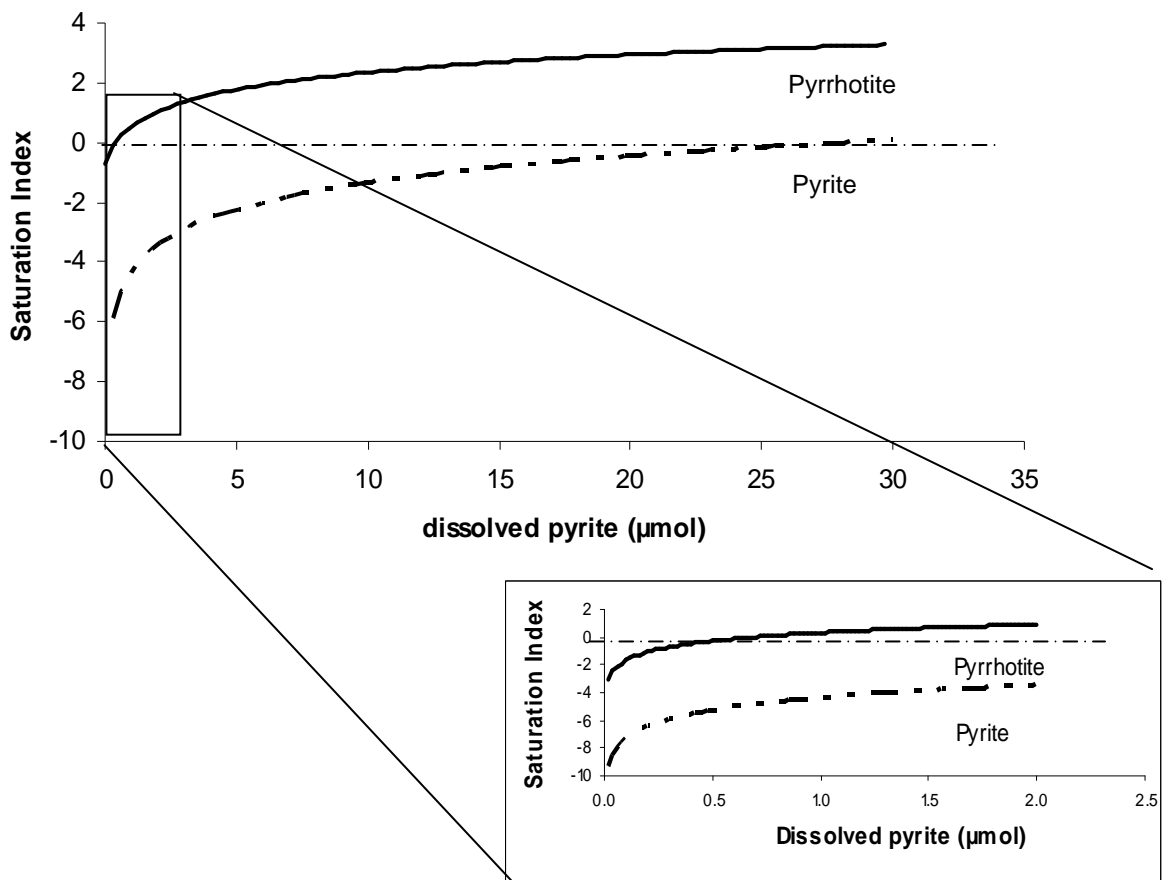
The effect of fluid chemistry on reaction extent, discussed in the next section, further indicates that pyrite reduction into pyrrhotite by H<sub>2</sub> proceeds via a coupled dissolution-precipitation mechanism.

## 4.2. The chemical affinity of the coupled reaction

The dissolution of pyrite and the precipitation of pyrrhotite are coupled reactions, the by-products of the former constituting the “nutrients” of the later. As it is the case in such situation, the fluid tends towards a stationary composition when the dissolution of pyrite equilibrates the precipitation of pyrrhotite. It is the case for iron which remains at very low level in solution. However, these two reactions have not the same stoichiometry and the net budget of the overall reaction is the release of aqueous sulphide. Consequently, the solution chemistry together with the Gibbs free energy of the overall reaction change with time or reaction progress,. The evolution of  $\Delta G_{\text{reaction}}$  can be easily modelled as a function of reaction progress by assuming either a control of the solution composition by the solubility of pyrite, or the solubility of pyrrhotite.

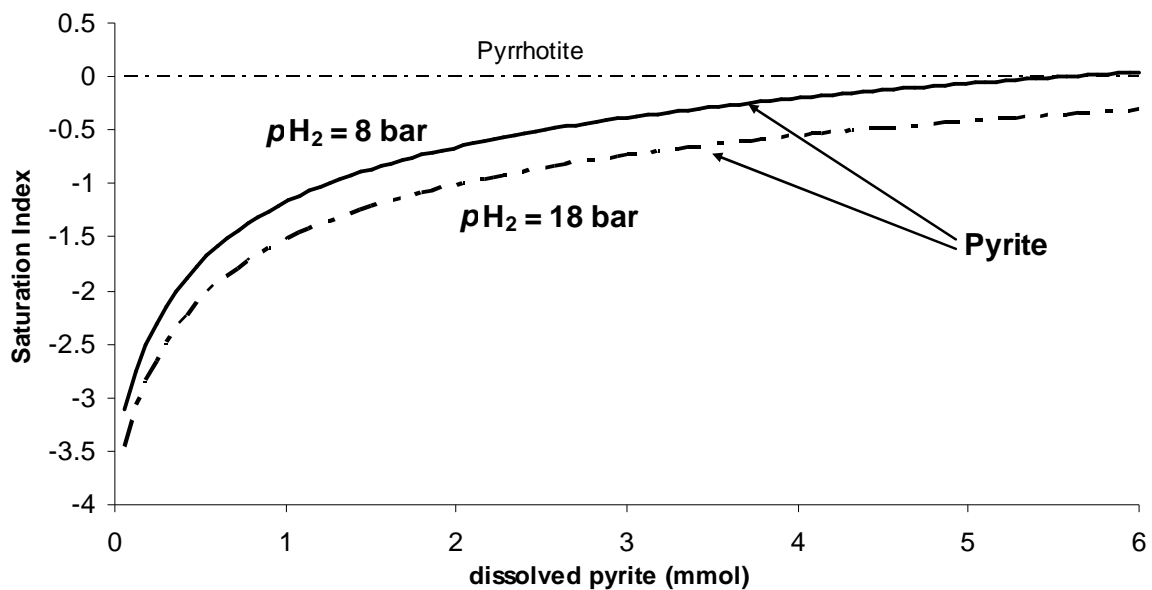
This is illustrated by Figure 9 showing the saturation state of the fluid with respect to pyrite and pyrrhotite in a 27 mM NaCl calcite buffered solution (initial pH = 7.85) at 150°C and  $P_{\text{H}_2} = 8$  bar as a function of the amount of dissolved pyrite.

a)





b)



**Figure 9: PHREEQC simulation of pyrite dissolution in calcite buffered solution (27 mM NaCl solution) at 150°C. a) Saturation index of pyrite and pyrrhotite as a function of dissolved pyrite ( $\mu\text{mol}$ ) under  $P\text{H}_2 = 8$  bar. b) Saturation index of pyrite as a function of dissolved pyrite (mmol) under  $P\text{H}_2 = 8$  or 18 bar in the case that pyrrhotite precipitates when its saturation is reached.**

Figure 9a shows the evolution of both pyrite and pyrrhotite saturation states assuming that no secondary phase precipitates (precipitation of pyrrhotite as well as ferrous oxides and hydroxides are suppressed in the calculations). The saturation state for pyrrhotite increases dramatically as the amount of dissolved pyrite increases, cross the value of equilibrium (SI pyrrhotite = 0) for 0.68  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  of dissolved pyrite (Fig. 9a, zoom) and finally reached the maximum value of 3.2 when pyrite is equilibrated (SI pyrite = 0 when 28  $\mu\text{mol}/\text{kg}$  of pyrite have been dissolved). At this point, the reaction stops and pyrite can be considered as a metastable phase. Even a small amount of dissolution will result in a highly supersaturated fluid with respect to pyrrhotite. Other phases including magnetite, hematite, and  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  are thermodynamically more stable than pyrrhotite in solution saturated or nearly-saturated with respect to pyrite.

Figure 9b shows the opposite assumption when nucleation and growth of pyrrhotite are fast, in other words when pyrrhotite precipitates once saturated. The reaction progress continuously and the balance between pyrite dissolution and pyrrhotite precipitation induces a sulphide release in solution and a pH decrease. Hence, as the reaction proceeds, the saturation index of pyrite increases as a consequence of the increase of  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  and therefore bring the system closer to equilibrium. For instance, at 150°C and  $P\text{H}_2 = 8$  bars, the solution is equilibrated with respect to both pyrite and pyrrhotite when the amount of pyrite dissolved is

$5.5 \times 10^{-3}$  mol/kg and the reaction stops. It is not shown here but in the very first stage of reaction magnetite competes with pyrrhotite. The thermodynamic simulations predict the precipitation of magnetite first but after 53  $\mu\text{mol}$  of dissolved pyrite, pyrrhotite is definitively the most stable phase and no other phase is expected to precipitate. Note that increasing the  $\text{H}_2$  partial pressure decreases the stability field of pyrite and then more pyrite has to dissolve to reach equilibrium. Additionally, the value of equilibrium constant for the overall reaction  $\text{FeS}_2 + \text{H}_2 = \text{FeS} + \text{H}_2\text{S}$ , which can be easily calculated from the hydrolysis constants for both pyrite and pyrrhotite, increases with temperature. Higher temperature would therefore promote the extent of reaction.

Obviously, the true situation is likely intermediate between these boundary cases (Fig. 9a and 9b). However, the very small crystallites size for pyrrhotite formed in the earlier stage of reaction as described previously is in favour of a nucleation process far from equilibrium (Lasaga, 1998) consistent with the situation described in Fig.9a. Moreover, despite the short duration of our runs, we never observed magnetite or other ferrous oxy-hydroxides as predicted by the thermodynamic simulations, and pyrrhotite is the only formed phase which supports that its nucleation is promoted by the pyrite substrate.

By way of comparison, the experiment performed with ultrafine pyrite particles at  $150^\circ\text{C}$  and  $P_{\text{H}_2} = 8$  bar, in calcite buffered solution exhibits a sulphide production plateau (by contrast to the experiments conducted with calibrated grains) corresponding to a sulphide concentration of  $2.84 \times 10^{-3}$  mol/L (Fig. 4). Under such conditions and taking into account the experimental gas phase, pyrite is still undersaturated ( $\text{SI} = -0.66$ ) and the reaction should continue. The sharp decrease in reaction rate observed for aqueous sulphide concentration around  $2.8 \times 10^{-3}$  mol/L can be explained by: (i) the near equilibrium conditions, (ii) a fluid more enriched in  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  in the pits formed by the finely porous pyrrhotite than in the bulk solution, (iii) a corresponding Gibbs free energy of  $-5.3$  kJ/mol for pyrite reductive-dissolution that is critical for sustaining pit growth.

At conditions of both fixed  $\text{H}_2$  pressure and temperature in calcite buffered solution, the  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  activity is the key parameter to evaluate how far from equilibrium the experiments presented before have been performed and to eventually discriminate transport control to surface control. The previously mentioned simulation together with the results of the ultrafine pyrite experiments allow us to estimate the  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$  activity threshold for pyrite dissolution and pyrrhotite reprecipitation under the various conditions of our experiments. We have

considered that a pyrite saturation index strictly inferior to -1 assuming equilibrium for pyrrhotite throughout the duration of each experiment reflect conditions far from equilibrium.

### **4.3. Reaction far from equilibrium**

Here, we discuss the kinetic data obtained for experiments conducted at far from equilibrium conditions, e.g. the runs using cleaned and calibrated pyrite particles.

The above results make it clear that pyrite is partially reduced into pyrrhotite by H<sub>2</sub> in calcite buffered solution (maximum 5% of replacement as indicated by the amount of sulphide released). It is obvious that the amounts of pyrrhotite formed at the pyrite surface strongly increase with H<sub>2</sub> partial pressure, temperature and specific surface area. We have shown that the coupling between pyrite dissolution and pyrrhotite precipitation is due to the interplay between substrate mediated nucleation and solution chemistry. By contrast, the quantitative kinetic evaluation of the process is not obvious and merits further discussion. Hence, to extract rate constants from our data, one need to demonstrate whether chemical reaction or mass transport is the rate-limiting process for the reduction to occur.

This question concerns now the rate limiting step in the dissolution-precipitation coupled reaction. In the reaction of pyrite reduction into pyrrhotite by H<sub>2</sub>, three critical steps may control reaction kinetics: (i) diffusion of H<sub>2(aq)</sub> and H<sub>2S(aq)</sub> between the reaction front and the bulk solution through the porous pyrrhotite microstructure; (ii) surface reaction of pyrite dissolution; and (iii) surface reaction of pyrrhotite precipitation. The overall reaction rate is likely controlled by the slowest step among these three processes. However, these processes are not independent one from each other. Additionally, pyrite dissolution is the result of the coupled mechanism between sulphur reduction and pyrite hydrolysis. Concerning pyrite dissolution, the sulphur reduction reaction at the pyrite surface is thought to enhance its dissolution rate because it decreases the strength of the bond of S to the underlying pyrite lattice (Brantley *et al.*, 2007; Murphy and Strongin, 2009).

#### Arguments in favour of surface reaction:

The kinetic and textural observations suggest that pyrite dissolution is rate-limiting. The strongest textural argument for pyrite dissolution being rate limiting is the growth of very small pyrrhotite crystallites inside the pyrite dissolution pits. The pyrite reductive dissolution

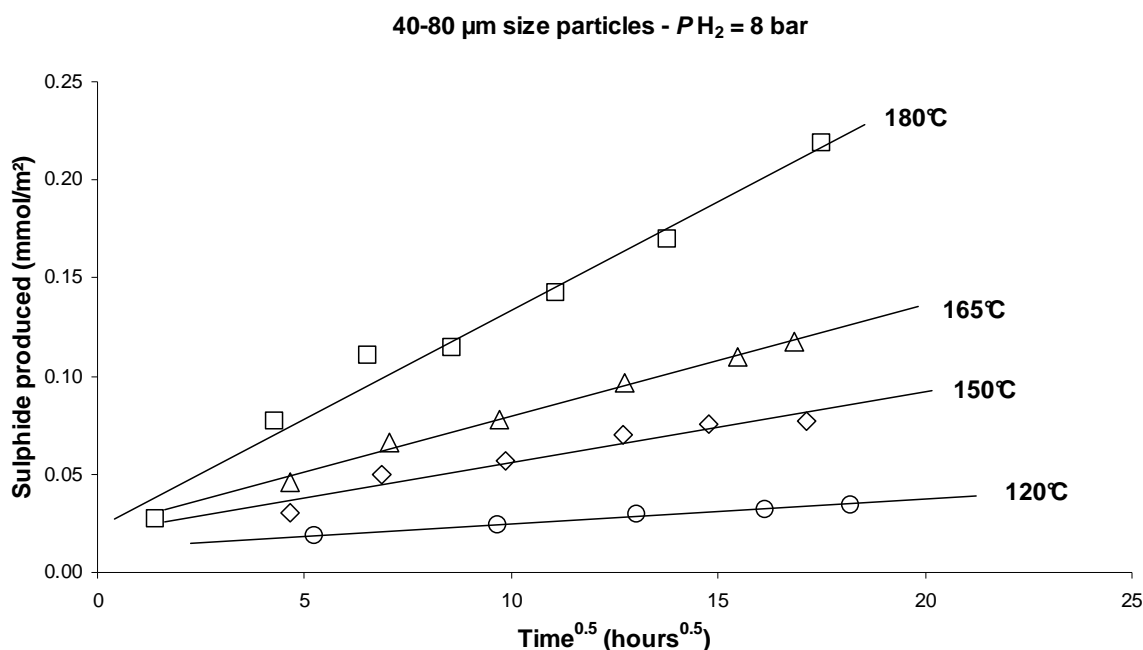
starts at place of high surface energy and forms corrosion pits. As soon as pyrite dissolves, the fluid is highly supersaturated with respect to pyrrhotite (Fig. 9). Together, the low iron mobility, the favourable pyrite substrate and the highly supersaturated fluid induce a rapid pyrrhotite nucleation closely coupled to the dissolution front. Then, an oriented aggregation process occurs. This process is limited by geometric conditions, hence pyrrhotite crystallites size increase with the progress of reaction in a preferential direction perpendicular to the reaction front.

