



HAL
open science

Effets d'irradiation dans les argiles. Applications environnementale et géologique

Chloé Fourdrin

► **To cite this version:**

Chloé Fourdrin. Effets d'irradiation dans les argiles. Applications environnementale et géologique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT : 2009PA066640 . tel-00656014

HAL Id: tel-00656014

<https://theses.hal.science/tel-00656014>

Submitted on 11 Jan 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité
Physico-chimie des matériaux
(Ecole doctorale 397)

Présentée par

Mlle Chloé Fourdrin
Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Effets d'irradiation dans les argiles. Applications environnementale et géologique.

Soutenue le 20 janvier 2009
devant le jury composé de :

M. Thierry Allard	Directeur de thèse
M. Fabien Thomas	Rapporteur
M. Bernd Grambow	Rapporteur
M. Serge Bouffard	Examineur
M. Georges Calas	Examineur
M. Mostafa Fayek	Examineur
M. Petite Guillaume	Examineur
M. Nicolas Michau	Invité

Université Pierre & Marie Curie -
Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des
doctorants et base de données
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à ME : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MF à Z : 01 42 34 68 51
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

Je tiens tout d'abord à remercier Bernard Capelle pour m'avoir permis d'effectuer ces trois années de thèse au sein de son laboratoire. Mes plus vifs remerciements vont à mon directeur de thèse Thierry Allard, pour toutes les discussions et l'aide qu'il a pu m'apporter au cours de ces années. Il m'a permis d'axer mon travail dans les directions que je souhaitais et m'a encouragé à présenter les résultats de mes travaux dans de nombreuses conférences et à participer à des écoles d'étés.

Je remercie les membres du jury pour avoir pour l'attention qu'ils ont porté à mon travail; ma reconnaissance va spécialement à mes deux rapporteurs Fabien Thomas et Bernd Grambow pour toutes leurs remarques et leur disponibilité. Je remercie aussi Guillaume Petite, Serge Bouffard, Mostafa Fayek (qui a fait un long trajet), Nicolas Michau et Georges Calas.

Ma gratitude va à toute l'équipe de minéralogie environnementale sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour, et en particulier à Etienne Balan pour ses multiples relectures d'un des articles. Merci à Guillaume Morin pour son soutien en ce qui concerne les simulations RPE et sa patience au cours de mon travail de master.

Ces années m'ont donné l'occasion d'effectuer de nombreux déplacements dans d'autres laboratoires. J'ai passé quelques semaines au laboratoire d'environnement et minéralurgie à Nancy (LEM) et je remercie Frédéric Villieras, Odile Barres, Jacques Yvon, Yves Waldvogel, Fabien Thomas ainsi que Angelina Razafitihanamaharvo pour leur accueil chaleureux et les discussions que nous avons échangées. Je tiens aussi à remercier Isabelle Monnet du GANIL pour son accueil et sa disponibilité qui m'a permis de pouvoir faire quelques siestes pendant ces longues heures d'irradiation en continu. Un grand merci aussi à Claire Boukari ainsi qu'à toute l'équipe de Semiramis du CSNSM qui nous ont toujours accordé du temps d'irradiation, et pour les discussions sur l'accélérateur.

Enfin, je tiens à remercier tous les autres membres de l'IMPMP qui contribuent tous les jours à la bonne ambiance qui règne dans ce laboratoire. Je remercie Simon pour ces années passer dans le même bureau où l'on a vu défiler pas mal de monde et nos franches rigolades. Merci à Marc et Gérald, les derniers co-bureaux avec lesquels l'ambiance de travail était plus sérieuse et très chouette. Merci à Agnès, Dominique, Emmanuel pour toutes les longues discussions sur la goethite qui vont forcément finir par aboutir à quelque chose. Merci à Nicolas Menguy de m'avoir permis de faire du MET et des cartographies sur des échantillons qui contenaient toute la table de Mendeleiev. Merci à tous les autres co-thésards pour les soirées et les bons moments passés ensemble: Amélie J et B, Coralie, Marion, Olivier, Merlin, Dik. Et les plus grands: Delphine Cabaret pour ses conseils micro-ondes et son expérience de jeune maman, Michele pour toutes ses blagues et merci aussi à tous ce que je ne cite pas.

Toutes mes pensées à ma famille et merci pour leur soutien constant. Ainsi qu'à ma fille qui a bien poussé tout au long de ma rédaction et qui a eu la bonne idée de ne pas naître avant la soutenance, à Boris et Maïeul maintenant.

RESUME

Les défauts d'irradiations dans les minéraux présents à la surface de la terre ont donné lieu à de nombreuses études. Parmi ces minéraux, les argiles ont des propriétés (capacité de rétention des radioéléments, gonflement...) qui les rendent utiles dans le cadre du stockage des déchets radioactifs. Afin de s'assurer de la stabilité des argiles se trouvant autour du colis de déchets, il est nécessaire d'étudier leurs propriétés physico-chimiques après irradiation.

Cette thèse est séparée en trois parties qui sont axées autour de cette thématique. Dans une première partie, nous verrons quels sont les effets des rayons alpha sur la surface spécifique de la kaolinite et nous exposerons les phénomènes physiques induits par ces rayonnements ionisants.

La seconde partie traitera de la solubilité des smectites amorphisées dans un milieu basique et plus particulièrement de la cinétique de dissolution. Nous verrons que cette dissolution est favorisée par l'amorphisation.

Enfin dans une troisième partie, nous nous sommes intéressés au géosystème analogue naturel de Nopal (Chihuahua, Mexique), où le dosimètre kaolinite peut permettre d'étudier les migrations anciennes de l'uranium au sein de la roche.

ABSTRACT

Irradiation defects in minerals present at the earth surface gave rise to an important number of studies. Among these minerals, clays possessed properties (cationic exchange capacity, swelling properties) which make them suitable candidate for the retention of actinides in the context of high level radioactive waste storage. In order to insure the stability of the clay located around the waste, it is necessary to study their physico-chemical properties after irradiation. This thesis is divided in three parts that are related to this thematic.

In the first part, we will discuss the effect of ionizing irradiation of alpha particles on the specific surface area of kaolinite and the consequences of such an irradiation on the observed spectra by IRTF.

The second part is dealing with the solubility of amorphized smectite in alkaline conditions and more especially with the dissolution kinetics. We will present new results on this process.

Finally, in the third part, we studied a natural analogue geosystem Nopal which is located in Chihuahua (Mexico). We will discuss how the kaolinite dosimeter can be a powerful tool to assess ancient uranium migration in the U-deposit.

INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE 1	15
LES ARGILES	15
1.1 GENERALITES	15
1.2 ROLE DES ARGILES DANS LE STOCKAGE DES DECHETS RADIOACTIFS	15
1.3. LA KAOLINITE	16
1.4 LA SMECTITE	18
1.5 CHOIX ET PURIFICATION DES ECHANTILLONS	19
1.5.1 Kaolinite	19
1.5.2 Montmorillonite	21
CHAPITRE 2	23
IRRADIATIONS EXPERIMENTALES	23
2.1. RAPPELS SUR LES INTERACTIONS RAYONNEMENT / MATIERE	23
2.1.1 Sources de rayonnement dans la nature et dans un site de stockage	23
<i>a/ La radioactivité α</i>	24
<i>b/ La radioactivité β</i>	25
<i>c/ La radioactivité γ</i>	26
2.1.2. Les différents types d'interaction	28
<i>a/ Description des interactions</i>	28
<i>b/ Collisions élastiques.</i>	29
<i>c/ Collisions inélastiques</i>	31
<i>d/ Parcours d'un ion dans un solide</i>	31
2.1.3 Création/décoration de défauts induites par irradiation	32
<i>a/ Les défauts étendus</i>	32
<i>b/ Les défauts ponctuels</i>	34
<i>c/ Caractérisation des défauts ponctuels</i>	35
2.2. LES IRRADIATIONS ARTIFICIELLES	35
2.2.1. Irradiations alpha sur l'accélérateur <u>Aramis</u> (Orsay)	36
<i>a/ L'accélérateur</i>	36
<i>b/ La préparation des échantillons</i>	36

<i>c/ Choix de la fluence de travail et calcul de la dose d'irradiation</i>	37
2.2.2 Grand accélérateur national d'ions lourds (GANIL, Caen)	38
<i>a/ Irradiations IRRSUD</i>	38
<i>b/ Irradiations SME</i>	39
CHAPITRE 3	41
LES EFFETS DU RAYONNEMENT ALPHA SUR LES PROPRIETES DE LA KAOLINITE	41
3.1 RAPPEL DES PARAMETRES D'IRRADIATION	43
3.2 PROPRIETES DE SURFACE DE LA KAOLINITE IRRADIEE	43
3.2.1 Echantillons étudiés	44
3.2.2 Volumétrie d'azote point par point	44
<i>a/ Méthode de détermination de la surface spécifique</i>	44
<i>b/ Influence de l'irradiation</i>	45
3.2.3 Volumétrie basse pression	46
<i>a/ Apports de la méthode</i>	46
<i>b/ Protocole expérimental</i>	48
<i>c/ Résultats préliminaires : influence du dégazage</i>	49
<i>d/ Nouveau domaine dû à l'irradiation</i>	52
3.2.4 Conclusion : apports des techniques de sorption	58
3.3 PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DE LA KAOLINITE IRRADIEE	59
3.3.1 Rappels sur les défauts d'irradiation (détectés par RPE)	59
3.3.2 Rappel sur la structure à l'échelle moléculaire (IRTF)	64
3.3.3 Article publié dans Physics and Chemistry of Minerals.	67
3.4 CONCLUSION	89
CHAPITRE 4	91
ETUDE DES EFFETS D'IRRADIATION AUX IONS LOURDS SUR LA CINETIQUE DE DISSOLUTION DES SMECTITES	91
4.1 RAPPEL DES PARAMETRES D'IRRADIATION	91
4.2 DETERMINATION DE LA FLUENCE D'AMORPHISATION	92
4.2.1 Irradiations sur IRRSUD	92
4.2.2 Irradiations sur SME	93

4.2.3 Amorphe par recuit ou irradié	95
4.3 ETUDE DE LA DISSOLUTION DE LA SMECTITE PAR IMAGERIE	97
4.3.1 Morphologie des particules par microscopie à force atomique	97
4.3.2 Observations de l'échantillon attaqué en microscopie électronique à balayage (MEB)	102
4.4 ARTICLE EN PREPARATION POUR ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY	104
4.5 CONCLUSION	123
CHAPITRE 5	125
APPLICATION AUX MIGRATIONS ANCIENNES DE RADIOELEMENTS. NOUVELLE APROCHE DE L'ANALOGUE NATUREL DE NOPAL	125
5.1 CONTEXTE DE L'ETUDE DES ANALOGUES NATURELS	125
5.1.1 Rappels sur la sécurité des sites de stockage	125
5.1.2 Applications du dosimètre kaolinite au traçage d'anciennes migrations de radioéléments	126
5.2 DOSIMETRIE SUR LES MINERAUX NATURELS – RAPPELS	129
5.2.1 Principe	129
5.2.2 Débits de dose délivrés dans le milieu naturel	131
<i>a. Cas du milieu infini</i>	131
<i>b. Facteurs influençant le débit de dose</i>	131
5.2.3 Courbes de dosimétrie	133
5.2.4 Efficacité des rayonnements	134
5.2.5 Calcul et interprétation des paléodoses.	135
5.2.6 Conclusions	135
5.3 ARTICLE EN PREPARATION POUR CHEMICAL GEOLOGY	136
5.4 CONCLUSION	161
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	163
<u>BIBLIOGRAPHIE*</u> (HORS ARTICLES)	167

INTRODUCTION GENERALE

Les argiles sont des matériaux ubiquistes à la surface de la terre qui possèdent des propriétés physiques et chimiques très variées. Par exemple, la smectite est une argile gonflante qui présente une capacité de rétention des cations très élevée. Ce sont ces propriétés qui confèrent aux argiles un intérêt particulier dans de nombreux domaines scientifiques: de l'industrie cosmétique à la biologie en passant par l'industrie du papier, les argiles sont aussi envisagées comme barrières pour le stockage des déchets nucléaires à haute activité.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la problématique générale du stockage de déchets nucléaires à haute activité. En particulier, nous nous sommes intéressés aux changements de propriétés des argiles sous irradiations. Pour évaluer la sûreté des sites de stockage, de nombreuses études ont été effectuées sur la résistance aux radiations de verres contenant le colis (Delaye et Ghaleb 2000), sur la résistance mécanique des argiles (Madsen 1998, Meunier et al. 1998), ainsi que sur les processus de dissémination des radionucléides dans l'environnement (Allard et al. 1998 et références incluses). Toutefois, peu de travaux ont porté sur les changements de propriétés des argiles qui pourraient survenir sous irradiation. Il est cependant connu que les rayonnements vont générer des défauts ponctuels ou étendus susceptibles de modifier la structure atomique ou électronique de l'argile. Par conséquent, ses propriétés macroscopiques peuvent aussi être modifiées. La distinction du type de rayonnement, à savoir ionisant ou non ionisant est primordiale pour reproduire expérimentalement les conditions d'un stockage, car le dépôt d'énergie et la production de défauts seront différents. À titre d'exemple, les rayonnements ionisants produiront des défauts ponctuels dans une large gamme de doses, alors que les ions lourds à faible énergie, produiront des endommagements significatifs de la structure, pouvant conduire à l'amorphisation du minéral.

À ce jour, des défauts d'irradiation ponctuels ont été mis en évidence dans la kaolinite, la dickite, la smectite et l'illite (Clozel et al. 1994, Sorieul et al. 2005, Morichon et al. 2007) par résonance paramagnétique électronique: il s'agit des trous électroniques localisés sur des atomes d'oxygène que l'on différencie par leur nature et leur stabilité thermique (Angel et al.

1974). Ce sont des défauts que l'on retrouve dans les argiles naturelles et qui peuvent être reproduits par irradiations artificielles. La connaissance et la caractérisation de ces défauts ont permis de reconstituer des migrations anciennes d'uranium dans la géosphère (Ildefonse *et al.* 1990, Muller *et al.* 1992, Allard et Muller 1998, Allard *et al.* 2007) et de dater des sédiments (Balan *et al.* 2005). En effet, sur la base d'irradiations artificielles, une dosimétrie peut être établie, permettant ainsi de déterminer une paléodose reçue par les argiles (Allard *et al.* 1994). Cette paléodose est ensuite, selon les contraintes existant sur le système naturel, convertie en concentration équivalente d'uranium responsable de la production de défauts (milieu ouvert) ou en âge de l'argile (milieu fermé).

Ainsi, les principales études ont porté sur la production de défauts ponctuels et ses applications. Les changements de propriétés physico-chimiques induits par irradiation dans une gamme de doses compatible avec le stockage à haute activité (maximum 10^{10} Gy) sont moins documentés. Des travaux portant sur les variations de la surface spécifique montrent qu'il existe une faible évolution de la surface spécifique après des irradiations gamma de 1.1 MGy (Ploetze *et al.* 2003, Pushkareva *et al.* 2002). Cependant, ces variations ne montrent pas de cohérence entre les différents types d'argiles étudiées. Par ailleurs, une évolution de la capacité d'échange cationique (atteignant 25%) de la smectite a été observée par Nikirofov *et al.* (1991). Malgré l'importance des effets d'irradiation sur les propriétés des argiles pour le stockage, on manque encore d'études systématiques permettant de confirmer les résultats déjà obtenus et intégrant des doses compatibles avec le stockage (Allard et Calas 2008). Par exemple, on ne connaît pas l'influence de l'irradiation sur les propriétés de surface de l'argile. Pourtant, l'apparition de charges dans les feuillets pourrait mener à un changement de la charge de surface et par conséquent à une modification de l'affinité entre les radionucléides et la surface. Un autre volet de ce travail concerne les argiles amorphisées par irradiation. Récemment, il a été mis en évidence que l'amorphisation de la smectite pouvait avoir lieu en 1000 ans dans le cas d'une fuite des émetteurs alpha (Sorieul *et al.* 2008). De plus, il est connu que la capacité d'échange ionique des smectites amorphisées par traitement thermique diminue de façon très importante entre 400 et 600°C (Gu *et al.* 2001). Ces résultats mettent en avant la possibilité de variations importantes des propriétés physico-chimiques de la smectite amorphisée. En outre, il est possible que la cinétique de dissolution de la smectite soit affectée. En effet, il a été montré sur divers silicates comme le mica que l'irradiation entraînait une augmentation de la cinétique de dissolution (Petit *et al.* 1987). Ce résultat reste à démontrer dans le cas de la smectite.

Dans cette thèse, nous nous sommes donc attachés à évaluer les changements éventuels des propriétés physico-chimiques d'argiles sous irradiations ionisantes. Ce choix d'étudier uniquement les effets des rayonnements ionisants a été motivé par des limitations expérimentales afin d'obtenir des matériaux irradiés de façon homogène. Les échantillons sélectionnés pour ce travail ont été : la kaolinite, argile considérée comme modèle par la simplicité de sa structure et de sa composition ; et la montmorillonite, plus directement en rapport avec le concept de stockage. Par ailleurs nous avons appliqué les connaissances acquises sur les défauts d'irradiation à l'étude des migrations des radioéléments pour un analogue naturel d'un site de stockage de déchets nucléaires à haute activité.

Les deux premiers chapitres de ce travail sont des rappels sur la structure des argiles et sur les interactions rayonnement-matière. Dans le troisième chapitre, les résultats qui ont été obtenus sur les modifications des propriétés physico-chimiques et spectroscopiques de la kaolinite irradiée par des ions He^+ sont présentés. Ces résultats portent sur la surface spécifique de la kaolinite dans une gamme de doses de 11 à 214 MGy. Par ailleurs, des changements ont été observés sur le spectre infrarouge des kaolinites dans une gamme de dose comprise entre 21 et 427 MGy. Ces variations seront interprétées par des simulations du spectre infrarouge.

Le chapitre 4 porte sur l'étude de la cinétique de dissolution de la smectite amorphisée par des rayonnements ionisants. Les études précédentes sur l'amorphisation des smectites avaient été réalisées soit par dopage avec des émetteurs alpha (Pusch 1994), soit par des ions lourds de faible énergie (Sorieul 2003), soit sur des particules isolées sous faisceau électronique (Sorieul et al. 2008, Gu et al. 2001). Ces méthodes ne permettaient pas de recueillir suffisamment d'échantillon pour des études macroscopiques. Afin de contourner cette difficulté, nous avons réalisé des irradiations au GANIL (Caen, France) avec des ions lourds de très haute énergie (925 MeV), qui déposent leur énergie par interactions ionisantes. Les effets de l'amorphisation sur la cinétique de dissolution ont été suivis par microscopie à force atomique et colorimétrie.

Le chapitre 5 présente une nouvelle étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) des migrations éventuelles de l'uranium dans le système analogue naturel de Nopal (Chihuahua, Mexique). L'utilisation du dosimètre kaolinite a déjà donné lieu à de nombreuses études, notamment sur ce système (Allard et al. 2007 et références incluses, Balan et al. 2005). Toutefois, les travaux précédents étaient basés sur des courbes de dosimétrie d'échantillons

modèles. Pour ce travail de thèse, les échantillons utilisés pour la dosimétrie ont été d prélevés sur le site. Grace à ces échantillons, les concentrations en uranium responsables des défauts observés ont pu être calculées. Cette quantité calculée d'uranium est moyennée dans le temps, et il est alors possible de la comparer à celle mesurée aujourd'hui dans nos échantillons afin de déterminer s'il y a eu un lessivage ou une accumulation de l'uranium dans différents échantillons du système.

Chapitre 1

LES ARGILES

1.1 GENERALITES

Les argiles sont des minéraux finement divisés que l'on trouve dans les sols, les sédiments et les altérations hydrothermales. Ces minéraux sont des phyllosilicates constitués de feuillets élémentaires. Les feuillets ont une épaisseur de l'ordre du nanomètre avec une extension latérale pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres. On distingue les phyllosilicates 1:1, 2:1 ou 2:1:1 selon l'empilement des couches de tétraèdres d'oxyde de silicium et d'octaèdres d'oxy-hydroxyde métallique, le métal étant soit trivalent (aluminium ou, plus rarement, fer), soit bivalent (magnésium) (Brindley et Brown 1983).

Les argiles sélectionnées pour cette thèse sont la kaolinite (1:1) et la montmorillonite (2:1). Ces minéraux se distinguent par une forte surface spécifique (de $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la montmorillonite MX80 purifiée) et une charge de surface permanente liée aux substitutions hétérovalentes dans leur structure ou une charge variable dépendant du pH et associée aux sites de bordure de feuillets. La réactivité des argiles, leur capacité de rétention des cations et le cas échéant leur propriété de gonflement en font des matériaux envisagés comme barrière ouvragée ou comme roche encaissante dans les sites de stockage de déchets nucléaires.

1.2 ROLE DES ARGILES DANS LE STOCKAGE DES DECHETS RADIOACTIFS

En France, les argiles sont envisagées comme matériaux constituants de plusieurs parties d'un site profond de stockage de déchets hautement radioactifs. Elles peuvent faire

partie du milieu géologique dans lequel les galeries sont creusées. Le site de Bure (Meuse/Haute-Marne) pour le laboratoire souterrain est caractérisé par une succession de couches géologiques avec des propriétés contrastées et c'est dans le Callovo-Oxfordien (argilite Cox) à environ 500 m de profondeur que pourraient être implantés les colis.

On trouvera aussi des argiles disposées dans la barrière ouvragée : autour des colis et en interface avec l'argilite qui forme le milieu géologique. La fonction de ces barrières ouvragées est d'être le premier tampon physico-chimique en cas de fuite du colis. Elles constituent une barrière permettant de limiter la lixiviation des colis et par suite la dissémination des radionucléides. Par ailleurs, les argiles pourraient obturer des parties d'accès aux alvéoles de stockage et seraient dans ce cas destinées au scellement comme barrière hydraulique.

Des argiles comme la bentonite peuvent être retenues comme référence, pour la barrière ouvragée et les scellements, du fait de leur très faible perméabilité dans les conditions de confinement de l'ouvrage, de leur forte capacité de rétention des cations et de confinement des radionucléides, et enfin de leurs grandes capacités de gonflement et de plasticité. Ces propriétés permettent d'envisager de constituer à de multiples échelles de grandeur, un milieu microporeux continu et homogène, de faible perméabilité, en contact hydraulique étroit avec les autres composants du stockage.

1.3. LA KAOLINITE

La kaolinite est un minéral très commun dans les altérations supergènes. On trouve ce minéral dans les trois environnements qui caractérisent la surface de la terre : les sols, les altérations hydrothermales et les sédiments, où il est couramment associé à des phases accessoires (oxyde de fer, titane, illite...).

C'est un minéral finement divisé et la taille de ses cristallites peut atteindre plusieurs microns. Dans le cas d'absence de substitution, sa formule idéale est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. C'est un phyllosilicate de type 1:1. Un feuillet se compose d'une couche de tétraèdres contenant les ions Si^{4+} et d'une couche d'octaèdres contenant les ions Al^{3+} (figure 1.1). Un tiers des sites octaédriques est vacant, les deux autres sont occupés par les ions Al^{3+} : la kaolinite est par conséquent une argile de type dioctaédrique. L'ajustement de ces deux couches et l'occupation dioctaédrique de l'aluminium entraînent une distorsion des polyèdres de coordination (Giese 1988) : les arêtes partagées des octaèdres sont courtes, la cavité de la couche tétraédrique est ditrigonale. L'épaisseur d'un feuillet T-O comprenant l'espace interfoliaire est d'environ 7,1 Å

selon l'axe c . Chaque feuillet a une charge électrostatique théoriquement nulle et la cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogène faibles entre les OH de surface de la couche octaédrique et les oxygènes de base des tétraèdres du feuillet suivant. Par ailleurs, chaque feuillet est décalé par rapport au feuillet adjacent de $a/3$ (figure 1.2) (Bailey 1963).

Les différences dans la symétrie de la maille, la nature du site vacant ainsi que le nombre de feuillets contenus dans la maille élémentaire permettent de séparer la kaolinite de ses autres polytypes (nacrite et dickite).

L'affinement Rietveld de données de diffraction d'une kaolinite hydrothermale bien cristallisée de Keokuk a montré que l'argile possède une structure triclinique et appartient au groupe d'espace $C1$ (Bish et Von Dreele 1989, Bish 1993). Les paramètres de maille obtenus sont les suivants :

$$\begin{array}{lll} a = 5,16 \text{ \AA} & b = 8,94 \text{ \AA} & c = 7,40 \text{ \AA} \\ \alpha = 91,7^\circ & \beta = 104,9^\circ & \gamma = 89,8^\circ \end{array}$$

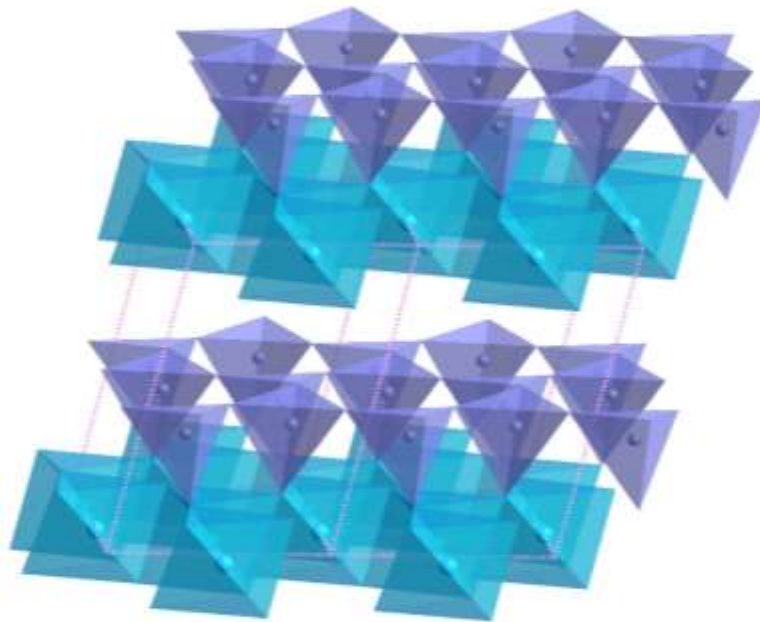


Figure 1.1 : La structure de la kaolinite (Wyckoff 1968)

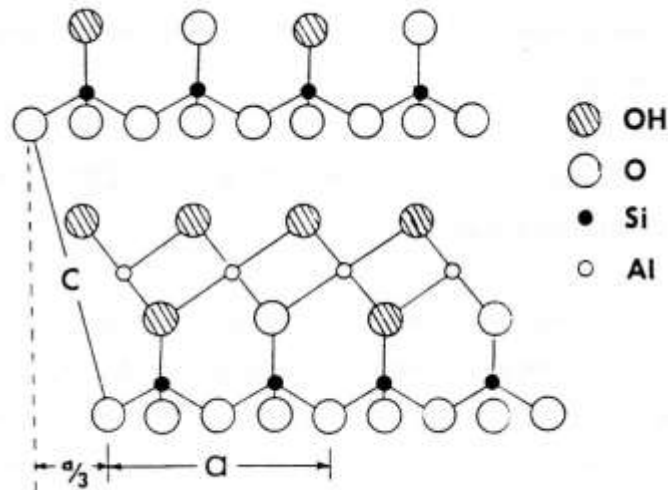
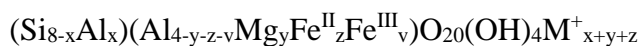


Figure 1.2 : mode d'empilement des feuillets avec une translation de $a/3$

1.4 LA SMECTITE

La smectite est un minéral fréquent dans les sols et les sédiments comme la bentonite. Elle est constituée d'empilements de feuillets élémentaires formés par trois couches : deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique (feuillets de type 2:1). Contrairement à la kaolinite, elle peut être di- ou trioctaédrique selon le taux d'occupation des sites octaédriques. Dans le cadre de cette thèse, nous étudierons plus particulièrement un type de smectite : la montmorillonite (figure 1.3). Les montmorillonites sont des smectites dioctaédriques dont les substitutions isomorphiques sont principalement localisées dans la couche octaédrique. Ces substitutions créent un déficit de charges positives compensé par l'addition d'une couche cationique interfoliaire (figure 1.3). La formule générale de la montmorillonite est :



avec M^+ représentant le ou les cations interfoliaires (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...)

Le feuillet de la montmorillonite peut être décrit par un groupe de symétrie plan. La maille est de groupe d'espace $C 2/m$ avec comme paramètres de maille :

$$a \neq b \neq c \text{ et } \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

Les dimensions a et b ainsi que l'angle β varient en fonction de la substitution dans les couches, tandis que la dimension c varie en fonction du nombre de couches de molécules polaires adsorbées (eau, molécules, matière organique...).

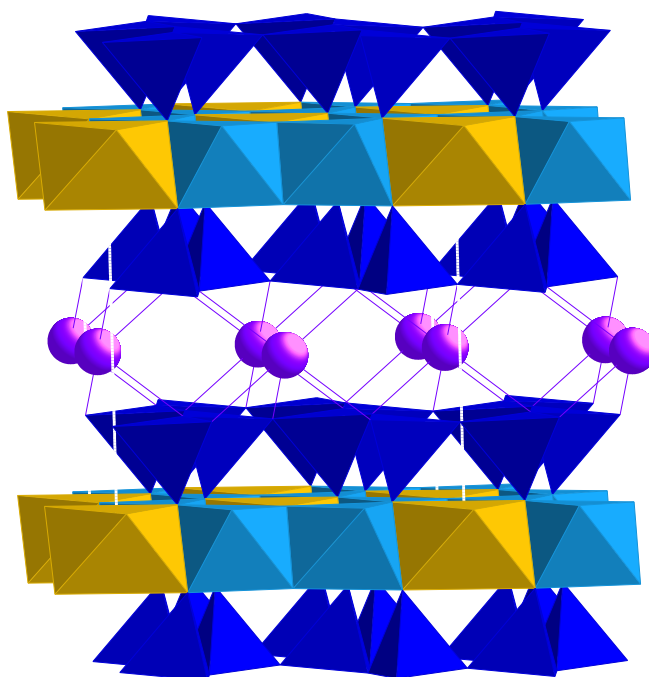


Figure 1.3: smectite triocatédrigue (Tsipursky et Drits 1984)

1.5 CHOIX ET PURIFICATION DES ECHANTILLONS

1.5.1 Kaolinite

Les échantillons de kaolinite étudiés au cours de cette thèse sont de trois types. Deux échantillons de référence ont été utilisés afin d'étudier les changements des propriétés physiques et spectroscopique avant et après irradiation : DCV et KGa2 provenant respectivement de Decazeville, France (DCV) et du bassin de Georgie, USA (KGa2). Ils ont été choisis en fonction de leur spécificité de départ. Pour l'échantillon provenant de Decazeville, sa surface spécifique faible, de l'ordre de $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ainsi que sa très bonne cristallinité en font un échantillon de choix pour étudier les variations du spectre infrarouge après irradiation. L'échantillon Kga2 de la Clay Mineral Society est quant à lui faiblement ordonné (Sayed *et al.* 2005), mais sa surface spécifique élevée ($\approx 20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) permet de mesurer les évolutions de celle ci plus facilement sous irradiation. En outre, l'échantillon KGa2 contient du quartz en phase minoritaire $\approx 2\%$ (The Clay Mineral Society 2001).

Dans la dernière partie de cette thèse, tous les échantillons étudiés ont une phase majoritaire de kaolinite. Ils ont été prélevés sur des carottes provenant d'une ancienne mine d'uranium au Mexique, le site de Nopal, considéré comme analogue naturel pour le site de stockage de déchets nucléaires envisagé par les USA (site de Yucca Mountain). Les échantillons ont été recueillis par microprélèvement au niveau de pseudomorphoses de feldspaths à l'aide d'une fraise diamantée. Cet échantillonnage complète celui réalisé lors d'études antérieures (Allard et *al.* 1998). Il est destiné à utiliser un nouveau modèle de dosimétrie des rayonnements ionisants pour mettre en évidence des migrations anciennes d'uranium dans le système de Nopal.

Pour les deux échantillons de kaolinite étudiés dans la première partie de ce travail, nous avons choisi de travailler sur une fraction argileuse définie comme¹ :

$\Phi < 5 \mu\text{m}$ pour l'échantillon DCV

$\Phi < 2 \mu\text{m}$ pour l'échantillon Kga2

¹ La séparation de la phase désirée a été obtenue par sédimentation de l'argile. La durée de sédimentation est donnée à partir de l'équation de Stokes (Robert et Tessier 1974):

$$v = \frac{2gr^2(\rho_{particule} - \rho_{liquide})}{9\eta}$$

avec v vitesse de sédimentation en cm/s
 g constante de gravitation en cm/s²
 $\rho_{particule}$ densité de l'argile de 2,62 g/cm³
 $\rho_{liquide}$ densité de l'eau
 η viscosité du liquide en poise (0,01053 poises à 18°C)

On peut donc obtenir une durée de chute à partir de cette relation.