The fact that pyrite dissolution is rate-limiting is also reflected in the kinetic behaviour. Because pyrite dissolution is a reductive dissolution, an increase in hydrogen partial pressure is expected to increase the reaction rate for pyrite dissolution controlled reaction; this indeed is clearly observed in Figure 8. Moreover, the inverse dependence of the reaction rate on sulphide concentration is also in accordance with pyrite reductive dissolution being rate limiting (if pyrrhotite growth is rate limiting, then the increase of aqueous sulphide will increase its precipitation rate, Eq. 1) and is accentuated by the decrease of W/R and pH which rise the activity of  $H_2S_{(aq)}$ . An additional argument is the effect of pH. pH plays a role in the reaction rate because it defines the stability field of both pyrite and pyrrhotite and also because it controls the sulphide speciation. However, its effect is quite complex because the pyrite dissolution is positively correlated to the pH increase while the pyrrhotite precipitation is inversely correlated to pH. In our experiments, we observed an increase of the overall rates under alkaline conditions suggesting the control by pyrite dissolution. Indeed, alkaline conditions decrease the activity of  $H_2S_{(aq)}$  by changing the sulphide speciation, thus promote the pyrite reductive dissolution. But, the oxidative properties of the hydronium ions may also induce an additional source of chemical disequilibrium by oxidising ferric iron. Hence, the pH effect is limited by the stability field of ferrous oxy-hydroxide which competes with that of sulphide. This limit is approached in the experiment conducted at pH 10 inducing the oxidation of ferric iron, still concomitant with sulphur reduction.

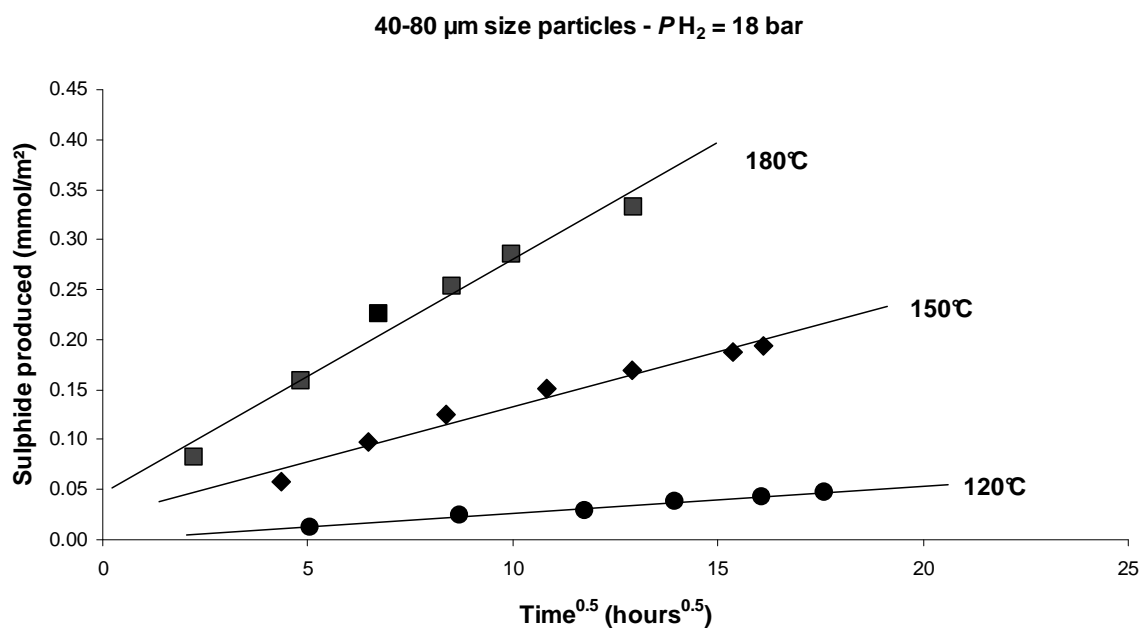
#### Arguments in favour of diffusion:

At far from equilibrium, the observed decreasing rate of  $H_2S$  production as a function of time suggests that the pyrite reduction may be controlled by a diffusion process. The experimental data from Figure 7 and 8 were plotted against the square root of time in Figure 10a and 10b. A linear trend versus  $t^{0.5}$  is clearly observed after 20 hours of elapsed time.

a)



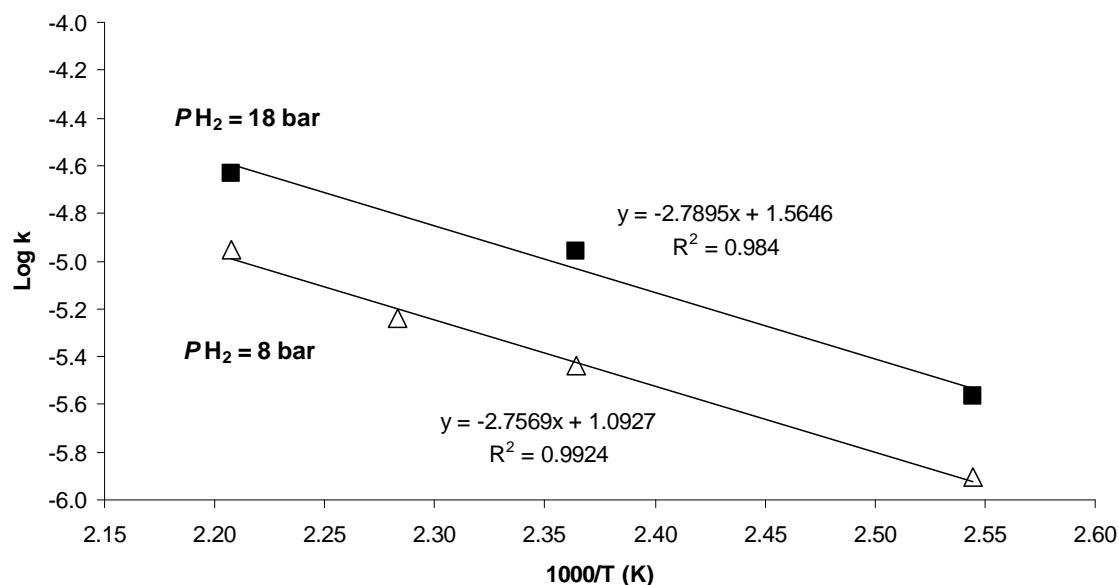
b)



**Figure 10:** Plot of the amount of formed sulphide ( $n_{\text{H}_2\text{S}}$ ) versus square root of time and linear regression lines. (a) 8 bar; (b) 18 bar.

The rate coefficients derived from the slope of regression lines are gathered in Table 2 and showed in an Arrhenius plot (Fig. 11). The temperature dependence of the rate corresponds to an apparent activation energy of  $53 \pm 3$  kJ/mol. This value falls in the range generally attributed to a mix of surface reaction and diffusion (Lasaga, 1984; Lasaga, 1998) and suggest

a mechanism in which both pyrite reductive dissolution and H<sub>2</sub>S diffusion contribute to the rate limitation.



**Figure 11:** Arrhenius plot of the inverse of reaction temperature (1000/T with T in Kelvin) against the logarithm of the rate constant (Log k) for pyrite reduction under 8 and 18 bars H<sub>2</sub> partial pressure.

Run #	Temperature (°C)	PH <sub>2</sub> (bar)	Rate log k (mol/m <sup>2</sup> /h <sup>0.5</sup> )
#P13	180	8	-4.95
#P19	165	8	-5.24
#P16	150	8	-5.44
#P14	120	8	-5.91
#P22	150	15	-5.02
#P15	180	18	-4.63
#P23	150	18	-4.96
#P17	120	18	-5.57

**Table 2:** Rate constants for pyrite reduction into pyrrhotite by H<sub>2</sub> at far from equilibrium.

### Integrated mixed model

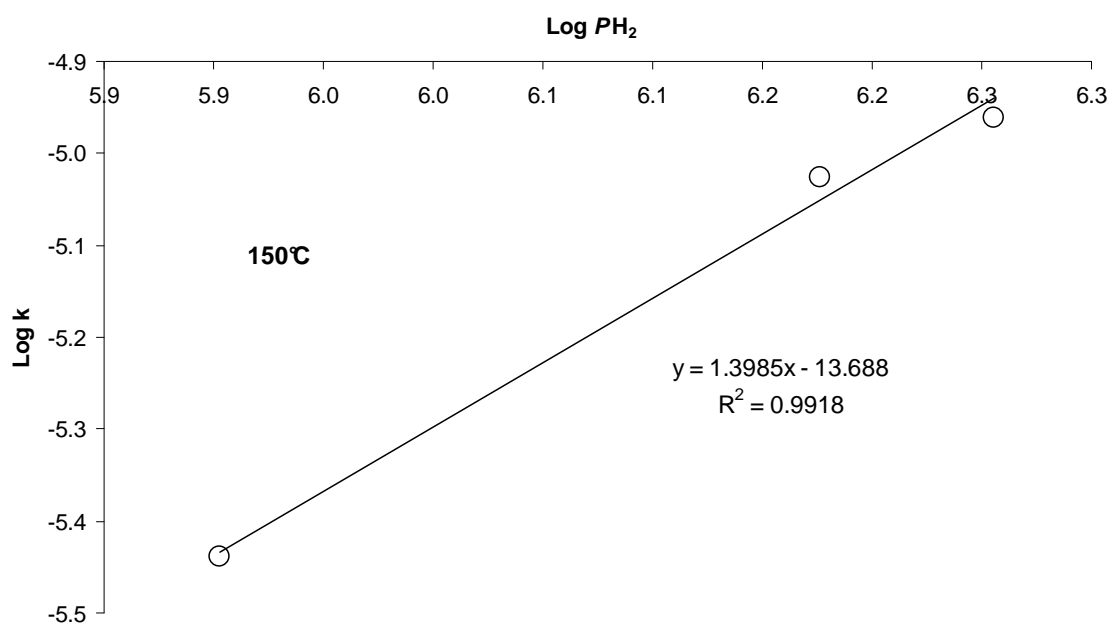
The mechanism proposed here involves both surface reaction and H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>S diffusion between the pits and the bulk solution through the porous pyrrhotite microstructure. However, as H<sub>2</sub> is in excess during the course of the experiments, when compared with H<sub>2</sub>S the more probable limiting parameter would be the diffusion of H<sub>2</sub>S, in this scenario.

Besides the activation energy value, the reaction order with respect to H<sub>2</sub> also suggests a more complex mechanism than a simple diffusion control. Indeed, the plot of log k versus log PH<sub>2</sub>

for experiments conducted at 150°C (Fig. 12), even based on three experiments, suggests a 1.4 reaction order with respect to H<sub>2</sub>. This is not far, but different from the range 0.78-1 which can be simply deduced from Eq. (1). Moreover, in the light of the integrated Fick first law of diffusion (Eq.2), as discussed by Jerz and Rimstidt (2004), Chirita and Descostes (2006a-b) and Huminicki and Rimstidt (2009) in the framework of pyrite and troilite oxidation, a reaction order of 0.5 for hydrogen should be found similarly in the case of a pure diffusive mechanism. Indeed, if we assume that the amount of H<sub>2</sub> consumed is equal to the amount of sulphide released in the system therefore the total amount of sulphide is expected to decline as a function of both  $t^{0.5}$  and  $PH_2^{0.5}$  (Chirita and Descostes, 2006a).

$$n_{H_2} = n_{S(-2)} = \sqrt{\frac{2DK'_H}{k_l} \Delta P(H_2)^{0.5} t^{0.5}} \quad (2)$$

Where n is the number of mole of H<sub>2</sub> consumed or sulphide (S(-2)) produced, k<sub>l</sub> is the thickness constant, D is the diffusion coefficient, K'<sub>H</sub> is the hydrogen Henry's law constant,  $\Delta P(H_2) = P(H_2)_{interface} - P(H_2)_{solution}$  and P(H<sub>2</sub>) is the hydrogen partial pressure,



**Figure 12: The dependence of log k (with k=rate constant in mol/m<sup>2</sup>/h<sup>0.5</sup>) versus log [PH<sub>2</sub>].**

A plausible explanation may be a non-stoichiometric reaction of H<sub>2</sub> with pyrite related to occlusion of H<sub>2</sub> on the pyrite surface. This argument was used by Drobner et al. (1990), Rickard (1997) and Rickard and Luther (1997) to explain the variable amounts of H<sub>2</sub> measured from the oxidation of Fe(II) monosulphide by hydrogen sulphide. In this case,

pyrite reduction would proceed via an S=H<sub>2</sub> intermediate which allows the breaking of pyrite S-S bonds and the conversion of Fe(II) from low spin to high spin. Chirita and Descostes (2006a and b) gave a demonstration for the particular form of the integral Fick first law of diffusion in the case of a non stoichiometric reaction. However, such a theoretical development is beyond the scope of the study, and relating an integral rate law to the chemical species involved at the pyrite surface is not possible at the scale of our experiments.

Finally, and in an attempt to determine the rate of sulphide production, we fit our data by determining an empirical relationship between the measured amount of total sulphide formed (mol/m<sup>2</sup>), the hydrogen partial pressure (Pascal), the elapsed time (hours), and the activation energy (J/mol). The rate expression has the form (Eq.3):

$$\log n_{s(-2)} = \log a + b \log t + c \log PH_2 - \frac{Ea}{2.303RT} \quad (3)$$

where *a* is the rate constant, *b* is the power exponent of time, *c* is the reaction order of hydrogen, *Ea* is the reaction activation energy, *R* is the gas constant and *T* is the temperature in the Kelvin scale.

The fitting method was based on a multilinear regression of Equation (3) using XLSTAT software and finds values of  $a = 5.98 \times 10^{-6} \pm 0.31 \times 10^{-6}$ ,  $b = 0.47 \pm 0.04$ ,  $c = 1.10 \pm 0.16$  and  $Ea = 52767 \pm 1373$  J/mol. It should be noted that the integration of all of the variables in the data analysis suggests now a quasi-first order of reaction with respect to hydrogen. The proposed simple model fits quite well the sulphide production for our experiments.

A better description of the kinetics of the process should be gained by studying the pyrite reductive dissolution under condition allowing more extent of reaction, (high temperature, higher PH<sub>2</sub>, or mixed flow reactor). Under such condition the shrinking core model with chemical reaction control and product layer diffusion control (Levenspiel, 1999; Souza et al., 2007) could be used to better describe the pyrite reduction into pyrrhotite by H<sub>2</sub>.

## 5. Implications and conclusions

The results of this study show that pyrite is partially reduced into pyrrhotite by hydrogen under slightly alkaline condition and mild hydrothermal temperatures (90-180°C). The reaction that kinetically controls the whole process was identified, from the kinetic of sulphide (HS<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub>) release in the system and from textural analysis, as a coupled dissolution-precipitation mechanism. The coupling between pyrite dissolution and pyrrhotite



precipitation is due to the interplay between substrate mediated pyrrhotite nucleation and solution chemistry at the pyrite dissolution front.

At far from equilibrium, the sulphide production increases as a linear function of square root of time, but the reaction activation energy is 53 kJ/mol, which is not a common value for diffusion. Hence, the reaction is likely controlled both by diffusion of the chemical constituents (i.e. fluid transport) and the reductive dissolution of pyrite (i.e. surface control). The reaction rate depends on various physical and chemical parameters including, temperature, specific surface area, H<sub>2</sub> partial pressure, H<sub>2</sub>S concentration and pH.

Close to equilibrium, the reaction rate decreases drastically. Such behaviour provides additional evidence for a fluid-mediated reaction rather than solid-state transformation. However, the pyrrhotite nucleation is also mediated by the pyrite surface as evidenced by the texture of the secondary pyrrhotite phase precipitating inside the pyrite pits at the dissolution front. This imply that the critical free energy required for initiating or sustaining the pyrite reductive dissolution has to be taken into account as a limiting parameter.

This study raises the necessity to take into account hydrogen geochemical impact as a reducing agent in the nuclear waste storage assessment. We provide the first kinetic consideration that can be used to predict the behaviour of pyrite in nuclear waste storage condition. Any geochemical code based on porewater chemistry, Callovo-Oxfordian mineralogical composition and rate laws for pyrite to pyrrhotite reduction can be used to evaluate at a geological scale the chemical and mineralogical impact of hydrogen accumulation in such argillite, taking into account the dynamics of the fluid flow in the system. Regarding the kinetic control far form equilibrium and the thermodynamic control close to equilibrium on the extent of reaction, the most important parameter is the H<sub>2</sub>S activity in porewater. From our experiments, we propose the following empirical relation for sulphide production:

$$\text{Log } n_{S(-2)} (\text{mol.m}^{-2}) = -5.22 + 0.47 \text{ Log}(\text{hours}) + 1.10 \text{ Log } PH_2(\text{Pascal}) - 2755/T(K).$$

## References

- Alt, J.C. and Shanks, W.C., (2003) Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: sulfur geochemistry and reaction modeling, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 641–653.
- Andra (2005) Dossier 2005 – Référentiel de comportement des colis de déchets à haute activité à vie longue. Public Report (in French), CPR ASCM 04 0015, FDR HAVL-Argile (available on CD-Rom).
- Benning, L.G., Wilkin, R.T., Barnes, H.L. (2000) Reaction pathways in the Fe-S system below 100°C. *Chem. Geol.* **167**, 25-51.
- Berndt M. E., Allen D. E., and Seyfried W. E. (1996) Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bars. *Geology* **24**, 351-354.
- Bonnissel-Gissinger, P., Alnot, M., Ehrhardt, J.J., Behra, P. (1988) Surface oxidation of pyrite as a function of pH. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2839-2845.
- Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F. (2007) Kinetics of Water-Rock Interaction. *Springer*, 840p.
- Butler, I.B. and Rickard, D. (2000) Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2665–2672.
- Chiondini, G. and Marini, L. (1998) Hydrothermal gas equilibria : the H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CO-CH<sub>4</sub> system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2673-2687.
- Chirita, P. and Descostes, M. (2006a) Anoxic dissolution of troilite in acidic media. *Journal of colloid and Interface Science* **294**, 376-384.
- Chirita, P. and Descostes, M. (2006b) Troilite oxidation by hydrogen peroxide. *Journal of colloid and Interface Science* **299**, 260-269.
- De Combarieu G., Barboux P., Minet Y. (2007) Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite : from experiments to thermodynamic/kinetic modeling. *Phys. Chem. Earth.* **32**, 977-992.
- Delacour, A, Früh-green, G.L., Bernasconi, S.M., Kelley, D.S. (2008) Sulfur in peridotites and gabbros at Lost City (30°N, MAR): Implication for hydrothermal alteration and microbial activity during serpentinization. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 5090-5110.
- Drobner, E.H., Huber, G., Wächtershauser, R.D., Stetter, K.O. (1990) Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions. *Nature* **346**, 742-744.
- Féron, D., Crusset, D., Gras, J.M. (2008) Corrosion issues in nuclear waste disposal. *Journal of nuclear materials* **379**, 16-23.
- Gallé C. (2000) Gas breakthrough pressure in compacted Fo-Ca clay and interfacial gas overpressure in waste disposal context. *Appl. Clay Sci.* **17**, 85-97.

- Gaucher E., Robelin C., Matray J.M., Négrel G., Gros Y., Heitz F.F., Vinsot A., Rebours H., Cassagnabère A., and Bouchet A. (2004) ANDRA underground research waste laboratory : interpretation of the mineralogical data acquired in the Callovo-Oxfordian formation by investigation drilling. *Phys Chem Earth* **29**, 55-77.
- Gaucher E., Blanc P., Bardot F., Braibant G., Buschaert S., Crouzet C., Gautier A., Girard J.P., Jacquot E., Lassin A., Négrel G., Gros Y., Tournassat C., Vinsot A. and Altmann S. (2006) Modelling the porer chemistry of the Callovo-Oxfordian formation at the regional scale. *Comptes Rendus Geosciences* **338**, 917-930.
- Graham, U.M. and Ohmoto, H. (1994) Experimental study of formation mechanism of hydrothermal pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2187–2202.
- Guillaume, D. (2002) Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80 °C et 300 °C. PhD Thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, spécialité Sciences de l'Univers, 209 pp.
- Hall, A.J. (1986) Pyrite-pyrrhotite redox reactions in nature. *Mineralogical Magazine* **50**, 223-229.
- Huff G.A. and Satterfield C.N. (1984) Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a reduced fused-magnetite catalyst. *Ind. Engin. Chem. Prod. Res. Develop.* **23**, 851-954.
- Huminicki, D.M.J. and Rimstidt, J.D. (2009) Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry*, In Press.
- Jerz, J.K. and Rimstidt, J.D. (2004) Pyrite oxidation in moist air. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 701–714.
- Johnson, J., Anderson, G. and Parkhurst D. (2000) Database from ‘thermo.com.V8.R6.230’ prepared by at Lawrence Livermore National Laboratory (Revision: 1.11).
- Lambert, J.M., Simkovich, G., Wlaker, P.L. (1998) The kinetics and mechanism of the pyrite-to-pyrrhotite transformation. *Metallurgical and Materials Transaction B* **29B**, 385-396.
- Lasaga, A. C. (1984) Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.* **89**, 4009-4025.
- Lasaga, A. C. (1998) Kinetic theory in the earth sciences. *Princeton University Press*, Princeton.
- Lassabatère T., Dridi W. and Servant G. (2004) Gas transfer and mechanical incidence on storage barriers. *Applied Clay Science* **26**, 511-520.
- Levenspiel, O. (1999) Chemical reaction engineering. *John Wiley&Sons*, New York. 664pp.
- Martin F.A., Bataillon C., Schlegel M.L. (2008) Corrosion of iron in low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *Journal of Nuclear Materials* **379**, 80-90.

- McCollom, T.M. and Seewald J.S. (2001) A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO<sub>2</sub> to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3769-3778.
- McCollom, T.M. and Bach, W. (2009) Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 856–875
- Murphy, R. and Strongin, D.R. (2009) Surface reactivity of pyrite and related sulfides. *Surface Science Reports* **64**, 1-45.
- Ortiz L., Volckaert G., Mallants D. (2002) Gas generation and migration in Boom Clay, a potential host rock formation for nuclear waste storage. *Engineering Geology* **64**, 287-296.
- Parkurst D.L. and Appelo C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS (Ed.), Water-resources investigations report 99-4259, Denver, CO, USA.
- Pearson, R.G. (1976) Symmetry rules for chemical reactions. *Wiley*.
- Perronnet, M. (2004) Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique. Application au stockage des déchets radioactifs en site argileux. Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Geosciences Department, Nancy, France, 280 pp.
- Peng, D.-Y. et Robinson, D. B. (1976) A new two constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15**, 1, 59-64
- Putnis, A. (2002) Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral. Mag.* **66**, 689-708.
- Putnis, A. and Putnis, C. V. (2007) The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase *J. Solid State Chem.* **180**, 1783-1786.
- Reardon, E.J. (1995) Anaerobic corrosion of granular iron: measurement and interpretation of hydrogen evolution rates. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2936–2945.
- Reardon, E.J. (2005) Zerovalent irons: styles of corrosion and inorganic control on hydrogen pressure buildup. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 7311–7317.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. (1988) The properties of gases and liquids (4th ed ), *McGraw-Hill*.
- Rickard, D. (1997) Kinetics of pyrite formation by the H<sub>2</sub>S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solution between 25 and 125°C: the rate equation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 115– 134.

- Rickard, D. and Luther, G.W. (1997) Kinetics of pyrite formation by the H<sub>2</sub>S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solution between 25 and 125°C: the mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 135–147.
- Rodwell, W.R., Harris, A.W., Horseman, S.T., Lalieux, P., Muller, W., Ortiz Amaya, L., Pruess, K. (1999) Gas migration and two-phase flow through engineered and geological barriers for a deep repository for radioactive waste. A Joint EN/NEA Status Report, EUR 19122 EN, European Commission, Nuclear Energy Agency, Brussels, Luxembourg, 429 pp.
- Samper, J., Lu, C., Montenegro, L. (2008) Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite. *Phys. Chem. Earth* **33**, S306-S316.
- Seewald, J.S., Zolotov, M.Y., McCollom, T. (2006) Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 446-460.
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q. (2007) Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 3872-3886.
- Souza, A.D., Pina, P.S., Leao, V.A., Silva, C.A., Siqueira, P.F. (2007) The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate. *Hydrometallurgy* **89**, 72-81.
- Truche, L., Berger, G., Destigneville, C., Pages, A., Guillaume, D., Giffaut, E., Jacquot, E. (2009) Experimental reduction of aqueous sulphate by hydrogen under hydrothermal conditions : Implication for the nuclear waste storage. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4829-4835.
- Wächtershäuser, G. (1988) Pyrite formation, the first energy source of life: a hypothesis. *Systematics Applied Microbiology* **10**, 207–210.
- Wächtershäuser, G. (1993) The cradle chemistry of life: on the origin of natural products in a pyrite-pulled chemoautotrophic origin of life. *Pure and Applied Chemistry* **65**, 1343–1348.
- Wiltowski, T., Hinckley, C.C., Smith, G.V., Nishizawa, T., Saporoschenko, M., Shirley, R.H., Webster, J.R. (1987) Kinetics and mechanisms of iron sulphide reduction in hydrogen and carbon monoxide. *Journal of Solid State Chemistry* **71**, 95-102.
- Xia, F., Brugger, J., Chen, G., Ngothai, Y., O'Neill, B., Putnis, A., Pring, A. (2009) Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: a case study of the replacement of pentlandite by violarite *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 1945-1969.
- Xu T., Senger R., Finsterle S. (2008) Corrosion-induced gas generation in a nuclear waste repository : Reactive geochemistry and multiphase flow effects. *Applied Geochemistry* **23**(12), 3423-3433.
- Zimmerman W. H. and Bukur D. B. (1990) Reaction kinetics over iron catalysts used for Fischer-Tropsch synthesis. *Canadian J. Chem. Eng.* **68**, 292-301.

### VI.3. Modélisations numériques

Un des intérêts de l'étude expérimentale présentée précédemment repose sur l'intégration des résultats obtenus dans des codes géochimiques permettant de simuler la réduction de la pyrite en pyrrhotite par l'hydrogène dans le contexte du Callovo-Oxfordien et d'estimer ces conséquences sur la chimie de l'eau porale et sur la minéralogie.

Une première étape de modélisation consiste à reproduire les résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'un système simplifié ne contenant que de la pyrite et de la calcite et une solution à 27 mmol/L de NaCl. Les calculs présentés ont été faits avec le logiciel JCHESS 3.0 (Van der Lee, 2001) en utilisant la base de données thermodynamiques CHESS (tdb). La vitesse de réduction de la pyrite en pyrrhotite par l'hydrogène est reproduite en intégrant une loi cinétique aux simulations thermodynamiques.

Le scénario simulé est une titration de pyrite dans une solution à l'équilibre avec la calcite et sous une pression partielle d'hydrogène maintenue constante. Deux expériences ont été simulées à 150°C et 180°C sous 18 bars d'H<sub>2</sub>. Les réactions redox entre espèces du soufre et du carbone ont été interdites ainsi que la précipitation de troilite. La pyrite est apportée dans les mêmes proportions que dans les expériences #P23 et #P15 (2g de pyrite pour 200mL de solution) et sa surface spécifique est de 0.78 m<sup>2</sup>/g.

Le logiciel Chess n'intègre pas la possibilité de définir simplement une loi de vitesse dépendante de la racine carrée du temps telle que celle proposée à l'issue de l'étude expérimentale. Les simulations ont donc été réalisées en prenant une loi de vitesse contrôlée par des mécanismes de complexation de surface (Eq. 6.2) :

$$R_i = k_i S_i a_{H^+}^n (1 - Q_i / K_i) \quad (\text{Eq. 6.2})$$

où  $S_i$  est la surface réactive à l'interface avec la solution,  $k_i$  est la constante intrinsèque de vitesse dépendante de la température suivant une loi d'Arrhenius,  $a_{H^+}^n$  exprime la dépendance de la vitesse de réaction au pH ( $n$  est positif en milieu acide, négatif en milieu basique et nul en milieu neutre : dans notre cas à des pH légèrement alcalins nous avons pris  $n = 0$ ), et  $(1 - Q_i/K_i)$  représente l'état de saturation du minéral  $i$ .

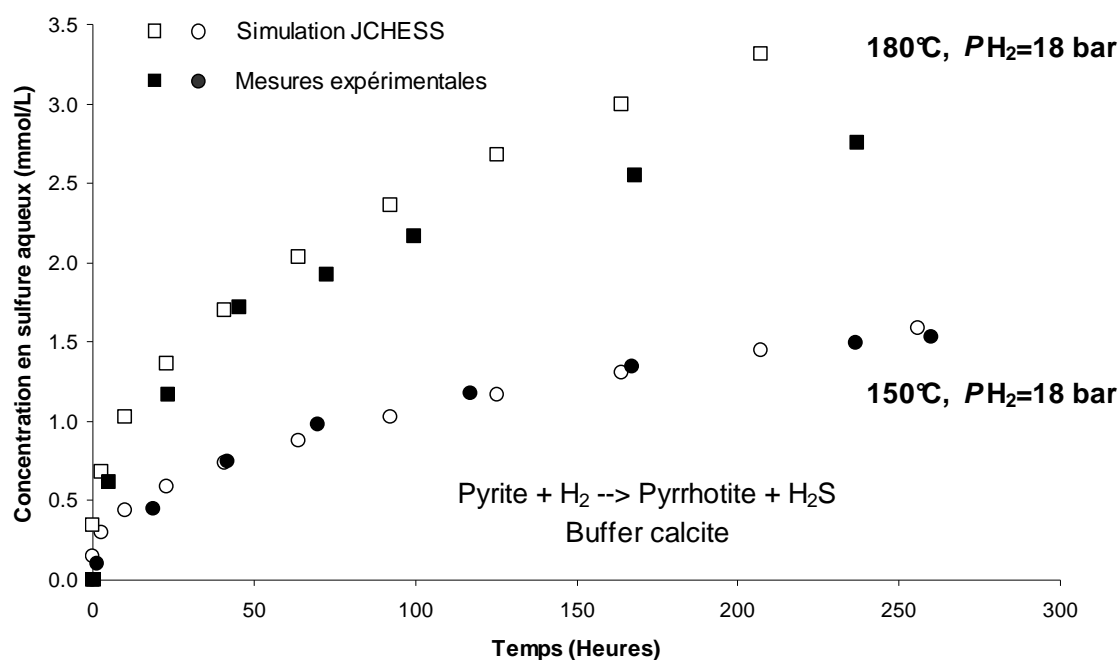
Loin de l'équilibre,  $Q_i/K_i$  est très inférieur à 1, la vitesse de la réaction peut donc être considérée comme linéaire en fonction du temps. Le Tableau VI.1 présente les valeurs des constantes de vitesse de réduction de la pyrite en pyrrhotite par l'hydrogène utilisées pour la modélisation.