échantillon	origine	minéral majoritaire	minéraux accessoires	fraction	surface spécifique m ² /g	expériences réalisées
DCV	Aveyron, France	kaolinite	0	< 5 mm	1	irradiation IRTF
KGa2	Géorgie, USA	kaolinite	quartz	< 2 mm	20	irradiation BET
série Nopal	Chihuahua, Mexique	kaolinite	quartz, orthose, montmorillonite	totale	NM	irradiation dosimétrie
MX80	Wyoming, USA	montmorillonite	cristobalite	< 0,5 mm gel	88	amorphisation dissolution

tableau 1.1 : caractérisation des échantillons

1.5.2 Montmorillonite

En France, les barrières ouvragées pour le stockage des déchets hautement radioactifs et à vie longue sont constituées essentiellement de montmorillonite. Nous avons choisi ici d'étudier la montmorillonite extraite de la bentonite MX80 qui a été retenue comme référence par l'ANDRA ainsi que par le SKB (Institut Svensk Kärnbränslehantering AB, Suède). Dans les programmes scientifiques de l'ANDRA, les études sur le comportement physico-chimique des matériaux argileux gonflants portent sur cette argile. Par ailleurs, cette argile a fait l'objet d'une thèse précédente au laboratoire (Sorieul 2003) et nous disposons d'une quantité de matière purifiée suffisante pour nos expériences. Les étapes de purification (Seauzat et *al.* 2000) de l'échantillon sont rappelées ici.

La phase argileuse est séparée par centrifugations répétitives de l'échantillon (4 cycles de 13 minutes à 2000 tours/min) afin d'obtenir une fraction argileuse correspondant à un diamètre $\Phi < 0,5 \mu\text{m}$). Cela permet d'éliminer quartz et feldspaths présents dans la bentonite. Un traitement chimique supplémentaire est toutefois nécessaire.

Ces traitements chimiques sont les suivants :

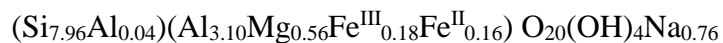
- la déferrification, utilisée afin de supprimer le fer trivalent libre sous forme d'oxyde associé aux feuillets de la montmorillonite. Elle est basée sur la

méthode de Citrate Bicarbonate Dithionite (CBD) proposée par Mehra et Jackson (1960).²

- La décarbonatation, réalisée suivant le protocole adapté donné par Alexiades et Jackson (1966) durant laquelle la bentonite est dispersée (4 heures) dans une solution d'acétate de sodium CH₃COONa (1M) tamponnée à pH 5 par addition d'acide acétique. La solution est ensuite chauffée pendant 2 heures sous agitation.

Un échange cationique est ensuite réalisé. Dans cette thèse, nous avons utilisé l'échantillon saturé en ions sodium. Pour le préparer, l'argile est dispersée dans une solution de NaCl (1M) pendant 8 heures. Cette dispersion est répétée trois fois. Ensuite, l'échantillon est rincé avec de l'eau ultra-pure jusqu'à la disparition d'un précipité formé d'AgCl lorsque l'on ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent dans le surnageant après centrifugation.

La montmorillonite ainsi obtenue a pour formule (Sorieul et *al.* 2008) :



² Lors de ce traitement, le fer est réduit par le dithionite de sodium puis complexé par le tricitrate, la solution étant tamponnée par le bicarbonate.*

Chapitre 2

IRRADIATIONS EXPERIMENTALES

2.1. RAPPELS SUR LES INTERACTIONS RAYONNEMENT / MATIERE

2.1.1 Sources de rayonnement dans la nature et dans un site de stockage

Dans les analogues naturels de site de stockage, les principaux radioéléments considérés sont ceux qui ont une période de demi-vie suffisamment longue pour pouvoir intégrer leur activité à l'échelle des temps géologiques. Les rayonnements principaux sont issus (Aitken 1985, Allard 1994) :

- (1) des chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium qui comprennent des émetteurs alpha, beta et gamma :
 - a. chaîne de ^{238}U qui est l'isotope majoritaire de l'uranium (abondance de 99,27%). L'isotope stable en fin de chaîne est ^{206}Pb .
 - b. chaîne de ^{235}U , isotope dont l'abondance est de 0,72%. L'isotope stable en fin de chaîne est ^{207}Pb .
 - c. chaîne de ^{232}Th (abondance isotopique de 100%).

Dans ces trois chaînes de désintégration, les énergies totales mises en jeu sont de l'ordre de plusieurs dizaines de MeV pour les particules alpha, et de l'ordre du MeV pour les rayonnements bêta et gamma. La fission spontanée de l'uranium est une autre source de rayonnements, puisqu'elle donne lieu à l'émission de produits de fission et de neutrons. Dans le cas des radioéléments naturels, les énergies de fission sont très élevées (≈ 200 MeV pour ^{238}U), mais les périodes correspondantes sont très grandes (10^{16} ans pour ^{238}U) et par conséquent les événements de fission sont très rares.

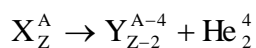
- (2) du rubidium 87 (d'abondance isotopique 27,8%), émetteur bêta de demi-vie $4,8 \times 10^{10}$ ans.
- (3) du potassium ^{40}K , qui a une abondance isotopique de 0,0117% et une demi-vie de $1,25 \times 10^9$ ans. Deux modes de désintégration sont possibles : l'un conduit au calcium 40 avec une émission bêta et représente 89,5% de l'activité, l'autre conduit à l'argon 40 et est accompagné d'une émission gamma.
- (4) des rayonnements cosmiques, qui sont constitués de particules d'énergies variées, les moins énergétiques, comme les électrons, n'affectant que la partie superficielle de la roche (50 cm environ).

Les sources de rayonnement dans les colis de stockage sont plus variées. Les déchets de haute activité et à vie longue regroupent les résidus non valorisables du combustible utilisé (produits de fission et transuraniens autres que le plutonium) et les matériaux contaminés lors des opérations de retraitement des éléments radioactifs de plus longue période. Ce sont ces déchets qui nécessitent d'être confinés pendant des périodes de temps de l'ordre du million d'année, temps nécessaire pour retrouver une radioactivité équivalente à celle du milieu naturel.

Dans les deux cas (milieu naturel et colis de stockage), les types de rayonnements intervenant dans les processus d'irradiation sont les mêmes : il s'agit de la radioactivité α qui génère des particules α très énergétiques (entre 4,5 et 5,5 MeV), des noyaux de recul (de 70 à 100 keV) ainsi que quelques rayons γ . La radioactivité β produit des électrons très énergétiques (de 0,1 à 1,5 MeV), des noyaux de recul de très faible énergie ainsi que des rayons γ .

a/ La radioactivité α

La radioactivité alpha correspond à l'émission d'un noyau d'hélium selon le schéma suivant (pour un atome X et son descendant Y) :

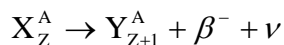


L'énergie totale qui résulte de la désintégration se répartit entre la particule alpha et le noyau résiduel (dit noyau de recul), selon la loi classique de conservation de la quantité de mouvement. Dans les chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium, les énergies des particules alpha sont de plusieurs MeV. Compte-tenu de la masse des noyaux résiduels, les énergies de recul sont alors typiquement de la centaine de keV.

Comme les particules α ont une énergie élevée et si l'échantillon à irradier est de faible épaisseur (de l'ordre du μm), on pourra alors considérer que le dépôt d'énergie se fait principalement par ionisation. En effet, les interactions nucléaires n'interviennent qu'en fin de parcours. Par contre les noyaux de recul interagissent par chocs balistiques. Dans le cas des échantillons naturels, la profondeur de pénétration moyenne autour de la source assez faible, de l'ordre de 20 μm , et il faut donc que l'actinide soit présent dans l'échantillon géologique prélevé (voir chapitre 5). Par contre, lors des irradiations artificielles aux particules He^+ , nous avons choisi de nous intéresser uniquement aux effets ionisants, ce qui limite la quantité d'échantillon irradié.

b/ La radioactivité β

La radioactivité β correspond à plusieurs modes de désintégration, comprenant la radioactivité β^+ , β^- et la capture électronique. Seule la radioactivité β^- s'observe pour les émetteurs β naturels :



La radioactivité β se caractérise par une conservation du nombre de masse atomique et une augmentation de Z d'une unité, traduisant la transformation d'un neutron instable en proton. Deux particules sont émises du noyau : la particule β^- (un électron) et un neutrino de charge nulle qui véhicule le résidu d'énergie de la désintégration. Les neutrinos interagissent de façon négligeable avec la matière. Les électrons émis par le corps radioactif ont un spectre d'énergie continu, caractérisé par une valeur maximale (E_{max} pour $E_\nu=0$) et une valeur moyenne. Toutefois un seul électron est émis par noyau instable. Les énergies mises en jeu sont faibles, de l'ordre de la dizaine à la centaine de keV.

L'énergie maximale transférée par une collision élastique engendrée par un électron est approchée par la relation suivante :

$$E_{\text{max}} = \frac{2E_0(E_0 + 2m_e c^2)}{m_2 c^2}$$

À titre d'exemple, un électron d'énergie incidente $E_0=100$ keV peut déposer des énergies maximales de 250 eV à un atome d'hydrogène et 8.9 eV à un atome d'aluminium (Balanzat et Bouffard 1992, Gentils 2003), ce qui traduit une assez faible efficacité de l'interaction. Compte tenu des énergies transférées lors de l'interaction, les processus secondaires de recul sont improbables. L'essentiel du dépôt d'énergie provient des interactions

inélastiques avec les électrons atomiques, à l'origine des excitations électroniques et d'ionisations. Ces processus primaires sont similaires aux processus d'interaction secondaires dus aux photons γ et on considère le plus souvent que les effets de ces deux rayonnements sont équivalents, pour une même énergie déposée. Les électrons n'ont pas un parcours rectiligne dans la matière en raison de leur faible masse, mais l'atténuation en fonction de l'épaisseur de matériau permet de mesurer un parcours moyen qui est de l'ordre du millimètre dans les minéraux (Friedlander et *al.* 1966).

c/ La radioactivité γ

La radioactivité γ correspond à l'émission de photons de haute énergie produits lors de la relaxation des noyaux vers les états de plus basse énergie. Elle accompagne généralement d'autres événements tels que les émissions beta et alpha.

Le transfert maximal d'énergie d'un photon γ à une cible de masse m_2 est donné par :

$$E_{\max} = \frac{E_{\gamma}}{\left(1 + \frac{m_2 c^2}{2E_{\gamma}}\right)}$$

En exemple, on a $m_2 = 1836.A.m_e$ (ou A est la masse atomique et m_e la masse de l'électron). Sachant que $m_e c^2$ vaut 511 keV, on peut estimer qu'un photon γ de 1 MeV peut transférer au maximum : $E = A^{-1}$ keV. La collision avec un noyau est très peu efficace et donc l'essentiel de l'interaction se fait principalement avec les électrons de la cible (dans ce cas, on a $m_2 = m_e$).

Dans le domaine des énergies de 0.01 MeV à 10 MeV, la plupart des interactions peuvent être décrites par trois processus : l'effet photo-électrique, la diffusion Compton et la production de paires électron-positon (figure 2.1):

- *L'effet photoélectrique* : le photon transfère toute son énergie à un électron de l'atome cible. L'électron peut être excité vers un état lié vide ou vers le continuum. L'absorption dépend de la longueur d'onde du photon incident et correspond aux seuils d'ionisation ou d'excitation des couches K, L, M... de la structure électronique. La relaxation de l'atome est assurée par des processus radiatifs (fluorescence) ou non radiatifs (effet Auger). L'effet photoélectrique est dominant dans le domaine des faibles énergies (<0.1 MeV) et des cibles à numéro atomique Z élevé (fortes sections efficaces).

- *La diffusion Compton* : le photon peut être diffusé par un électron de l'atome cible, en cédant une partie de son énergie. La diffusion Compton intervient à haute énergie : le photon est diffusé d'un angle θ et la différence de fréquence avant et après collision dépend de la quantité de mouvement de l'électron. Cette interaction produit des électrons de recul énergétiques, qui peuvent ensuite engendrer de nombreuses excitations secondaires en interagissant avec les atomes voisins. Le rayonnement diffusé peut avoir la même fréquence que le rayonnement incident dans le domaine des basses énergies (<0.1 MeV) : on parle dans ce cas de diffusion Thomson.
- *La production de paires électron-positon* : le photon disparaît en créant une paire (e^+ , e^-). Cette production n'est possible qu'au-delà d'une certaine énergie du photon $E_\gamma = 2m_e c^2 = 1.02$ MeV. C'est le processus d'interaction dominant dans le domaine des hautes énergies (>5 MeV).

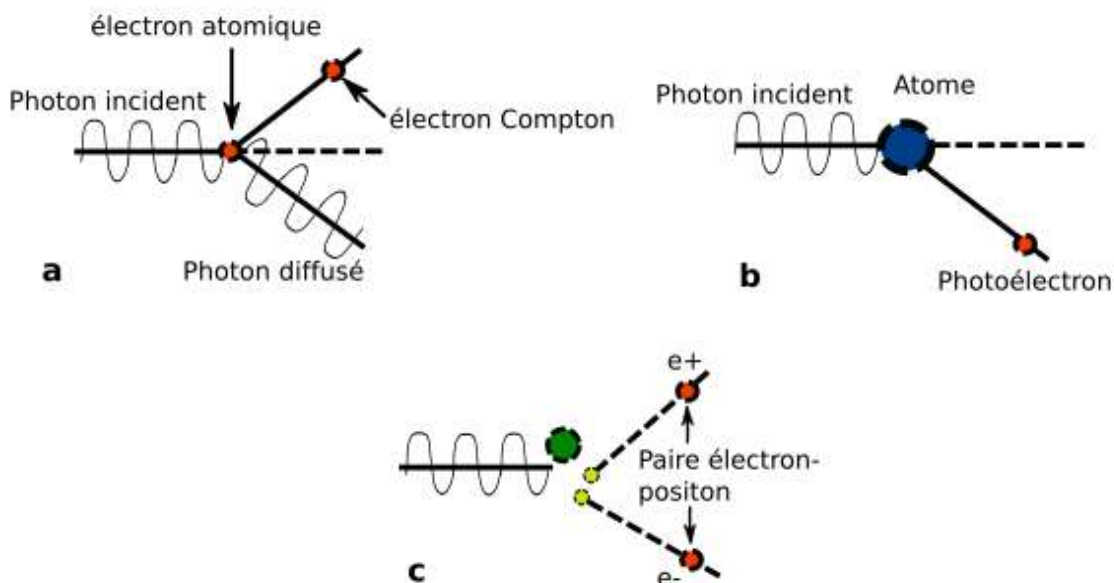


figure 2.1: Schématisation des principaux processus d'interaction des rayons gamma avec la matière : (a) diffusion Compton, (b) processus photoélectrique, (c) production de paires

L'importance relative des trois processus en fonction de l'énergie incidente du photon γ est illustrée sur la figure 2.2. Pour un minéral comme la kaolinite, l'effet Compton est dominant dans la gamme des énergies considérées. L'effet résultant de l'interaction des γ avec le minéral se traduit donc par des ionisations secondaires engendrées par les électrons libérés lors des ionisations primaires, et par des rayons X créés par les processus de relaxation.

Par ailleurs, le rayon d'action moyen pour un photon de 1 MeV est de l'ordre de plusieurs centimètres dans les argiles.

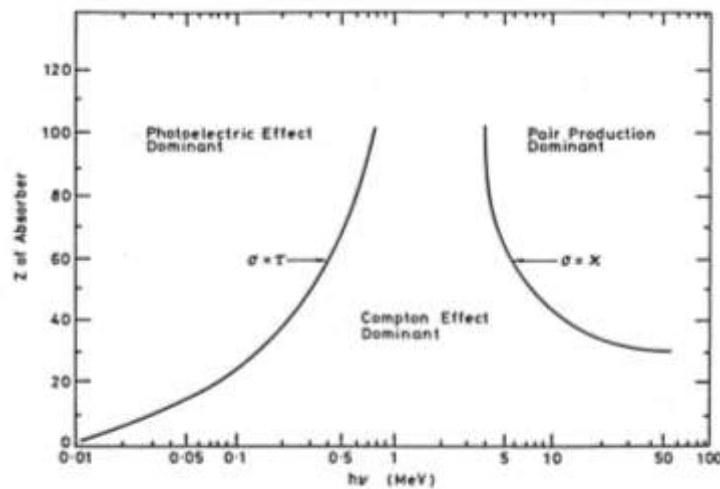


figure 2.2 : importance des effets photoélectrique, Compton et de la production de paires en fonction de l'énergie (Evans, 1955)

2.1.2. Les différents types d'interaction

a/ Description des interactions

Lorsqu'une particule chargée en mouvement pénètre dans un milieu matériel, elle agit sur les atomes du milieu par une succession d'interactions. Il se produit un transfert d'énergie entre le solide et la particule incidente qui est amenée à ralentir. L'énergie déposée le long du trajet de l'ion engendre des défauts dans le solide et conduit à son endommagement. La perte d'énergie cinétique de la particule incidente, qui définit le pouvoir d'arrêt $-dE/dx$, est due à deux types d'interactions entre l'ion et le solide qui sont bien distincts : les collisions élastiques sur les noyaux des atomes de la cible (interaction nucléaire), et les collisions inélastiques sur les électrons des atomes (interaction électronique). La prédominance de l'un ou de l'autre type de collisions dépend de la nature et de l'énergie de l'ion incident. La figure 2.3 montre que les collisions élastiques entre l'ion incident et les noyaux des atomes sont dominantes pour des faibles vitesses du projectile ; tandis que les collisions inélastiques qui sont essentiellement des excitations électroniques et des ionisations sont dominantes lorsque la vitesse du projectile est grande. Un troisième type d'interaction fait intervenir les processus radiatifs (Cerenkov et rayonnement de freinage appelé Bremsstrahlung) qui ne sont observés qu'à des énergies très élevées (Balanzat et Bouffard 1992).

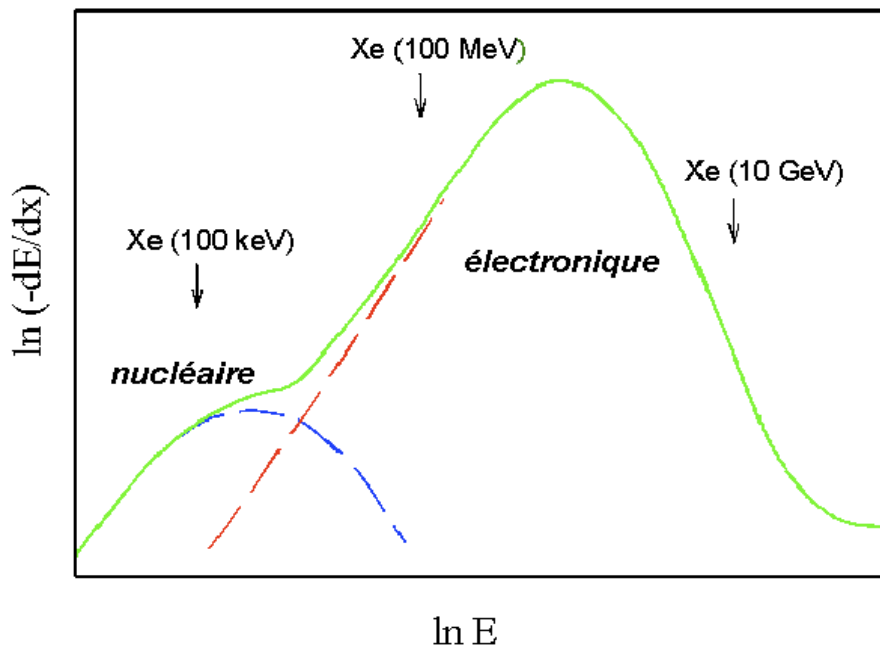


figure 2.3 : Variation du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de la particule incidente pour des ions Xenon (Gentils 2003)

b/ Collisions élastiques.

L'interaction avec les noyaux du matériau cible consiste essentiellement en des collisions de type élastique qui conduisent à des déplacements d'atomes successifs. Ces déplacements sont possibles lorsque l'énergie transférée par la particule incidente dépasse le seuil d'énergie de déplacement du noyau cible. Typiquement, dans les composés ioniques, ce seuil d'énergie est de l'ordre de plusieurs dizaines d'eV. Pour les métaux et semi-conducteurs, la valeur seuil est plus faible. Les atomes éjectés de leur site peuvent alors se placer en position interstitielle, pour former des paires de Frenkel. Les cascades de collision se produisent si l'énergie du premier atome déplacé (Primary Knock Atom ou pka) est suffisante pour déplacer ses voisins. La collision nucléaire est le mode de ralentissement des noyaux de recul provenant de la désintégration alpha, lesquels jouent un rôle prédominant dans l'endommagement des matériaux à forte concentration en actinides (Dran 1993).

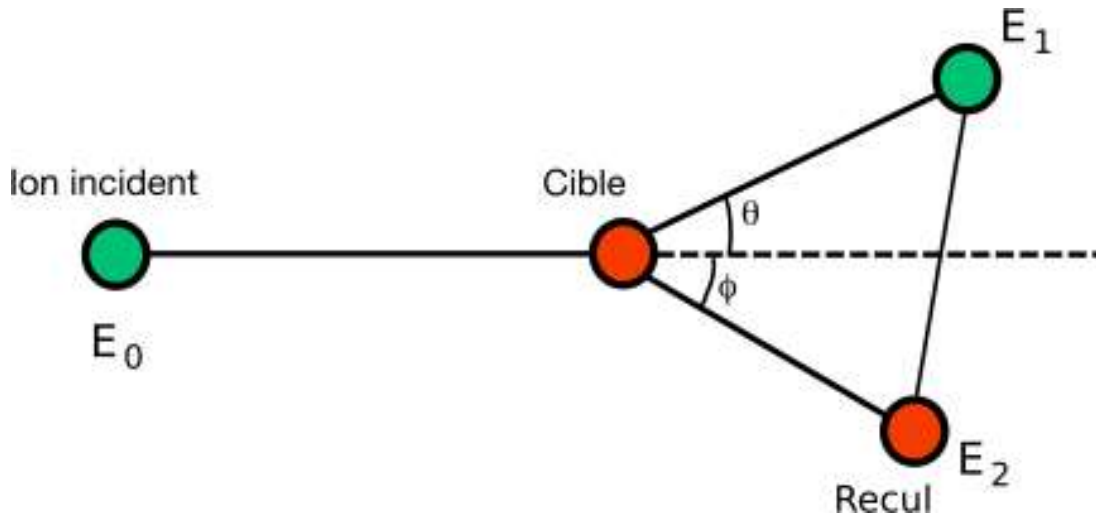


figure 2.4: cinématique de collision élastique (repris de Gentils 2003)

La figure 2.4 schématise une collision entre un ion incident et un atome de la cible. L'énergie totale qui résulte de la désintégration se répartit entre la particule incidente et le noyau de recul. Selon la loi classique de conservation de quantité de mouvement, on peut écrire que l'énergie E_1 de l'ion incident après interaction est égale à K fois l'énergie incidente de l'ion avant l'interaction.

$$E_1 = E_0 \left(\frac{(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right)^2 = KE_0$$

K est le facteur cinématique : $K = \frac{E_1}{E_1 + E_2}$, où E_2 représente l'énergie transférée au noyau de recul. On peut donc exprimer l'énergie transmise à cet atome cible par l'équation suivante :

$$E_2 = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_0 \cos^2(\theta)$$

On remarque que l'énergie maximale transférée est obtenue lorsque le choc entre l'ion incident et l'atome cible est frontal. Dans ce cas, l'énergie transférée est de :

$$E_{2\max} = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} E_0$$

Toutefois, cette approche générale ne prend pas en compte les potentiels d'interaction liés à la charge des particules (écranage par le nuage électronique ou charge nucléaire ponctuelle). Le rôle des électrons, lors d'une collision élastique, se limite à l'écranage du champ de force exercé par le noyau de l'atome cible. On considère alors un modèle simplifié dans lequel les détails de force de liaison de chaque électron est négligé, et la distribution électronique autour du noyau peut être estimée par une procédure statistique.

La perte d'énergie par unité de longueur (transfert d'énergie linéique ou TEL) pour une collision de type purement élastique s'écrit :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_v = NS_v$$

Dans cette équation, S représente la surface spécifique d'arrêt, N la concentration atomique de la cible et l'indice v fait référence au ralentissement nucléaire. La section efficace se calcule différemment selon la vitesse de l'ion incident.

c/ Collisions inélastiques

Lors d'une collision inélastique, l'énergie cinétique totale du système n'est plus conservée car l'état interne des partenaires de la collision est modifié. La relation entre les énergies cinétiques avant et après l'interaction est la suivante :

$$E_0 = E_1 + E_{CE} + Q$$

Où Q représente l'inélasticité de l'interaction et E_{CE} est l'énergie cédée aux électrons.

Ce second type d'interaction fait donc intervenir les électrons de la cible et engendre des phénomènes d'excitation électronique et/ou d'ionisation. Des processus secondaires complexes de relaxation peuvent ensuite intervenir et engendrer des déplacements d'atomes ou la formation de défauts ponctuels ou étendus. L'énergie électronique déposée dans la cible sera fonction de la vitesse et du carré de la charge nucléaire du projectile et non de sa masse. Aussi les pertes d'énergie occasionnées par un He^{++} ou un He^+ ayant la même énergie cinétique sont équivalentes pour des vitesses élevées. Les collisions dévient faiblement le projectile en raison de la faible masse des électrons, par conséquent l'énergie cédée par atome est faible par rapport à l'énergie incidente.

d/ Parcours d'un ion dans un solide

La perte totale par unité de parcours peut être approchée par la relation de Bragg. C'est donc la somme des pertes d'énergies nucléaire et électronique de chaque type d'atome i, pondérée par les concentrations N_i et les masses atomiques A_i si le matériau est polynucléaire :

$$(dE/dx)_{\text{total}} = \frac{\sum_i N_i A_i (dE/dx)_i}{\sum_i N_i A_i}$$

Par ailleurs, au-dessus d'une valeur seuil de l'énergie incidente (environ 100 keV, figure 2.3), on estime que les pertes par collisions nucléaires sont négligeables devant le dépôt d'énergie électronique.

Le parcours d'un ion dans un solide est important pour estimer la profondeur de pénétration moyenne des ions lors d'une implantation. La distance totale réelle parcourue peut être évaluée en intégrant l'inverse du transfert d'énergie linéique. Le paramètre le plus souvent utilisé est toutefois le parcours projeté $\langle R_P \rangle$ qui représente la profondeur réelle à laquelle les ions s'arrêtent dans la cible, dans une direction perpendiculaire à la surface.

2.1.3 Création/décoration de défauts induites par irradiation

Contrairement à la physique du dépôt d'énergie, les mécanismes de défauts d'irradiation dépendent des paramètres structuraux du matériau tels que la structure électronique, la liaison chimique et la structure atomique. Les interactions décrites dans le paragraphe précédent peuvent engendrer une très grande variété de défauts (Clinard et Hobbs 1986). Dans notre cas, nous nous limiterons à rappeler les défauts d'irradiation pouvant être créés dans des matériaux isolants.

a/ Les défauts étendus

Cette famille de défauts rassemble les défauts qui génèrent un désordre à moyenne distance. Ce désordre est dû à un fort taux de déplacements atomiques dans la zone considérée. De façon générale, les phénomènes mis en jeu pour créer des défauts de type étendu sont des processus secondaires de diffusion atomique, de relaxation du réseau, ou de coalescence des cascades de collision. Les différents types de défauts étendus que l'on pourrait rencontrer dans les échantillons d'argiles étudiés sont les suivants :

Trace de fission : Ces défauts permettent de dater facilement des minéraux (Fleischer et Price 1964). Ils proviennent uniquement de la fission spontanée de l'uranium 238 car les périodes de fission des autres radionucléides sont trop importantes. Les traces de fission sont des zones d'endommagement linéaires que l'on peut observer en microscopie électronique (figure 2.5). L'énergie du fragment de fission est très élevée (de l'ordre d'une centaine de MeV), et il engendre sur son parcours une grande quantité d'ionisations primaires (on se trouve dans le cas où le dépôt d'énergie se fait principalement par interaction électronique, et les interactions nucléaires sont alors négligeables). L'endommagement créé par ce fragment de

fission est donc imputable aux électrons secondaires de forte énergie. Les mécanismes de formation des traces latentes ont donné lieu à plusieurs modèles concernant des minéraux comme le zircon, les micas ou d'autres silicates ; toutefois, ces mécanismes ne sont pas encore totalement compris (Carlson 1990). Par ailleurs, le diamètre de traces latentes dans le zircon a été observé en microscopie électronique : il est de quelques nanomètres, tandis que la longueur est de l'ordre de la centaine de nanomètres (Yada et al. 1987).

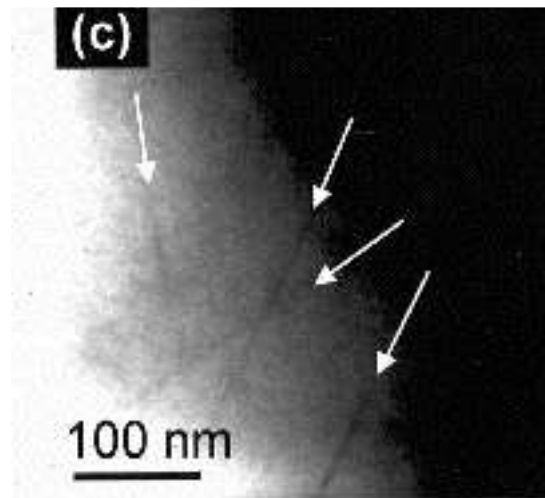


figure 2.5 : image MET en champ clair de traces de fission dans le zircon
(Utsunomiya et al. 2004)

Métamictisation : La métamictisation des minéraux correspond à l'amorphisation de ceux-ci. Le degré de désordre du minéral augmente avec la quantité de radionucléides contenus dans l'échantillon. Par conséquent, dans le milieu naturel, les minéraux principalement affectés sont le zircon et la zirconolite. Les mécanismes mis en jeu pour parvenir à une amorphisation sont l'accumulation au fil du temps des cascades de collision produites par les noyaux de recul alpha (Weber 1990). Le phénomène d'amorphisation n'intervient que pour des doses élevées, de l'ordre de 10^{15} événements par mg dans le zircon (Chakoumakos et al. 1987), ou de l'ordre 10^{12} Gy pour une smectite irradiée aux électrons (Sorieul et al. 2008). Comme les particules α ont un parcours moyen faible (de l'ordre de quelques nanomètres, seuls les minéraux naturels contenant des émetteurs α arriveront à être amorphisés. Dans le cas d'irradiations artificielles, il est nécessaire d'utiliser des échantillons d'épaisseur très faible afin de parvenir à une irradiation homogène.

En conclusion, dans le milieu naturel, seules les particules lourdes entraîneront la formation de défauts étendus, soit par de très forts dépôts d'énergie électronique, soit par

collisions nucléaires. On peut considérer que les autres rayonnements naturels n'induisent que des défauts de type ponctuel.

Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs, il est peu probable que des radiations ionisantes permettent d'amorphiser l'argile. En effet, des études précédentes (Sorieul et al. 2003, 2008) ont montré que l'amorphisation se produit lorsque la dose atteint 10^{11} Gy dans le cas d'irradiations aux électrons, ce qui dépasse la dose cumulée pour un site de stockage de déchets nucléaires. Par contre, elle est de l'ordre de 10^7 Gy (ce qui est équivalent à $\approx 0,2$ déplacements par atomes) dans le cas d'irradiation au Kr^+ de faible énergie ce qui peut être atteint en 1000 ans en cas de fuite du colis (Sorieul et al. 2008). Si cette amorphisation a lieu, elle peut engendrer des changements des propriétés physico-chimiques de la smectite. Nous avons étudié les changements produits par amorphisation sur la cinétique de dissolution dans le chapitre 4.

b/ Les défauts ponctuels

Ce sont des défauts structuraux qui s'expriment à l'échelle du site atomique. Principalement, ce sont des interstitiels ou lacunes (paires de Frenkel) ou des substitutions homo- ou hétérovalentes. L'irradiation peut créer des défauts ponctuels, ou induire des déplacements d'électrons-trous piégés à la faveur des défauts ponctuels. Ce sont des phénomènes qui se produisent sur des temps très courts (de l'ordre de la picoseconde) (Davies 1992).

Création de défauts ponctuels par irradiation : les déplacements atomiques conduisent à la formation de lacunes ou d'interstitiels. En forte concentration, ils génèrent des défauts étendus. Afin de créer un défaut ponctuel, il faut transférer une énergie suffisante afin que l'atome déplacé quitte son volume de recombinaison spontanée. Cette énergie est l'énergie seuil de déplacement. Les déplacements atomiques induisent le plus souvent un déséquilibre local de charge compensable par le piégeage d'électrons-trous.

Déplacements d'électrons-trous par irradiation : les déplacements d'électrons et de trous lors de l'irradiation traduisent un processus redox radiochimique mettant en jeu des sites donneurs et accepteurs. Les sites capables de piéger les électrons-trous sont des défauts ponctuels natifs ou créés par des rayonnements. La création de paires électrons-trous est théoriquement limitée à la centaine de ppm pour un type de défaut, en raison de leur possible recombinaison spontanée si ce taux est trop important.

c/ Caractérisation des défauts ponctuels

Les techniques spectroscopiques de caractérisation des défauts ponctuels sont essentiellement basées sur les phénomènes de luminescence, d'absorption dans les domaines UV-visible ou de résonance paramagnétique électronique. Lorsque l'irradiation donne lieu à une absorption dans le domaine visible (centre coloré) ou confère un caractère paramagnétique au défaut, on parle de décoration du défaut précurseur structural.