Les pas de temps ont ensuite été élevés au carré pour reproduire virtuellement le temps écoulé réellement lors de nos expériences.

Température (°C)	$P_{H_2}$ (bar)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Constantes de vitesse expérimentales (mol/m <sup>2</sup> /h <sup>0.5</sup> )	Constantes de vitesse JCHESS (mol/m <sup>2</sup> /s)
180	18	0.78	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-9}$
150	18	0.78	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$

**Tableau VI-1 : Constantes de vitesses expérimentales et constantes de vitesses utilisées dans JCHESS pour modéliser la cinétique de réduction de la pyrite en pyrrhotite par H<sub>2</sub>. La valeur de la constante utilisée pour le calcul est obtenue par la conversion des heures en secondes de la valeur de la constante expérimentale. La dépendance à la racine carrée du temps est reproduite virtuellement en élevant au carré les temps de réactions simulés.**

Dans ces conditions, seule la pyrrhotite précipite et la pyrite est consommée. La consommation de pyrite est corrélée à la production de pyrrhotite. La réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de sulfure et de calcium en solution ainsi que d'une baisse du pH (de 7,7 à 6,9 à 150°C et de 7,3 à 6,5 à 180°C). Le calcium est apporté par la dissolution de la calcite induite par la diminution du pH. La Figure VI-1 compare la concentration de sulfure aqueux mesurée dans nos expériences à celle calculée par JCHESS en fonction du temps.



**Figure VI-1 : Comparaison de la concentration en sulfures aqueux en fonction de temps mesurée expérimentalement et calculée par JCHESS dans le cas des expériences de réduction de la pyrite en pyrrhotite par l'hydrogène dans une solution à 27 mmol/L de NaCl tamponnée par la calcite**

Le modèle reproduit bien les concentrations en sulfures mesurées. A 180°C, le modèle diverge légèrement par rapport à la mesure pour les concentrations en sulfure aqueux les plus élevées. Cela peut s'expliquer par la définition des propriétés thermodynamiques de la pyrite, de la calcite et de la pyrrhotite dans la base de données mais aussi par l'absence de phase gaz modélisée. A ce propos, la modélisation est cohérente avec la réalité puisque la concentration en sulfure aqueux calculée est supérieure à la concentration mesurée. La différence représenterait alors en quantité, la fraction de sulfures dégazée dans la phase gaz des réacteurs (fraction prise en compte par la constante de vitesse définie dans la loi de vitesse), ce qui est d'ailleurs dans l'ordre de grandeur. A 150°C, la fraction de sulfure dans le gaz est très faible, ce qui explique, le très bon accord entre la modélisation et l'expérience (Figure 6, Chapitre IV.2.2).

L'étude expérimentale réalisée à 90°C avec la pyrite calibrée (40-80µm) n'avait pas permis de mesurer la concentration de sulfure produit par la réduction de la pyrite car celle-ci était inférieure à la sensibilité de la technique de dosage (0,2 mmol/L). Par contre la dépendance de la constante de vitesse de la réaction à la température suit une loi d'Arrhenius. La constante de vitesse de la réaction à 90°C peut donc être calculée connaissant les paramètres de la loi d'Arrhénius. Une simulation a été réalisée pour reproduire l'expérience conduite à 90°C et a montré que la concentration en sulfure aqueux au bout de deux mois serait de l'ordre de 0,09 mmol/l. Cette valeur est bien cohérente avec le fait que nous n'ayons pas pu mesurer la concentration en sulfure dans cette expérience (limite de détection en iodométrie : 0,2mmol/L), mais seulement détecter l'odeur d'H<sub>2</sub>S et observer au MEB les premiers précipités de pyrrhotite à la surface de la pyrite.

Ces cas simples de modélisation montrent que les données issues de l'étude expérimentale peuvent être intégrées à des codes de calculs.

#### ***VI.4. La réduction des pyrites du Callovo-Oxfordien par H<sub>2</sub>***

Les résultats des deux études réalisées sur la réduction des sulfates et de la pyrite par l'hydrogène dans des systèmes simplifiés permettent de rediscuter les hypothèses et observations faites lors des expériences préliminaires sur la réactivité de l'assemblage eau/argilite/H<sub>2</sub> (Chapitre IV).



L'hypothèse de la réduction des sulfates peut être exclue dans le cadre des expériences réalisées pendant 5 mois à 90°C. En effet, le temps de demi-vie pour le sulfate est de 200.000ans à 90°C. A 250°C la réduction des sulfates est possible par l'intermédiaire des espèces aqueuses dissymétriques du sulfate ( $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$  et  $\text{MgSO}_{4(\text{aq})}$ ). Cependant, le temps de demi-vie pour le sulfate est supérieur à une centaine de jours et les expériences n'ont duré qu'une semaine. La réduction partielle de 11mmol/L sulfates une durée de 200 heures ne produirait donc pas plus de 0,8mmol/L de sulfure. De plus, les sulfates sont en grande partie consommés par des processus de précipitation (anhydrite, thénardite) liés aux conditions hydrothermales. Dans ces conditions, la réduction des sulfates ne peut représenter qu'une contribution mineure à la production de sulfure mesurée en solution.

Par contre, nous avons montré que la réduction de la pyrite en pyrrhotite est possible à basse température et à des pH légèrement alcalins contrôlés par la calcite ( $7 < \text{pH} < 9$ ). La cinétique de la réaction a été étudiée pendant 300 heures dans une gamme de 90°C à 180°C pour des pressions partielles d' $\text{H}_2$  allant de 8 à 18 bars (Chapitre VI.2). La vitesse de la réaction augmente avec la température. La quantité de sulfure produite par la réaction de réduction de la pyrite en pyrrhotite par  $\text{H}_2$  peut être calculée suivant l'équation 6.3 définie dans l'étude cinétique expérimentale:

$$\text{Log } n_{\text{S}(-2)} (\text{mol.m}^{-2}) = -5.22 + 0.47 \text{ Log}(\text{hours}) + 1.10 \text{ Log } P_{\text{pascal}}(\text{H}_2) - 2755/T(\text{K}) \quad (\text{Eq. 6.3})$$

L'application de cette équation suppose d'être loin de l'équilibre pyrite-pyrrhotite et que le pH soit contrôlé par la calcite. Les résultats de son application directe aux expériences sur les assemblages eau/argilites/ $\text{H}_2$  sont présentés dans le Tableau VI-2.

Ref. exp.	T (°C)	PH <sub>2</sub> (bar)	Temps	$n_{\text{S}(-2)}$ (mmol/m <sup>2</sup> )	Surf.Spé (m <sup>2</sup> /g)	$m_{\text{pyrite}}$ (g)	Sulfures produits (mmol)
#COX12	250	6	100 heures	<b>0,64</b>	1,2	0,2	0,15
#COX-H <sub>2</sub>	90	7	5 mois	<b>0,02</b>	1,2	0,03	0,0007

**Tableau VI-2 : Calcul du nombre de moles de sulfure produites lors des expériences préliminaire de tests sur l'assemblage eau/argilite du Callovo-Oxfordien/ $\text{H}_2$ . La surface spécifique des pyrites framboïdales du Callovo-Oxfordien est calculée par des considérations géométriques pour un cube de pyrite de 1µm de coté et une densité de 5. La teneur en pyrite des échantillons d'argilite est prise à 1%.**

Au bout de 100 heures de réaction, la concentration de sulfure mesurée lors de l'expérience #COX12 était de 2,8 mmol/L (Figure IV-4) soit 0,56 mmol de sulfure dans 200mL de

solution du réacteur. Par le calcul, la production théorique de sulfure lors de cette expérience est de 0,15 mmol (Tableau VI-2) soit environ 4 fois moins que mesurée.

Cet écart peut s'expliquer par la valeur de la surface spécifique de la pyrite, mais aussi par le fait que le modèle cinétique théorique a été développé dans le cadre d'un système simplifié pyrite-calcite et pas dans un contexte complexe tel que celui de l'argilite du Callovo-Oxfordien. Si la précipitation de pyrrhotite n'a pas lieu à la surface des pyrites framboïdales, alors la vitesse de dissolution est maximum car non limitée par la diffusion de l'hydrogène. Il est également possible que la réactivité des pyrites framboïdales ne soit pas la même que celle d'une pyrite de collection telle que celle utilisée pour l'étude cinétique expérimentale.

A 90°C au bout de 5 mois, la production de sulfure calculée dans le cadre de nos expériences est très faible : 0,7  $\mu\text{mol}$  (Tableau VI-2). Cette valeur est cohérente avec le fait que la concentration en sulfure dans la solution n'a pas pu être mesurée par une technique classique de iodométrie (Chapitre IV-2).

Un autre point important pouvant être expliqué par la réduction de la pyrite par  $\text{H}_2$  est la différence de production de sulfure à 250°C en présence d'hydrogène, suivant que le fluide initial contient ou non des sulfates (Chapitre IV-1-3). En première hypothèse cette différence avait été attribuée à la possible réduction des sulfates. Mais au vu des cinétiques mesurées (Chapitre V), il est peu probable que cette réaction soit responsable de tels écarts de concentration en si peu de temps. Par contre la réduction de la pyrite en pyrrhotite produit des sulfures et son avancement est fonction du pH de la solution. Or suivant que la solution initiale contient des sulfates ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ou non (milli-Q,  $\text{NaCl}$ ) le pH de celle-ci n'est pas le même. La principale différence de pH serait due à la précipitation d'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ). En effet, en présence de sulfate et de calcium (apporté par la dissolution de la calcite), l'anhydrite est susceptible de précipiter. La dissolution de calcite est alors plus importante pour préserver son équilibre, changeant ainsi la spéciation et la concentration des carbonates en solution et donc le pH. A 250°C, le pH d'une solution à 22 mmol/L de  $\text{NaCl}$  à l'équilibre avec la calcite est de 7,5 (l'anhydrite ne pouvant précipiter en l'absence de sulfate), tandis que le pH d'une solution à 11 mmol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à l'équilibre avec la calcite et l'anhydrite est de 8,1. Ces calculs, s'ils ne reflètent pas les valeurs exactes des pH in-situ lors des expériences eau/argilite/ $\text{H}_2$  à 250°C, permettent cependant de supposer que le pH de l'expérience contenant des sulfates était supérieur au pH des expériences n'en contenant pas. Nous avons montré que la réduction de la pyrite en pyrrhotite est favorisée lorsque le pH augmente. Notons que cette remarque n'est valable que dans la limite de stabilité de la pyrrhotite. En

effet pour des pH très alcalins (pH 10 à 150°C) les oxydes de fer (magnétite, hématite) auront tendance à se former au détriment de la pyrrhotite, même en présence d'hydrogène. Dans le cas présent, les pH estimés restent dans une fourchette légèrement alcaline adéquate pour la transformation pyrite-pyrrhotite par H<sub>2</sub>. Le pH plus basique de la solution dans le cas de l'expérience réalisée avec le fluide initial enrichi en sulfate expliquerait donc que les concentrations en sulfure mesurées soient supérieures à celles du fluide initial ne contenant pas de sulfates pour des temps réactionnels similaires.

La teneur en pyrite des échantillons d'argilite du Callovo-Oxfordien utilisés dans ces expériences est d'environ 1%. Pour les expériences réalisées à 250°C avec un rapport eau/roche de 10 et 20 g d'argilite, une réduction totale de la pyrite conduirait à une concentration en sulfure de l'ordre de 8 mmol/L. Or les concentrations en sulfure mesurées sont comprises entre 2,8 et 4 mmol/L, soit une réduction de 33 à 50% de la pyrite. Les quantités de pyrite présentes dans l'argilite sont donc une source suffisante de sulfure pour expliquer les mesures de concentration d'H<sub>2</sub>S.

Les observations réalisées lors des études préliminaires de tests sur l'assemblage eau/argilite/H<sub>2</sub> à 90°C et à 250°C sont donc cohérentes avec le mécanisme et les mesures cinétiques de réduction de la pyrite par H<sub>2</sub> obtenues par l'étude sur un système simplifié.

## ***VI.5. Les points clés de l'étude***

L'étude sur la réduction de la pyrite par l'hydrogène a permis de montrer que cette réaction est possible à des températures relativement basses (90°C) et que ces sous-produits sont la pyrrhotite et les sulfures. Contrairement à la réduction des sulfates, les effets de l'hydrogène sur la pyrite sont visibles et mesurables en quelques centaines d'heures à 90°C. L'avancement et la cinétique de la réaction sont dépendants de la température, de la pression partielle d'hydrogène, du pH et de la composition de la solution et de la surface spécifique de la pyrite. Ces résultats font le lien avec les observations réalisées lors des expériences préliminaires de test de la réactivité de l'assemblage eau/argilite du Callovo-Oxfordien/H<sub>2</sub> et confortent l'hypothèse qui avait alors été évoquée sur la réduction des pyrites framboïdales par H<sub>2</sub>. Au-delà d'une simple description qualitative, cette étude apporte une première loi de vitesse permettant l'intégration de la réactivité géochimique de l'hydrogène sur la pyrite dans des simulations numériques.

## **Chapitre VII.**

### **Conclusions et perspectives**

## Chapitre VII. : Conclusions et perspectives.

### VII.1. Conclusion

L'objectif de cette étude était d'évaluer la réactivité géochimique de l'hydrogène dans un contexte de stockage géologique de déchets radioactifs dans la formation du Callovo-Oxfordien (Meuse/Haute-Marne, Nord-Est de la France). L'hydrogène, produit notamment par la corrosion des aciers, est un agent réducteur pouvant être impliqué dans des réactions d'oxydoréduction. Les pressions d'hydrogène attendues dans le stockage sont de l'ordre de plusieurs dizaines de bars. Certaines espèces oxydées, tant aqueuses que minérales présentes dans la formation sont donc susceptibles d'être réduites en présence d'hydrogène. A partir de considérations thermodynamiques, il est possible d'identifier ces réactions, mais pas de prévoir leurs vitesses. En effet, sans catalyse biologique la plus part des réactions redox évoluent hors équilibre thermodynamique, et sont contrôlées par la cinétique. Or, l'état des connaissances sur les cinétiques des réactions redox induites par l'hydrogène est très faible car ces réactions ne sont pas courantes à la surface de la terre.

Dans la formation géologique du Callovo-Oxfordien, susceptible d'accueillir les déchets radioactifs de haute activité et à vie longue, trois systèmes peuvent être perturbés par des réactions redox avec l'hydrogène : le système carbonaté, le système soufre et le système fer.

Par des réactions de type Fischer-Tropsch, les carbonates peuvent être réduits en méthane, mais cette réaction est écarté dans le contexte du stockage. En effet, de nombreuses études expérimentales montrent que l'énergie d'activation de cette réaction est de 85kJ/mol et que les temps de demi-vie pour les carbonates à 100°C sont supérieurs à 100.000 ans. De plus, la déstabilisation des carbonates par l'hydrogène ou d'autres agents réducteurs comme la matière organique, n'a jamais été observé à moins de 200°C dans les environnements naturels.