2.2. LES IRRADIATIONS ARTIFICIELLES

Les irradiations artificielles peuvent être réalisées de deux manières : interne ou externe. Dans le cas d'irradiations internes, des radioéléments de courtes périodes sont introduits dans les matériaux à étudier. Cette méthode présente de nombreux avantages en particulier dans le cas d'études sur des verres ou autres matrices de stockage des déchets nucléaires (Dran 1993, Ewing 1995). Cela permet de placer l'échantillon dans les conditions de stockage. Toutefois, afin de pouvoir reproduire le comportement sur des temps géologiques, il est nécessaire d'introduire une quantité de radioéléments très importante dans l'échantillon. Par ailleurs, le débit de dose sera toujours plus faible que sur des accélérateurs, car les expériences d'irradiations internes se font généralement sur des temps importants (de l'ordre de la dizaine d'années).

Pour les irradiations externes, on peut utiliser soit des sources calibrées, soit soumettre l'échantillon à étudier à des rayonnements créés par des accélérateurs de particules. L'avantage de cette dernière technique est de pouvoir accéder à des débits de dose élevés ainsi qu'à une grande gamme d'énergie des particules incidentes.

La problématique expérimentale consiste à pouvoir séparer les effets dus à l'ionisation des effets balistiques. Une forte contrainte réside dans le parcours moyen des rayonnements. Les parcours moyens associés aux gammas, betas et alphas (rayonnements ionisants) sont compatibles avec les effets attendus sur des minéraux finement divisés comme les argiles. Par contre, les effets produits par des ions lourds de faible énergie simulant les noyaux de recul (amorphisation) impliquent de faibles parcours, donc des quantités de matière incompatibles avec des expériences macroscopiques comme la dissolution. Dans ces conditions, on fait appel à de très fortes énergies (domaines des 10-100 MeV) simulant davantage des événements de traces de fission.

Dans ce travail, nous avons choisi de simuler l'effet des particules α sur les propriétés de la kaolinite par des ions de He^+ produits par un accélérateur de particules (Aramis). Des rayonnements ionisants (Kr, Xe) de haute énergie (GANIL) ont été nécessaires pour amorphiser la smectite destinée aux expériences de dissolution.

2.2.1. Irradiations alpha sur l'accélérateur Aramis (Orsay)

a/ L'accélérateur

Aramis est un accélérateur linéaire de type tandem (Cottureau et *al.* 1989). Il possède deux sources d'ions associées aux différents modes de fonctionnement de l'appareil. Le mode tandem utilise la source d'ions négatifs à pulvérisation. Celle-ci permet d'obtenir de forts courants d'ions négatifs qui sont injectés dans l'accélérateur pour subir leur première accélération. Au centre de l'accélérateur se trouve un tube épilucheur, qui va épilucher les ions de leur charge négative par collisions avec un gaz d'azote. À la sortie de ce tube, ils sont chargés positivement et sont de nouveaux accélérés dans la seconde partie de l'accélérateur. Lors de l'utilisation du mode Van de Graaf, le faisceau est produit dans l'accélérateur par une source d'ions de type Penning. Ce mode est utilisé pour les faisceaux de particules α et permet un balayage centimétrique de l'échantillon.

b/ La préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés par sédimentation sur les plaques en aluminium ou en inox. L'homogénéité des dépôts est contrôlée à l'œil nu, toutefois des vérifications ont été réalisées par MEB dans des études précédentes (Allard 1994). L'épaisseur du dépôt et par conséquent la quantité de matière à déposer par plaque a été calculée de façon à ce que l'épaisseur réelle du dépôt soit inférieure au parcours moyen des ions alpha dans la kaolinite afin d'assurer une bonne homogénéité de l'irradiation. Le parcours moyen du projectile dépend essentiellement de l'énergie du projectile, de la charge du noyau ainsi que de la densité et des éléments qui constituent la cible. Ces paramètres sont pris en compte dans le programme de simulation des interactions particule-matière développé par Ziegler et *al.* (1998). Le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) considère que le matériau cible est amorphe et donc ne représente pas la structure ni l'orientation du dépôt de kaolinite. Le calcul du parcours moyen de l'hélium dans la kaolinite montre que celui-ci augmente de façon non linéaire avec

l'énergie. Dans ce travail, les particules incidentes ont une énergie de 1,5 MeV à 1,7 MeV, ce qui représente un parcours moyen de 4 μm à 4,2 μm .

c/ Choix de la fluence de travail et calcul de la dose d'irradiation

Nous avons tenu compte du phénomène de chauffage induit par irradiation. En effet, si la température de l'échantillon lors de l'irradiation est élevée, cela peut induire un recuit des défauts créés lors de celle-ci. Dans notre cas, le courant du faisceau correspondant donc au débit de dose a été limité de façon à ce que la température de l'échantillon ne dépasse pas les 50°C juste après l'irradiation. Cette température a été relevée avec un thermocouple de contact appliqué sur les plaques de préparation. Par contre, il nous était impossible de déterminer de façon exacte la température de l'échantillon lors de l'irradiation.

Calcul de la dose d'irradiation : la dose absorbée correspond à l'énergie déposée par unité de masse quels que soient le rayonnement et le matériau. Elle s'exprime en Gy. Le paramètre expérimental correspondant aux irradiations est la fluence qui s'exprime en ions.cm⁻². On peut convertir la fluence en dose absorbée en calculant le transfert d'énergie linéique. L'expression permettant de calculer la dose absorbée (Gy) pour une irradiation aux He⁺ est la suivante :

$$D = \frac{e\phi S}{m} \int_0^{<R_p>} \left(\frac{dE}{dx}\right) dx$$

avec e le facteur de conversion des eV en Joules

S la surface de l'échantillon irradié

M la masse d'échantillon déposée

ϕ la fluence en ions.cm⁻²

$\int_0^{<R_p>} \left(\frac{dE}{dx}\right) dx$ l'intégrale du TEL parcourue par un ion He⁺. Par exemple, pour une

particule d'énergie incidente de 1,5 MeV, l'énergie déposée est de 371 keV. μm^{-1} . En première approximation, nous garderons cette valeur puisque l'épaisseur de l'échantillon est choisie de façon à ce que l'énergie déposée ne varie pas trop.

Les différentes doses d'irradiation reçues par les échantillons sont reportées dans le tableau 2.1.

La figure 2.6 représente la perte d'énergie des ions incidents en fonction de la profondeur de pénétration. Dans le cas d'ions He⁺ de 1.7 MeV, le processus de perte d'énergie

dominant est bien l'ionisation par les ions, les noyaux de recul étant très peu créés. Le calcul réalisé à l'aide du code SRIM nécessite l'entrée de plusieurs paramètres comme l'énergie de déplacement minimale. Étant donné que cette valeur n'est connue ni pour la kaolinite, ni pour la smectite, nous avons utilisé la valeur donnée par défaut par le logiciel, c'est-à-dire 20 eV.

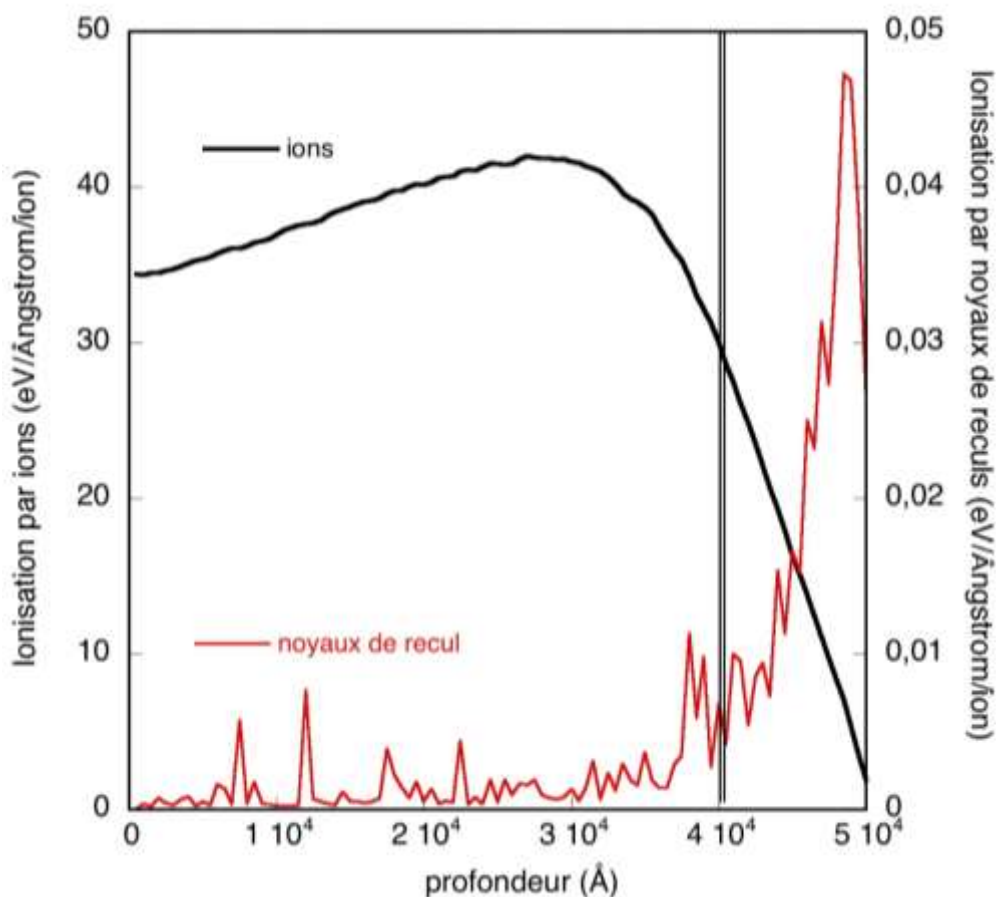


figure 2.6: Pertes d'énergies par ions incidents et noyaux de recul pour des particules He^+ de 1.7 MeV dans la kaolinite.

2.2.2 Grand accélérateur national d'ions lourds (GANIL, Caen)

Les irradiations réalisées sur le grand accélérateur national d'ions lourds (sur les lignes IRRSUD et SME) nous ont permis d'accéder à une quantité d'échantillon suffisante pour étudier de façon macroscopique les cinétiques de dissolution de la smectite irradiée.

a/ Irradiations IRRSUD

Une première série d'irradiations sur divers échantillons (kaolinite, illite, smectite) a été réalisée sur la ligne IRRSUD. L'énergie des ions incidents étant plus faible que sur SME, cette première expérience a permis de mettre en évidence l'amorphisation des échantillons pour une

fluence de 10^{13} ions.cm⁻². Ces échantillons, au vu de leur faible quantité massique (10 mg) ont été destinés à des études microscopiques et à la détermination de la fluence d'amorphisation.

Nous avons utilisé un faisceau de krypton de 74 MeV à un débit de dose d'environ 2.10^9 ions.cm⁻². Dans le cas du krypton le parcours des ions est légèrement supérieur à 5 μ m, et l'échantillon irradié a une épaisseur de 4 μ m (figure 2.7), pour laquelle l'énergie déposée en fonction de la profondeur varie peu. On a donc une épaisseur plus faible que le parcours projeté et un dépôt d'énergie optimisé sur toute l'épaisseur de l'échantillon. La figure 2.7 présente les dépôts d'énergie effectués par ionisation due aux ions incidents et aux noyaux de recul créés.

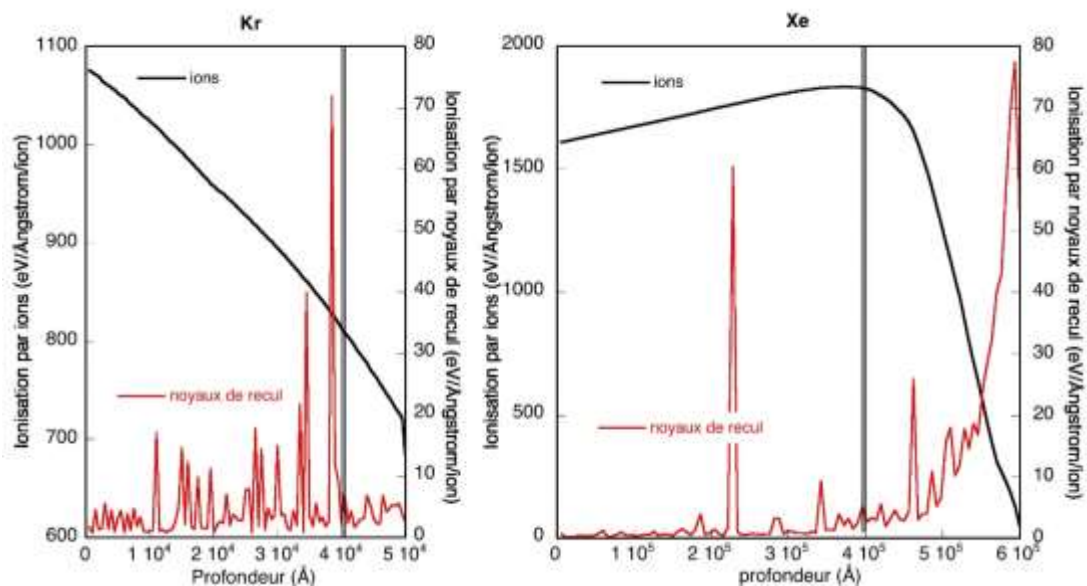


figure 2.7 : Pertes d'énergie lors d'implantations d'ions Kr¹⁸⁺ de 74 MeV et d'ions Xe⁴²⁺ de 925 MeV dans la smectite. La double barre indique l'épaisseur du dépôt.

b/ Irradiations SME

Cette seconde série d'irradiations ne concerne que la smectite à une fluence de 10^{13} ions.cm⁻². Dans le cas d'irradiation sur la ligne IRASME, nous avons utilisé un faisceau de Xenon d'une énergie de 925 MeV. Cette énergie beaucoup plus importante nous a permis d'irradier un échantillon d'une épaisseur de 40 μ m (figures 2.7 et 2.8) car le parcours moyen des ions Krypton est de 60 μ m. C'est grâce à cette série d'irradiation que nous avons pu étudier la dissolution de la smectite amorphisée de façon macroscopique. Les paramètres d'irradiation sont rapportés dans le tableau 2.1.

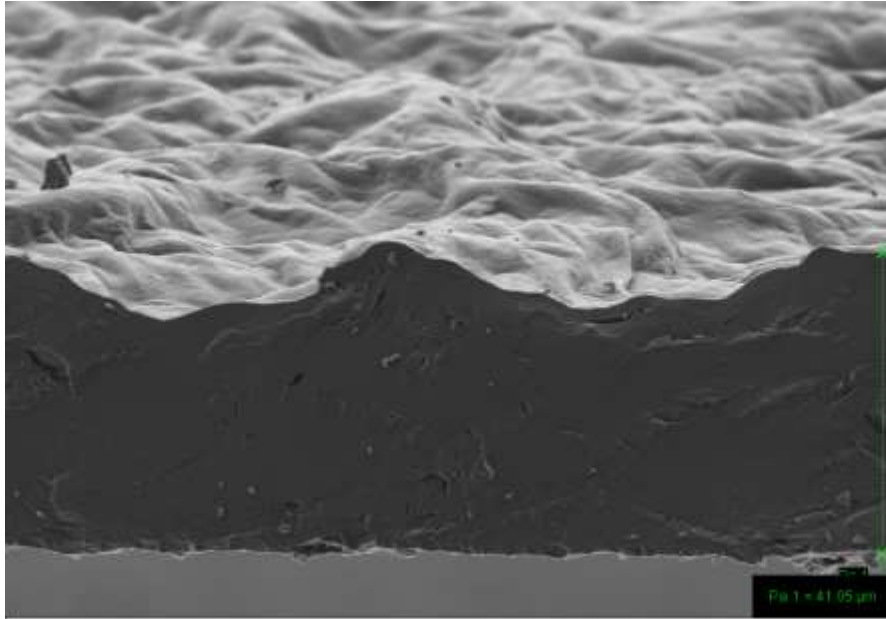


figure 2.8: Couche d'épaisseur moyenne de 40 μm de MX80 après irradiation sur IRASME.

Echantillon (s)	Objectifs	Ion	Fluence (ions/cm ²)	m (mg) par plaque	S (cm ²)	Dose (MGy)
MX80	Calibrage expérimental	Kr 0,86 MeV/amu ie. 74 MeV	1E+12	10	10	6
			5E+12	10	10	29
			1E+13	10	10	59
MX80	Dissolution	Xe 925 MeV	1E+13	200	25	73
DCV	Infrarouge	He 1,5 MeV	1,00E+14	100	78,5	21
			5,00E+14	100	78,5	104
			2,00E+15	100	78,5	427
Kga2	Sorption	He 1,5 MeV	5,00E+13	100	78,5	11
			5,00E+14	100	78,5	107
			1,00E+15	100	78,5	214
B2, A5, C31 Nopal	Dosimétrie	He 1,5 MeV	5,00E+11	80	78,5	0,12
			7,00E+11	80	78,5	0,17
			1,00E+12	80	78,5	0,24
			3,00E+12	80	78,5	0,71
			6,00E+12	80	78,5	1,41
			1,00E+13	80	78,5	2,36
			1,00E+14	80	78,5	23,60

tableau 2.1 : Récapitulatif des paramètres d'irradiation pour les différents échantillons étudiés.
L'erreur sur la fluence est de $\pm 10\%$.

Chapitre 3

LES EFFETS DU RAYONNEMENT ALPHA SUR LES PROPRIETES DE LA KAOLINITE

Dans le cas d'une fuite du colis de déchets radioactifs, il faut s'assurer que les argiles constituant la barrière ouvragée ne subiront pas de modifications importantes de leurs propriétés physico-chimiques sous rayonnements ionisants et balistiques. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la stabilité des kaolinites sous rayonnements alpha. Ce choix d'étudier la kaolinite, qui n'est pas retenue comme argile de la barrière ouvragée en France repose sur plusieurs critères: premièrement, c'est une argile simple considérée comme modèle, dont les propriétés spectroscopiques sont bien connues. Par ailleurs, des études précédentes ont mis en évidence la création de défauts paramagnétiques dans la kaolinite après irradiation: ceux-ci sont observés par résonance paramagnétique ont aussi été largement étudiés (Allard et *al.* 1994, Clozel et *al.* 1994), ce qui permet de corréler la présence de ces défauts aux résultats obtenus. Enfin, si l'on considère une dispersion homogène des radionucléides dans la matrice argileuse, une partie importante du dépôt d'énergie transmis lors de l'irradiation se fait via les particules alpha émises dans le cycle de désintégration de l'uranium et du thorium (tableau 5.1).

Les études les plus récentes ont mis en évidence de faibles variations de la surface spécifique, ainsi que de la capacité d'échange cationique après irradiation γ (Ploetze et *al.* 2003). Ces changements sous rayonnement concernent aussi bien la kaolinite, l'illite, que la smectite. Cependant, aucun lien direct n'apparaît entre les variations observées et le type d'argiles étudiées : par exemple, la surface spécifique de la montmorillonite STx-1 (CMS) va baisser de $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après une irradiation de 1,1 MGy, tandis que celle de la smectite SWy-1 (CMS) va augmenter de $0,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la même dose d'irradiation.

D'autres effets de l'irradiation ont été révélés par la spectroscopie infrarouge (Allard 1994): à forte dose et sous rayonnement alpha, le massif d'élongation des OH du spectre

infrarouge (figure 3.1) subit d'importantes modifications. Premièrement, un élargissement est observé sur toutes les bandes de vibration. En décomposant le massif qui résulte de cinq modes de vibrations indépendantes en lorentziennes, on observe que la bande située à 3683 cm^{-1} diminue fortement d'intensité (figure 3.1). Or cette vibration est associée au mode transverse optique (TO) combinant les trois groupements OH de la surface du feuillet de la kaolinite (Farmer 1998). Ce mode TO ne s'observe que pour les kaolinites bien cristallisées (pour lesquelles l'épaisseur des cristallites est grande): en effet dans les kaolinites peu cristallisées, l'épaisseur des plaques de kaolinite (50-120 nm) est très inférieure à celle de la radiation incidente ($2,7\text{ }\mu\text{m}$), ce qui entraîne une disparition de ce mode.

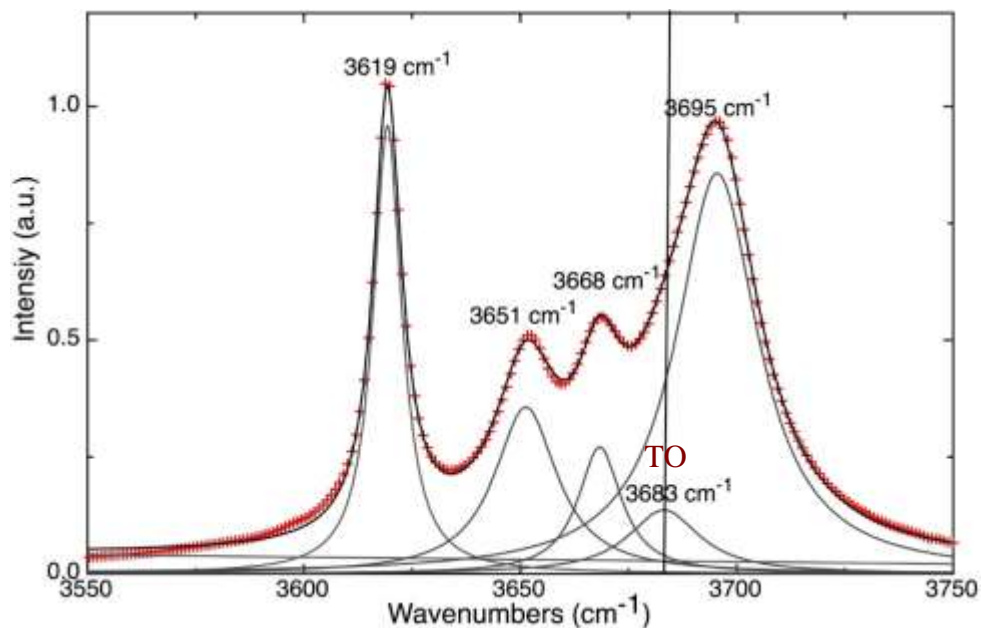


figure 3.1 : décomposition du massif d'élongation OH.

Les résultats précédemment obtenus après irradiation suggèrent, d'après Farmer (1998), que l'épaisseur des kaolinites diminue avec l'augmentation de la dose reçue. On devrait donc avoir une exfoliation des particules dans le sens de l'épaisseur, conduisant à une augmentation significative de la surface spécifique des échantillons irradiés.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons travaillé sur deux échantillons de kaolinite : DCV (Decazeville, France), qui est bien cristallisée, et permet donc d'étudier finement les variations du spectre infrarouge ; ainsi que KGa2 (CMS). La kaolinite Kga2 présente une faible cristallinité et une grande surface spécifique ($\approx 20\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Nous l'avons choisie pour étudier les variations de la surface spécifique après irradiation. En parallèle, des simulations du spectre

infrarouge ont été réalisées expliquer les variations des spectres. Ces simulations sont présentées dans l'article de la section 3.3.3.

3.1 RAPPEL DES PARAMETRES D'IRRADIATION

Afin de rester cohérent avec le stockage des déchets à haute activité, la gamme des fluences utilisées a été calculée de façon à simuler des doses compatibles avec les systèmes analogues (Allard 1994). Nous avons vu au chapitre 2, que dans le cas d'une association entre l'argile et l'actinite, une part importante du dépôt d'énergie se fait par les particules alpha. Dans le cas d'utilisation d'ions He^+ (pour simuler les particules alpha) d'une énergie de 1,5 MeV, les fluences correspondant à ces critères doivent être inférieures à $3 \cdot 10^{15}$ ions. cm^{-2} . À titre d'exemple, avec une dose de 10^{12} ions. cm^{-2} , on simule une dose de particules alpha cumulée pendant un million d'année et corrélée à une concentration actuelle de 200 ppm d'uranium. Une fluence de $3 \cdot 10^{15}$ ions. cm^{-2} , quant à elle, sera compatible avec des âges de l'ordre de 60 millions d'années pour des concentrations en uranium inférieures au pourcent en poids. Toutefois, ces données sont valables dans le cas de systèmes naturels et les concentrations en désintégration alpha sont plus importantes dans le cas de stockage de déchets à haute activité, les doses utilisées seront donc atteintes dans des temps plus faibles.

Dans ce chapitre, les irradiations de la kaolinite ont été réalisées sur l'accélérateur ARAMIS. Les doses d'irradiation sont données dans le tableau 2.1 (échantillons Kga2 et DCV).

3.2 PROPRIETES DE SURFACE DE LA KAOLINITE IRRADIEE

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés aux variations éventuelles de surface spécifique de la kaolinite sous irradiation. En effet, une modification importante de celle-ci pourrait avoir des conséquences importantes sur sa réactivité. Afin de mettre en évidence des modifications des propriétés de surface, nous avons utilisé des méthodes de sorption : la BET (Brunauer, Emmet et Teller 1938) et la volumétrie basse pression qui permet d'obtenir des informations sur l'énergie des domaines de surface de la kaolinite.

3.2.1 Echantillons étudiés

Afin de réaliser ces mesures, comme nous l'avons vu précédemment, nous avons choisi d'étudier la kaolinite désordonnée Kga2, comme argile de référence, en raison de sa surface spécifique importante. Préliminairement aux mesures, un tri granulométrique a été réalisé de façon à recueillir la fraction fine ($\Phi < 2 \mu\text{m}$). Une suspension de 100 mg d'échantillon a été déposée sur chaque plaque à irradier, après avoir hydraté les particules de kaolinite dans de l'eau distillée pendant 12 heures au minimum. Pour disperser les particules, quelques gouttes de soude ont été rajoutées à la solution jusqu'à un pH de 7,5.

3.2.2 Volumétrie d'azote point par point

a/ Méthode de détermination de la surface spécifique

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisées au laboratoire d'environnement et de minéralurgie (LEM) à Nancy. L'adsorbomètre automatique est équipé d'un groupe de pompage à vide composé d'une pompe à palettes et d'une pompe turbomoléculaire. La mesure de la pression est réalisée à l'aide de deux capteurs absolus 0-10 mbar et 0-1000 mbar Edwards. La mesure de la pression de saturation de l'azote est effectuée par un capteur 0-1000 mbar Edwards indépendant. Le gaz utilisé est de l'azote de qualité C (pureté $> 99.995\%$) fourni par alphagaz. Pour chaque mesure environ 1g d'échantillon est nécessaire (soit une surface d'environ 20 m^2). Cette quantité importante d'échantillon nous a permis de ne faire qu'une série de mesure BET, sachant que cela nécessite d'avoir irradié au préalable dix plaques sur l'accélérateur Aramis pour chaque dose. L'erreur expérimentale est estimée à 1 m^2 à répartir sur la masse totale de solide utilisée. Les échantillons sont préalablement dégazés à 80°C pendant 18h.

La méthode pour déterminer la surface spécifique d'un matériau est la transformée BET. Cette méthode repose sur plusieurs hypothèses :

- la surface est homogène d'un point de vue énergétique,
- les liaisons latérales sont nulles d'un point de vue énergétique,
- l'adsorption est localisée,
- les molécules sont indiscernables,

- une n^{ième} couche peut se déposer avant que la première ne soit terminée,
- à partir de la deuxième couche, les valeurs des énergies molaires d'adsorption sont égales à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat.

La transformée BET s'écrit :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}[1-(P/P_0)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Où V_m représente le volume de gaz adsorbé à la monocouche

V_{ads} représente le volume adsorbé à une pression relative P/P_0 et à une constante énergétique C

Dans le cas où le système étudié suit bien le modèle BET, on peut tracer une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'obtenir V_m et C .

La surface spécifique est calculée à partir du volume de gaz adsorbé à la monocouche en prenant en compte le type de gaz utilisé pour effectuer la mesure. L'encombrement de la molécule d'azote à 77K va donner une surface spécifique de :

$$S_s = 4,37 \cdot V_m$$

Tandis que pour l'argon, on obtiendra :

$$S_s = 3,71 \cdot V_m.$$

b/ Influence de l'irradiation

La figure 3.2 présente les résultats de l'évolution de la surface spécifique après irradiation. La valeur trouvée pour l'échantillon de référence est cohérente avec les données de la littérature (Sayed et *al.* 2005). La surface spécifique des échantillons étudiés dans la gamme de dose 10-215 MGy n'est pas affectée par l'irradiation. En effet, bien que l'on puisse observer une légère augmentation de celle-ci, l'évolution est très faible, de l'ordre de 6%, et reste inférieure à la barre d'erreur de l'expérience (Sayed et *al.* 2005).

On montre ainsi que la surface spécifique de la kaolinite n'évolue pas de façon significative après irradiation ionisante, même pour de fortes doses. Ces mesures permettent de mettre en avant la stabilité de la surface des argiles après une irradiation intense. Elles contredisent la plupart des résultats de la littérature qui montrent une évolution de la surface spécifique pour des doses plus faibles. Dans notre étude, cette évolution reste toujours dans la marge d'erreur de l'expérience. Par ailleurs, ces mesures sont aussi en contradiction avec une

possible exfoliation des particules sous irradiation, ainsi ces résultats permettent de dire qu'il est peu vraisemblable que la morphologie des particules ait été affectée par l'irradiation. Par conséquent, il faut chercher une autre cause expliquant les modifications du spectre infrarouge. Dans ce but, nous avons réalisé des expériences de volumétrie basse pression.

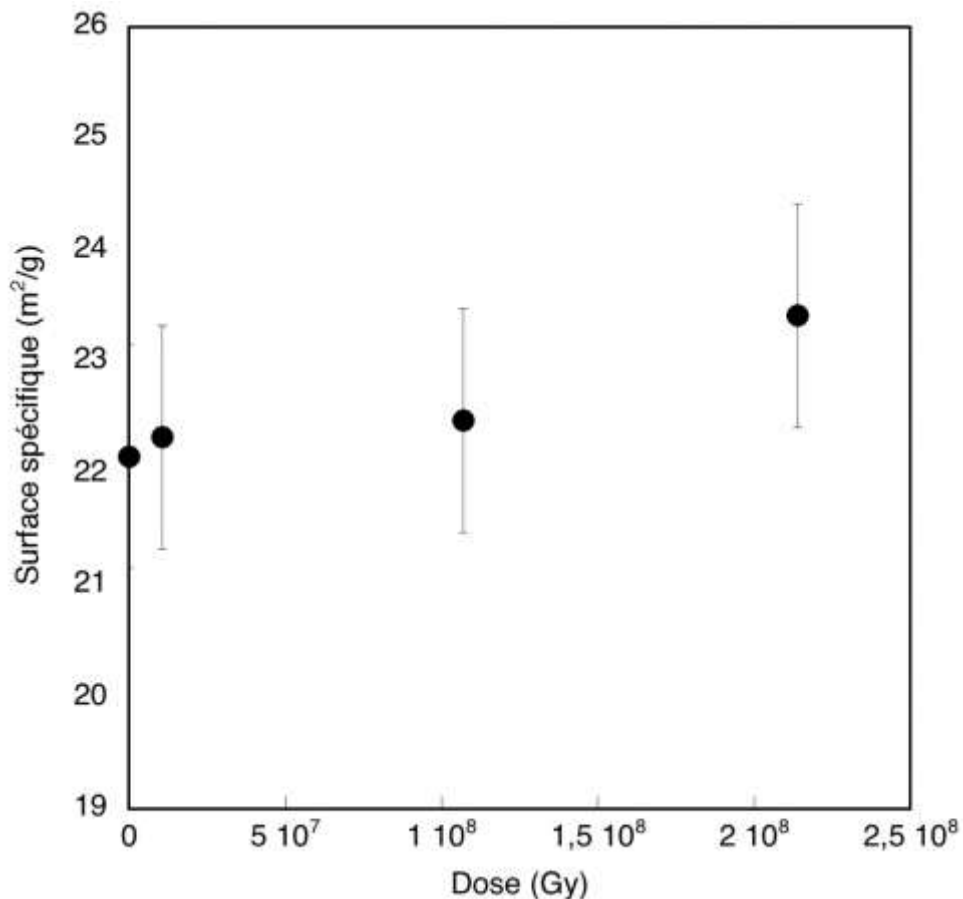


figure 3.2 : Evolution de la surface spécifique de la kaolinite Kga2 par BET en fonction de la dose d'irradiation.

3.2.3 Volumétrie basse pression

a/ Apports de la méthode

Les méthodes de quasi-équilibre permettent d'accéder à une courbe continue, dont la dérivée par rapport au potentiel chimique donne accès à la distribution des énergies partielles d'adsorption. Ces isothermes ont été utilisées afin de déterminer la lamellarité des argiles (Cases et *al.* 2000, Villieras et *al.* 1992). De manière générale, ces isothermes se présentent

sous la même forme pour les phyllosilicates : il existe un pic de faible énergie correspondant à une absorption sur les faces basales, ainsi qu'un épaulement à plus haute énergie correspondant aux faces latérales (figures 3.3 et 3.4).