Certaines espèces du système soufre peuvent réagir avec l'hydrogène pour former des sulfures. La réduction des sulfates aqueux en H<sub>2</sub>S, et la réduction de la pyrite (FeS<sub>2</sub>) en pyrrhotite (FeS<sub>1+x</sub>), voire même en troilite (FeS), sont thermodynamiquement possibles. La réaction de réduction des sulfates par la matière organique est connue dans les environnements pétroliers à plus de 150°C, mais aucune étude n'apporte de résultats sur la

cinétique sur cette réaction en utilisant l'hydrogène comme agent réducteur. De même, aucune information n'est disponible à notre connaissance sur la réduction de la pyrite en pyrrhotite par l'hydrogène.

Enfin, le fer III peut être réduit en fer II. Là encore, il n'existe pas de données cinétiques sur la réduction des oxydes de fer ou des argiles ferrifères par l'hydrogène.

Le sujet d'étude est donc très vaste eu égard au nombre d'espèces supposées réactives et au nombre de paramètres à tester. De plus, les réactions d'oxydoréduction impliquant l'hydrogène sont fortement contrôlées par la cinétique dans les conditions de température représentatives du site de stockage. Autrement dit, leurs effets ne sont pas visibles ou mesurables sur de courtes périodes de temps. Cependant, dans le contexte du stockage, la réflexion doit se situer à des échelles de temps de plusieurs centaines de milliers d'années. Expérimentalement, la seule façon d'identifier et de quantifier ces réactions est de les activer thermiquement, puis d'extrapoler les résultats aux températures d'intérêt pour le stockage.

La première phase expérimentale de ce travail a donc consisté à tester la réactivité d'un assemblage eau/argilite du Callovo-Oxfordien en présence d'hydrogène (8 bars) à des températures comprises entre 90 et 250°C en vue de dégager les principales transformations induites par l'hydrogène. La température de 90°C est celle du pic thermique du stockage, tandis que les hautes températures, supérieures à 150°C, ont été choisies pour accélérer les réactions. Ces premières études ont montré une réactivité particulière de système soufre en présence d'H<sub>2</sub> marquée par l'observation de sulfures en solution et gazeux. A haute température, entre 150 et 250°C, l'altération des pyrites framboïdales a été observée au bout de 200 heures de réaction et pourrait être une source importante de sulfure. La réduction des sulfates n'a pas pu être mesurée à cause d'artéfacts de précipitation liés aux conditions hydrothermales, mais cette hypothèse n'a pas été écartée. En effet, à 250°C, la production de sulfure est plus importante lorsque le fluide initial contient des sulfates. Le fractionnement isotopique des sulfures en solution montre également une signature particulière lorsque le fluide est enrichi en sulfate. A 90°C, dans des conditions proches du système eau/roche du Callovo-Oxfordien, l'altération des pyrites et le dégagement d'H<sub>2</sub>S sont également notés en présence d'H<sub>2</sub> au bout de 5 mois de réaction. Cependant, à cette température, les transformations minéralogiques et géochimiques sont trop faibles pour permettre leur quantification. Cette première étude souligne la réactivité de la pyrite et suggère une possible réduction des sulfates à haute température. Toutefois, la complexité du système ne permet pas des mesures quantitatives sur la cinétique de ces réactions.

La deuxième phase expérimentale a donc été consacrée à l'étude de systèmes simplifiés dédiés à l'étude de la réduction des sulfates et à la réactivité de la pyrite en présence d'hydrogène.

La réduction des sulfates par l'hydrogène a été étudiée en milieu homogène (phase aqueuse) et en milieu hétérogène (phase aqueuse + solide) en présence d'argile (montmorillonite) ou de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). En milieu homogène, la réduction des sulfates a été mesurée entre 250 et 300°C pour déterminer les paramètres cinétiques de la réaction à des échelles de temps accessible à l'expérience. Les expériences ont été menées avec des concentrations en sulfate aqueux représentatives de l'eau de formation (13 mmol/L), sous une pression d'hydrogène variant entre 0 et 16 bars et dans une gamme de pH de 1,5 à 6, favorable à la réaction. L'avancement de la réaction a été quantifié par la diminution de concentration des sulfates et la production de sulfures dosés dans les aliquots de solution prélevés tout au long de l'expérience. La principale conclusion relative au stockage est que cette réaction n'est pas susceptible de se produire à des températures inférieures à 70°C en moins de 200.000 ans. En effet, l'énergie d'activation élevée de la réaction (131 kJ/mol) et les temps de demi-vie pour le sulfate de l'ordre de 210.000 ans à 90°C (pic thermique) et de  $2,7 \cdot 10^9$  ans à 25°C (température de la formation géologique en champ lointain) dans une gamme de pH proche de celle du stockage permettent d'exclure la possibilité d'une telle réaction en l'absence de catalyseur.

Sur le plan mécanistique, la réduction du sulfate semble être l'étape limitante et se produit favorablement en milieu acide où la spéciation du sulfate est dominée par la molécule dissymétrique  $\text{HSO}_4^-$ , avec comme première étape élémentaire un échange électronique avec  $\text{HS}^-$  ou  $\text{H}_2\text{S}$ , l'hydrogène n'intervenant que comme réducteur du soufre élémentaire produit (transitoire de réaction). Dans le contexte du Callovo-Oxfordien ( $7 < \text{pH} < 8$ ), les complexes  $\text{CaSO}_4^0$  et  $\text{MgSO}_4^0$  peuvent jouer le même rôle qu' $\text{HSO}_4^-$ . L'hydrogène, en tant qu'agent réducteur, se comporte donc comme la matière organique et la cinétique de la réaction de TSR (Thermal Sulfate Reduction) est contrôlée par l'accepteur d'électron c'est-à-dire le sulfate. Cette discussion mécanistique et cinétique fait le lien avec les nombreuses études sur cette réaction réalisées dans le domaine pétrolier et apporte un éclairage nouveau sur le rôle des agents réducteurs et des paramètres réactionnels en TSR.

En milieu hétérogène, deux minéraux, ont été sélectionnés pour tester l'éventuel effet catalytique des surfaces minérales sur la réduction des sulfates par  $\text{H}_2$  : une argile (la montmorillonite) et un oxyde de fer (la magnétite). Les argiles sont des composants majeurs du Callovo-Oxfordien et la magnétite est un produit de corrosion des aciers. La

montmorillonite n'a pas montré d'effet catalytique sur la réduction des sulfates même à haute température (250°C) et dans des conditions favorables : pH acide et sulfure en solution. Le possible effet catalytique de la magnétite sur la réduction des sulfates en présence d'H<sub>2</sub> (8 bars) a été testé à 120°C dans deux gammes de pH : des pH légèrement acides permettant la sorption des sulfates à la surface de la magnétite et des pH légèrement alcalins, contrôlés par la calcite, représentatifs de l'eau porale du Callovo-Oxfordien. Pour des concentrations en sulfate de 1 à 5 mmol/L et 5 à 10 g/L de magnétite la réduction des sulfates n'a pas pu être observée au bout de 300 heures d'expérience. Dans un contexte de sorption, en présence d'H<sub>2</sub> (0,1mmol/L de sulfate pour 10g/L de magnétite), la réduction des sulfates avait pourtant été observée par Mansour (2008) dans les mêmes conditions expérimentales. Cette réaction n'est donc pas proportionnelle à la quantité de sulfate en solution et semble limitée par la formation d'une fine couche « passivante » de troilite à la surface de la magnétite. Dans le contexte du Callovo-Oxfordien où l'eau porale est riche en sulfates (15 mmol/L) cette réaction présenterait donc une faible extension.

La réduction de la pyrite par l'hydrogène a fait l'objet d'une étude détaillée. Le mécanisme et la cinétique de la réaction ont été décrit en combinant une étude texturale et l'analyse de la solution, pour différentes conditions de température (90 à 180°C) et de pression partielle d'H<sub>2</sub> (0 à 18 bars). Lorsque le pH de la solution est contrôlé par la calcite (7<pH<8), la pyrite est partiellement réduite en pyrrhotite en présence d'hydrogène. Le mécanisme réactionnel résulte d'un couplage entre la dissolution - réduction de la pyrite en présence d'hydrogène et la précipitation de la pyrrhotite à sa surface. La cinétique de la réaction est contrôlée par la dissolution de la pyrite et la diffusion d'H<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>S au travers des précipités de pyrrhotite. La composition du fluide au niveau du front de dissolution et le rôle de la surface de la pyrite comme substrat pour la précipitation de pyrrhotite sont des paramètres clés contrôlant l'avancement de la réaction. L'énergie d'activation de la réaction est de 53 kJ/mol et la loi de vitesse déterminée loin de l'équilibre dépend de la racine carrée du temps et de la pression partielle d'hydrogène.

Pour des températures voisines de 90°C, une perturbation du système soufre induite par l'hydrogène est possible. Celle-ci se traduirait par la réduction de la pyrite en pyrrhotite et la production d'H<sub>2</sub>S. Les mesures effectuées sur le système modèle simplifié pyrite-calcite-H<sub>2</sub> corroborent les observations faites lors des expériences de longue durée à 90°C sur l'altération des pyrites framboïdales du Callovo-Oxfordien en présence d'hydrogène. Elles



permettent également d'expliquer les résultats obtenus lors des expériences à haute température (150 – 250°C) sur ce même assemblage. La loi de vitesse proposée peut être intégrée dans des codes de calculs géochimiques pour évaluer les conséquences de cette réaction à long terme sur la formation du Callovo-Oxfordien.

D'un point de vue plus général, les résultats obtenus dans ce travail améliorent significativement la compréhension et la quantification des cinétiques des réactions redox impliquant l'hydrogène comme donneur d'électron. Ils apportent une vision nouvelle du rôle de l'hydrogène dans certains processus naturels aussi variés que la TSR (Thermal Sulfate Reduction) en contexte pétrolier ou la serpentinitisation au niveau des dorsales médio-océaniques.

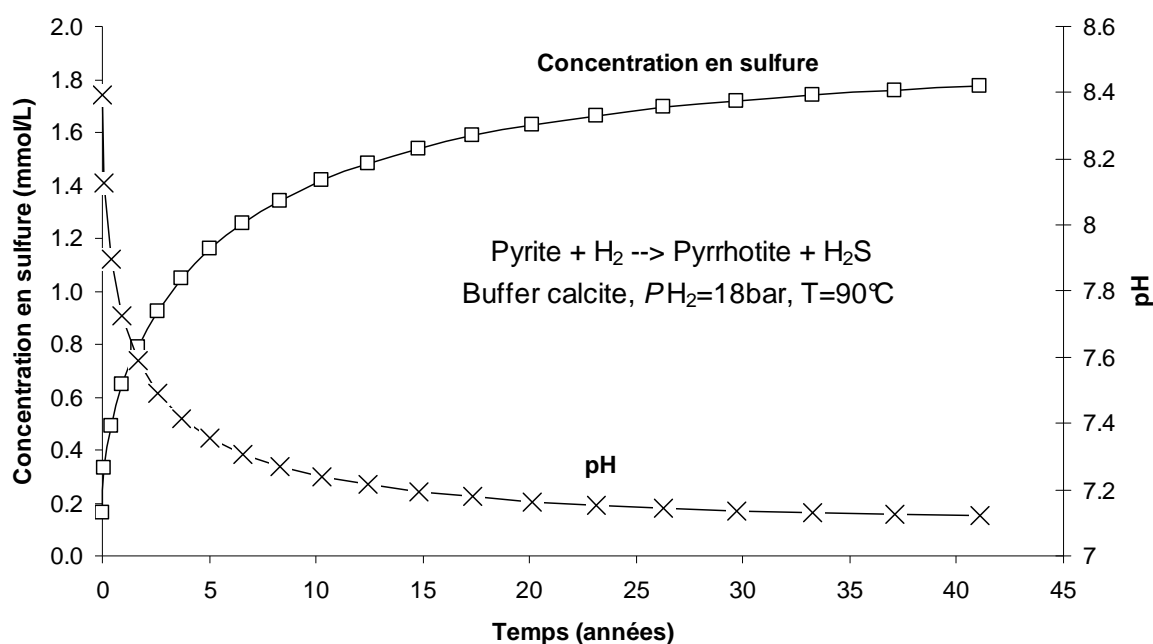
## ***VII.2. Perspectives***

### **VII.2.1. Intégration des résultats dans la démarche de sûreté**

L'application des résultats à la connaissance du comportement géochimique de l'hydrogène en champ lointain représente une des principales perspectives de cette étude. En effet, jusqu'à présent, le rôle de l'hydrogène n'était pas pris en compte dans les simulations numériques évaluant l'impact des interactions entre les produits de corrosions et les argilites dans le contexte d'un stockage de déchets radioactifs. Cette limitation trouvait son fondement dans l'absence de loi cinétique permettant de prévoir le comportement de l'hydrogène et dans certaines suppositions considérant l'hydrogène comme inerte à basse température à l'échelle de plusieurs centaines de milliers d'années, sans catalyse biologique. S'il est vrai que la réduction des carbonates ou des sulfates par l'hydrogène peut être considéré comme négligeable dans le contexte du stockage des déchets radioactif, mais comme nous l'avons montré, il n'en va pas de même pour la pyrite.

Nous avons réalisée une simulation batch simplifiée incluant les paramètres cinétiques issus de notre étude pour évaluer l'impact de la réduction de la pyrite par H<sub>2</sub> dans un système constitué de calcite et comportant 1% en masse de pyrite. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel JCHESS 3.0 (Van der Lee, 2001) en utilisant la base de données thermodynamiques CHESS (tdb). La porosité considérée est de 10% (ordre de grandeur pour les argilites de Callovo-Oxfordien) et le système est saturé en eau. La quantité de pyrite présente pour 1 L

d'eau est alors de 100g. La surface spécifique de la pyrite est de 0,2m<sup>2</sup>/g. Cette valeur est représentative de la surface spécifique des pyrites framboïdales du Callovo-Oxfordien (De Combarieu et *al.*, 2007). La solution initiale, contenant 27 mmol/L de NaCl est mise à l'équilibre avec la calcite et 18 bars d'H<sub>2</sub> à 90°C. Les réactions redox entre espèces du soufre et du carbone sont interdites sauf entre pyrite et pyrrhotite. La cinétique de réduction de la pyrite par H<sub>2</sub> à été définie comme présenté au chapitre VI.3 est calculée pour une durée équivalente à 45 ans. La constante de vitesse à 90°C a été calculée suivant la loi d'Arrhenius déterminée par nos données acquises entre 120 et 180°C. Sa valeur est de 2,1.10<sup>-10</sup> mol/m<sup>2</sup>/sec. Dans ces conditions, seule la pyrrhotite précipite tandis que corrélativement la pyrite est consommée. La réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de sulfure (1,8 mmol/L au bout de 45 ans) et de calcium en solution, ainsi que d'une baisse du pH (de 8,3 à 7,1 au bout de 45 ans). Ces résultats sont présentés sur la Figure VII-1.



**Figure VII-1 :** Variation de la concentration sulfure et du pH en fonction du temps calculée par le programme JCHESS dans le cas d'une réduction de la pyrite sous 18 bars d'H<sub>2</sub> à 90°C et d'une précipitation de pyrrhotite. Le système modélisé s'apparente à celui du Callovo-Oxfordien, pour la pyrite (rapport eau/roche et surface spécifique similaire) mais la minéralogie est simplifiée (uniquement calcite) et la solution ne contient que du sodium et du chlore (27mmol/L)

Au bout de 45 ans, 0,19g de pyrite ont été dissoute et 0,15g de pyrrhotite ont précipité. Dans ce cadre réactionnel, la perte de matière n'aurait qu'un impact très limité sur la porosité, ce qui est logique dans un système contenant peu d'eau (10kg de calcite et 100g de pyrite pour 1L d'eau). Par contre, les caractéristiques de l'eau sont modifiées avec notamment, l'apparition

de sulfure et la diminution du pH. Cette perturbation induit la dissolution de la calcite qui joue son rôle de tampon pour le pH et donc une augmentation de la concentration en calcium en solution.

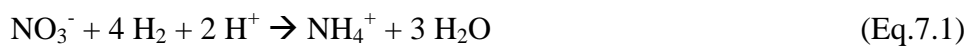
Cette simulation n'est qu'un premier pas vers une transposition aux conditions du stockage. En particulier, les constantes de vitesse définies dans notre étude expérimentale ne sont valables que loin de l'équilibre. Lorsque la solution est proche de l'équilibre avec la pyrite et la pyrrhotite, la quantité de sulfure produit n'est plus proportionnelle à la racine carrée du temps. Dans ce cas, la diminution de la vitesse liée à l'approche de l'équilibre ne reflète plus un contrôle par diffusion mais plutôt un contrôle par effet de complexation de surface pour la pyrite et la pyrrhotite. Les constantes de vitesses et les lois cinétiques ne sont donc plus les mêmes suivant l'écart à l'équilibre. L'effet tampon des argiles pour le pH ou l'hétérogénéité du milieu n'est pas non plus pris en compte. Enfin, sur une plus grande échelle de temps, les flux d'eau et d'hydrogène doivent être intégrés dans des simulations plus élaborées. Cette simulation souligne toutefois l'importance de la prise en compte de la réaction de réduction de la pyrite par  $H_2$  dans l'évaluation du comportement à long terme d'un stockage de déchets radioactifs.

### **VII.2.2. L'impact de l'hydrogène en champ proche : exemple de la réduction des nitrates**

Le champ proche est la partie de l'argilite du Callovo-Oxfordien au contact de la barrière ouvragée. Cette zone bien particulière présente des caractéristiques physiques initiales distinctes du reste de la formation, notamment à cause de l'endommagement lié au forage des galeries. De plus, la compréhension de la réactivité géochimique de cette première « couche » d'argilite est essentielle car elle supporte la plus grande partie des perturbations induites par le stockage. Son rôle de tampon chimique en particulier, est à prendre en compte dans le calcul des flux de matière issus du stockage et transférés dans la formation du Callovo-Oxfordien. De nombreuses études ont déjà montré et quantifié les transformations induites par la dégradation des bétons ou par la migration du fer issu de la corrosion des matériaux métalliques. Cependant, dans ce contexte particulier du champ proche, l'hydrogène pourrait également avoir une réactivité différente de celle envisagée pour le champ lointain. Nous avons évoqué les possibles catalyses de la réduction des sulfates par la magnétite (chapitre

V.4), produit de corrosion des colis de déchet HAVL, mais bien d'autres réactions peuvent intervenir.

Le cas des colis bitumineux de déchets de moyenne activité à vie longue (MAVL), par exemple, offre un cadre d'étude particulier pour la réactivité de l'hydrogène. En effet, ces colis se caractérisent, entre autre par la coexistence de sulfates, de nitrates, de matières organiques, de métaux divers et d'hydrogène. De nouvelles réactions pouvant être induites par l'hydrogène sont donc à prendre en compte, comme la réduction des nitrates par l'hydrogène. La réduction des nitrates par H<sub>2</sub> est thermodynamiquement possible et conduirait in-fine à une production d'ammonium et une augmentation du pH (Eq.7.1).



Une étude préliminaire sur la réduction des nitrates par l'hydrogène à été réalisée. Les détails de ces expériences sont présentés dans l'annexe 1.

Cette étude montre que sans catalyseur, la réduction des nitrates est très lente même à 200°C, mais que celle-ci est mesurable. L'effet catalytique des métaux constitutifs d'un des réacteurs expérimental utilisé a été noté. En présence de l'alliage à base de nickel, chrome, molybdène, et tungstène constituant le réacteur en Hastelloy C 276, la réduction des nitrates par H<sub>2</sub> est extrêmement rapide (quelques heures à 150°C). L'énergie d'activation serait alors de 73 kJ/mol et le temps de demi-vie à 90°C serait de l'ordre de 4000 ans.

A la lumière de ces premières observations, la réaction des nitrates par H<sub>2</sub> dans le contexte du stockage serait possible du fait de la présence d'acier contenant, outre du fer et du carbone, des métaux tels que ceux présents dans l'Hastelloy C276. De plus, une première revue bibliographique sur la question de la réduction des nitrates à basses températures, montre que de nombreux métaux sont des donneurs d'électrons potentiels (sans même la présence d'H<sub>2</sub>).

- réduction rapide (24h) des nitrates par Fe(0), Ni(0), et métaux mixtes Ni-Fe entre 25°C et 200°C (Smirnov et *al.*, 2008) ; augmentation de la vitesse de réduction en présence d'H<sub>2</sub> ;
- réduction rapide (10 à 1000h) des nitrates par Fe(0) à 15°C (Rodriguez-Maroto et *al.*, 2009) ;
- réduction des nitrates par la rouille verte (Bruun Hansen et *al.*, 2001) ;
- réduction de N<sub>2</sub> par Fe<sup>2+</sup> en réaction homogène et hétérogène avec activation photochimique (Wander et *al.*, 2008).

La littérature relative à la réduction des nitrates à basse température est extrêmement riche notamment à cause de l'intérêt porté aux réactions redox susceptibles d'avoir apporté l'énergie nécessaire à la synthèse des premiers acides aminés sur terre (Early-Earth) et à la dépollution des eaux superficielles.

Sur les bases des observations présentées ici ainsi que celles de la littérature, une étude de la réduction des nitrates par Fe(0) ou acier avec ou sans H<sub>2</sub> serait intéressante dans la thématique du stockage des déchets radioactifs autour de la réactivité géochimique de ces espèces. La mesure de la réduction des nitrates par H<sub>2</sub> sans catalyseur, en utilisant des concentrations plus faibles pour permettre une mesure précise, permettrait également de définir la loi de vitesse pour cette réaction.

Des expériences mettant en présence des nitrates avec l'argilite du Callovo-Oxfordien, ou du Fe(0), ou de l'acier, ou de la magnétite avec ou sans hydrogène à basses températures (70°C-150°C) dans des réacteurs en titane sont envisageables.

### **VII.2.3. Vers de nouvelles études expérimentales**

Les études expérimentales sont nécessaires pour apporter aux outils de modélisation leurs données d'entrées. Elles permettent aussi de valider certaines hypothèses conceptuelles préliminaires aux tests de différents scénarios réactionnels.

Dans ce sens, des expériences de cinétiques testant des assemblages minéralogiques de complexités croissantes en présence d'hydrogène constituent une logique à l'évaluation de la réactivité de l'hydrogène dans le Callovo-Oxfordien. L'étude de la réactivité des minéraux ferri-fères (oxyde de fer, argile ferreuse) reste à réaliser. Le rôle de la matière organique ou des bactéries doit également être évalué expérimentalement avec ou sans hydrogène dans des milieux simplifiés.

La finalité de ces études serait d'évaluer la réactivité de l'hydrogène directement dans la formation du Callovo-Oxfordien ou de reproduire les conditions de la formation via des expériences de percolation en colonnes permettant de contrôler l'injection de gaz et de solutions à travers une carotte d'argilite. Le comportement des radionucléides en présence d'hydrogène dans de telles conditions est aussi une perspective d'étude.

#### **VII.2.4. Application des résultats à la problématique des fluides hydrothermaux médio-océaniques.**

La problématique des réactions redox induites par l'hydrogène ne concerne pas uniquement le stockage des déchets radioactifs. En effet, il existe d'autres endroits sur Terre où l'hydrogène est présent en grande quantité. Au niveau des dorsales médio-océaniques, l'hydrogène est produit lors de l'altération de la croûte océanique par l'eau de mer percolante (serpentinisation) et se retrouve dans les fluides hydrothermaux marins. Ces fluides sont souvent riches en soufre et en méthane. La présence de méthane est expliquée par des réactions de type Fischer Tropsch (Eq. 2.4 ; Seewald et *al.*, 2006) et la présence de soufre est souvent liée à une origine magmatique du soufre ainsi qu'à l'activité microbienne se développant sur le plancher océanique au contact de ces sources d'hydrogène (Alt et Shanks, 2003 ; Delacour et *al.*, 2008a et b). Cependant, dans le cadre de l'étude du système soufre, certaines observations peuvent être rediscutées à la lumière des résultats de cette thèse. En effet, les sulfates de l'eau de mer circulant au sein de ces systèmes hydrothermaux sont susceptibles d'être réduits par l'hydrogène. Sous certaines conditions, pH acide et températures supérieures à 250°C, nous avons démontré que le temps de demi-vie des sulfates est inférieur à la centaine de jours. Ces conditions peuvent être rencontrées dans certains systèmes hydrothermaux de hautes températures (>250°C) type fumeurs noirs tels que Logatchev, Rainbow, Snake pit (Charlou et *al.*, 1998, 2002 ; Douvil et *al.*, 2002 ; Schmidt et *al.*, 2007), Lucky Strike (Langmuir et *al.*, 1997), Loki's Castle ou encore TAG. Il est vrai que les sulfates sont principalement précipités sous forme d'anhydrite à ces températures et sont donc présents en faible concentration dans ces fluides. Mais l'hypothèse de la réduction des sulfates par l'hydrogène pourrait expliquer certains fractionnements isotopiques du soufre observés (Shanks et Seyfried, 1987 ; Kiyosu and Krouse, 1990, 1993 ; Rouxel et *al.*, 2003) et les concentrations élevées en H<sub>2</sub>S. De plus, la consommation des sulfates par cette réaction induirait la dissolution de l'anhydrite, constituant une source de sulfate importante, pour maintenir l'équilibre.

De même la pyrite, la pyrrhotite, et la troilite sont des minéraux ubiquistes de ces systèmes hydrothermaux riches en hydrogène à hautes températures comme à plus basses températures (≈150°C) tel que Lost City (Delacour et *al.*, 2008a). Leur origine est souvent expliquée par la rééquilibrage des fluides riches en fer et en soufre dans les conditions très réductrices régnant en profondeur dans ces systèmes hydrothermaux. En présence d'hydrogène la réduction de la

pyrite en pyrrhotite voir même en troilite est possible. Nous l'avons montré à pH légèrement alcalin et dans une gamme de température allant de 90°C à 180°C, mais nous avons aussi réalisé une expérience préliminaire de réduction de la pyrite par H<sub>2</sub> à pH 5 et à 250°C. Dans ces conditions, la formation de pyrrhotite a été également clairement identifiée ainsi que la production associée d'H<sub>2</sub>S. La réaction de réduction de la pyrite en pyrrhotite par H<sub>2</sub> peut donc se produire dans une large gamme de conditions (température, pH) et contribuer à la production de sulfure en solution ainsi qu'au contrôle du potentiel redox et du pH de ces systèmes hydrothermaux.

## **Bibliographie**



## **Bibliographie**

- Alt, J.C. and Shanks, W.C. (2003).** Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: sulfur geochemistry and reaction modeling, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 641–653.
- Alvarez J., Crovetto R. and Fernández-prini R. (1988).** The dissolution of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in water from room temperature to 640K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **62**, 935-940.
- Amrani A., Zhang T., Ma Q., Ellis G. S. and Tang Y. (2008).** The role of labile sulfur compounds in thermal sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(12), 2960-2972.
- Andra (2005)** Dossier 2005 – Référentiel de comportement des colis de déchets à haute activité à vie longue. Public Report (in French), CPR ASCM 04 0015, FDR HAVL-Argile (available on CD-Rom).
- Barnes H.L. (1997).** Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. 3<sup>th</sup> Edition. Wiley, New York.
- Benning, L.G., Wilkin, R.T., Barnes, H.L. (2000).** Reaction pathways in the Fe-S system below 100°C. *Chem. Geol.* **167**, 25-51.
- Bondarenko G.V. and Gorbaty Yu.E. (1997).** In situ Raman spectroscopic study of sulphur-saturated water at 1000 bar between 200 and 500°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1413-1420.
- Bonnissel-Gissinger, P., Alnot, M., Ehrhardt, J.J., Behra, P. (1988).** Surface oxidation of pyrite as a function of pH. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2839-2845.
- Butler, I.B. and Rickard, D. (2000).** Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2665–2672.
- Berndt M. E., Allen D. E., and Seyfried W. E. (1996)** Reduction of CO<sub>2</sub> during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bars. *Geology* **24**, 351-354.
- Bradbury, M.H. and Baeyens, B. (2002).** Sorption of Eu- on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2325-2334.
- Brandes J.A., Boctor N.Z., Cody G.D., Cooper B.A., Hazen R.M., Yoder H.S. (1998).** Abiotic nitrogen reduction on the early Earth. *Nature* **395**, 365–367.
- Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F. (2007).** Kinetics of Water-Rock Interaction. Springer, 840p.

- Bruun Hansen, H.C., Guldberg, S., Erbs, M. and Koch, C.B. (2001).** Kinetics of nitrate reduction by green rusts-effects of interlayer anion and Fe(II):Fe(III) ratio. *Applied Clay Science* **18**:81-91.
- Charlou, J.L., Fouquet, Y., Bougault, H., Donval, J.P., Etoubleau, J., Jean-Baptiste, P., Dapoigny, A., Appriou, P., Rona, P.A. (1998).** Intense CH<sub>4</sub> plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15 degrees 20' N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim Cosmochim Acta* **62**, 2323–2333.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P. and Holm, N. (2002).** Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36° 14'N, MAR), *Chem. Geol.* **191**, 345–359
- Chiondini, G. and Marini, L. (1998).** Hydrothermal gas equilibria : the H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CO-CH<sub>4</sub> system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2673-2687.
- Chirita, P. and Descostes, M. (2006a).** Anoxic dissolution of troilite in acidic media. *Journal of colloid and Interface Science* **294**, 376-384.
- Chirita, P. and Descostes, M. (2006b).** Troilite oxidation by hydrogen peroxide. *Journal of colloid and Interface Science* **299**, 260-269.
- Chivot, J. (2004).** Thermodynamique des produits de corrosion – Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes Eh-pH des systèmes Fe-H<sub>2</sub>O, Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Fe-S-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O, Ni-H<sub>2</sub>O en fonction de la température. *Coll. Sciences et Techniques. Andra.*
- Crozier, T. E. and Yamamoto, S. (1974).** Solubility of hydrogen in water, seawater and NaCl solutions. *J. Chem. Eng. Data* **19**, 242-244.
- Cross M. M., Manning D. A. C., Bottrell S. H. and Worden R. H. (2004).** Thermochemical sulphate reduction (TSR): Experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Org. Geochem.* **35**, 393-404.
- De Combarieu G., Barboux P., Minet Y. (2007)** Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite : from experiments to thermodynamic/kinetic modeling. *Phys. Chem. Earth.* **32**, 977-992.
- Delacour, A, Früh-green, G.L., Bernasconi, S.M., Kelley, D.S. (2008a).** Sulfur in peridotites and gabbros at Lost City (30°N, MAR): Implication for hydrothermal alteration and microbial activity during serpentinization. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 5090-5110.
- Delacour, A., Früh-Green, G.L., Bernasconi, S.M. (2008b).** Sulfur mineralogy and geochemistry of serpentinites and gabbros of the Atlantis Massif (IODP Site U1309). *Geochim et Cosmochim Acta* **72**, 5111-5127.