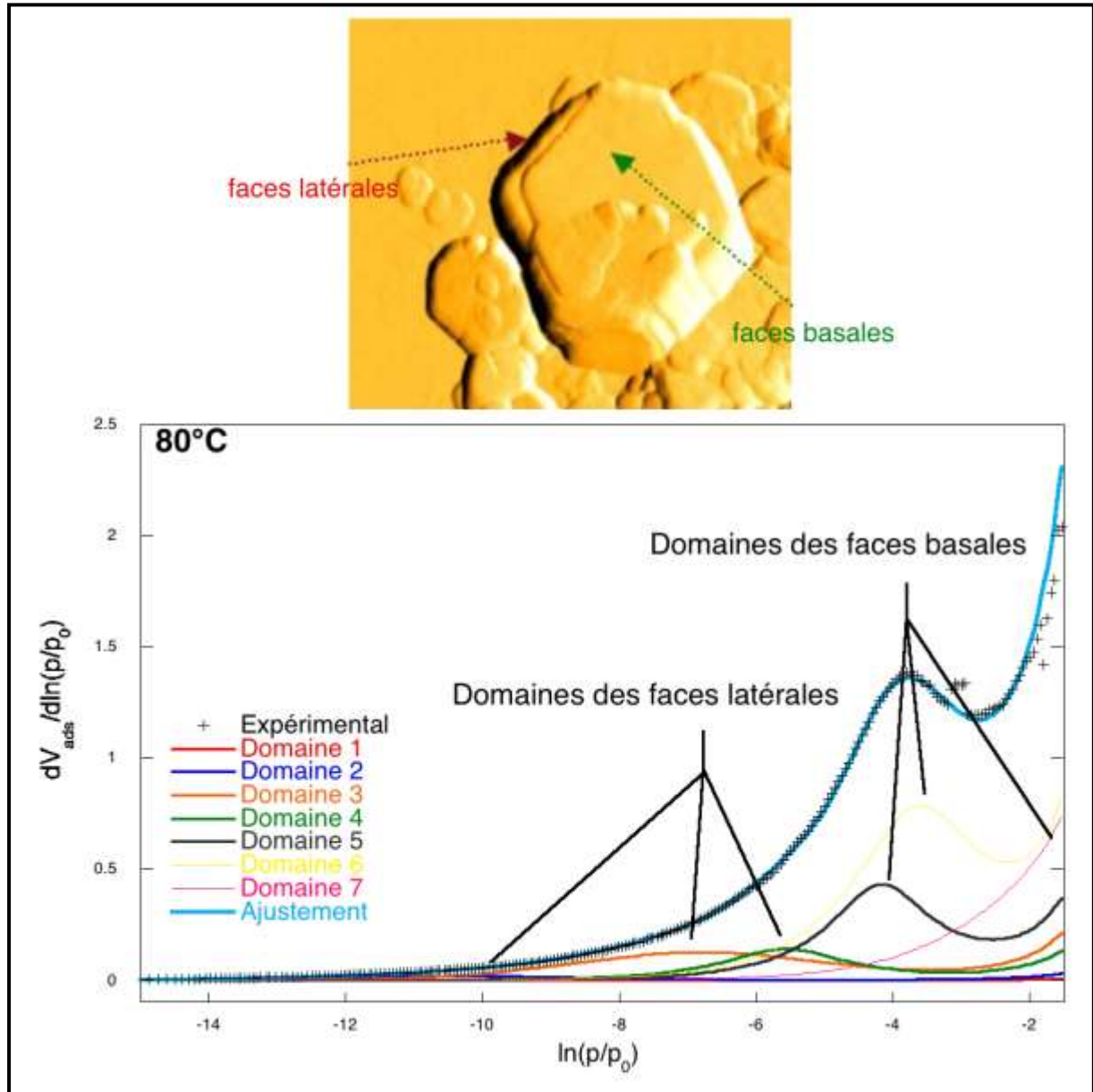


figure 3.3 : En haut : image AFM d'une particules de kaolinite ; en bas : désomposition de l'isotherme dérivé mettant en évidence les quantités de gaz adsorbé en fonction du type de face.

Il a été montré récemment que le type de cation adsorbé sur les faces basales et latérales de la kaolinite influence la façon dont le gaz est adsorbé (Sayed et *al.* 2005). Par ailleurs, cette méthode est difficilement applicable aux argiles gonflantes dans la mesure où la déshydratation préliminaire modifie fortement l'état initial de l'argile. Cependant, on a observé que les résultats

obtenus par analyse d'adsorption d'argon sur des smectites apportent les mêmes informations que ceux obtenus par AFM sur la surface spécifique (Tournassat et *al.* 2003).

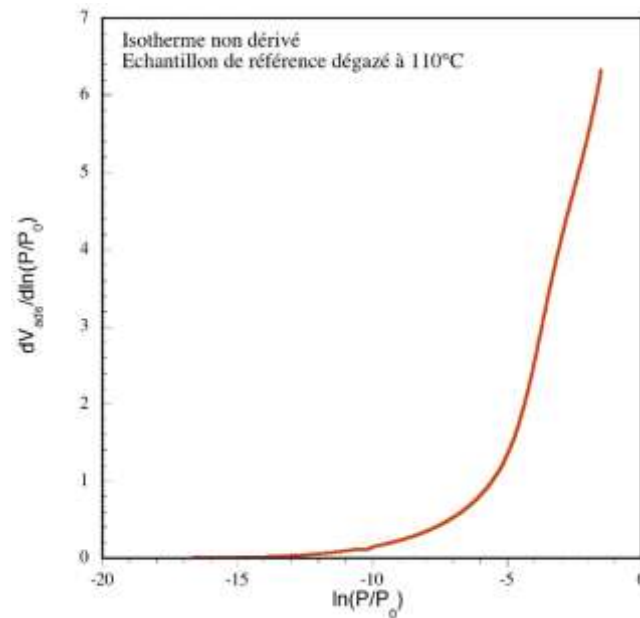


figure 3.4 : Isotherme de volumétrie continue non dérivé sur l'échantillon de référence Kga2 dégazé à 110°C.

b/ Protocole expérimental

Les isothermes d'adsorption sont réalisées sur un appareillage permettant de caractériser très précisément l'isotherme sur tout le domaine de remplissage de la monocouche. Ils ont été réalisés au LEM grâce à des appareils construits dans le laboratoire. Le premier est équipé de deux capteurs de pression 0-10 torr et 0-1000 torr, tandis que le second est équipé de trois capteurs de pression différentielle : 0-0,1 ; 0-10 et 0-1000 torr. Dans les deux cas un vide secondaire est assuré par une pompe turbomoléculaire. Le gaz utilisé est de l'Argon (pureté > 99,9996%) ou de l'azote (pureté > 99,9990%). Les échantillons sont ensuite dégazés pendant 18 h aux températures choisies (ici 80°C, 110°C, 150°C, 200°C, 250°C et 300°C) sous un vide résiduel de 10^{-6} mbar. L'échantillon est placé dans une ampoule, et est successivement réutilisé pour les différentes températures de dégazage. La quantité d'échantillon placée dans l'ampoule doit correspondre à une surface spécifique de 15 m^2 (soit environ 700 mg d'échantillon pour KGa2). Les mesures sont réalisées à la température de l'azote liquide et la pression de saturation est mesurée sur l'appareil de volumétrie point par point.

c/ Résultats préliminaires : influence du dégazage

La kaolinite, comme tous les minéraux argileux, possède deux types de faces : basales et latérales. L'adsorption des molécules de gaz en monocouche commence donc par les sites pour lesquels elles ont le plus d'affinité (forte énergie), tandis que les molécules suivantes occupent les sites pour lesquels les affinités sont décroissantes. Sur les kaolinites, il existe six domaines d'adsorption (Sayed et *al.* 2005) : les domaines 1, 2 et 3 correspondent à la surface latérale, tandis que les domaines 4, 5 et 6 correspondent à la surface basale (tableau 3.1 et figure 3.3). Les paramètres issus de la décomposition de l'isotherme dérivé par la méthode DIS - Derivative Isotherm Summation procedure - (Villieras et *al.* 1992, 1997) sont l'énergie de l'isotherme calculé, ainsi que le volume de gaz adsorbé pour chacun des domaines ; le paramètre w/kT étant représentatif de l'élargissement de l'isotherme considéré (appelé paramètre d'interaction latérale).

L'échantillon de kaolinite que nous avons irradié avait été étudié par Sayed et *al.* (2005). Cette étude sert donc de référence à la nôtre. Les températures de dégazage ont été choisies afin de pouvoir comparer ces deux analyses. Les précédents travaux ont révélé que les conditions de dégazage de l'échantillon avant la réalisation de l'isotherme ont une influence sur celui-ci. Cependant, ce n'est pas la surface spécifique totale qui présente une évolution, et les décompositions des isothermes par la méthode DIS ont montré que les surfaces spécifiques associées aux faces basales et latérales restent les mêmes. Les variations se produisent seulement entre les domaines 4 et 5 appartenant à la face basale : en fonction de la température de dégazage, on observe une augmentation importante du volume de gaz adsorbé du domaine 5, associée à une diminution de celui du domaine 4 (tableau 3.1).

Les domaines des faces basales 4 et 5 contrôlent donc l'évolution de la surface lors du dégazage. D'après cette étude (Sayed et *al.* 2005), le décalage de l'adsorption vers des énergies plus faibles suggère que le dégazage « nettoie » la surface (évaporation de cations appartenant à la face basale associés à une plus grande affinité avec l'argon) : l'interaction des ions argon avec la surface basale diminue et les sites vacants peuvent contribuer à l'adsorption de gaz sur le domaine 5.

Les auteurs concluent que deux types de cations sont rencontrés sur la surface basale : le premier type fortement attaché à la surface provient probablement d'une compensation des défauts chargés générée par les substitutions tétraédriques ou octaédriques. Le second type est plus faiblement attaché à la surface et, comme le montrent les analyses thermiques à vitesse

contrôlée, et correspond à des espèces physisorbées. La présence d'espèces physisorbées avait déjà été mise en évidence par Michot (1990) dans le cas du talc. Le second type de cation va donc se désorber avec la température de dégazage, ce qui va « nettoyer » la surface.

T°C		100	150	200	250	300	350
Domaine 1	ln(p/p ₀)	-12,44	-12,63	-12,44	-12,63	-12,77	-12,68
	V _m	0,02	0,02	0,05	0,06	0,05	0,05
	w/kT	0,20	0,20	0,00	-0,40	-0,50	0,00
	S _s (m ² /g)	0,10	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20
Domaine 2	ln(p/p ₀)	-10,58	-10,61	-10,40	-10,47	-10,49	-10,46
	V _m	0,13	0,15	0,15	0,17	0,15	0,14
	w/kT	-0,60	-0,30	0,20	0,00	0,00	0,30
	S _s (m ² /g)	0,50	0,60	0,50	0,60	0,60	0,50
Domaine 3	ln(p/p ₀)	-6,81	-6,81	-6,81	-6,81	-6,84	-6,81
	V _m	0,66	0,72	0,74	0,76	0,71	0,69
	w/kT	-0,80	-0,80	-0,80	-0,80	-0,80	-0,80
	S _s (m ² /g)	2,40	2,70	2,80	2,80	2,60	2,60
Domaine 4	ln(p/p ₀)	-4,17	-4,23	-4,38	-4,47	-4,53	-4,53
	V _m	1,47	0,95	0,83	0,79	0,75	0,58
	w/kT	1,60	1,40	1,20	1,10	0,60	0,30
	S _s (m ² /g)	5,40	3,50	3,10	2,90	2,80	2,10
Domaine 5	ln(p/p ₀)	-3,57	-3,57	-3,48	-3,39	-3,30	-3,33
	V _m	2,08	2,48	2,62	2,88	2,75	3,17
	w/kT	1,60	1,60	1,70	1,70	1,70	1,70
	S _s (m ² /g)	7,70	9,20	9,70	10,70	10,20	11,70
Domaine 6	ln(p/p ₀)	-2,19	-2,19	-2,19	-2,19	-2,19	-2,19
	V _m	1,25	1,26	0,77	1,05	0,77	1,10
	w/kT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	S _s (m ² /g)	4,60	4,70	2,90	3,90	2,80	4,10
Basal specific area (m ² /g)		17,80	17,40	15,70	17,50	15,80	18,00
Edge specific area (m ² /g)		3,00	3,30	3,50	3,70	3,40	3,30
Specific surface area (m ² /g)		20,8	20,7	19,2	21,2	19,2	21,2

tableau 3.1 : décomposition des isothermes dérivés en domaine d'adsorption en fonction de la température sur l'échantillon de référence.

d/ Nouveau domaine dû à l'irradiation

L'échantillon étudié est celui préparé durant la thèse de Sayed (2005). En effet, nous avons premièrement choisi d'irradier notre échantillon de kaolinite, mais la méthode employée (ajout de soude jusqu'à un pH de 7,5 pour disperser l'échantillon) a entraîné une légère modification des isothermes de surface indépendante de l'irradiation. Cette modification ne permettait plus de séparer la contribution de l'irradiation de celle de la soude. Nous avons donc choisi d'irradier, sans aucun traitement, l'échantillon de kaolinite Kga2 échangée au sodium préparé au LEM. Les dépôts réalisés sans ajout de soude n'ont pas présenté de défauts visibles pouvant entraîner des hétérogénéités de l'irradiation.

L'ajustement des différents sites de surface en reprenant les résultats obtenus par Sayed et *al.* (2005) montre qu'il y a bien eu une évolution lors de l'irradiation (figures 3.5a et 3.5b). En effet, il n'est plus possible, à partir des six domaines de surface, d'ajuster correctement l'isotherme. Comme l'échantillon étudié est le même que celui de Sayed et *al.* (2005), nous avons choisi d'utiliser exactement les mêmes paramètres pour les domaines déjà définis de façon à mettre en évidence l'effet de l'irradiation. Les positions des pics ainsi que le facteur d'encombrement sont donc les mêmes que pour l'échantillon de référence. Par ailleurs, afin de vérifier la reproductibilité des isothermes, deux mesures ont été réalisées sur l'échantillon de référence : elles sont superposables.

On voit qu'il est alors nécessaire de rajouter un septième domaine (noté domaine 4 sur les figures) entre l'énergie des faces basales et latérales. Par ailleurs, ces résultats viennent confirmer les observations faites grâce à la BET (la surface spécifique totale n'évolue pas, tableau 3.2), et aux images MEB (cf. paragraphe 3.3.3). Ils montrent aussi qu'il n'y a pas d'évolution de la morphologie des particules lors de l'irradiation et donc pas d'exfoliation.

Les effets d'irradiation sur l'isotherme sont montrés dans la comparaison sur la figure 3.6 : on remarque un épaulement nouveau qui correspond au domaine numéroté 4. L'existence de ce domaine est fonction de la température : en effet, après le dégazage à 300°, on retombe sur l'isotherme de la référence (figure 3.7). Cette chute en fonction de la température, montre un rétablissement des paramètres d'origine après le recuit et donc une annihilation du domaine de surface dû à l'irradiation. Ce comportement paraît très similaire à celui du recuit des défauts paramagnétiques de type instable créés sous irradiation (cf. 3.3.1a et figure 3.8).

Comme nous l'avons vu précédemment, il est peu probable que la création d'un nouveau site soit due à un changement de morphologie. Une autre possibilité met en jeu l'état de charge

des feuillets : la division d'un domaine préexistant en deux domaines différenciés par de nouvelles énergies d'adsorption mettant en jeu des charges locales, bien que l'argon y soit peu sensible. Cette hypothèse semble possible étant donné la bonne corrélation observée entre les défauts paramagnétiques qui sont des trous localisés sur des oxygènes et l'aire du domaine 4.

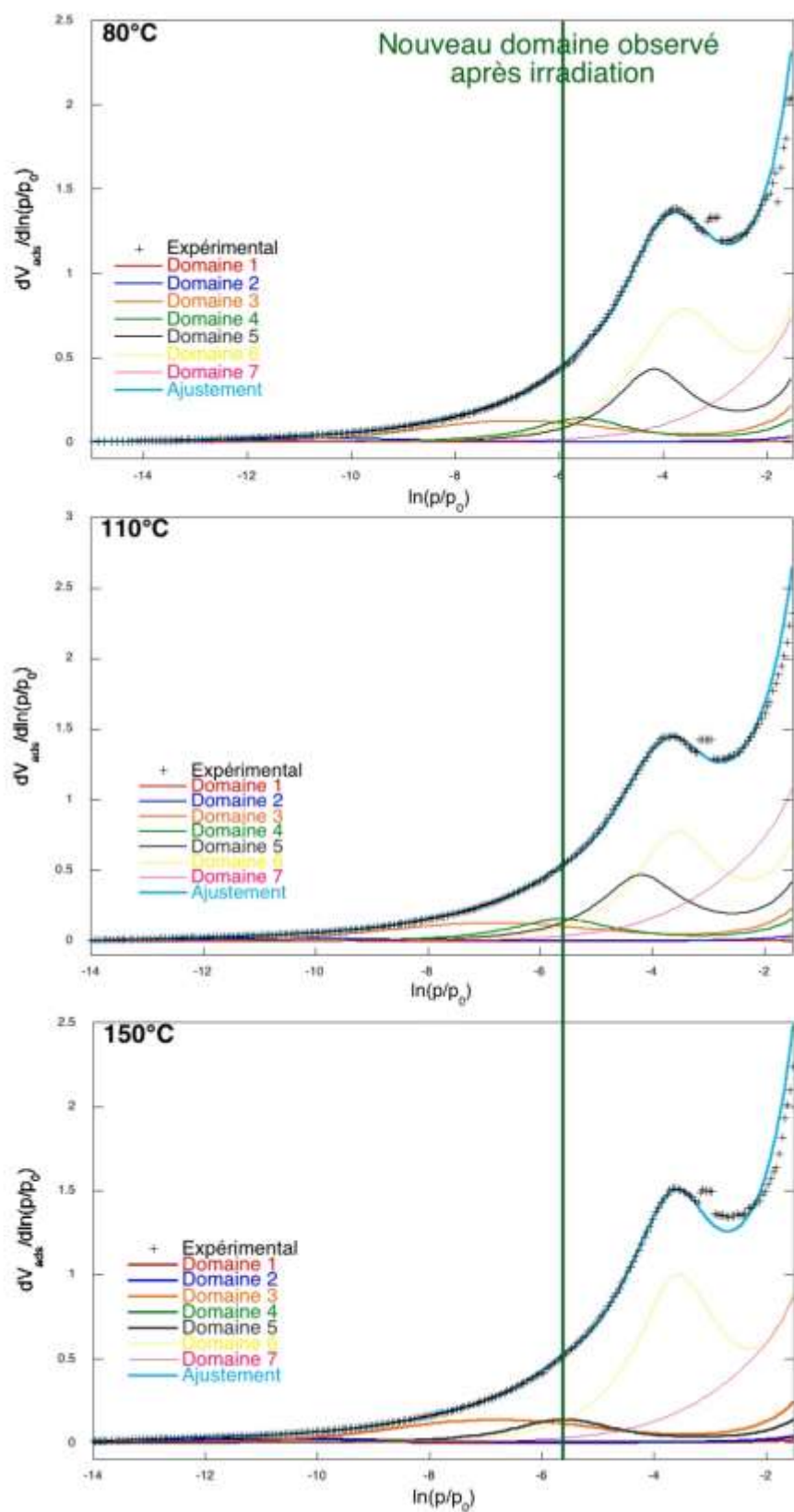


figure 3.5a : Evolution des isothermes dérivés en fonction de la température de dégazage sur l'échantillon irradié. On note la présence d'un nouveau domaine.

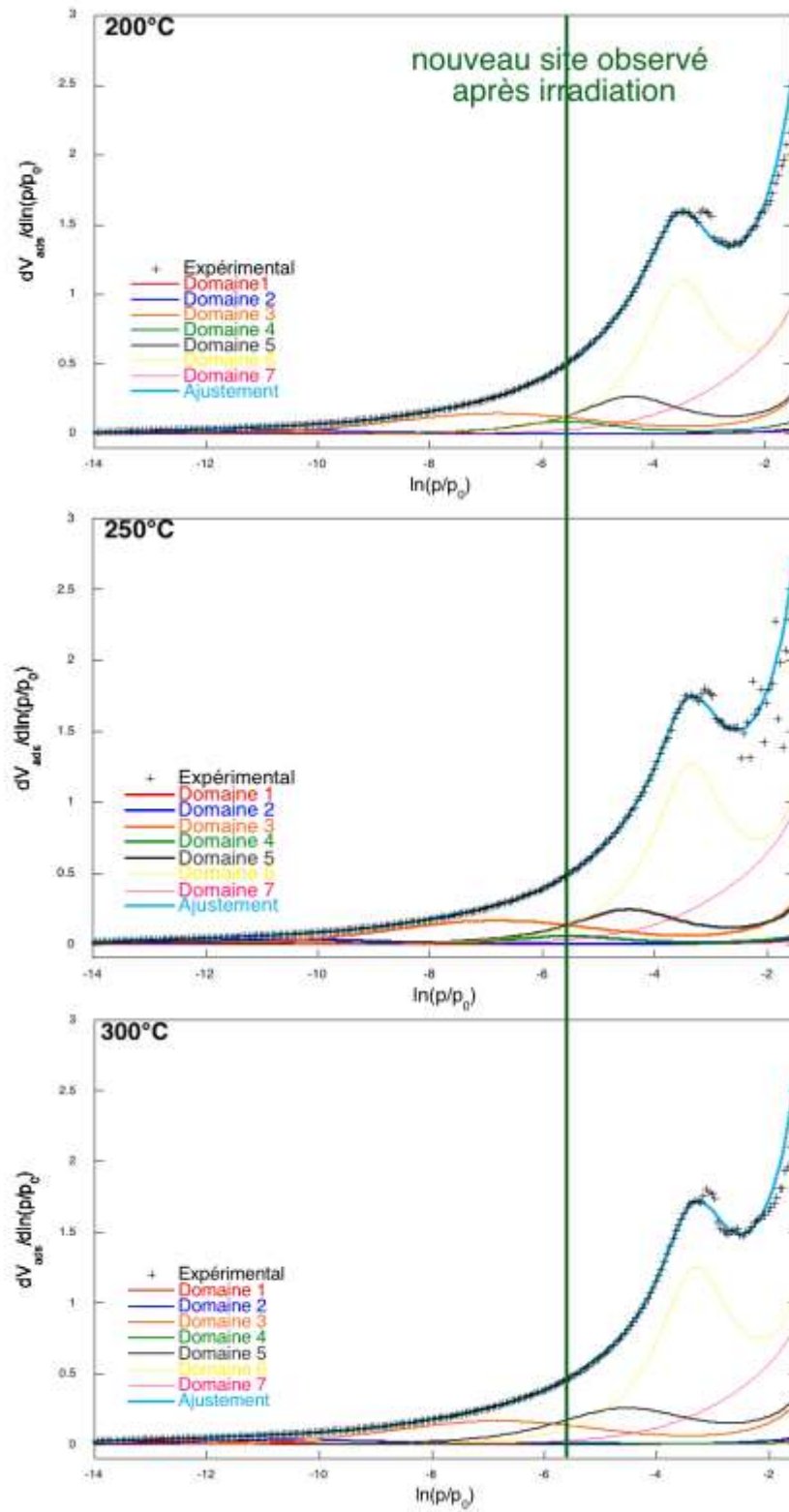


figure 3.5b : Evolution des isothermes dérivés en fonction de la température de dégazage sur l'échantillon irradié. On note la présence d'un nouveau domaine.

T°C		80	110	150	200	250	300
Domaine 1	$\ln(p/p_0)$	-12,44	-12,43	-12,44	-12,45	-12,63	-12,75
	V_m	0,02	0,02	0,04	0,07	0,09	0,11
	w/kT	0,20	0,20	0,20	0,00	-0,40	-0,50
	S_s (m ² /g)	0,07	0,09	0,18	0,31	0,38	0,47
Domaine 2	$\ln(p/p_0)$	-10,43	-10,57	-10,61	-10,41	-10,44	-10,47
	V_m	0,09	0,10	0,10	0,11	0,13	0,14
	w/kT	-0,60	-0,60	-0,30	0,20	0,00	0,00
	S_s (m ² /g)	0,39	0,43	0,45	0,46	0,56	0,60
Domaine 3	$\ln(p/p_0)$	-6,80	-6,82	-6,80	-6,78	-6,81	-6,81
	V_m	0,60	0,62	0,65	0,70	0,79	0,78
	w/kT	-0,80	-0,80	-0,80	-0,80	-0,80	-0,80
	S_s (m ² /g)	2,61	2,70	2,85	3,06	3,45	3,42
Domaine 4	$\ln(p/p_0)$	-5,57	-5,59	-5,60	-5,55	-5,55	-5,58
	V_m	0,37	0,41	0,37	0,24	0,15	0,03
	w/kT	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
	S_s (m ² /g)	1,63	1,80	1,61	1,05	0,66	0,15
Domaine 5	$\ln(p/p_0)$	-4,16	-4,18	-4,22	-4,38	-4,47	-4,53
	V_m	0,96	1,05	0,75	0,71	0,67	0,83
	w/kT	1,60	1,60	1,40	1,20	1,10	0,60
	S_s (m ² /g)	4,21	4,57	3,28	3,11	2,94	3,65
Domaine 6	$\ln(p/p_0)$	-3,59	-3,55	-3,56	-3,48	-3,36	-3,30
	V_m	1,96	1,64	2,11	2,21	2,50	2,44
	w/kT	1,20	1,60	1,60	1,70	1,70	1,70
	S_s (m ² /g)	8,55	7,15	9,23	9,67	10,92	10,64
Domaine 7	$\ln(p/p_0)$	-2,15	-2,20	-2,18	-2,19	-2,19	-2,16
	V_m	1,23	1,75	1,42	1,53	1,54	1,38
	w/kT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	S_s (m ² /g)	5,37	7,63	6,19	6,67	6,74	6,03

tableau 3.2 : décomposition des isothermes d'adsorption à différentes températures après irradiation

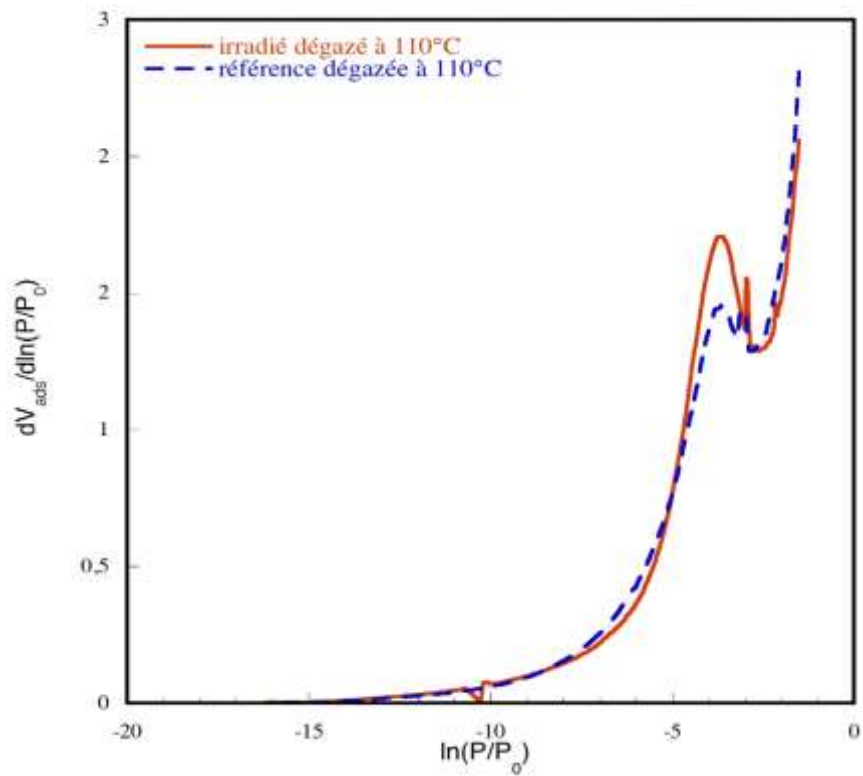


figure 3.6 : Comparaison entre les isothermes de l'échantillon irradié et de la référence pour un dégazage à 110°C.

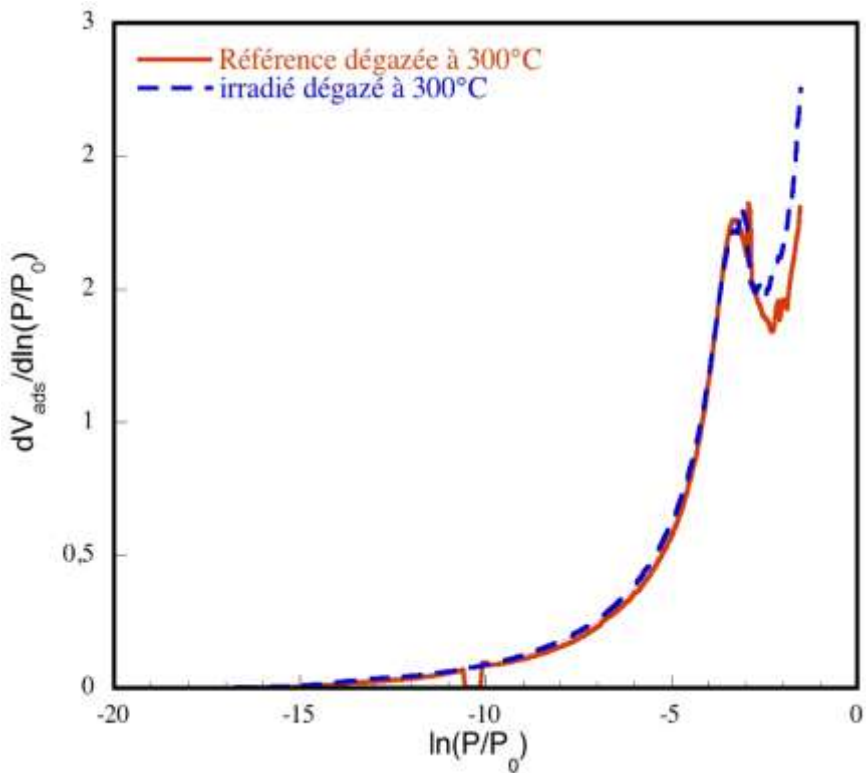


figure 3.7 : Comparaison entre les isothermes de l'échantillon irradié et de la référence pour un dégazage à 300°C.

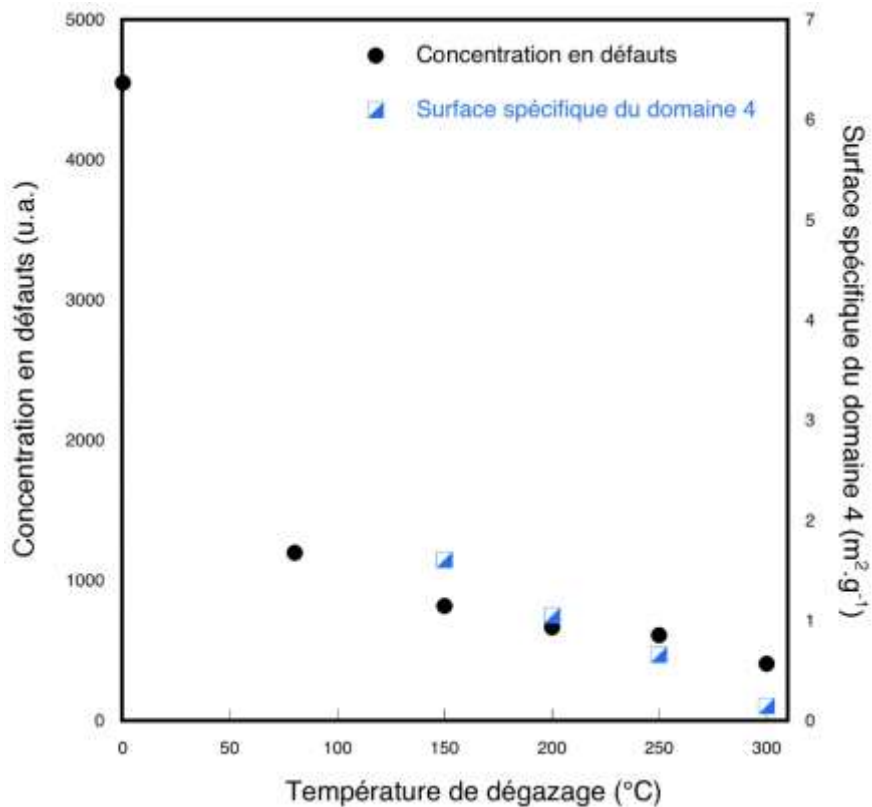


figure 3.8 : Evolution de la quantité de défaut sur l'échantillon Kga2 et de la surface spécifique du domaine créé par irradiation de l'échantillon Kga2-Na. À noter que le point concernant la surface spécifique du domaine 4 à 80°C n'est pas sur les figures, nous ne disposons pas des valeurs de la référence pour cette température de dégazage.