- Devlin, J.F., R. Eedy, and B.J. Butler (2000)** The effects of electron donor and granular iron on nitrate transformation rates in sediments from a municipal water supply aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* **46**, 81-97.
- Dörr, M., Kassbohrer, J., Grunert, R., Kreisel, G., Brand, W.A., Werner, R.A., Geilmann, H., Apfel, C., Robl, C., Weigand, W. (2003).** A possible prebiotic formation of ammonia from dinitrogen on iron sulfide surfaces. *Angew Chem Int Ed Engl.* **42**, 1540–1543.
- Douville, E., Charlou, J.L., Donval, J.P., Knoery, J. and Fouquet, Y. (1997).** Trace elements in fluids from the new Rainbow hydrothermal field (36°14 N, MAR): a comparison with other Mid-Atlantic Ridge fluids. *EOS Trans. AGU* **78**, p. 832.
- Drobner, E.H., Huber, G., Wächtershäuser, R.D. and Stetter, K.O. (1990).** Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions. *Nature* **346**, 742-744.
- Ellis G. S., Zhang T., Ma Q. and Tang, Y. (2007).** Kinetics and mechanism of hydrocarbon oxidation by thermochemical sulfate reduction. *23rd International Meeting on Organic Geochemistry*. European Association of Organic Geochemists, Torquay, United Kingdom.
- Faure, P., Landais, P. and Griffaut, L. (1999).** Behavior of organic matter from Callovo-Oxfordian shales during low-temperature air oxidation. *Fuel* **78**, 1515-1525.
- Féron, D., Crusset, D. and Gras, J.M. (2008).** Corrosion issues in nuclear waste disposal. *Journal of nuclear materials* **379**, 16-23.
- Galle, C. (2000)** Gas breakthrough pressure in compacted Fo-Ca clay and interfacial gas overpressure in waste disposal context. *Appl. Clay Sci.* **17**, 85-97.
- Gaucher E., Robelin C., Matray J.M., Négrel G., Gros Y., Heitz F.F., Vinsot A., Rebours H., Cassagnabère A., and Bouchet A. (2004)** ANDRA underground research waste laboratory : interpretation of the mineralogical data acquired in the Callovo-Oxfordian formation by investigation drilling. *Phys Chem Earth* **29**, 55-77.
- Gaucher E., Blanc P., Bardot F., Braibant G., Buschaert S., Crouzet C., Gautier A., Girard J.P., Jacquot E., Lassin A., Négrel G., Gros Y., Tournassat C., Vinsot A. and Altmann S. (2006).** Modelling the porer chemistry of the Callovo-Oxfordian formation at the regional scale. *Comptes Rendus Geosciences* **338**, 917-930.
- Gaudin, A., Gaboreau, S., Tinsseau, E., Bartier, D., Petit, S., Grauby, O., Foct, F. and Beaufort, D. (2009).** Mineralogical reactions in the Tournemire argillite after in-situ interaction with steels. *Applied Clay Science* **43**, 196-207.
- Giggenbach, W.F. (1997).** Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heatflow sedimentary basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3763-3785.

- Goldhaber M. B. and Orr W. L. (1995).** Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H<sub>2</sub>S. In: Vairavamurthy, M. A. and Schoonen, M. A. A. Eds.), Geochemical transformations of sedimentary sulfur. *American Chemical Society*.
- Graham, U.M. and Ohmoto, H. (1994).** Experimental study of formation mechanism of hydrothermal pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2187–2202.
- Guillaume, D. (2002).** Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80 °C et 300 °C. PhD Thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, spécialité Sciences de l'Univers, 209 pp.
- Grinenko V. A, Grinenko L. N. and Zagryazahskaya G. D. (1969).** Kinetic isotope effect in high temperature reduction of sulfate. *Geokhimiya* **4**, 484-491.
- Habert, H. (2001).** Réactivité du fer dans les gels et les smectites. PhD Thesis, Université Paris VI, 227p.
- Hall, A.J. (1986).** Pyrite-pyrrhotite redox reactions in nature. *Mineralogical Magazine* **50**, 223-229.
- Hautevelle, Y., Michels, R., Malartre, F., Elie, M., Trouiller, A. (2007).** Tracing of variabilities within a geological barrier by molecular organic geochemistry : Case of the Callovo-Oxfordian sedimentary series in the East of the Paris Basin (France). *Applied Geochemistry* **22**, 736-759.
- Holm, N. G. (1992).** Marine Hydrothermal Systems and the Origin of Life. *Kluwer Academic Publishers*.
- Huang, Y.H., Zhang, T.C., Shea, P.J. and Comfort, D.D. (2003).** Effect of Oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal. *Journal of Environmental Quality* **32**, 1306-1315.
- Huff G.A. and Satterfield C.N. (1984).** Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a reduced fused-magnetite catalyst. *Ind. Engin. Chem. Prod. Res. Develop.* **23**, 851-954.
- Huminicki, D.M.J. and Rimstidt, J.D. (2009).** Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Applied Geochemistry*, In Press.
- Jerz, J.K. and Rimstidt, J.D. (2004).** Pyrite oxidation in moist air. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 701–714.
- Kelley, D.S., Fruh-Green, G.L.. (1999).** Abiogenic methane in deep-seated mid-ocean ridge environments: Insights from stable isotope analyses. *J Geophys Res-Planet* **104**, 10439–10460.
- Kiyosu Y. (1980)** Chemical reduction and sulfur isotope effects of sulfate by organic matter under hydrothermal conditions. *Chem. Geol.* **30**, 47-56.

- Kiyosu Y. and Krouse H. R. (1990)** The role of organic acid in the abiogenic reduction of sulfate and sulphur isotope effect. *Geochemical Journal* **24**, 21-27.
- Kiyosu Y. and Krouse H. R. (1993)**. Thermochemical reduction and sulfur isotopic behavior of sulfate by acetic-acid in the presence of native sulfur. *Geochemical Journal* **27**, 49.
- Lambert, J.M., Simkovich, G., Wlaker, P.L. (1998)**. The kinetics and mechanism of the pyrite-to-pyrrhotite transformation. *Metallurgical and Materials Transaction B* **29B**, 385-396.
- Langmuir, C., Humphris, S., Fornari, D., Van Dover, C., Von Damm, K., Tivey, M.K., Colodner, D., Charlou, J.-L., Desonie, D., Wilson, C., Fouquet, Y., Klinkhammer, G. and Bougault, H. (1997)**. Hydrothermal vents near a mantle hot spot: the Lucky Strike vent field at 37°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, **148**, 69-91.
- Lantenois, S. (2003)**. Réactivité fer metal/smectites en milieu hydrate à 80°C. PhD Thesis, Université d'Orléans, Orléans, France, Spécialité Physique et Chimie des Matériaux, 188 pp.
- Lasaga, A. C. (1984)**. Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.* **89**, 4009-4025.
- Lasaga, A. C. (1998)**. Kinetic theory in the earth sciences. *Princeton University Press*, Princeton.
- Lassabatère T., Dridi W. and Servant G. (2004)**. Gas transfer and mechanical incidence on storage barriers. *Applied Clay Science* **26**, 511-520.
- Laszlo, P. (1987)**. Chemical reactions on clays. *Science* **235**, 1473-1477.
- Levenspiel, O. (1999)**. Chemical reaction engineering. *John Wiley&Sons*, New York. 664pp.
- Liamleam W., and Annachhatre A.P. (2007)**. Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology advances*. **25**, 452-463.
- Luidold, S. and Antrekowitsch, H. (2007)**. Hydrogen as a reducing agent: Thermodynamic possibilities. *JOM* **59**, 58-62.
- Ma Q., Ellis G. S., Amrani A. , Zhang T. and Tang Y. (2008)**. Theoretical study on the reactivity of sulfate species with hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(18), 4565-4576.
- Machel H.G. and Foght J. (2000)**. Products and Depth limits of microbial activity in petroliferous subsurface settings. In: Ridding, R., Awramik, S.M. (Eds.) *Microbial Sediments*. Springer, Berlin.
- Machel H. G. (2001)**. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights. *Sed. Geol.* **140**, 143-175.

- Mahoney J. J., and Strachan D. M. (1987).** Reduction of Sulfate by Hydrogen in Natural Systems: A Literature Review. Prepared for the U.S. Department of energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Submitted to Salt Repository Project Office by Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- Malinin S. D., and Khitarov N. I. (1969).** Reduction of sulfate sulphur by hydrogen under hydrothermal conditions. *Geochemistry international*. **6**, 1022-1027.
- Mansour, C. (2008).** Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression. PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, spécialité Chimie Analytique, 184 pp
- Martin F.A., Bataillon C., Schlegel M.L. (2008).** Corrosion of iron an flow alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *Journal of Nuclear Materials* **379**, 80-90.
- McCollom, T.M. and Seewald J.S. (2001).** A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO<sub>2</sub> to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3769-3778.
- McCollom, T.M. and Bach, W. (2009).** Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 856–875
- Murphy, R. and Strongin, D.R. (2009).** Surface reactivity of pyrite and related sulfides. *Surface Science Reports* **64**, 1-45.
- Nöth S. (1997)** High H<sub>2</sub>S contents and other effects of thermochemical sulfate reduction in deeply buried carbonate reservoirs: a review. *Geol. Rundsch.* **86**, 275-287.
- Ohmoto H. and Lasaga A.C. (1982).** Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1727–1745.
- Ortiz L., Volckaert G., Mallants D. (2002).** Gas generation and migration in Boom Clay, a potential host rock formation for nuclear waste storage. *Engineering Geology* **64**, 287-296.
- Ostertag-Henning, C. and Scheeder, G. (2009).** Molecular hydrogen and the process of thermochemical sulfate reduction. *Goldschmidt Conference Abstracts 2009*, **A979**.
- Parkurst D.L. and Appelo C.A.J. (1999).** User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS (Ed.), Water-resources investigations report 99-4259, Denver, CO, USA.
- Pearson, R.G. (1976).** Symmetry rules for chemical reactions. *Wiley*.
- Perronnet, M. (2004).** Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique. Application au stockage des déchets radioactifs en site argileux. Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Geosciences Department, Nancy, France, 280 pp.

- Peng, D.-Y. et Robinson, D. B. (1976):** A new two constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15**, 1, 59-64
- Pokrovski G.S., Borisova A. Yu., Harrichoury J.-C. (2008).** The effect of sulphur on vapour-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters* **266**, 345-362.
- Postgate J.R. (1984).** The Sulphate-Reducing Bacteria, second ed. Cambridge University Press, Cambridge.
- Postma, D. (1990)** Kinetics of nitrate reduction by detrital Fe(II)-silicates. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **54**:903-908.
- Poulain, S., (2006).** Caractérisation microbiologique de l'argile du Mont Terri et de l'argilite du Callovo-Oxfordien de Meuse/Haute-Marne. Ph.D. Thesis, Université Bordeaux I, Bordeaux, France, Spécialité Chimie Analytique et Environnement, 203 pp.
- Pray H. A., Schweickert C. E. and Minnich B. N. (1952).** Solubility of hydrogen, oxygen, nitrogen, and helium in water. *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1146–1151.
- Putnis, A. (2002)** Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral. Mag.* **66**, 689-708.
- Putnis, A. and Putnis, C. V. (2007)** The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase *J. Solid State Chem.* **180**, 1783-1786.
- Rakshit, S., C.J. Matocha, and G.R. Haszler (2005)** Nitrate Reduction in the Presence of Wüstite. *J Environ. Qual.* **34**:1286-1292.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E. (1988).** The properties of gases and liquids (4<sup>th</sup> ed.), *McGraw-Hill*.
- Robinson B.W. (1973)** Sulfur isotope equilibrium during sulfur hydrolysis at high temperatures. *Earth and Planetary Science Letters* **18**, 443-450
- Rodwell, W.R., Harris, A.W., Horseman, S.T., Lalieux, P., Muller, W., Ortiz Amaya, L., Pruess, K. (1999).** Gas migration and two-phase flow through engineered and geological barriers for a deep repository for radioactive waste. A Joint EN/NEA Status Report, EUR 19122 EN, European Commission, Nuclear Energy Agency, Brussels, Luxembourg, 429 pp.
- Rickard, D. (1997).** Kinetics of pyrite formation by the H<sub>2</sub>S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solution between 25 and 125°C: the rate equation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 115– 134.
- Rickard, D. and Luther, G.W. (1997).** Kinetics of pyrite formation by the H<sub>2</sub>S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solution between 25 and 125°C: the mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 135– 147.

- Reardon, E.J. (1995).** Anaerobic corrosion of granular iron: measurement and interpretation of hydrogen evolution rates. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2936–2945.
- Reardon, E. (2005).** Zerovalent irons: styles of corrosion and inorganic control on hydrogen pressure buildup. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 7311–7317.
- Rodriguez-Maroto, J.M., Garcia-hurruzo, F., Garcia-Rubio, A., Gomez-Lahoz, C., Vereda-Alonso, C. (2009).** Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron, *Chemosphere* **74**, 804-809.
- Rouxel, O., Fouquet, Y. and Ludden, J.N. (2004).** Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2295–2311.
- Russell, M. J., Daia, D. E., and Hall A. J. (1998).** The emergence of life from FeS bubbles at alkaline hot springs in an acid ocean. In *Thermophiles: The Keys to Molecular Evolution and the Origin of Life*. (Eds. J. Wiegand and M. W. W. Adams), pp. 77–126. Taylor and Francis.
- Sala, B., Combraye, P., Erre, R., Benoit, R. and Le Calvar, M. (1991).** Chemistry of sulfur in high temperature water. Reduction of sulfate. *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water reactors*, 502-510, Monterey, California, August 25-29, 1991.
- Samper, J., Lu, C., Montenegro, L. (2008).** Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite. *Phys. Chem. Earth* **33**, S306-S316.
- Schmidt, K., Koschinsky, A., Garbe-Schönberg, D., De Carvalho, L.M. and Seifert, R. (2007).** Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation. *Chemical Geology* **242**, 1-21.
- Schoonen M.A., Xu Y. and Strongin D.R. (1998)** An introduction to geocatalysis. *Journal of Geochemical Exploration.* **62**, 201-215.
- Schoonen M.A., Xu Y. (2001).** Nitrogen reduction under hydrothermal vent conditions: Implications for the prebiotic synthesis of C-H-O-N compounds. *Astrobiology* **1**, 133–141.
- Schoonen M.A. and Strongin D.R. (2005)** Catalysis of electron transfer reactions at mineral surfaces. In: *Environmental Catalysis* (ed Grassian V), pp. 37-60. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Seewald, J.S., Zolotoc, M.Y., McCollom, T. (2006).** Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 446-460.



- Seyfried Jr., W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q. (2007).** Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochim. Cosmochim Acta* **71**, 3872-3886.
- Shanks III, W.C. and Seyfried, W.E.J. (1987).** Stable isotope studies of vent fluids and chimneys minerals, Southern Juan de Fuca Ridge: sodium metasomatism and seawater sulfate reduction. *J. Geophys. Res.* **92**, 11387–11399
- Shvedov, D. and Tremaine, P.R. (2000).** The solubility of sodium sulfate and the reduction of aqueous sulfate by magnetite under near-critical conditions. *Journal of Solution Chemistry* **29**, 889-904.
- Sigg, L. (1999).** Redox potential measurements in natural waters: Significance, concepts and problems, in Redox: Fundamentals, processes and applications. *J. Schüring, et al. Ed., Springer, Berlin.*
- Smirnov, A., Hausner, D., Laffers, R., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A. (2008)** Abiotic ammonium formation in the presence of Ni-Fe metals and alloys and its implications for the Hadean nitrogen Cycle. *Geochemical Transactions*, **8**:5.
- Souza, A.D., Pina, P.S., Leao, V.A., Silva, C.A., Siqueira, P.F. (2007).** The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate. *Hydrometallurgy* **89**, 72-81.
- Stefánsson, A. and Arnórsson S. (2003).** Gas pressures and redox reactions in geothermal fluids in Iceland. *Chemical Geology* **190**, 251-271.
- Stefánsson A. and Seward T. M. (2003).** The stability of chloridogold(I) complexes in aqueous solutions from 300 to 600°C and from 500 to 1800 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4459–4576.
- Stefánsson, A., Arnórsson, S. and Sveinbjörnsdóttir, Á.E. (2005).** Redox reactions and potentials in natural waters at disequilibrium. *Chemical Geology*, **221**, 289-311.
- Strachan D. M. (1988).** Understanding the Kinetics of Sulfate Reduction in Brines by Hydrogen: A Progress Report. Prepared for the U.S. Department of energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Submitted to Salt Repository Project Office by Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- Summers, D.P. (2005).** Ammonia formation by the reduction of nitrite/nitrate by FeS: Ammonia formation under acidic conditions. *Orig Life Evol Biosph.* **35**, 299–312.
- Tertre, E. (2005).** Adsorption de Cs<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup> et des lanthanides sur une kaolonite et une smectite jusqu'à 150°C: Etude expérimentale et modelisation. PhD Thesis, Université Toulouse III, Toulouse, Spécialité Géochimie Expérimentale, 259 pp.
- Thom J., and Anderson G.M. (2007)** The role of thermochemical sulfate reduction in the origin of Mississippi Valley-type deposits. I. Experimental results. *Geofluids* **8(1)**, 16-26.