3.2.4 Conclusion : apports des techniques de sorption

La volumétrie basse pression ainsi que les mesures de surface spécifique de volumétrie point par point ont montré qu'il n'y avait pas d'évolution claire de la surface spécifique totale de l'échantillon après irradiation. Les variations en fonction de la dose sont toujours comprises dans la marge d'erreur de la mesure expérimentale. Ces résultats sont importants dans le cadre du stockage des déchets. Cependant, nous avons choisi ici de nous baser sur une argile modèle qui ne sera pas utilisée à cet effet, et il serait nécessaire d'effectuer de nouvelles mesures sur la montmorillonite MX80 ou sur un autre type de bentonite envisagé pour les barrières ouvragées.

L'irradiation produirait spécifiquement une famille de domaines chargés de relativement faible stabilité thermique et influençant la sorption de gaz. On a vu qu'il est possible d'établir un parallèle entre sites chargés produits par l'irradiation et défauts

d'irradiation instables de la kaolinite (majoritairement des centres B qui sont annihilés à 250°C).

3.3 PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DE LA KAOLINITE IRRADIEE

Nous avons cherché à mettre en évidence une éventuelle influence de l'irradiation ionisante sur la structure de la kaolinite. Des travaux antérieurs avaient montré la production d'un désordre local mesuré par la RPE du fer, réversible et corrélé majoritairement aux défauts instables créés par irradiation ionisante, c'est-à-dire les centres B (Gaite et *al.* 1997). La nature de ce désordre demeure imprécise. Dans cette thèse, nous avons suivi l'irradiation alpha de la kaolinite au travers des défauts ponctuels (détectés par RPE) considérés comme marqueurs de l'endommagement, de la structure moléculaire appréhendée par IRTF et de la structure à longue distance révélée par diffraction des rayons X.

3.3.1 Rappels sur les défauts d'irradiation (détectés par RPE)

La spectroscopie RPE est une technique très sensible qui permet de détecter des espèces possédant des électrons non appariés. Les principes de cette spectroscopie sont donnés dans l'annexe 1. Nous détaillerons dans cette partie les centres paramagnétiques créés par irradiation dans la kaolinite.

Les centres paramagnétiques de la kaolinite ont été l'objet de plusieurs études (Allard et *al.* 1994, Balan et *al.* 2000, Angel et *al.* 1974, 1978, Jones et *al.* 1974). Ils donnent lieu à haut champ magnétique à un signal étroit et intense superposé à celui des oxyhydroxydes de fer (figure 3.9). Ces centres sont liés à des ions oxygènes ayant perdu un électron par irradiation (centres à trou). La perte d'un électron confère à l'ion O^{2-} à l'origine diamagnétique une configuration électronique en $2p^5$ (ion $O^{\cdot-}$) à laquelle correspond un spin électronique total de $1/2$. La forme du spectre RPE associé à ces oxygènes va dépendre de l'intensité et de l'anisotropie du champ cristallin et du champ magnétique issus des nuages électroniques et noyaux voisins de l'ion $O^{\cdot-}$.

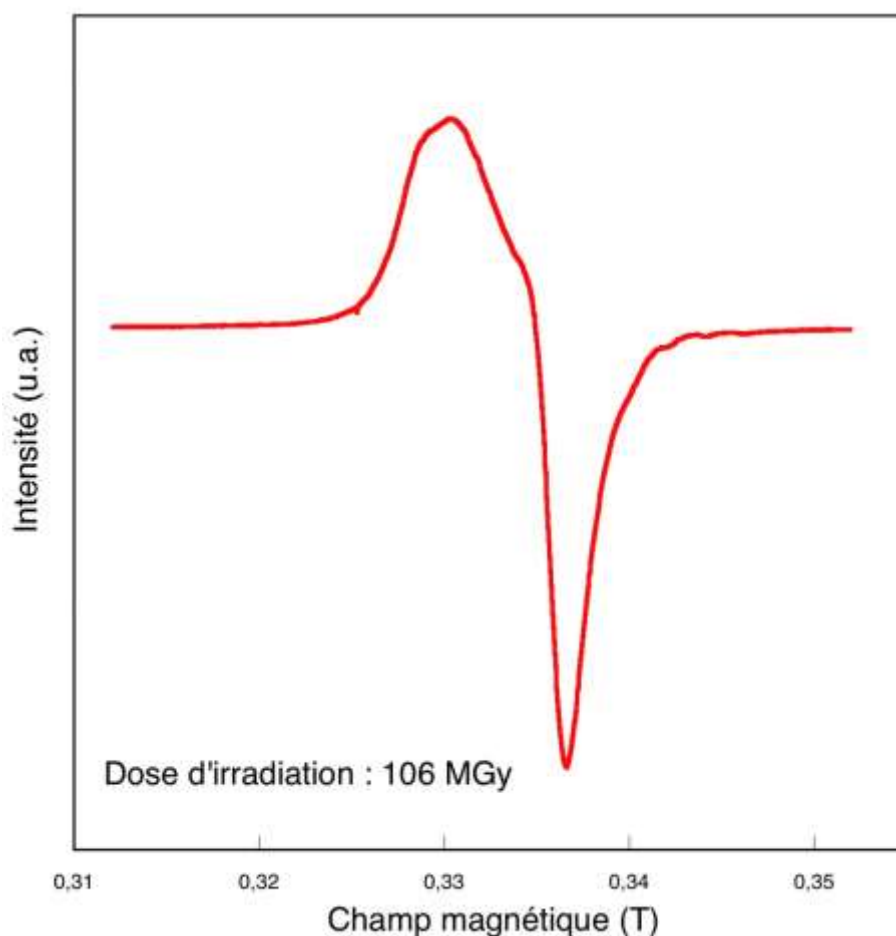


figure 3.9 : Spectre RPE des centres paramagnétiques de la kaolinite créés par irradiation.

Nature et stabilité des centres d'irradiation

Trois défauts d'irradiation stables à température ambiante ont été identifiés dans la kaolinite. On distingue les différents centres (A, A' et B) par leur stabilité thermique et leur localisation. Des travaux précédents ont permis de bien pouvoir identifier et séparer leurs contributions respectives au spectre RPE (Clozel et *al.* 1994, Angel et *al.* 1974). En soumettant différentes kaolinites à des recuits différents, ces études ont montré que le spectre RPE résultait de la superposition de trois spectres élémentaires, qui correspondent aux trois types de défauts.

Le centre A. Son spectre est obtenu après un recuit d'une vingtaine d'heures à 400°C d'un échantillon naturel ou irradié. La forme du spectre en bande X correspond à un défaut paramagnétique de symétrie axiale (Angel et *al.* 1974). Le centre A est un trou positif localisé sur un oxygène (en effet on a $g > g_e$) pontant entre un atome de silicium à un ion divalent (Fe^{2+} ou Mg^{2+}) substitué à Al^{3+} , dans la couche octaédrique (Clozel et *al.* 1994). Théoriquement, l'oxygène apical à l'origine du centre A est partagé entre deux aluminium et un silicium

(figure 3.10). Par contre, s'il existe des substitutions divalentes, l'électron est moins attiré par l'élément divalent et la densité électronique est polarisée vers l'aluminium. On a alors une relaxation de la liaison Mg-O qui entraîne une symétrie rhombique pour ce centre que l'on observe expérimentalement par RPE. De plus ce centre est localisé sur une liaison π car $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Ce modèle de substitution explique la plus grande stabilité des centres A.

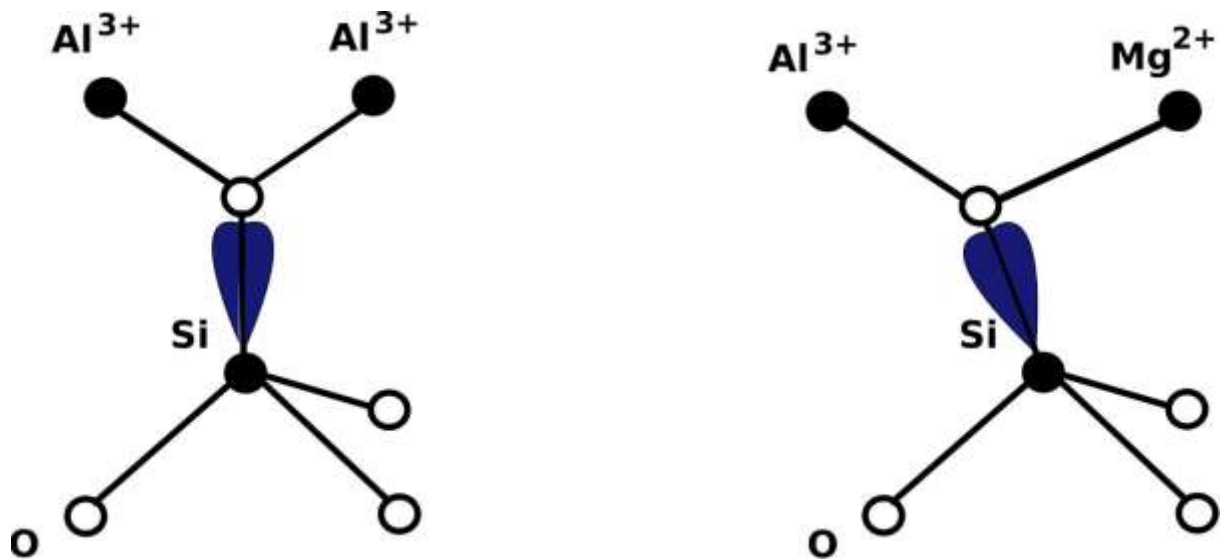


figure 3.10: Modèle structural du centre A. À gauche : configuration dans une structure idéale, à droite : configuration dans le cas d'une substitution d'un Al^{3+} par un ion divalent.

Le centre B. C'est le centre le plus instable. La mise en évidence repose sur une irradiation d'un échantillon recuit à 400°C ne contenant que des centres A. Son spectre en bande X est large et presque isotrope (Angel *et al.* 1974, Meads et Malden 1975). En bande Q (34.9 GHz), on observe une anisotropie rhombique ainsi que des signaux hyperfins sur les trois composantes de ce signal. En bande X (9.4 GHz) et à basse température, le spectre révèle aussi l'existence d'une structure hyperfine comprenant au total dix-neuf lignes. Cette structure ne disparaît pas avec les recuits. Elle a été attribuée à l'interaction entre un électron non apparié et deux noyaux adjacents (^{27}Al) qui sont équidistants du centre paramagnétique. Les différentes structures possibles considérées par Clozel *et al.* (1994) ont mené à la conclusion que ce centre est un trou localisé sur un oxygène pontant deux aluminiums dans des positions octaédriques adjacentes.

Le centre A'. Lors du recuit progressif d'un échantillon irradié, l'intensité du spectre correspondant au centre B diminue progressivement. Il a complètement disparu après un recuit

de deux heures à 250°C. Toutefois le spectre obtenu après ce recuit est toujours différent du spectre correspondant au centre A : il existe une dernière composante plus large associée aux centres A'. Son signal ne peut être obtenu qu'en soustrayant celui des centres A. Le résultat montre qu'il s'agit d'un centre à symétrie axiale d'un spin ½. L'absence de structure superhyperfine à 77K a permis de proposer un modèle défaut associé à une liaison de type SiO. Par contre, des études d'orientation ont montré que les centres A' sont perpendiculaires aux centres A et se trouvent donc dans le plan du feuillet (figure 3.11).

GuidoTiro™ et un
décompresseur TIFF (non compressé)
sont requis pour visualiser cette image.

figure 3.11 : Les orientations des différents type de défauts paramagnétiques de la kaolinite.

Dans les kaolinites que l'on retrouve dans le milieu naturel, le centre A est la contribution dominante : ceci est dû à sa forte stabilité sur des temps géologiques. Cependant, dans les échantillons prélevés sur des gisements d'uranium où la kaolinite est associée à des minéraux uranifères, c'est le défaut de type A' qui domine le signal.

Dans le cas d'irradiations artificielles ionisantes, l'augmentation de la concentration en défauts est décroissante selon $B \gg A \approx A'$ (Allard et *al.* 1994, 1998). Par contre, si on utilise des ions lourds pour irradier (par exemple Pb^{3+}), on aura une production selon $A' > A > B$. La saturation totale est obtenue pour des doses différentes selon les échantillons et le type de rayonnement utilisé. Une dosimétrie de rayonnements ionisants a pu être établie avec le centre A dans une gamme de 0-30 MGy, ce qui est suffisant pour déterminer la paléodose des kaolinites dans le milieu naturel (cf. chapitre 5).

La RPE de la kaolinite à haut champ

D'autres gammes de champs magnétiques et de fréquences peuvent être utilisées pour étudier la résonance paramagnétique des centres d'irradiation afin d'obtenir une meilleure caractérisation des défauts. En bande X, la fréquence de travail est de 9,4 GHz. Nous avons eu la possibilité de travailler à des fréquences très élevées : 95, 190 et 285 GHz. L'utilisation des hautes fréquences permet d'atteindre une résolution du signal proportionnelle à la fréquence, et donc de supprimer la superposition des différents signaux dus aux trois centres d'irradiation. Cette étude avait pour but principal de vérifier les paramètres RPE (de structure fine) des différents centres déduits par des recuits thermiques (bande X et Q) dans des travaux précédents (Allard et *al.* 1994).

La figure 3.12 présente les résultats obtenus sur la kaolinite DCV irradiée aux ions He⁺ à une dose de 21 MGy aux différentes fréquences énoncées précédemment. On remarque bien l'éclatement progressif du signal qui permet de séparer les contributions des différents centres paramagnétiques. Par ailleurs, on retrouve les valeurs du tenseur hyperfin précédemment déterminées par Allard et *al.* (1994) :

défaut	composante	valeurs	valeurs mesurées
A	g//	2,049	2,048
	g⊥	2,007	nd
A'	g//	2,039	2,037
	g⊥	2,008	nd
B	g1	2,04	2,039
	g2	2,02	2,018
	g3	2,002	1,999

tableau 3.3 : Valeurs de g déterminées par Allard et *al.* (1994) sur la kaolinite GB1 ; et valeurs observées pour DCV

Le spectre à 190 GHz après un recuit de deux heures à 250°C a été effectué pour observer la guérison des centres B (figure 3.12d) : on remarque un affaiblissement très net de l'intensité générale du spectre (les centres B étant la majeure contribution au spectre RPE lors d'irradiations artificielles), ainsi qu'une disparition de la composante à g=2.039.

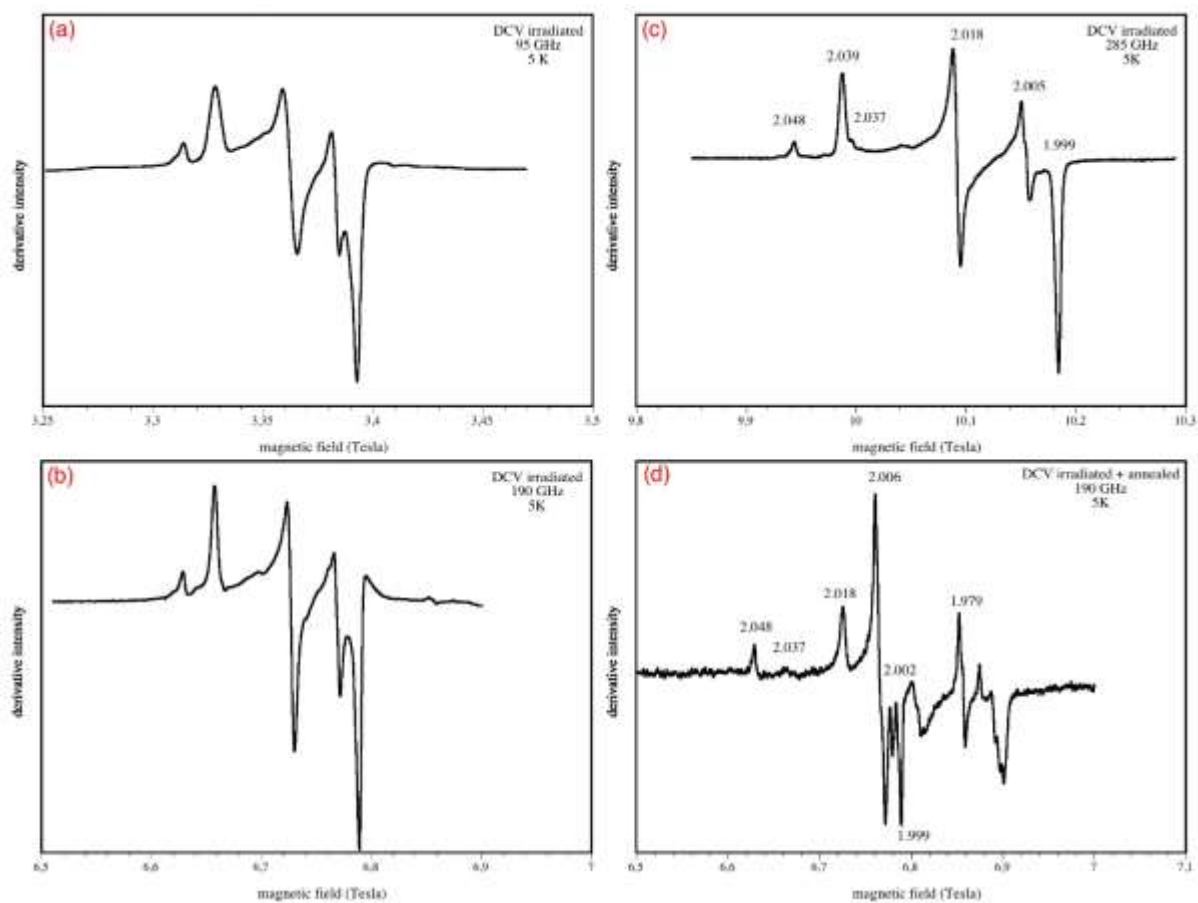


figure 3.12: Spectre RPE à haute fréquence de la kaolinite DCV irradiée (21 MGy) à 5K: (a) à 95 GHz, (b) à 190 GHz, (c) à 285 GHz, (d) spectre à 190 GHz de l'échantillon recuit à 250°C pendant 2 heures

Ce résultat permet donc d'affirmer que la composante due au centre B n'est plus présente après un recuit à 250°C pendant 2 heures. Par conséquent, les hypothèses de travail concernant les recuits pour déterminer les courbes de dosimétrie reliées aux centres A sont vérifiées (cf. chapitre 5).

3.3.2 Rappel sur la structure à l'échelle moléculaire (IRTF)

Selon leur cristallinité, les kaolinites vont présenter un spectre infrarouge plus ou moins résolu. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux variations du spectre infrarouge induites par irradiation sur un échantillon bien cristallisé provenant de Decazeville. Le spectre infrarouge de la kaolinite présente certaines difficultés d'interprétation (dus au caractère finement divisé du matériau) qui ont été résolues au laboratoire grâce à la mise en place d'une détermination théorique des fréquences vibrationnelles et de l'intensité des bandes (Balan et *al.*

2001). Cet outil a été développé par des méthodes de calcul ab-initio issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité. La structure relaxée de la kaolinite a été obtenue en utilisant la structure de Bish (1993) comme point de départ.

L'accord entre les spectres expérimentaux et théoriques a permis d'attribuer chaque bande à un mode vibrationnel spécifique. À haute fréquence, sur la figure 3.13, la bande observée à 3620 cm^{-1} correspond à un mode d'élongation des OH internes, tandis que la bande à 3690 cm^{-1} correspond à la vibration en phase des trois groupes OH de la surface du feuillet. Les bandes à 3669 et 3652 cm^{-1} correspondent quant à elles à des déplacements en opposition de phase des mêmes groupements OH. Ces attributions sont en accord avec celles effectuées par Farmer (1998, 2000).

En dehors du massif d'élongation des OH, les bandes observées (figure 3.14) entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} correspondent aux élongations Si-O. Les deux bandes intenses à 1008 et 1032 cm^{-1} , ainsi que la bande à 1112 cm^{-1} correspondent à des vibrations dans le plan de liaisons Si-O. En contraste, la bande plus large à 1105 cm^{-1} correspond à un mode hors du plan de couplage en phase des liaisons Si-O. Cette dernière est affectée par le champ de dépolarisation présent dans les petites particules de forme plate (Balan et *al.* 2001, 2005).

Les bandes observées autour de 900 cm^{-1} mettent en jeu des vibrations de bending des groupes OH. Les bandes à plus faible fréquence correspondent à des vibrations couplées de liaisons de plusieurs types.

L'irradiation de la kaolinite DCV entraîne des modifications significatives du spectre infrarouge. Les résultats concernant cette partie sont présentés dans l'article inséré dans le paragraphe suivant.

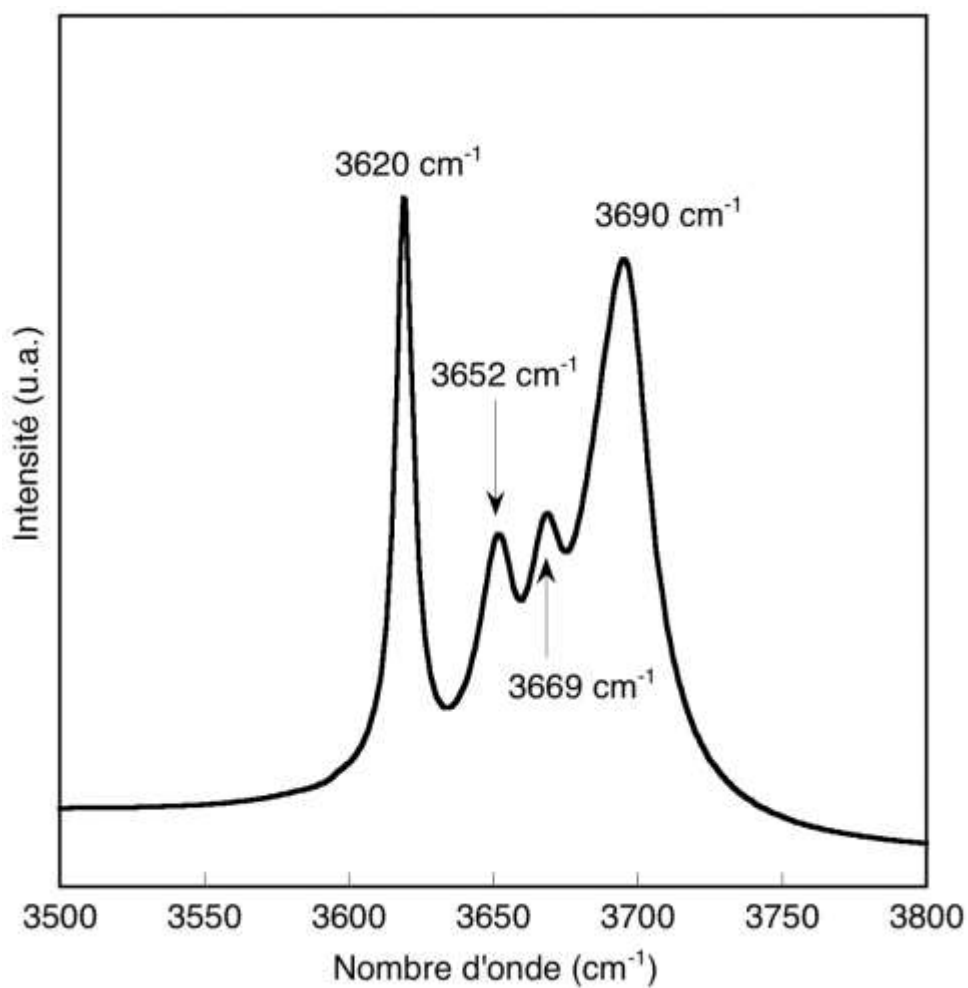


figure 3.13 : Spectre infrarouge de la kaolinite : massif des modes d'élongation OH.
 La bande à 3620 provient du groupement OH de la surface externe du feuillet, tandis que les trois autres bandes correspondent à des modes en phase et en opposition de phase impliquant les trois OH de la surface interne du feuillet.

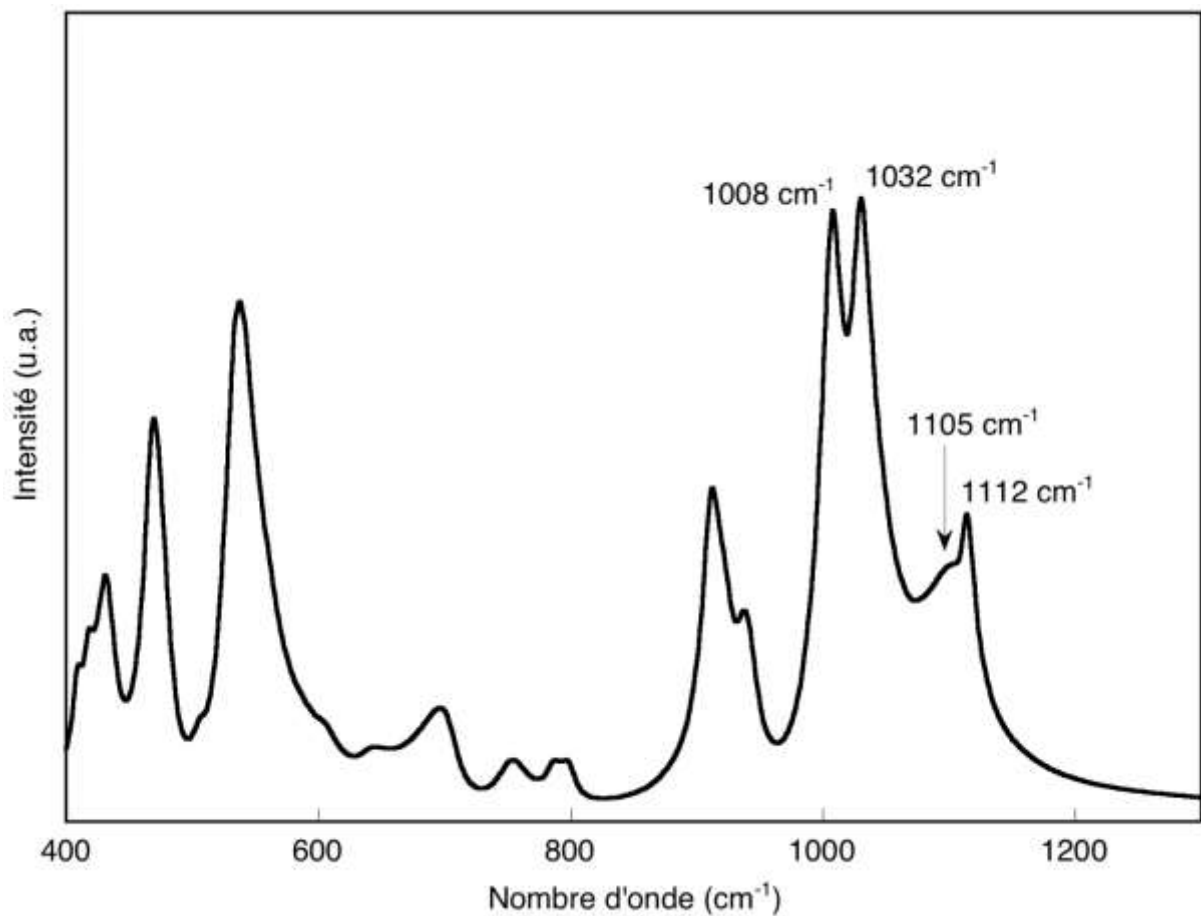


figure 3.14 : Spectre infrarouge de la kaolinite à basse fréquence.

3.3.3 Article publié dans *Physics and Chemistry of Minerals*.

L'article suivant présente les résultats que nous avons obtenus sur les variations observées du spectre infrarouge en fonction de la dose incidente. Nous avons vu qu'un des effets majeurs de l'irradiation sur le spectre infrarouge est l'élargissement de celui-ci. Dans cet article, nous nous proposons de donner une explication à cet élargissement ainsi qu'aux déplacements d'une bande de vibration. Pour cela, des simulations du spectre IR ont été réalisées : elles prennent en compte des possibles variations de morphologie des particules, et des variations de constante diélectrique de la kaolinite. Les principaux résultats obtenus montrent qu'il existe un lien entre les déformations mesurées par diffraction des rayons X et la quantité de défauts détectée par RPE. Une autre relation a été observée entre la largeur du spectre déterminée par autocorrélation et les défauts paramagnétiques. Enfin, les simulations IR montrent que la polarisabilité électronique de la kaolinite augmente après irradiation.

Induced modifications of kaolinite under ionizing radiation : an infrared spectroscopic study

C. Fourdrin¹, E. Balan¹, T. Allard¹, C. Boukari² and G. Calas¹

1. Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), CNRS, Université Paris 6, Université 7, IGP, Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Campus Boucicaut, bat. 7, 140, rue de Lourmel, 75015 Paris, France

(chloe.fourdrin@impmc.jussieu.fr)

2. Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectroscopie de Masse (CSNSM), CNRS, Université Paris 11, bat. 108, Campus d'Orsay, 91405 Orsay, France

Abstract

Radiation effects on kaolinite were investigated using He⁺ ions of 1.5 MeV at radiation doses up to 4.3 x 10⁸ Gy, which are comparable to the doses expected for clay barriers in high level nuclear waste repositories (HLNWR). The concentration of paramagnetic radiation-induced defects in kaolinite reaches 2 x 10¹⁶ spins/mg (400 at. ppm), as determined by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. The broadening of X-ray diffraction patterns and transmission infrared (IR) absorption bands is mostly related to the structural strain induced by radiation-induced point defects. The broadening of IR absorption spectra is analyzed using an autocorrelation approach and is related to a change in the distribution of vibrational frequencies due to crystal heterogeneities. We theoretically analyze how the effective dielectric properties of kaolinite samples depend on macroscopic parameters and how irradiation can modify some of them. Irradiation leads to an increase in the electronic polarizability of kaolinite particles, related to the accumulation of radiation-induced electronic point defects.

Keywords

Kaolinite, irradiation, EPR, FTIR, XRD, SEM

Introduction

Clay minerals are important materials for the disposal of high level nuclear wastes (HLNWR) in geologic environments. They can occur in the host rocks or be used in the engineered barriers used for radioactive waste confinement. Owing to their reactivity and large specific surface area, they are used to limit the leaching and dissemination of radionuclides in the environment. A safety analysis requires the understanding of the effects of intense irradiation, not only on waste forms (Ewing *et al.* 1995; Delaye and Ghaleb. 2000), but also in the surrounding clay matrix (Allard and Calas, 2008). Change of atomic scale properties by ionizing radiations, concerning e.g. electronic defects or redox states, have received much attention, as ionizing radiations interact with electrons, whereas the amount of displaced atoms is small. The irradiation of kaolin-group minerals and montmorillonite by various types of radiation (α , β , γ rays) and doses result in the formation of various defect centers and a modification of Fe-oxidation state (Allard *et al.* 1994; Pushkareva *et al.* 2002; Allard and Muller 1998; Sorieul *et al.* 2005; Gournis *et al.* 2000, 2001; Ploetze *et al.* 2003). Radiation dosimetry based on clay minerals provides information on past radionuclide transfers in natural environments (Allard *et al.* 1998; Allard *et al.* 2003, 2007) and is an original way of dating soil-forming processes (Balan *et al.* 2005). The various aspects of irradiation effects on clay minerals with emphasis on physico-chemical properties have been reviewed recently (Allard and Calas, 2008). Because the oxidation state of structural iron in smectite influences the charge of the layer, the effect of ionizing radiation may have important consequences upon clay properties such as CEC, hydration and swelling. Besides, it was shown that heavy ions such as alpha recoil nuclei may lead to amorphization of smectite over a duration consistent with HLNWR (Sorieu *et al.*, 2008), a process that may alter swelling, water retention, cation exchange capacity and solubility.

This study concerns the effects of 1.5 MeV He⁺ ions on well-ordered kaolinite. The studied sample is a hydrothermal kaolinite DCV with a very high cristallinity (Gaite *et al.* 1997; Clozel *et al.*, 1995; Balan *et al.* 1999, 2000). The ionizing irradiation has been performed in thin films, in which ballistic effects have been avoided as a preliminary step. Increasing defect concentrations up to 1.3×10^{16} spins/mg leads to broadening of X-ray diffraction profiles, due to heterogeneous strain, as particle-size effect is not significant. Infrared spectroscopy indicates

the influence of a high concentration of electronic point defects, which leads to an increase in the electronic polarizability of kaolinite and hence of the refractive index.

Materials and Methods

The DCV kaolinite sample is an exceptionally well-ordered hydrothermal kaolinite from Decazeville (France). The surface area is c.a. $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and the particles (Fig. 1) are thicker than the ones of well-ordered KGa-2 kaolinite (Zbik and Smart 1998). This high crystallinity is important to study well resolved bands in infrared spectra. The aspect ratio of the particles of DCV kaolinite obtained from AFM observations is $a/c=0.156$ (Hassan *et al.* 2005). This exceptional sample is ideal to investigate the faint structural changes due to high doses of ionizing radiations by minimizing the influence of stacking faults and other structural defects inherent to less crystalline kaolinite.