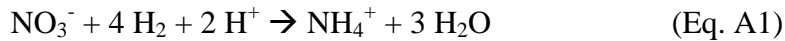
- Toland W. G. (1960).** Oxidation of organic compounds with aqueous sulphate. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1911-1916.
- Truche, L., Berger, G., Destrigneville, C., Pages, A., Guillaume, D., Giffaut, E., Jacquot, E. (2009).** Experimental reduction of aqueous sulphate by hydrogen under hydrothermal conditions: Implication for the nuclear waste storage. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4829-4835.
- Trudinger P.A., Chambers L.A., Smith J.W. (1985)** Low temperature sulfate reduction : biological versus abiological. *Can. J. Earth Sci.* **22**, 1910-1918.
- Van Der Lee, J., (2001).** JCHESS 2.0. Ecole des Mines de Paris, Centre d'information géologique, 2000-2001, <http://chess.ensmp.fr>
- Wächtershäuser, G. (1988).** Pyrite formation, the first energy source of life: a hypothesis. *Systematics Applied Microbiology* **10**, 207–210.
- Wächtershäuser, G. (1993).** The cradle chemistry of life: on the origin of natural products in a pyrite-pulled chemoautotrophic origin of life. *Pure and Applied Chemistry* **65**, 1343–1348.
- Wander, M.C.F., Kubicki, J.D., Schoonen, M.A.A (2008).** Reduction of N<sub>2</sub> by Fe<sup>2+</sup> via homogeneous and heterogeneous reactions Part 1: evaluation of aqueous photochemical, pre-biotic pathways. *Orig. Life Evol. Biosph.* **38** (2), 127-137.
- Wiltowski, T., Hinckley, C.C., Smith, G.V., Nishizawa, T., Saporoschenko, M., Shirley, R.H., Webster, J.R. (1987).** Kinetics and mechanisms of iron sulphide reduction in hydrogen and carbon monoxide. *Journal of Solid State Chemistry* **71**, 95-102.
- Worden R. H. and Smalley P. C. (1996).** H<sub>2</sub>S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff formation, Abu Dhabi. *Chem. Geol.* **133**(1-4). 157-171.
- Worden R.H., Smalley P.C., Cross M.M. (2000)** The influences of rock fabric and mineralogy upon thermochemical sulphate reduction: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Journal or Sedimentary Research* **70**, 1210-1221.
- Xia, F., Brugger, J., Chen, G., Ngothai, Y., O'Neill, B., Putnis, A., Pring, A. (2009).** Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: a case study of the replacement of pentlandite by violarite *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 1945-1969.
- Xu T., Senger R., Finsterle S. (2008).** Corrosion-induced gas generation in a nuclear waste repository : Reactive geochemistry and multiphase flow effects. *Applied Geochemistry* **23**(12), 3423-3433.
- Yang, G.C.C. and Lee, H-L. (2005).** Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. *Water Research* **39**, 884-894.

- Yanisagawa F. (1983).** Inorganic sulfate reduction by hydrogen and behaviour of sulfate isotopes under hydrothermal conditions. Graduate School of Science; Okayama University, Japan.
- Yanagisawa, K. and Yamasaki, N. (1991).** Reduction of haematite to magnetite under controlled hydrothermal conditions with hydrogen gas. *Journal of material science* **26**, 473-478.
- Zhang T., Amrani A., Ellis G. S., Ma Q. and Tang Y. (2008a).** Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H<sub>2</sub>S initiation. *Geochim. Cosmochim. Acta.***72**(14), 3518-3530
- Zhang T., Ellis G. S., Walters C. C., Kelemen S. R., Wang K. S. and Tang Y. (2008b).** Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments. *Org. Geochem.* **39**, 308-328.
- Zimmerman W. H. and Bukur D. B. (1990).** Reaction kinetics over iron catalysts used for Fischer-Tropsch synthesis. *Canadian J. Chem. Eng.* **68**, 292-301.

## **Annexes**

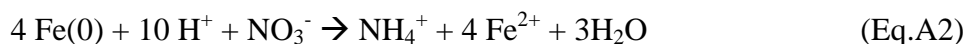
## Annexe 1 : La réduction des nitrates par l'hydrogène

La réduction des nitrates par  $H_2$  est thermodynamiquement possible et conduirait in-fine à une production d'ammonium et une augmentation du pH (Eq . A1).



Le besoin d'une catalyse soit microbienne, soit abiotique des réactions de réduction des nitrates est désormais avéré. Pour une catalyse abiotique, le rôle des oxydes de fer comme catalyseur et donneur d'électron pour la réaction de réduction des nitrates à déjà été démontré : hydroxyde de fer fraîchement précipité (Postma, 1990), de Fe(0) granulaire ou colloïdal (Devlin et *al.*, 2000), de FeO (Rakshit et *al.*, 2005) ou de rouille verte (Green Rust) (Bruun Hansen et *al.*, 2001). La présence d'acier et de phases de corrosion aérobique (hydroxydes de fer, maghémite) et anaérobique (ferrihydrite, magnétite, rouille verte) dans les colis (conteneur en acier inox et noir), les surconteneurs (fibres métalliques des bétons renforcés), la barrière ouvragé (grillage métallique) et dans la zone perturbée de la roche hôte (boulons) pourraient servir de catalyseur.

La cinétique de réduction des nitrates par l'hydrogène (Eq.7.1) n'est pas documentée ni la possible compétition avec d'autres donneurs d'électrons comme le Fe(0) (Eq.A2).



Une étude quantifiant la réduction des nitrates par  $H_2$  avec et sans la présence de différentes « phases métalliques » aurait donc un intérêt dans le cadre du stockage.

Nous proposons ici, une étude préliminaire sur la réduction des nitrates par l'hydrogène en milieu homogène.

Quatre expériences ont été réalisées dans 2 réacteurs différents :

- un réacteur en Hastelloy C 276 (alliage de Ni, Cr, Mo, W, Fe,C)
- un réacteur en Titane.

Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau A.1.

#Ref	Matériaux du réacteur	Température (°C)	$P_{H_2}$ (bar)	Solution KNO <sub>3</sub> (ppm)
#HCNO3	Hastelloy	250	17	520
#HC1NO3	Hastelloy	150	12	500
#HC2NO3	Hastelloy	200	0 (Ar), puis 8	530 + sulfate (400ppm)
#TiNO3	Titane	200	8	520

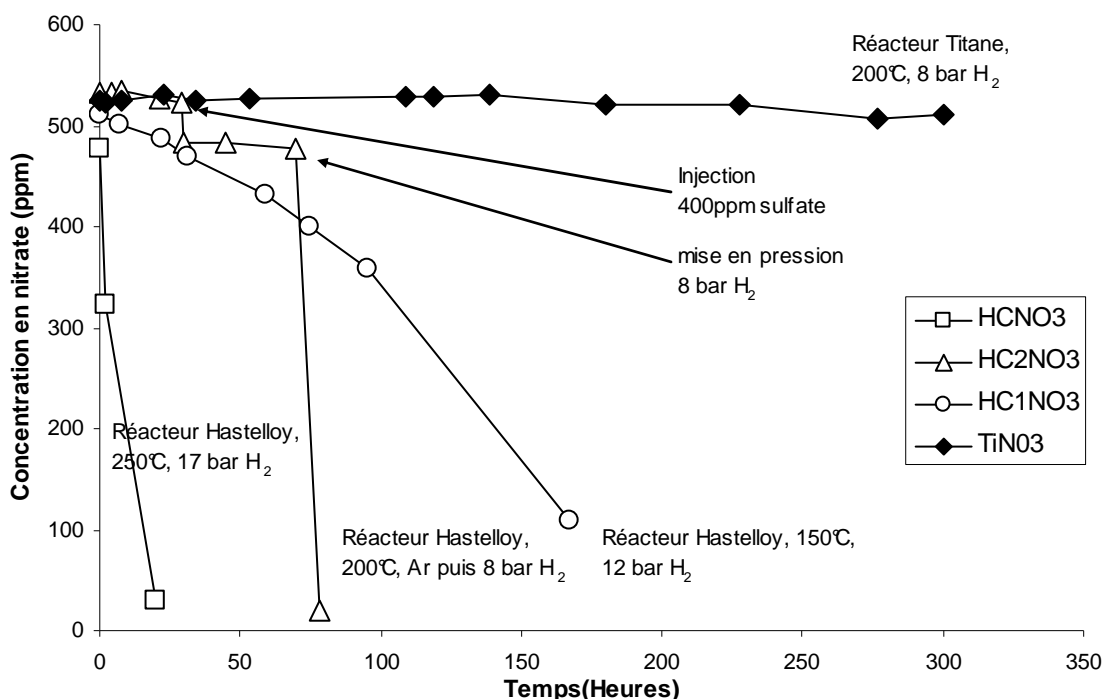
**Tableau A1 : Résumé des conditions expérimentales pour les expériences de réduction des nitrates par H<sub>2</sub>**

Les nitrates sont apportés en solution par dissolution de KNO<sub>3</sub>. Leur concentration est initialement de 500ppm.

La solution est dégazée par barbotage d'argon et les réacteurs sont purgés à l'argon puis pressurisés par un mélange d'Ar/10% H<sub>2</sub>. Le pH est libre, sa valeur initiale se situe autour de 6 à 25°C. Les réacteurs sont ensuite chauffés à la température de l'expérience en moins de 20 minutes et la température est régulée à 1°C près.

La solution est prélevée régulièrement, le pH est mesuré à 25°C et les nitrates sont dosés par chromatographie ionique.

La Figure A1 montre la variation de la concentration en nitrate mesurée dans les solutions prélevées pour chaque expérience en fonction du temps.



**Figure A1** Variation de la concentration en nitrate en fonction du temps mesurée lors d'expérience de réduction des nitrates par  $H_2$  entre 150 et 250°C dans deux réacteurs de construction différentes : Hastelloy C 276 (alliage de Ni, Cr, Mo, W, Fe, C) et titane.

A 250°C (#HCNO3) dans le réacteur en Hastelloy, les nitrates sont totalement réduits en ammonium en moins de 24 h. Le pH en fin d'expérience est de 12,3 à 25°C et une forte odeur d'ammoniac se dégage des solutions prélevées. Dans ces conditions, le temps de demi-vie pour les nitrates est de l'ordre de 3 heures (+ ou - 0,5 h)

A 150°C (#HC1NO3) dans les mêmes conditions ( $P_{H_2}$  légèrement inférieure que pour #HCNO3, mais celle ci n'a que peu d'influence dans la gamme 8- 17 bars comme démontré par l'expérience #HC2NO3), la réduction des nitrates en ammoniac est clairement mesurable et le temps de demi-vie pour les nitrates est de l'ordre de 150h (+ ou - 10h).

A 200°C (#HC2NO3), sans hydrogène (anoxie sous argon), la réduction des nitrates n'est pas mesurable en 70 h d'expérience. Cependant, le pH mesuré à 25°C augmente de 6,7 à 11,16, ce qui correspondrait à une réduction de 15 ppm de nitrate (calcul Phreeqc à 200°C). Des sulfates (400 ppm) ont été injectés (apportée par  $Na_2SO_4$ ) au bout de 30 heures d'expérience pour tester une éventuelle compétition de sorption entre  $NO_3^-$  et  $SO_4^{2-}$  qui inhiberait la réduction. De 30h à 70h d'expérience la réduction des nitrates n'est toujours pas mesurable mais le pH continue d'augmenter lentement jusqu' à 11,2. Au bout de 70 h le réacteur est mis sous pression à 8 bars d'hydrogène. A partir de ce moment la réduction des nitrates est

complète en moins de 10h. Les sulfates présents ne semblent pas jouer de rôle dans la cinétique de la réaction.

A 200°C sous 8 bars d'H<sub>2</sub>, dans le réacteur en titane (#TiNO<sub>3</sub>), aucune réduction des nitrates n'est observable en 300h. A noter que dans les mêmes conditions, mais dans le réacteur en Hastelloy, la réduction est totale en 10 heures (#HC<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>). Cependant le pH augmente lentement de 5,6 jusqu'à 10,24 ce qui correspondrait à une réduction de 5 ppm de nitrate.

La remarque la plus flagrante est l'effet catalytique de l'Hastelloy C 276. En présence de cet alliage l'énergie d'activation serait de 73 kJ/mol. Cette valeur obtenue en supposant un ordre 0 pour la réaction est un ordre de grandeur. Le temps de demi-vie à 90°C serait de l'ordre de 4000 ans. Le métal à lui tout seul suffit à initier la réaction de réduction et les sulfates (anion pouvant perturber la sorption par exemple) ne gênent en rien la catalyse. Sans catalyse (expérience dans le réacteur en titane) la réaction semble être extrêmement lente même à 200°C. A la lumière de ces premières observations, la réaction des nitrates par H<sub>2</sub> dans le contexte du stockage serait possible du fait de la présence d'acier contenant, outre du fer et du carbone, des métaux tels que ceux présents dans l'Hastelloy C276. De plus, une première revue bibliographique sur la question de la réduction des nitrates à basses températures, montre que de nombreux métaux sont des donneurs d'électrons potentiels (sans même la présence d'H<sub>2</sub>).

- réduction rapide (24h) des nitrates par Fe(0), Ni(0), et métaux mixtes Ni-Fe entre 25°C et 200°C (Smirnov et *al.*, 2008) ; augmentation de la vitesse de réduction en présence d'H<sub>2</sub> ;
- réduction rapide (10 à 1000h) des nitrates par Fe(0) à 15°C (Rodriguez-Maroto et *al.*, 2009) ;
- réduction des nitrates par la rouille verte (Bruun Hansen et *al.*, 2001) ;
- réduction de N<sub>2</sub> par Fe<sup>2+</sup> en réaction homogène et hétérogène avec activation photochimique (Wander et *al.*, 2008).

La littérature relative à la réduction des nitrates à basse température est extrêmement riche notamment à cause de l'intérêt porté aux réactions redox susceptibles d'avoir apporté l'énergie nécessaire à la synthèse des premiers acides aminés sur terre (Early-Earth) et à la dépollution des eaux superficielles.

Sur les bases des observations présentées ici ainsi que celles de la littérature, une étude de la réduction des nitrates par Fe(0) ou acier avec ou sans H<sub>2</sub> serait intéressante dans la thématique du stockage des déchets radioactifs autour de la réactivité géochimique de ces espèces. La mesure de la réduction des nitrates par H<sub>2</sub> sans catalyseur, en utilisant des concentrations plus



faibles pour permettre une mesure précise, permettrait également de définir la loi de vitesse pour cette réaction.

Des expériences mettant en présence des nitrates avec l'argilite du Callovo-Oxfordien, ou du Fe(0), ou de l'acier, ou de la magnétite avec ou sans hydrogène à basses températures (70°C-150°C) dans des réacteurs en titane sont envisageables.