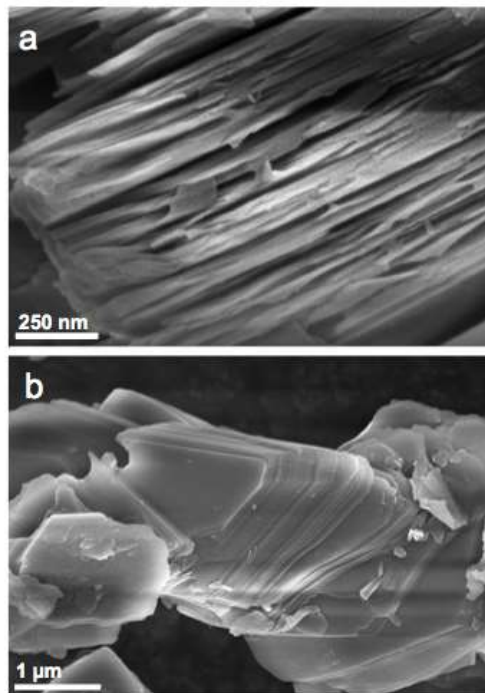


Fig. 1 SEM images of the kaolinite sample before (a) and after (b) irradiation

The clayey fraction ($\Phi < 5 \mu\text{m}$) was separated by sedimentation. Suspensions were obtained by adding few drops of 0.1 M NaOH up to a pH of 7.5. About 100 mg of kaolinite

was deposited on plates of 10 cm diameter by sedimentation to form a thin film of 4 μm ensuring that helium ions are not implanted in the kaolinite sample (Fig. 2). The energy losses predominantly correspond to ionization processes (more than 99%) and the error on the deposited dose was estimated at $\pm 10\%$. Default values of the SRIM code (Ziegler *et al.*, 1998) were accepted for displacement energy (20 eV). For this sample thickness, implantation of He atoms in particles is minimized (Fig. 2).

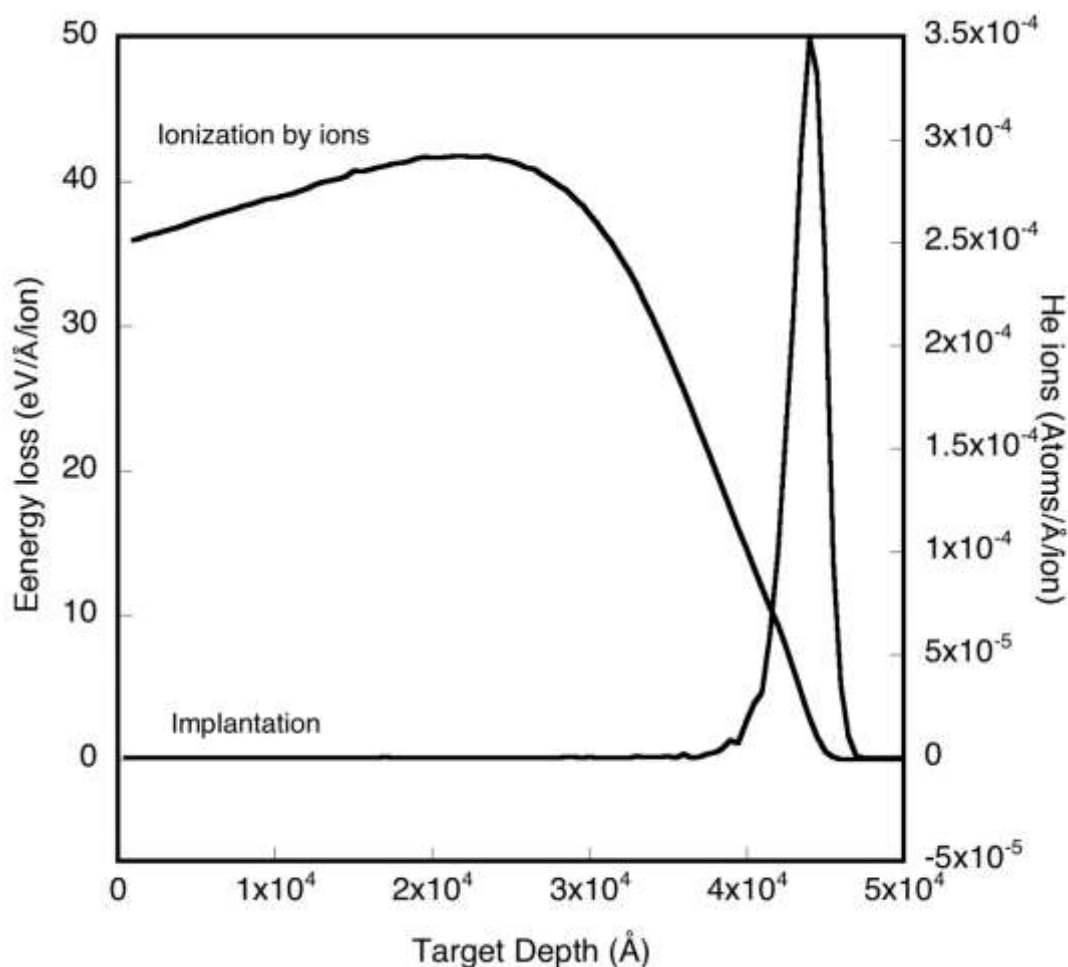


Fig. 2 Energy loss by ionization and He implantation with the depth penetration in the sample for 1,5 MeV alpha particles in kaolinite calculated with the TRIM code (Ziegler *et al.* 1998, www.srim.org)

Irradiation experiments were performed with a He^+ beam at high fluence using the Van De Graff accelerator of CSNSM (Orsay, France). The beam energy and current were 1.5 MeV and 5 to 15 μA (depending on the irradiation dose), respectively. The irradiation experiments last from 4 min (21 MGy) to approximately one hour for the highest dose (427 MGy). The dose

rate are comprised below $250 \text{ kGy}\cdot\text{s}^{-1}$ to avoid possible recombination of the paramagnetic defects with an increase of temperature. Unstable electronic defects are usually produced during artificial irradiation, and thermally recombine as a function of time following exponential decay laws. The rapid initial decay of these defects makes it difficult to compare different measurements performed just after irradiation but at different times. In order to address only stable defects, we investigated samples stored at room temperature about one year after irradiation.

Powder X-ray patterns of samples deposited on Si holders were recorded using a Philips PW3050/60 diffractometer with Co $K\alpha$ tube operating at 40kV and 40 mA. Room temperature X-band EPR spectra were collected at $\approx 9.4 \text{ GHz}$ with a Bruker ESP300E using a modulation amplitude of 3.19 G, a modulation frequency of 100 KHz, and a microwave power of 40 mW. Quantitative measurements were performed using calibrated Suprasil® grade silica tubes and a constant filling factor of the cavity. Total spin concentration was determined by comparing the recorded intensity with a Bruker standard sample (weak pitch). Transmission IR spectra were performed with a Nicolet Magna 560 FT-IR spectrometer at room temperature, between 400 and 4000 cm^{-1} , with a resolution of 1 cm^{-1} . Pellets for transmission measurements were obtained by pressing a mixture of about 1 mg of kaolinite diluted in 300 mg of dried KBr.

Results and discussion

EPR dosimetry of radiation induced defects

The EPR spectra of irradiated DCV kaolinite show an intense signal at $g=2$ (i.e. 0.336 T), the intensity of which increases with the radiation dose (Fig. 3). Previous studies have shown that this signal corresponds to the superimposition of different defects (Clozel *et al.* 1995; Allard *et al.* 1994). The irradiated samples present a concentration of Al-O-Al defects (B-centers) higher than that of the pristine sample. No attempt was made to separate the contribution of the different defect centers, and the dosimetry of the irradiated samples was made on the total amount of radiation-induced defects. The defect concentration was therefore calculated by integrating twice the normalized EPR spectra, which correspond to the derivative of sample absorbance (see e.g., Calas, 1988). The value is then ratioed to the weak pitch integrated absorbance to obtain a defect concentration expressed in spin/mg. The measured concentration varies from 1.1×10^{14} spin/mg for the pristine sample to 1.87×10^{16} spin/mg for

the most irradiated sample (427 MGy). The dosimetry curve, i.e. the evolution of defect concentration vs. irradiation dose, is similar to that observed during previous studies on kaolinite (Allard and Muller, 1998) and suggests that the production of stable defects saturates at high dose. As only paramagnetic defects with long relaxation times are detected using EPR spectroscopy, the defect concentration provided by EPR measurements should be taken as a minimum value of total defect concentration in irradiated kaolinite.

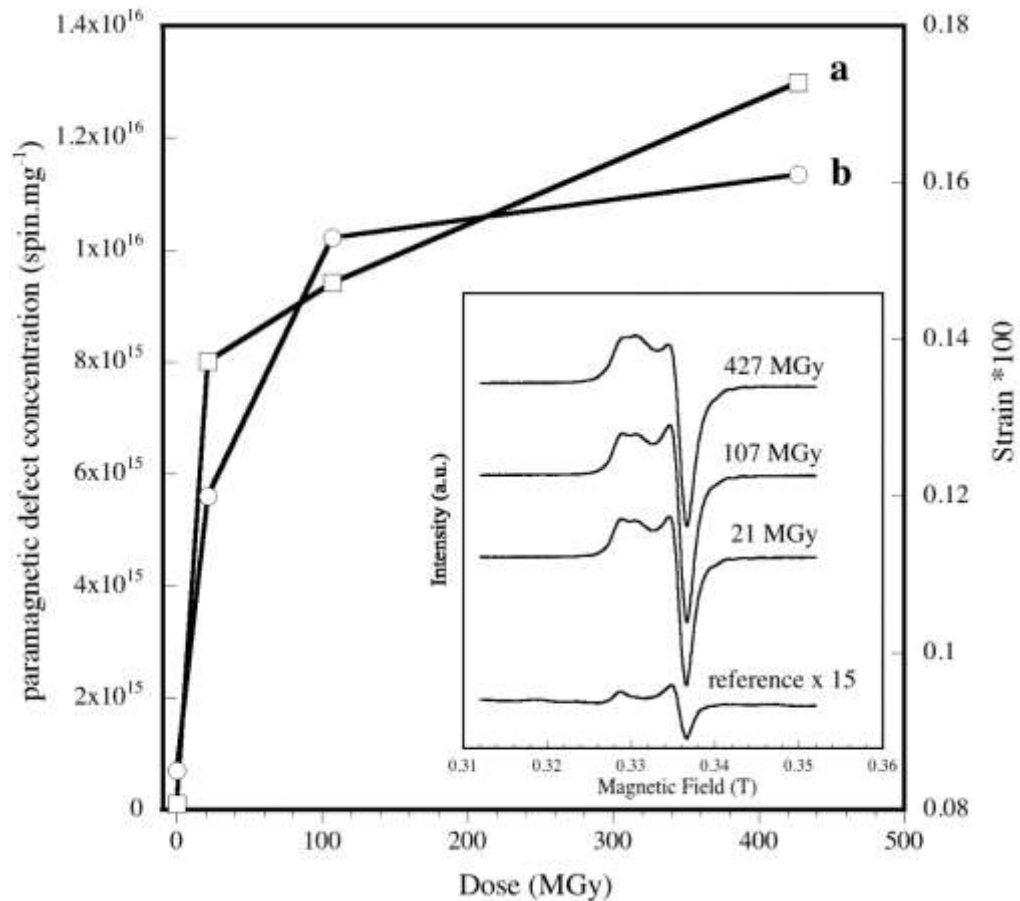


Fig. 3 EPR normalized spectra of DCV kaolinite at several implanted doses; **(a-squares)** amount of defects contained in DCV kaolinite and **(b-circles)** evolution of the strain with the dose

X-ray diffraction

The XRD patterns of the pristine and irradiated kaolinite do not show any modification of unit-cell parameters as a result of defect accumulation. This is consistent with the observation that swelling due to localized defects is more limited than the swelling in presence of recoil damage (Salje *et al.* 1999). In addition, the weak hydrogen bonds bridging the layered structure of kaolinite may also absorb a radiation-induced swelling. As the strain-size analysis by Rietveld refinement of clay minerals patterns is difficult to perform, we used a single line

approach to determine change in the mean coherent domain (MCD) size and structural strain as a function of radiation dose (Amigo *et al.* 1994). The full width at half maximum (FWHM) and integral breadth of the (002) line after the removal of the $K_{\alpha 2}$ contribution were obtained by fitting the line profile with a split pseudo-Voigt. Other reflexions of the patterns were not used due to overlapping peaks or a weak intensity. The first peak in the [001] direction is well defined but the Lorentz-polarization factor is strongly decreasing at this scattering angle (Eberl *et al.* 1996). The size and strain parameters were then obtained using the approach described in Keijser *et al.* (1982). The results show that FWHM and integral breadth increase with defect concentration (Table 1 and Fig 4). However, the variations of MCD size along the [001] direction are not systematic and this increase is rather related to strain broadening. The local strain values in kaolinite are similar to those observed in weakly irradiated zircon (Salje *et al.* 1999) or titanite (Chrosch *et al.* 1998) and they increase as defect concentration with radiation dose (Fig. 3).

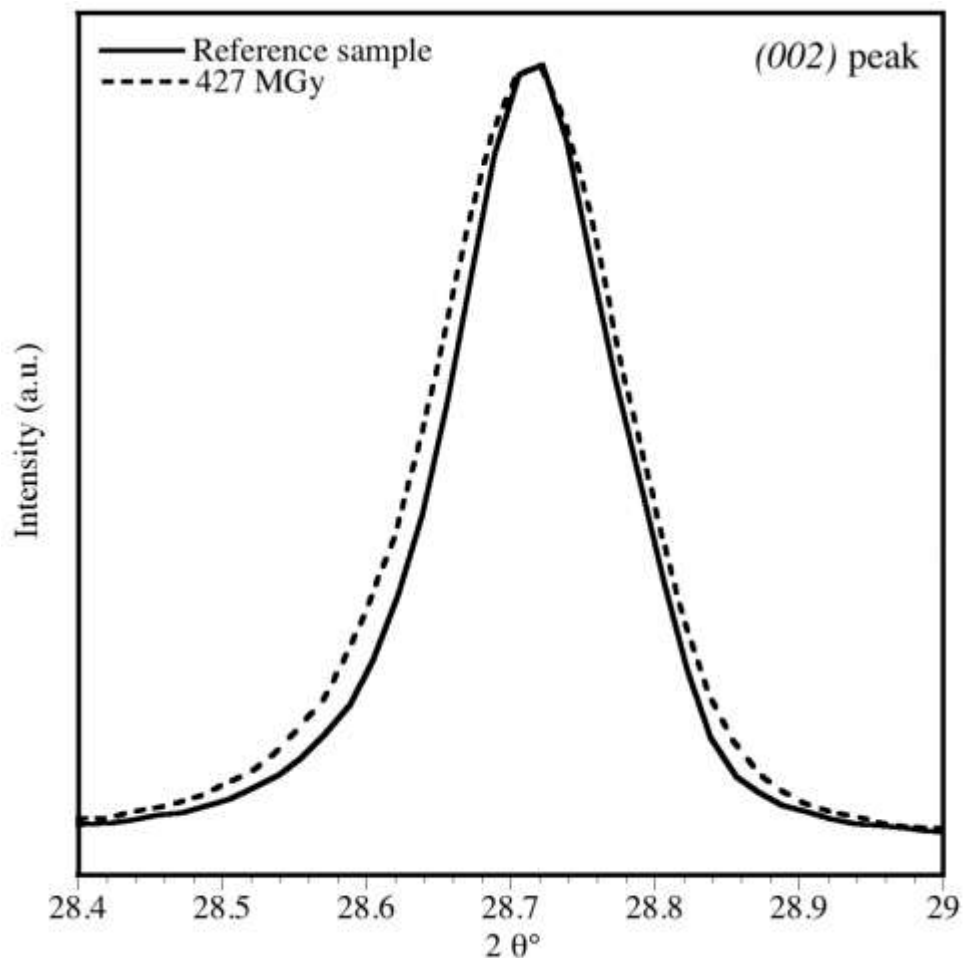


Fig. 4 DRX patterns of the (002) peak for the reference and 427 MGy irradiated samples

Dose (MGy)	FWHM	integral breadth	MCD (nm)	strain x 100
0	0.104	0.134	129.0	0.085
21.35	0.106	0.139	141.9	0.120
106.8	0.114	0.142	174.8	0.153
427.0	0.122	0.155	141.2	0.161

Tab. 1 Evolution of size and strain with irradiation

Modification of IR spectra during irradiation

The IR spectrum of the pristine DCV sample displays intense and well-resolved absorption bands (Fig. 5a and 5b). At high frequency (3500-3800 cm^{-1}), the four bands correspond to stretching vibration of OH groups (Farmer 1998, 2000). The bands observed between 1000 and 1200 cm^{-1} correspond to Si-O stretching modes. The two intense bands at 1008 and 1031 cm^{-1} and the band at 1115 cm^{-1} correspond to in-plane vibrations of Si-O bonds. The broader band at 1103 cm^{-1} corresponds to the in-phase out-of-plane motion of Si-O bonds and is also significantly affected by the depolarization field perpendicular to the basal plane of kaolinite particles (Balan *et al.* 2001). The bands observed around 900 cm^{-1} correspond to bending modes involving OH groups whereas those at lower frequencies involve the coupled motion of various bond types.

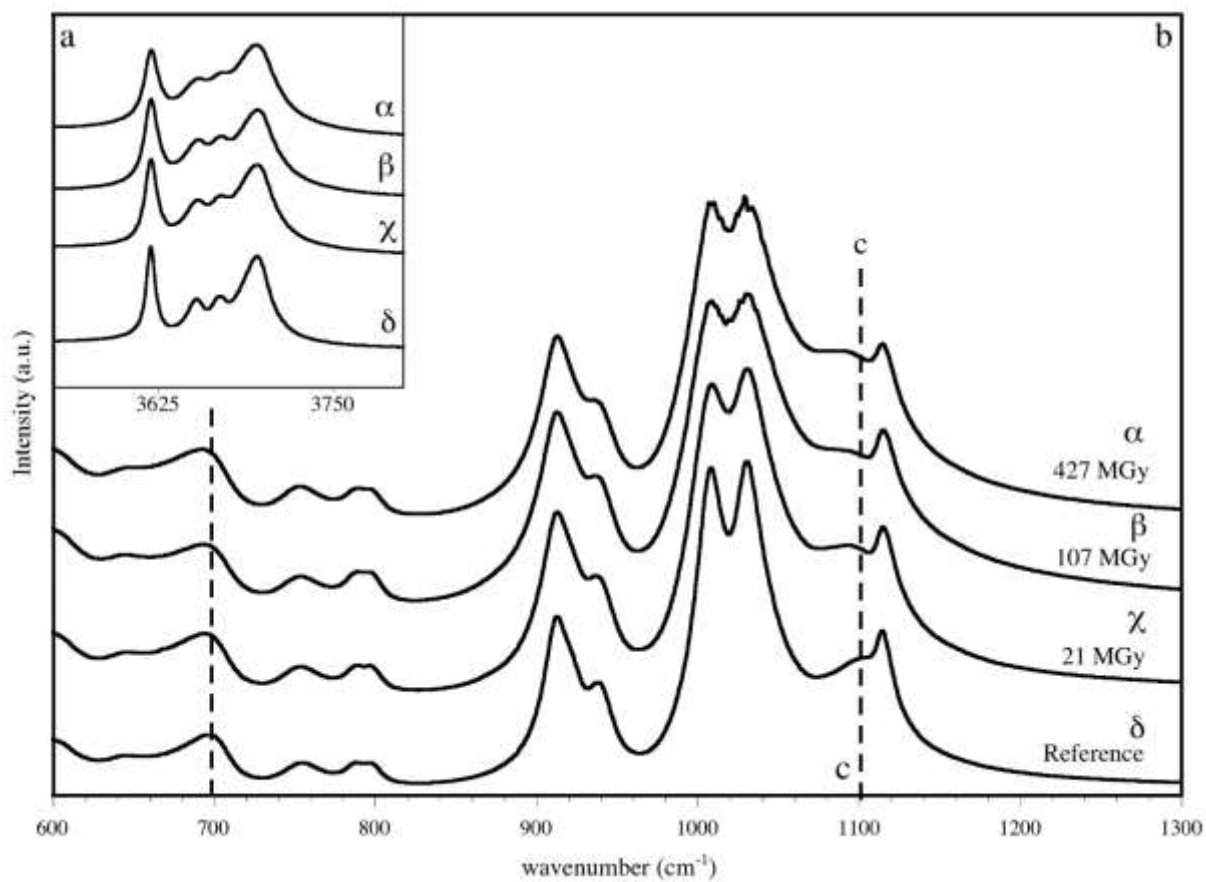


Fig. 5 FTIR spectra of DCV kaolinite as a function of irradiation dose (a) in the range 600-1300 cm^{-1} and (b) in the OH stretching vibration region 3500-3800 cm^{-1} , (c) indicates the localization of the red-shift

The overall shape of the IR spectrum remains similar after irradiation, indicating that no major structural change occurs. However, two types of modifications are observed as a function of the radiation dose (Fig. 5). The first one is an overall broadening of Si-O (Fig. 5b) and OH stretching bands at 3700 cm^{-1} (Fig. 5a). This observation is consistent with the broadening under irradiation of zircon investigated by micro-Raman (Palenik *et al.* 2003). Additional changes were observed after the spectrum of pristine kaolinite was convoluted with a Gaussian function to account for broadening effects (Fig. 6a). In particular, a lowering of c.a. 10 cm^{-1} is observed for the broad Si-O stretching band corresponding to out-of-plane vibrations at c.a. 1100 cm^{-1} (Fig. 5). A smaller shift is observed on the band at c.a. 700 cm^{-1} . We will focus on the domain including the Si-O stretching modes and O-H bending modes, i.e. between 850 and 1350 cm^{-1} . The O-H stretching bands, although sensitive to structural changes, are not

considered because of the additional uncertainty related to the subtraction of the baseline due to non structural water.

Origin of radiation-induced broadening of IR spectra

The line profile of high frequency vibrational modes is usually the convolution of an intrinsic line profile, depending on the damping coefficient of the corresponding harmonic oscillator, with a distribution function of phonon frequencies related to the system heterogeneity (Salje et al. 2000). The accumulation of radiation-induced defects can lead to a broadening of IR lines through a modification of the phonon coupling mechanisms responsible for phonon lifetime and intrinsic line width or through heterogeneous changes in crystal structure, leading to a distribution of vibrational frequencies. Although both types of mechanisms cannot be easily distinguished, the IR linewidth is a useful probe of crystal order. The broadening of complex IR spectra can be efficiently assessed using an autocorrelation approach initially developed to investigate phase transitions in minerals with hard mode spectroscopy (Salje et al. 2000). It is particularly suited to investigate the transformations of low-symmetry minerals such as kaolinite, whose spectrum displays a large number of overlapping bands. The self-convolution of the IR spectrum with an offset ω' in the frequency leads to the autocorrelation function:

$$corr(\alpha, \omega') = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\omega + \omega') \alpha(\omega) d\omega$$

where $\alpha(\omega)$ is the spectrum after baseline subtraction in absorbance units. The main information on the line width of the IR spectrum is then obtained from the shape of the autocorrelation function in the limit $\omega' \rightarrow 0$. Practically, the method implies to choose some segments of the IR spectra in such a way that the intensity continuously falls to zero on the limits of the segments, i.e. $\alpha(\omega) = 0$ beyond these limits. As expected, the empirical broadening factor obtained from the spectra autocorrelation increases with the dose and defect concentration. Interestingly, the correlation with the defect concentration determined by EPR is not linear. The width parameter displays a quadratic trend as a function of paramagnetic defect concentration (Fig. 7). The probability of phonon scattering by defects is proportional to defect concentration (e.g. Surovtsev et al. 1999). The observed quadratic trend thus suggests that the line broadening in irradiated samples is related to a change in the distribution of vibrational frequencies due to crystal heterogeneities. This interpretation is consistent with the systematic increase of structural strain as a function of dose, as observed using XRD.

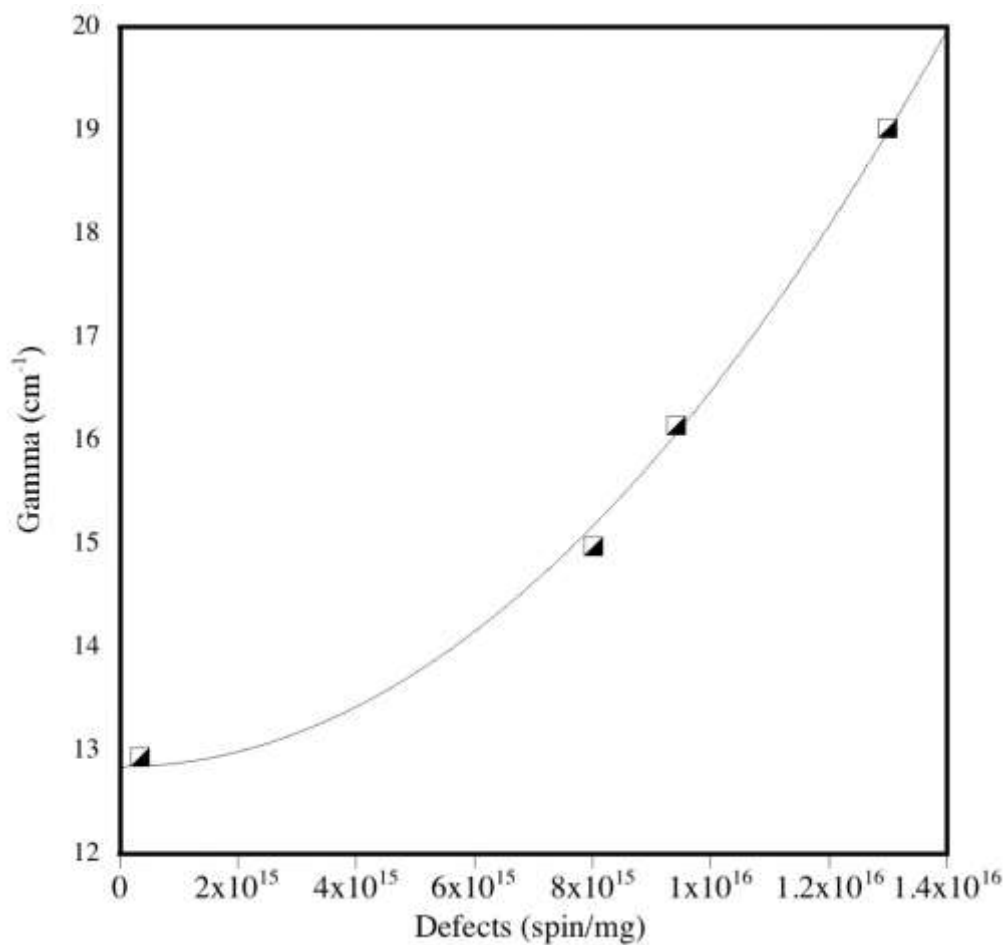


Fig. 7 Evolution of the relative broadening factor determined from autocorrelation spectra for DCV sample with the amount of defects adjusted by a quadratic function ($R>0.99$)

Origin of specific band shifts in IR spectra

As compared to IR spectra of bulk materials, powder IR spectra exhibit additional broadening and blue-shift of specific bands (e.g. Farmer 1974; Fuchs 1975; Serna *et al.* 1987; Salje and Bismayer 1997; Balan *et al.* 2008, Blanchard *et al.* 2008). The atomic displacements in a powdered ionic crystal are indeed sensitive to the oscillating macroscopic electric field (depolarization field) induced by the polarization of the particles. This field depends on the particle shape and dielectric properties of crystals and can be computed using the classical laws of electrostatics. It shifts the bands toward higher frequencies and causes band broadening in samples with distributed or non-ellipsoidal particle shapes. An efficient approach has been developed to model the powder absorption spectra of minerals from first-principles (Balan *et al.* 2001, 2005, 2007). This approach combines the electrostatic modeling of IR absorption by

small ellipsoidal particles embedded in a dielectric matrix and the theoretical computation of the harmonic low-frequency dielectric tensor of the bulk material in the framework of Density Functional Theory. In practice, the absorption spectrum is obtained by calculating the electromagnetic power dissipated in the particle by the internal oscillating electric field and averaged over time and spatial orientation. For small ellipsoidal particles, the internal electric field is homogenous and can be obtained as a function of the dielectric tensor of the particle and external medium using classical boundary conditions. A great advantage of first-principles methods is to provide reliable values of the dielectric tensor of materials for which it can be hardly determined from experiment, such as clay minerals.

Influence of the particle shape The change in the particle geometry, from plates perpendicular to the c^* axis to spherical particles, induces a significant shift of the absorption bands (Fig. 8). In the platy particles, only the bands corresponding to modes mostly polarized along the c^* axis are displaced at a frequency higher than that computed for a zero macroscopic electric field (transverse optical mode frequency). A larger number of absorption bands are affected in spherical particles. Interestingly, the OH bending bands at c.a. 900 cm^{-1} are weakly affected by depolarization effects for these particle shapes.

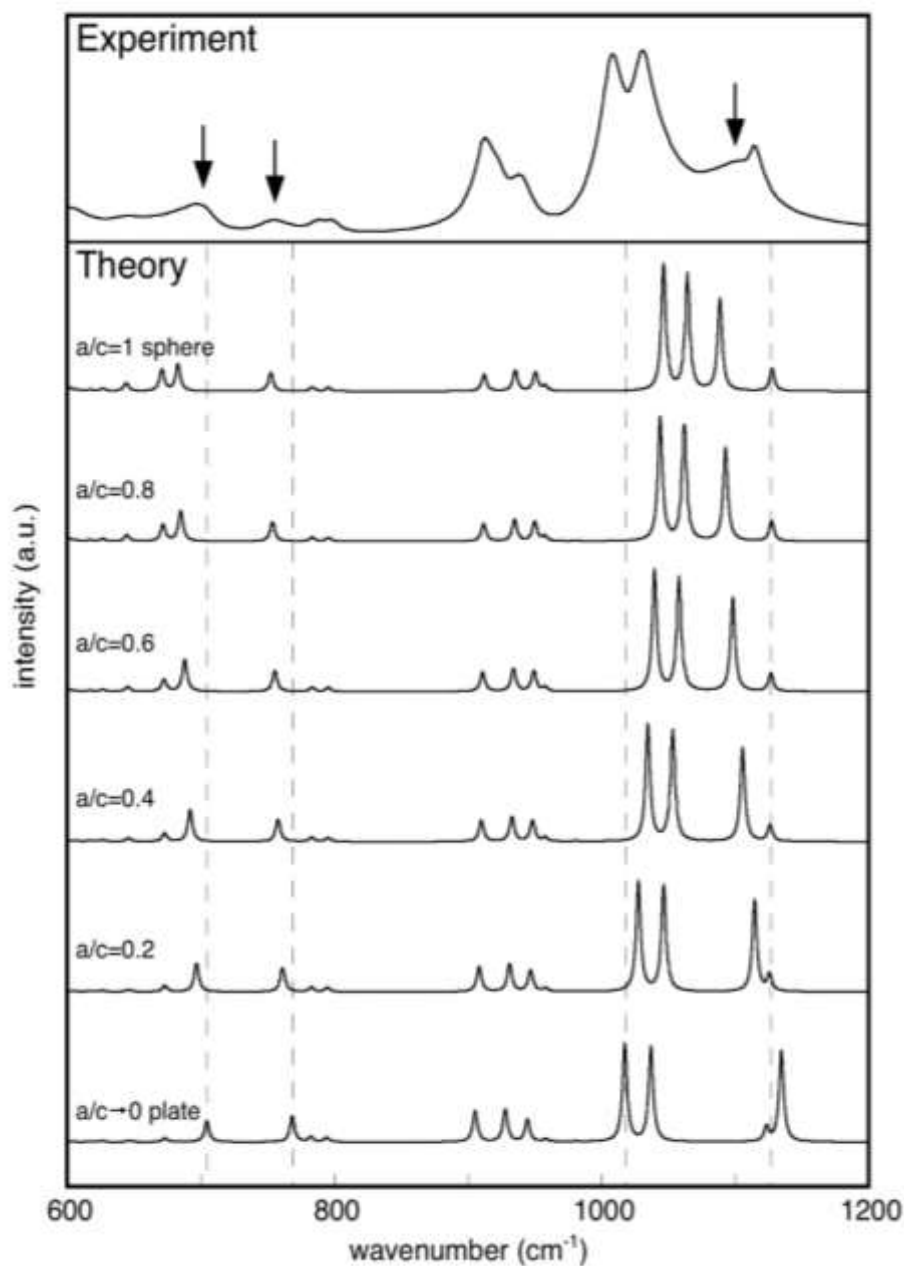


Fig. 8 Comparison of the reference DCV spectrum in 600-1200 cm^{-1} range, with the simulated effect of a change of the morphology of kaolinite particle, from plate to sphere. The morphology variations were simulated by changing the a/c ratio

The comparison of the theoretical kaolinite spectra with that of the pristine DCV sample shows that a ratio of the principal axis of ellipsoidal particles of c.a. 0.2, i.e. oblate ellipsoids, accounts for the relative position of Si-O stretching bands. This ratio is consistent with the value of 0.16 obtained from AFM observations. Here, we remark that the difference between the

spectra of the DCV sample and that of the CMS standard sample KGa-1 (Balan *et al.* 2001) can be explained by the platy shape of the particles occurring in the latter (Zbik and Smart 1998). For platy particles, the depolarization field shifts the bands polarized along the direction perpendicular to the basal plane of particles toward higher frequencies. The opposite changes observed in the IR spectra of irradiated samples, together with the absence of major changes in the particle shape as observed by SEM, thus indicates that exfoliation of kaolinite particles did not occur during the irradiation experiments. Consistently, XRD patterns do not reveal a systematic decrease in the MCD size along the [001] direction.

Influence of the electronic polarizability The powder IR absorption spectra depends on the dielectric properties of the whole sample, which can be considered in the dilute limit as constituted of small clay particles inserted in a homogeneous dielectric matrix, usually KBr. The relations between the dielectric constant of the diluting matrix and the IR spectrum of platy particles of kaolinite have been previously investigated (Balan *et al.* 2007). The absorbance of the bands affected by depolarization effects increases when the dielectric constant of the external medium increases. In the present case, all spectra have been recorded using a KBr matrix and the observed changes cannot be ascribed to variations of the external medium. In contrast, the presence of point defects in the structure of kaolinite can modify its electronic polarizability. The modification of refractive index of transparent crystals by He⁺ implantation is a well-known effect which has been investigated for the conception of optical waveguides (Can and Townsend, 1994).

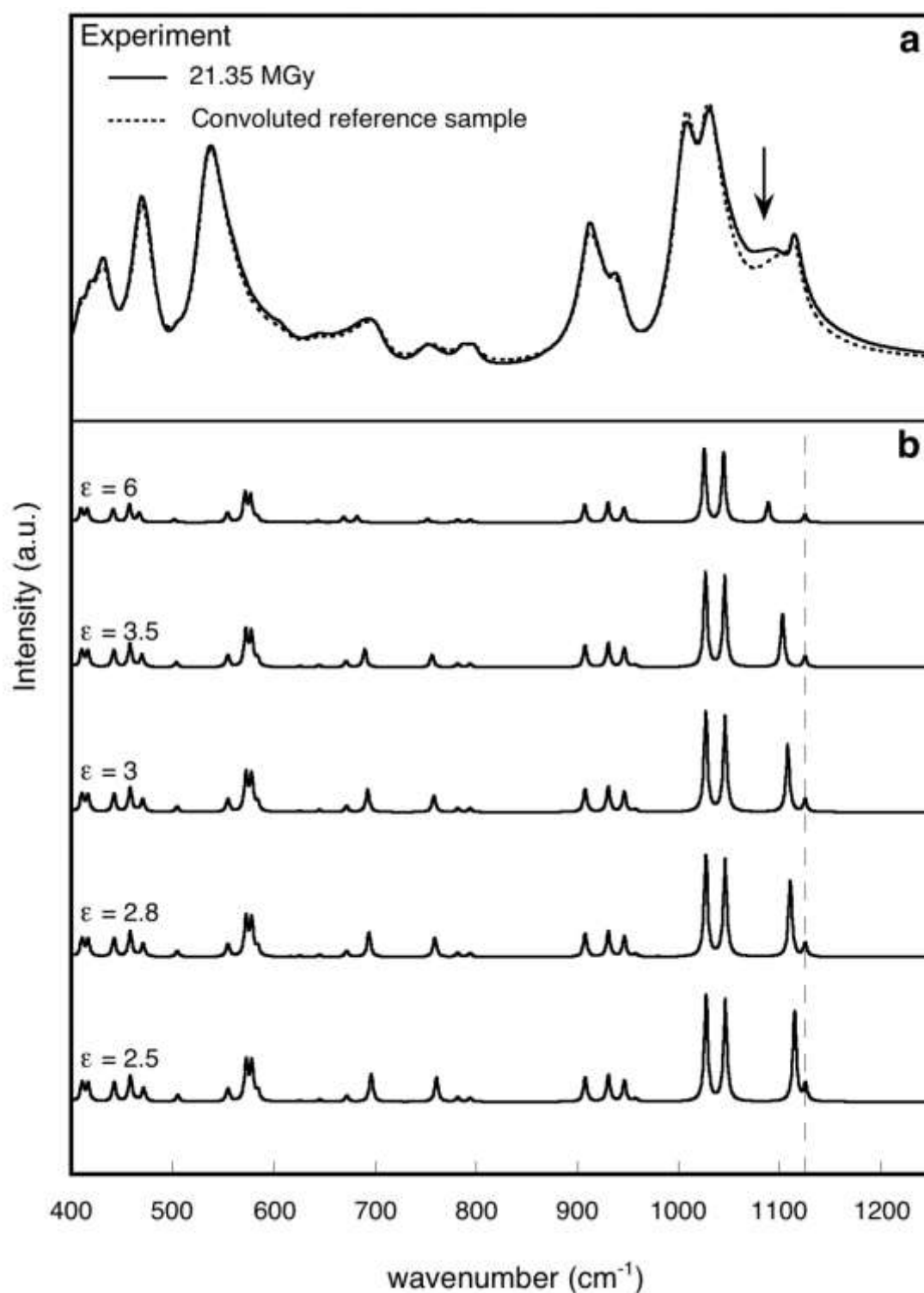


Fig. 6 (a) Comparison of the 21.35 MGy irradiated DCV spectrum in 400-1200 cm^{-1} range with the convoluted spectrum of the pristine sample. Arrow indicates the location of the shift. (b) Comparison of the 21.35 MGy irradiated sample with the simulated effect of a change of the dielectric constant ϵ_{∞} of kaolinite, in a KBr medium. For the dielectric constant, the changes were made on the value of the trace of the electronic dielectric tensor of kaolinite (ϵ_{∞} from 2,5 to 10) in a KBr medium ($\epsilon_{\text{med}}=2,25$)

The theoretical electronic dielectric tensor of pristine kaolinite is slightly anisotropic with an average value of 2.5 (Balan *et al.* 2001). Theoretical IR spectra of kaolinite were thus computed for oblate ellipsoidal particles with an aspect ratio of 0.2, using an isotropic electronic dielectric tensor $\varepsilon(\infty)$ varying between 2.5 and 6 (Fig. 6b). The increase in electronic polarizability induces a red-shift of the bands affected by the depolarization field. The similar evolution observed for the theoretical and experimental spectra suggests that the specific radiation effects observed on the IR spectroscopic properties of kaolinite are related to an increase in its electronic polarizability. Based on the shift observed for the Si-O stretching band, the theoretical increase of the dielectric constant is c.a. 0.3 for a dose of $4,2 \times 10^8$ Gy. Shifts of dielectric constant were already observed in different materials at several frequencies (Bayly and Townsend 1973, Katenkamp *et al.* 1980). For example, an increase of 6% of the refractive index is observed (Webb and Townsend, 1976) in silica under N^+ implantation up to a fluence of 2×10^{16} ions.cm⁻². The increase in electronic polarizability observed in the IR range is most likely related to the low-frequency tail of the high-frequency resonances of the dielectric tensor, occurring in the UV region of the electromagnetic spectrum and corresponding to light absorption by electronic defects. FTIR spectroscopy thus offers an alternative way to determine the variations of the refraction index in finely divided materials, which cannot be investigated using standard optical methods.

Concluding remarks

We have investigated the changes in IR spectroscopic properties of kaolinite samples irradiated at the high doses of alpha radiations. Although amorphization does not occur, broadening of XRD lines and IR absorption bands as a function of dose suggests that significant distortions of the crystal structure are induced by the accumulation of point defects. Beside, shifts of specific bands indicate that electronic point defects increase the high frequency electronic polarizability of kaolinite. Therefore, these observations suggest that high alpha-doses of radiation can significantly modify some macroscopic properties of kaolinite samples. In case of kaolinite, the studied physical properties have no immediate influence on the safety of a HLNWR. Nevertheless, kaolinite was investigated as a model of clay in this study. Further investigations are currently performed on smectite, which is a clay proposed as a component of the engineering barriers. In the context of high level radioactive waste disposal, it is necessary

to study both ionizing and ballistic irradiation effects and focus on possible radiation-induced reactivity changes.

Acknowledgments

We thank Satoshi Utsunomiya and an anonymous reviewer for their constructive reviews. The dielectric tensor of kaolinite was calculated at the IDRIS institute (Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique) of CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) within the project 060411519. This work has been supported by the French National Research Agency (ANR, projet "SPIRSE"). This work is IPGP contribution #2420.

References

- Allard T and Calas G (2008) Influence of radiation effects on clay mineral properties. *Applied Clay Science* (accepted)
- Allard T, Ildefonse P, Perez del Villar L, Sorieul S, Pelayo M, Boizot B, Balan E, Calas G (2003). Radiation-induced defects in dickites from the El Berrocal granitic system (Spain): relation with past occurrence of natural radioelements. *European Journal of Mineralogy* 15(4): 629-640
- Allard T, Calas G, Ildefonse P (2007). Reconstruction of past uranium migration in a sedimentary deposit (Coutras, France) : implications for a radwaste repository. *Chemical Geology* 239(1-2): 50-63
- Allard T and Muller JP (1998). Kaolinite as an in situ dosimeter for past radionuclide migration at the Earth's surface. *Applied Geochemistry* 13(6): 751-765
- Allard T, Muller JP, Dran JC, Menager MT (1994). Radiation-Induced Paramagnetic Defects in Natural Kaolinites - Alpha-Dosimetry with Ion-Beam Irradiation. *Physics and Chemistry of Minerals* 21(1-2): 85-96
- Amigo JM, Bastida J, Sanz A, Signes M, Serrano J (1994). Crystallinity of lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain). *Applied Clay Science* 9: 51-69
- Balan E, Allard T, Morin G, Hernandez G, Labbe JC, Muller JP (1999). Structural Fe³⁺ in natural kaolinites: New insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q band frequencies. *Clays and Clay Minerals* 45(5): 605-616
- Balan E, Allard T, Boizot B, Morin G, Muller JP (2000). Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 48(4): 439-445
- Balan E, Saitta AM, Mauri F, Calas G (2001). First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. *American Mineralogist* 86(11-12): 1321-1330
- Balan E, Allard T, Fritsch E, Selo M, Falgueres C, Chabaux F, Pierret MC, Calas G (2005). Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin: Insights from radiation-induced defects in kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(9): 2193-2204
- Balan E, Lazzeri M, Saitta AM, Allard T, Fuchs Y, Mauri F (2005). First-principles study of OH-stretching modes in kaolinite, dickite, and nacrite. *American Mineralogist* 90(1): 50-60

- Balan E, Lazzeri M, Mauri F, Calas G (2007). Structure, reactivity and spectroscopic properties of minerals from lateritic soils: insights from ab initio calculations. *European Journal of Soil Science* 58(4): 870-881
- Balan E, Blanchard M, Hochepeid JF, Lazzeri M (2008). Surface modes of the infrared spectra of hydrous minerals: the OH stretching modes of bayerite. *Physics and Chemistry of Minerals* 35: 279-285
- Blanchard M, Lazzeri M, Mauri F, Balan E (in press) First-principles calculation of the infrared spectrum of hematite. *American Mineralogist*
- Bayly AR and Townsend PD (1973). Ellipsometric analysis of refractive index profiles produced by ion implantation in silica glass. *Journal of applied Physics D: Applied Physics* 6: 1115-1128
- Calas G (1988) Electron paramagnetic resonance. *Reviews in Mineralogy* 18:513-571
- Can N and Townsend PD (1994). Anomalous annealing of zircon optical waveguides formed by implantation of helium ions. *Radiation Effects and Defects in Solids* 128(3): 215-220
- Clozel B, Gaité JM, Muller JP (1995). Al-O--Al Paramagnetic Defects in Kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals* 22(6): 351-356
- Chrosch J, Colombo M, Malcherek T, Salje EKH, Groat LA, Bismayer U (1998). Thermal annealing of radiation damage titanite. *American Mineralogist* 83: 1083-1091.
- Delaye JM and Ghaleb D (2000). Dynamic processes during displacement cascades in oxide glasses: A molecular-dynamics study. *Physical Review B* 61(21): 14481-14494
- Eberl DD, Drits VA, Irondon J, Nuesch R (1996). Mudmaster: A program for calculating crystallite size distributions and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks. U. S. Geological Survey Open File Report 96-171
- Ewing RC, Weber WJ, Clinard FWJr (1995). Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy* 29(2): 63-127
- Farmer VC (1974). *The IR spectra of Minerals*. Mineral Society, London 331-363
- Farmer VC (1998). Differing effects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite. *Clay Minerals* 33(4): 601-604
- Farmer VC (2000). Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 56(5): 927-930

- Fuchs R (1975). Theory of the optical properties of ionic crystal cubes. *Physical Review B* 11: 1732-1740
- Gaite JM, Ermakoff P, Allard T, Muller JP (1997). Paramagnetic Fe³⁺: A sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 45(4): 496-505
- Gournis D, Mantaka-Marketou AE, Karakassides MA, Petridis D (2000). Effect of gamma-irradiation on clays and organoclays: a Mossbauer and XRD study. *Physics and Chemistry of Minerals* 27(7): 514-521
- Gournis D, Mantaka-Marketou AE, Karakassides MA, Petridis D (2001). Ionizing radiation-induced defects in smectite clays. *Physics and Chemistry of Minerals* 28(4): 285-290
- Sayed Hassan M, Villeras F, Razafitianamaharavo A, Michot JL (2005). Role of exchangeable cations on geometrical and energetic surface heterogeneity of kaolinites. *Langmuir* 21(26): 12283-12289
- Katenkamp U, H Karge, Prager R (1980). Radiation defects and optical properties of ion implanted silicon dioxide. *Radiation Effects and Defects in Solids* 48(1): 31-34
- Keijser Th H de, Langford JI, Mittemeijer EJ, Vogels APB (1982). Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *Journal of Applied Crystallography* 15: 308-314
- Palenik CS, Nasdala L, Ewing RC (2003). Radiation damage in zircon. *American mineralogist* 88: 770-781
- Ploetze M, Kahr G, Stengele Hermanns R (2003). Alteration of clay minerals - gamma-irradiation effects on physicochemical properties. *Applied Clay Science* 23(1-4): 195-202
- Pushkareva R, Kalinichenko E, Lytovchenko A, Pushkarev A, Kadochnikov V, Plastynina M (2002). Irradiation effect on physico-chemical properties of clay minerals. *Applied Clay Science* 21(1-2): 117-123
- Salje EKH, Carpenter MA, Malcherek T, Boffa Balaran T (2000). Autocorrelation analysis of infrared spectra from minerals. *European Journal of Mineralogy* 12(3): 503-519
- Salje EKH, Chrosch J, Ewing RC (1999). Is "metamictization" of zircon a phase transition? *American Mineralogist* 84: 1107-1116
- Salje EKH and Bismayer U (1997). Hard mode spectroscopy: the concept and applications. *Phase Transitions* 63: 1-75

- Serna CJ, Ocana M, Iglesias JE (1987). Optical properties of α -Fe₂O₃ microcrystals in the infrared. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 20: 473-484
- Sorieul S, Allard T, Wang LM, Grambin-Lapeyre C, Lian J, Calas G, Ewing RC (2008) Radiation-stability of smectite. *Environmental Science and Technology* (accepted)
- Sorieul S, Allard T, Morin G, Boizot B, Calas G (2005). Native and artificial radiation-induced defects in montmorillonite. An EPR study. *Physics and Chemistry of Minerals* 32(1): 1-7
- Surovtsev NV, Kupriyanov IN, Malinovsky VK, Gusev VA, Pal'yanov YN (1999). Effect of nitrogen impurities on the Raman line width in diamonds. *Journal of Physics: Condensed Matter* 11: 4767-4774
- Webb AP and Townsend PD (1976). Refractive index profiles induced by ion implantation into silica. *Journal of Physics D: Applied Physics* 9: 1343-1354
- Zbik M and Smart RStC (1998) Nanomorphology of kaolinite: comparative SEM and AFM studies. *Clays and Clay Minerals* 46(2): 153-160
- Ziegler JF, Biersack JP, Littmark U (1998) *The stopping and range of ions in solids*. New York, Pergamon

3.4 CONCLUSION

Les différents aspects des effets d'irradiation abordés dans ce chapitre ont permis de montrer que la morphologie ainsi que la surface spécifique de la kaolinite n'étaient pas affectées par des irradiations à des doses atteignant 210 MGy. Ce résultat est important dans le cadre du stockage puisqu'une baisse de la surface spécifique aurait possiblement entraîné des chutes dans la réactivité des argiles.

Les résultats obtenus sur l'augmentation de la polarisabilité des particules de kaolinite sont cohérents avec les augmentations de l'indice de réfraction observées dans la silice sous irradiation. Par ailleurs, nous avons vu qu'il existait un lien entre la largeur du spectre infrarouge déterminée par autocorrélation, la quantité de défauts paramagnétiques et les contraintes de déformation déterminées par diffraction. Toutefois, il est difficile d'assurer que les défauts paramagnétiques créés par irradiation sont les seuls présents dans la kaolinite et qu'ils soient responsables des effets observés. Par ailleurs, les résultats obtenus par les méthodes de sorption mettent en avant la possibilité d'un changement d'état de charge sur la surface des particules de kaolinite. Ce changement, difficile à corréler directement avec les résultats de la spectroscopie infrarouge et de la diffraction, pourrait avoir la même origine.

Ces variations potentielles de l'état de charge de surface montrent qu'il est important de réaliser des mesures de CEC avant et après irradiation à haute énergie. De plus un changement de la capacité de rétention pourrait être induit et ces variations affecteraient alors sa réactivité.

Chapitre 4

ETUDE DES EFFETS D'IRRADIATION AUX IONS LOURDS SUR LA CINÉTIQUE DE DISSOLUTION DES SMECTITES

En France, la smectite est envisagée comme le composant principal de la barrière ouvragée. De nombreuses études ont été effectuées sur la résistance de la smectite dans un milieu alcalin (Herbert et *al.* 2004, Rozalen et *al.* 2008). En effet, les eaux que l'on retrouve autour des bentonites de la barrière ouvragée sont basiques et ont un pH élevé (≈ 12) à cause des ouvrages en béton. Dans ce contexte, l'étude de la dissolution de la smectite en milieu alcalin ainsi que son comportement une fois amorphisée, vis-à-vis des radionucléides relâchés par le colis est nécessaire.

Par ailleurs, d'autres études (Push 1994, Sorieul et *al.* 2008) ont montré que l'amorphisation des smectites sous rayonnement est possible dans le cadre du stockage des déchets à haute activité et à vie longue. Elle pourrait intervenir en 1000 ans après libération des émetteurs alpha. Nous avons ici cherché à déterminer l'influence de l'amorphisation sur la cinétique de dissolution par différentes méthodes. En premier lieu, afin d'obtenir une quantité de matière suffisante pour travailler, les amorphisations ont été réalisées au GANIL (Caen, France) sur les lignes IRRSUD et SME. Une étude préliminaire sur IRRSUD a permis de déterminer la fluence à laquelle l'amorphisation totale était observée par diffraction. Par la suite, 600 mg d'échantillon ont été irradiés avec des ions xenon sur SME.

Cette quantité de matière a été suffisante pour réaliser à la fois des études sur la cinétique de dissolution par imagerie, mais aussi une étude macroscopique de la dissolution. Les résultats des méthodes d'imagerie seront présentés dans la première partie de ce chapitre, tandis que ceux sur la dissolution du « bulk » font l'objet d'un article en préparation présenté dans la seconde partie.

4.1 RAPPEL DES PARAMETRES D'IRRADIATION

Les irradiations sur la smectite MX80 purifiée ont été réalisées au GANIL, sur les lignes IRRSUD et SME. Les ions utilisés sont du krypton (IRRSUD) et du Xenon (SME). Les paramètres d'irradiation sont donnés au chapitre 2. Le tableau suivant récapitule les différentes expériences effectuées :

Ion	Fluence (ions/cm ²)	m (mg)	S (cm ²)	Dose (MGy)
Kr 0,86 MeV/amu ie. 74 MeV	1E+12	10	10	6
	5E+12	10	10	29
	1E+13	10	10	59
Xe 925 MeV	1E+13	200	25	73

Tableau 4.1: Paramètres d'irradiation de la smectite MX80

4.2 DETERMINATION DE LA FLUENCE D'AMORPHISATION

4.2.1 Irradiations sur IRRSUD

Le suivi de la cinétique d'amorphisation s'est fait par DRX. Le résultat pour les différentes fluences est donné dans la figure 4.1. L'échantillon de référence présente des pics de diffraction typique de la montmorillonite sodique MX80 (Sorieu et *al.* 2008). Par ailleurs, l'importance relative du pic situé à 4.05 Å suggère la présence de cristobalite associée à l'échantillon qui n'aurait pas été séparé lors des processus de purification.

Les variations du diffractogramme en fonction de la fluence d'irradiation sont très importantes : on a un élargissement général des pics pour la fluence à 1.10^{12} ions.cm², puis une disparition progressive de tous les pics de diffraction entre 5.10^{12} et 1.10^{13} ions.cm², au profit de l'apparition de bandes de diffusions situées, comme le pic de diffraction dû au plan (001), à 12.2 Å. Cette étude préliminaire nous a permis de déduire la fluence à utiliser pour amorphiser de façon certaine la smectite avec les ions xenon (c'est-à-dire 10^{13} ions.cm⁻²).

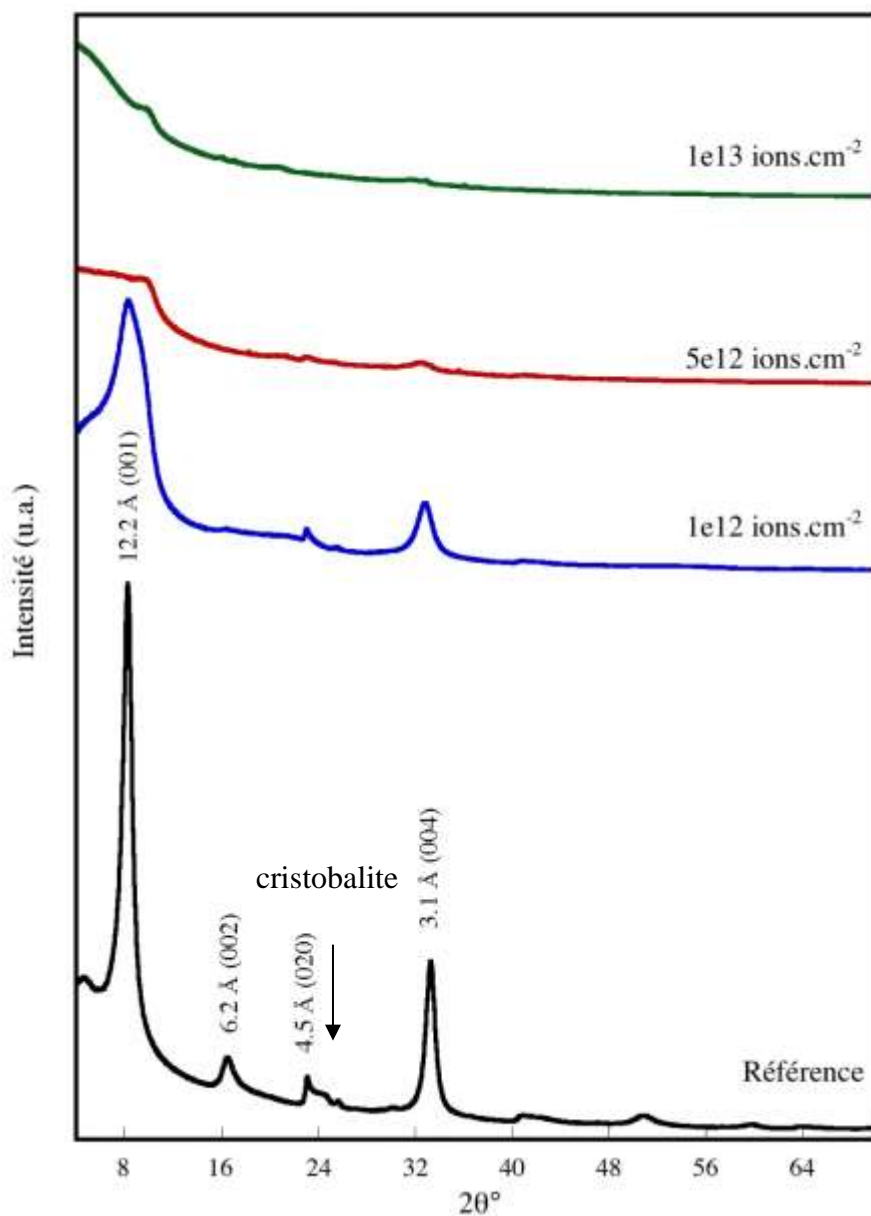


Figure 4.1 : Diffraction de MX80 irradiée à différentes fluences

4.2.2 Irradiations sur SME

De la même façon, nous avons voulu vérifier l'état amorphe de la smectite après irradiation aux ions xenon. Cette vérification a été réalisée par DRX ainsi que par diffraction des électrons. Les résultats sont présentés sur la figure 4.2 et sont discutés dans l'article inséré dans ce chapitre.

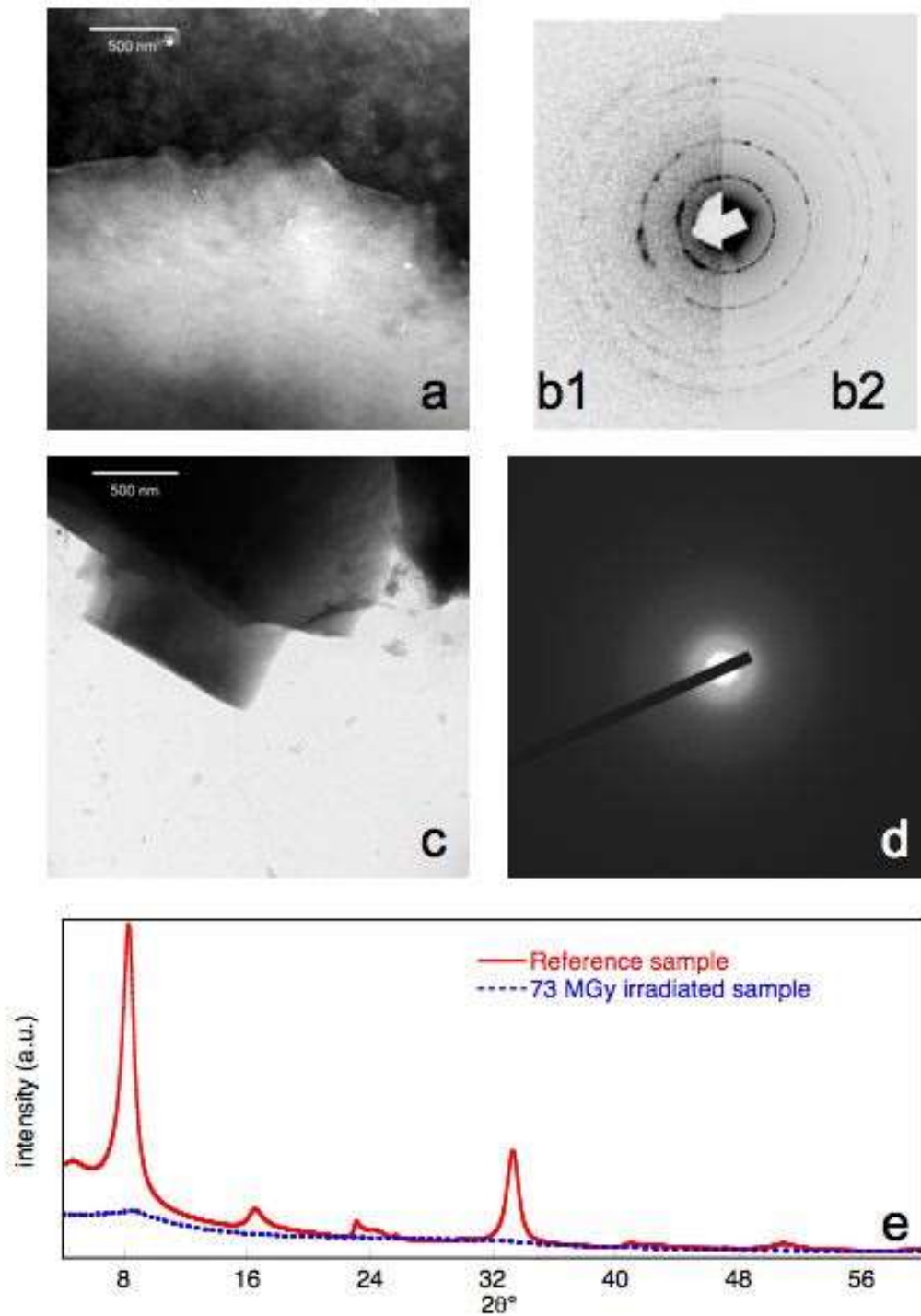


Figure 4.2 : (a) image MET de MX80 non irradiée et sa diffraction électronique correspondante (b2), (c) image MET de MX80 irradiée au ions Xe à 73 MeV et sa diffraction électronique correspondante (d), (b1) correspond à la diffraction électronique de MX80-Na effectué par Herbert et *al.* (2004), (e) DRX des échantillons de référence et irradiés.

4.2.3 Amorphe par recuit ou irradié

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe d'introduction, l'amorphisation des smectites par rayonnements nécessite des moyens assez importants. Par ailleurs, certains auteurs utilisent des amorphes thermiques comme matériaux de départ pour leur étude : c'est le cas de la zéolithe (Gu et *al.* 2001, 2002). Nous avons ainsi cherché à déterminer le comportement de la smectite à haute température. La déshydroxylation de la MX80 sodique intervient entre 650 et 750°C (Sorieul et *al.* 2008). Par ailleurs, certains auteurs reportent l'apparition de nouvelles phases vers 800°C (Önal et *al.*, 2007). Afin de comparer l'amorphe obtenu par irradiation à un amorphe thermique, des expériences de diffraction in situ (anode de cuivre) ont été effectuées : un four est placé dans l'enceinte du diffractomètre, il permet d'atteindre des températures de 1200°C.

La figure 4.3 présente les diffractogrammes issus de la mesure : les lignes pleines indiquent les principales réflexions de la smectite, tandis que les lignes pointillées correspondent aux réflexions de l'opale. Il existe un décalage entre les réflexions observées sur la référence et le diffractogramme à 600°C. Ce décalage est dû à une dilatation du support en alumine lors de la mise en température. On remarque la disparition des réflexions dues à la smectite à partir de 900°C ; mais les réflexions de l'opale, bien que très faibles, apparaissent à 800°C. Cette transition d'une bentonite vers une opale avait déjà été observée par Önal et *al.* (2007). À partir de ces observations, on peut conclure que l'utilisation d'une smectite chauffée pour simuler un amorphe irradié n'est pas possible pour notre échantillon, à cause de la présence d'une impureté. Toutefois, il serait intéressant à l'avenir de comparer la structure de l'amorphe obtenu par chauffage à celle de l'amorphe obtenu par irradiation.

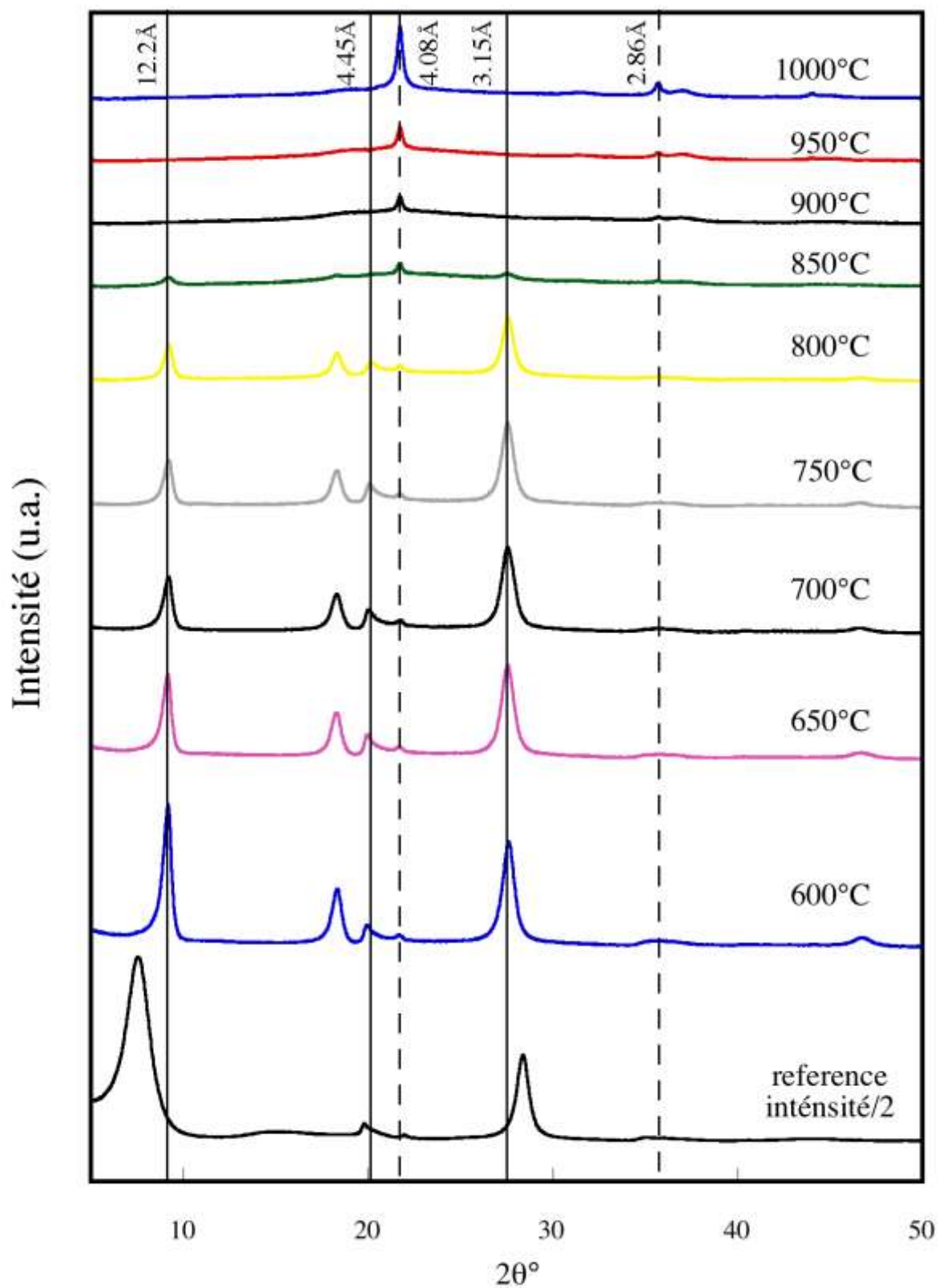


figure 4.3 : Diffratogrammes in-situ de la smectite de référence à l'ambiante et chauffée entre 600 et 1000°C. Les lignes plaines correspondent aux pics de la smectite, tandis que les pointillés correspondent aux pics de l'opale.

4.3 ETUDE DE LA DISSOLUTION DE LA SMECTITE PAR IMAGERIE

4.3.1 Morphologie des particules par microscopie à force atomique

Plusieurs travaux mettent en avant l'intérêt de la microscopie à force atomique pour étudier la cinétique de dissolution de la smectite (Bickmore et *al.* 2001, Bosbach et *al.* 2000, Kuwahara et *al.* 2006) ou simplement pour étudier la morphologie des particules (Cadene et *al.* 2005, Tournassat et *al.* 2003). Dans le cas de l'étude morphologique, le nombre de particules à compter pour avoir une bonne statistique est important et il est nécessaire d'avoir une concentration assez élevée en particules pour ne pas avoir à réaliser trop d'images. Toutefois, cette concentration ne doit pas être trop importante afin d'éviter les recouvrements de particules entre elles sur le substrat. À l'inverse, les études de cinétique de dissolution *in situ* se basent pour la plupart sur des particules de smectite isolées collées sur le substrat par un polymère. Dans les deux cas la cinétique de dissolution peut-être évaluée par l'évolution morphologique des particules.

Étudier un échantillon irradié présente plusieurs difficultés : premièrement, si une étude *in situ* est réalisée, il n'est pas certain que la particule observée ait été correctement irradiée. Par ailleurs, la morphologie des particules peut avoir totalement changé après l'irradiation et la présence de tactoïdes associés à la forme de référence des smectites n'est plus garantie.

Afin de réaliser des premières observations, nous avons choisi d'étudier les systèmes suivants : les échantillons ont été préparés à une concentration de 10 mg/L et dispersés aux ultrasons avant chaque dépôt sur un substrat de mica. La dissolution n'a pas été étudiée *in situ* et plusieurs échantillons ont été préparés dans l'eau ultra-pure ou dans une solution basique de soude. Le pH d'étude pour la dissolution est de 13 (NaOH à 0,1N), et les échantillons de référence et irradiés ont été laissés dans la solution sodique durant 1, 3, ou 5 heures, puis remis à un pH d'équilibre par ajout de HNO₃ à 0,1N afin de ne pas altérer la surface du mica lors du dépôt de l'échantillon. Les échantillons sont ensuite séchés à l'air libre.

Les images ont été effectuées au laboratoire des liquides ioniques et interfaces chargées (LI2C, UPMC) sur un microscope à force atomique en mode tapping.

Compte tenu d'un nombre d'images trop faible pour calculer précisément une cinétique, cette étude préliminaire a été effectuée dans un but qualitatif. Les premières observations montrent que l'on observe bien la morphologie précédemment reportée dans la littérature

(Cadene et *al.* 2005, Tournassat et *al.* 2003) : on a des particules d'une hauteur de 1,2 nm qui se chevauchent ou non selon la concentration sur le mica. Les figures 4.4 et 4.5 présentent les résultats obtenus sur la référence dans l'eau et dans la soude au bout d'une heure et de cinq heures d'immersion. On observe des particules agglomérées en surface des tactoïdes de taille assez importantes dans le cas de l'échantillon dissous. Cadene et *al.* (2005) avaient mis en évidence la présence de deux tailles de tactoïdes différentes : 350/225/1,2 nm de longueur/largeur/hauteur pour la première population et 65/35/1,2 nm pour la seconde. Cependant la présence de petites particules sur les tactoïdes de l'échantillon dissous n'est probablement pas de la smectite : en effet, ces particules quasiment rondes ont une hauteur beaucoup trop importante. Elles pourraient par ailleurs résulter de l'altération de la smectite par la soude ou être de la soude (Tournassat et *al.* 2003) précipitée lors du séchage.

L'échantillon irradié présente des propriétés totalement différentes : premièrement, une seule particule correspondant à la taille des tactoïdes a été observée pour les mêmes conditions d'expérience. Par ailleurs, on remarque de très petites particules sur la surface du mica qui pourraient correspondre à la seconde population de smectite ; cependant, la dispersion en hauteur de ces particules est élevée, ce qui rend l'assertion peu sûre.

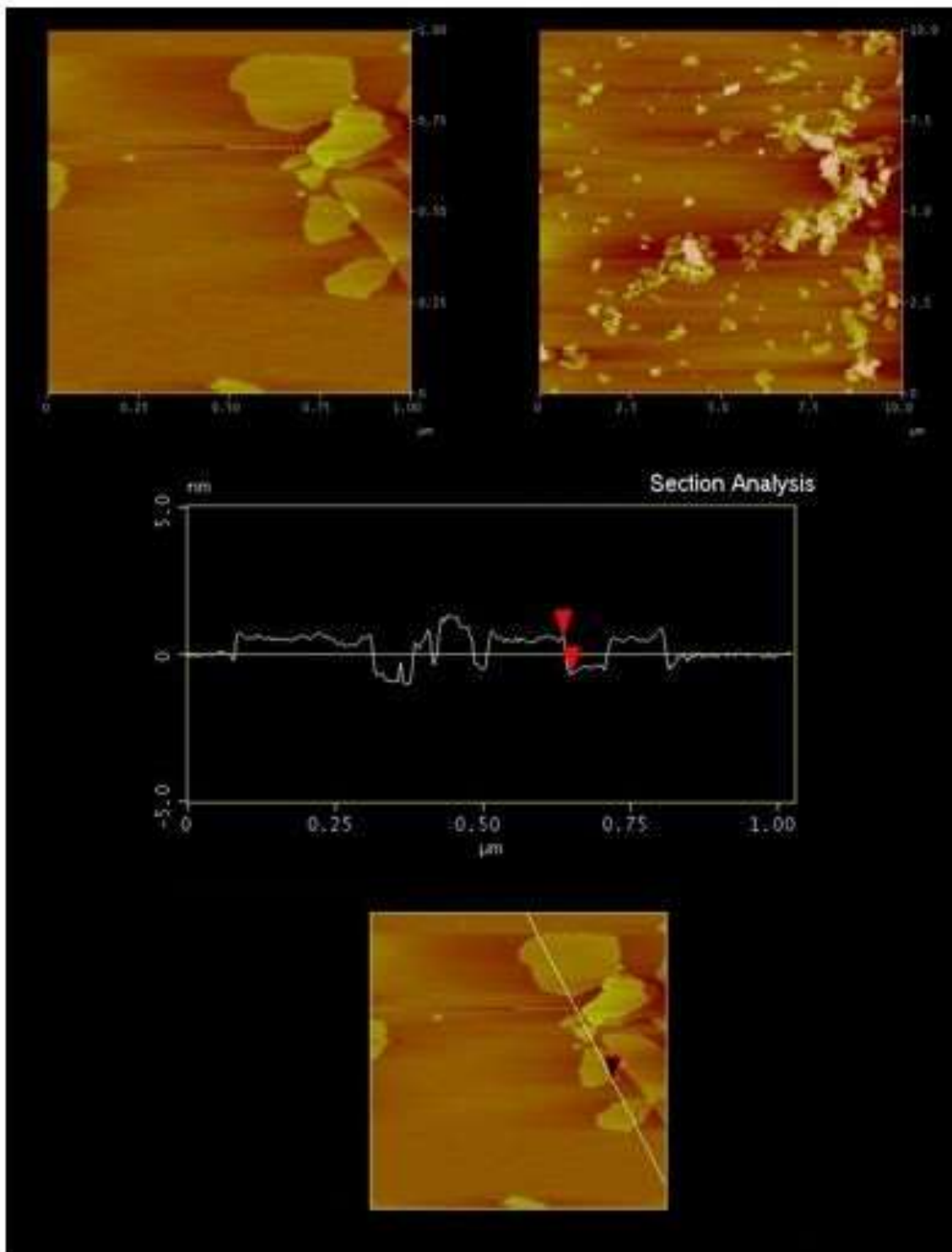


Figure 4.4 : images AFM de la référence MX80 dans H₂O : (1) en haut à gauche : échelle de 1 μm ; (2) en haut à droite : échelle de 10 μm ; (3) la coupe de profil correspond à la droite sur l'image du bas.

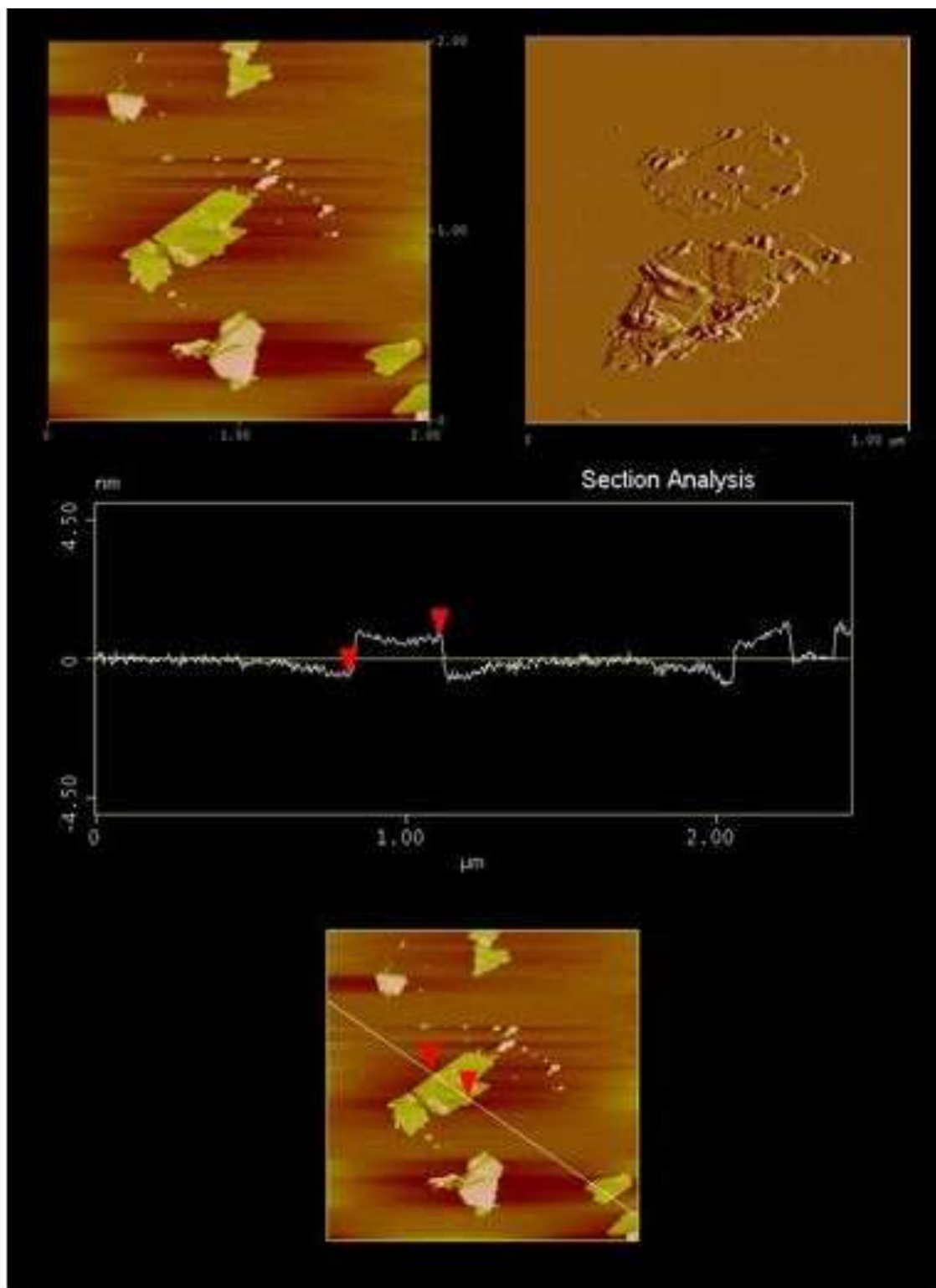


Figure 4.5 : Images de microscopie à force atomique ; (1) en haut à gauche : MX80 dissoute après une heure ; (2) en haut à droite : après 5 heures ; (3) la coupe de profil correspondant à la droite sur l'image du bas.

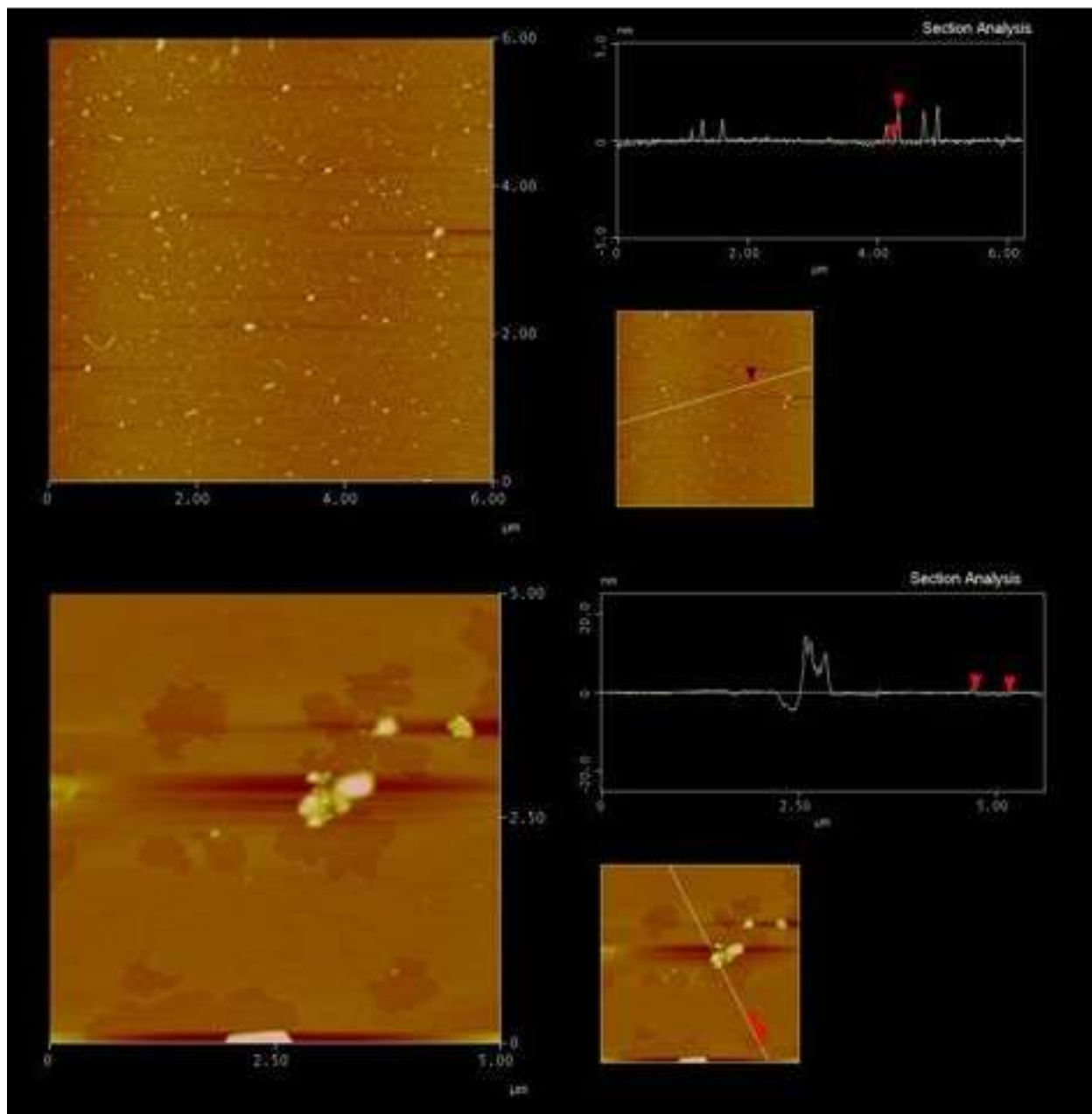


figure 4.6 : MX80 irradiée aux ions xénon ; (1) en haut : dispersée dans de l'eau ultra-pure ; (2), dissoute pendant une heure.

L'échantillon irradié dissous présente soit des agglomérats de taille importante (>10 nm de hauteur) sans forme particulière (figure 4.6.2), soit des particules de taille très faible qui étaient déjà présentes dans l'échantillon de référence.

L'échelle d'observation possible par AFM ne semble donc convenir qu'à la dissolution de la smectite de référence. Par ailleurs, une étude en diffusion de lumière a montré que la dispersion en taille des particules de l'échantillon irradié était élevée. Il convient donc

premièrement d'étudier la forme des particules de smectite irradiée par microscopie électronique à balayage.

4.3.2 Observations de l'échantillon attaqué en microscopie électronique à balayage (MEB)

Les résultats obtenus par microscopie à force atomique montrent qu'il existe une évolution nette de la smectite après irradiation. Afin de caractériser les possibles changements de géométrie des particules à une échelle intermédiaire, nous avons réalisé une série d'images sur la smectite de référence et la smectite amorphisée ; ainsi que sur ces mêmes échantillons après une dissolution de 24h dans une solution de NaOH à pH=12. La figure 2 de l'article présenté dans le paragraphe 4.4 montre les effets que l'on a observés après irradiation sans dissolution: la smectite n'est plus sous forme de feuillets et une importante coalescence est observée. A priori, la surface spécifique est fortement modifiée, bien que l'on ne puisse avoir de mesure à cause d'une quantité d'échantillon trop faible. Ceci corrobore la perte de capacité de gonflement : lorsque l'on plonge l'échantillon irradié dans l'eau, il ne se forme pas un gel comme pour l'échantillon de référence, mais celui-ci reste sous forme de plaque.

Les résultats concernant les échantillons dissous ne permettent pas d'obtenir des données fiables : on observe toujours des plaques correspondant à l'échantillon irradié (figure 4.7 haut) qui semblent inertes à l'attaque. La séparation de la soude et de la smectite sur l'échantillon de référence n'est pas possible sur les analyses EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) fournies par le MEB, celles-ci ayant une résolution de l'ordre du μm : on voit donc un fond diffus de smectite mélangée à de la soude. Par ailleurs, nous avons probablement réalisé ces expériences trop tôt pour pouvoir mettre en évidence des phases secondaires dues à la dissolution.

L'avancement de la réaction (à 24 heures) ne permet pas d'identifier des processus de dissolution. Pourtant, le MEB est une bonne échelle de travail pour caractériser notre échantillon amorphe. Dans cette partie, nous avons vu que l'étude de la dissolution par des méthodes d'imagerie est confrontée à de nombreuses difficultés. Les moyens utilisés dans la littérature comme la microscopie à force atomique sont mis en défaut. Toutefois, il serait intéressant d'irradier un dépôt de particules de très faible épaisseur collé sur un substrat, et d'étudier la dissolution sur des particules isolées en cellule.

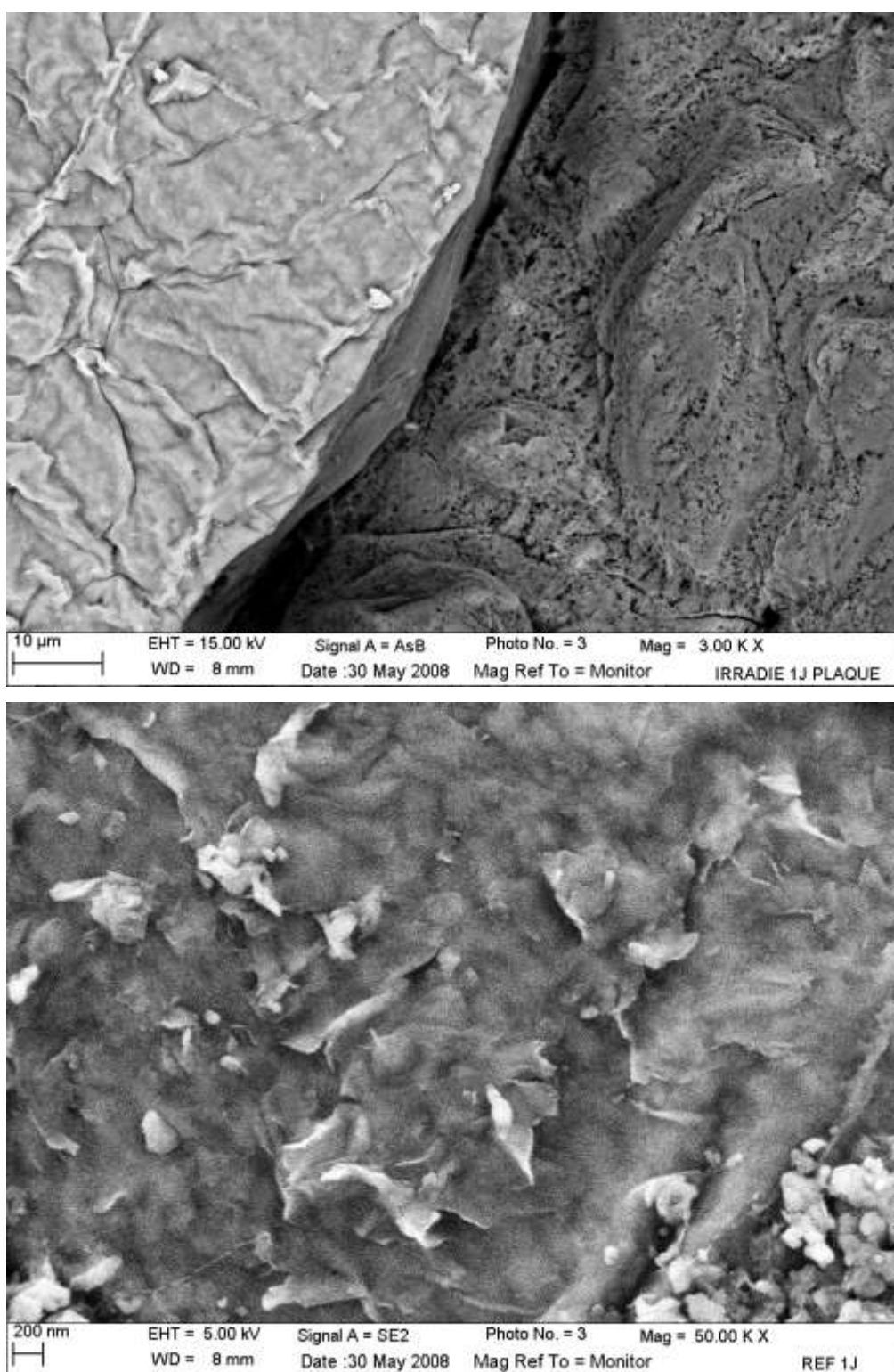


figure 4.7 : haut : échantillon irradié à 73 MGy et dissous pendant une journée dans de la soude à pH=12, la plaque à gauche correspond à l'échantillon irradié ; bas : échantillon de référence dissous pendant une journée dans de la soude à pH=12.

4.4 ARTICLE EN PREPARATION POUR ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY

Comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents, de nombreuses difficultés d'évaluation de la cinétique de dissolution ont été rencontrées lors de l'étude par microscopie à force atomique. De façon à contourner ces difficultés, et grâce à la quantité de matière que nous avons pu irradier sur la ligne SME du GANIL, il a été possible de réaliser des expériences de dissolution en bécher de la smectite de référence et de l'amorphe. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre au vu de l'inertie observée de l'amorphe en MEB, l'article inséré dans ce paragraphe montre que celui-ci se dissout au moins deux fois plus rapidement que l'échantillon de référence. Ce résultat est cohérent avec d'autres observations faites précédemment sur des micas et des zircons amorphisés (Dran et *al.* 1993, Balan et *al.* 2001).

Effect of radiation-induced amorphization on smectite dissolution

C. Fourdrin¹, T. Allard¹, I. Monnet², N. Menguy¹, M. Benedetti³ and G. Calas¹

1. Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), CNRS, Université Paris 6, Université 7, IPGP, Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Campus Boucicaut, bat. 7, 140, rue de Lourmel, 75015 Paris, France

(chloe.fourdrin@impmc.jussieu.fr)

2. Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL-GANIL), CEA-CNRS-ENSICAEN, BP 5133, Bd Henri Becquerel, F-14070 Caen cedex 5, France

3. Laboratoire de géochimie des eaux, IPGP, CNRS, Université Denis Diderot, UMR7154, 4 place Jussieu, 75005 Paris France

Abstract

Effects of radiation-induced amorphisation of smectite were investigated using artificial irradiation. Beams of 925 MeV Xenon ions with radiation dose reaching 73 MGy were used to simulate the effects generated by alpha recoil nuclei or fission products in the context of high level waste repository. Amorphization was controlled by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. An important coalescence of the smectite sheets was observed which lead to a loss of interparticle porosity. The amorphous nature of the irradiated material was demonstrated by XRD and TEM. The dissolution rate far-from-equilibrium shows that the amount of silica in solution is two times larger in the amorphous sample than in the reference clay. Irradiation-induced amorphization thus facilitates dissolution of the clay-derived material. This may have significant consequences to be taken into account for the safety assessment of high level nuclear waste repository, particularly in a scenario of leakage of the waste package which would deliver alpha emitters able to amorphize smectite after a limited period of time.

Keywords:

Irradiation, Amorphization, Smectite, Dissolution, Kinetics

Introduction

Bentonite and its dominant component smectite are considered in several concepts of High Level Nuclear Waste Repository (HLNWR) in Japan and various European countries. In the near field of a HLNWR, bentonite is major component of engineered barriers. In the far field, deep argillaceous formations may be potential host rock for nuclear waste disposal. Owing to their reactivity, large specific surface area and swelling properties, clays are used to limit the leaching and dissemination of radionuclides in the environment. However, the physico-chemical properties of clays may be potentially altered as a result of irradiation (Allard and Calas 2008). As a matter of fact, small variations of CEC were observed from ionizing irradiation (Ploetze *et al.* 2003). Besides, the conditions for experimental amorphization with heavy ions were reported to be consistent with a HLNWR in a scenario of leakage of the waste package (Sorieul *et al.*, 2008 and reference therein). Thus, in the engineered barriers, severe irradiation and ultimately amorphization may result from the alpha recoil nuclei of long lived actinides and the ionizing radiation of fission products. Effects of amorphisation on properties of clay are expected to be significant, particularly on sorption capacity, swelling and dissolution kinetics. For instance it was shown that thermally-produced amorphization of zeolites induced a higher retention of Sr (Gu *et al.*, 2002). However, despite its environmental relevance, this issue has not yet been investigated on clays. Realistic models used for the long-term prediction of radionuclide transport have to take into account radiation damage in containment materials.

The radiation induced crystalline to amorphous transition of minerals was intensively studied the last decades. Such investigations are necessary to determine the radiation-resistance of materials for the isolation and disposal of radioactive waste (Ewing *et al.* 1995, Dran 1993, Sorieul *et al.* 2008, Allard and Calas 2008). However, these studies are most often performed at the microscopic scale, because of an experimental limitation due to the small range in matter of heavy ions with moderate energy. This limitation strongly hinders the possibility of investigating macroscopic properties such as, e.g. dissolution kinetics. This can be overcome by using irradiation conditions providing larger ranges in matter and being appropriate for amorphisation. This can be performed using high energy beams, typically tens or hundred MeV, of heavy ions such as those provided by the GANIL (Kabir *et al.* 2008).

Highly alkaline environments are likely to occur in concrete-containing radioactive waste repositories (Sanchez *et al.*, 2006 and reference therein). As a matter of fact, an alkaline plume is expected to take place at the interface between the smectite-rich material (bentonite)

and the cement constructions. These may alter the physico-chemical properties of smectite and they may particularly enhance dissolution. Indeed, alkaline conditions are known to increase the dissolution rate of smectite (Rozalen *et al.*, 2008 and reference therein). The mechanisms and kinetics of dissolution of clay minerals have been widely studied under various conditions of pH (Bauer *et al.* 1998, Bauer and Berger 1998, Yokoyama *et al.* 2005). In previous works (e.g. Tournassat *et al.* 2003, Bosbach *et al.* 2000), the dissolution and morphology of reference sample of smectite has been studied by macroscopic measurements as well as Atomic Force Microscopy: it was observed that dissolution principally occurs on edge faces of smectites. However, the initial condition of the smectite may also affect the dissolution rates. Thus, radiation-induced amorphization of smectite is expected to induce a strong change in smectite dissolution rate as a result of the loss of periodic structure.

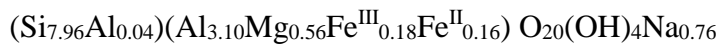
In the present study, a particular attention is given to the solubility of amorphized smectite extracted from the MX80 bentonite, a reference material for the engineered barrier (see e.g. Sorieul *et al.* 2008). Amorphization is achieved using 925 MeV xenon ions at the GANIL facility (France). The irradiation simulates the effect of alpha recoils, albeit with a sufficient energy to amorphize a large quantity of material. Various techniques are used to characterize the structure of the sample after irradiation experiments. Furthermore, a macroscopic study of dissolution kinetics is performed at ambient temperature and in alkaline conditions to simulate the environment of the waste package.

Material and Methods

Sample preparation

Smectite is a hydrous mineral which expands upon contact with water and reversibly exchange cations from solution. Its structure consists of two tetrahedral layers with Si-containing sites surrounding one octahedral layer with typically Al, Mg composition. In this study, the sample is a montmorillonite, which is a subgroup of smectites with charge 0.2-0.6 par half unit cell, and a dioctahedral structure where one of every three octahedral position is vacant. Heterovalent substitutions in octahedral (Mg^{2+} , Fe^{2+} for Al^{3+}) and to a lesser extent tetrahedral (Al^{3+} for Si^{4+}) sites induce a charge deficiency, which is balanced by exchangeable cations in the interlayer position. A general formula is $M_x^+(Al_{4-x}Mg_x)(Si_{8,0})O_{20}(OH)_4$, where M^+ is an interlayer cation and x the layer charge. The structure and layer charge of montmorillonite are at the origin of many of its physico-chemical properties including cation exchange, water

retention and swelling. The investigated sample was extracted from the Wyoming bentonite MX-80, a widely used montmorillonite-rich clay reference for studies dealing with the backfill material (Sauzeat et al. 2000). A size fraction below 0.5 μm was prepared by centrifugation allowing the separation of the clay from the associated minerals such as quartz and feldspars (Sorieul et al. 2008). A “gel” fraction from the centrifugation deposit was further selected within this size fraction. Ancillary iron oxides were removed with citrate-dithionite bicarbonate (DCB) treatment (Mehra et al. 1960). Removal of carbonates was performed with acetic buffer (pH=5). Both DCB and acetic treatments were performed at 80°C. The resulting sample was sodium-exchanged by stirring the clay in 1 mol.L⁻¹ of chloride solution. The excess salts were removed by repeated washing with deionized water. Purity of the sample was checked by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The chemical composition of the resulting sample is (Sauzeat et al., 2000):



Irradiation experiments

Sample for irradiation were prepared by sedimentation on aluminum plates. Irradiation experiments were performed with a Xe_{124}^{42} beam at high fluence using the SME line at GANIL (Caen, France). The beam energy was 925 MeV and the flux was stabilized around 4×10^8 ions/cm² in order to reach a final fluence of 10^{13} ions/cm². The amorphization fluence was previously evaluated with Kr beam. In order to avoid inhomogeneity of the irradiation, the thickness of the film was previously calculated to insure a quasi-constant energy deposition within the films and enough irradiated material for the dissolution experiment (figure 1). Default values of the SRIM code (Ziegler et al., 1998) were taken for displacement energy (20 eV) and for a sample thickness of 40 μm , implantation of Xe atoms in particles is negligible (figure 1). Therefore, 200mg of reference sample were deposited on each plate. The thickness of 40 μm of the film was checked with scanning electron microscopy (figure 2). The energy losses dominantly correspond to ionization processes (more than 99%) and the error on the deposited dose was estimated at $\pm 10\%$. The dose was calculated by the following formula:

$$D = \frac{e\phi S}{m} \int_0^{R_p} \left(\frac{dE}{dx}\right) dx$$

where e is the conversion factor for MeV to J, ϕ the fluence, S the surface of irradiated sample, m the mass of irradiated sample, (dE/dx) the deposited energy per unit of length, and R_p the projected path.

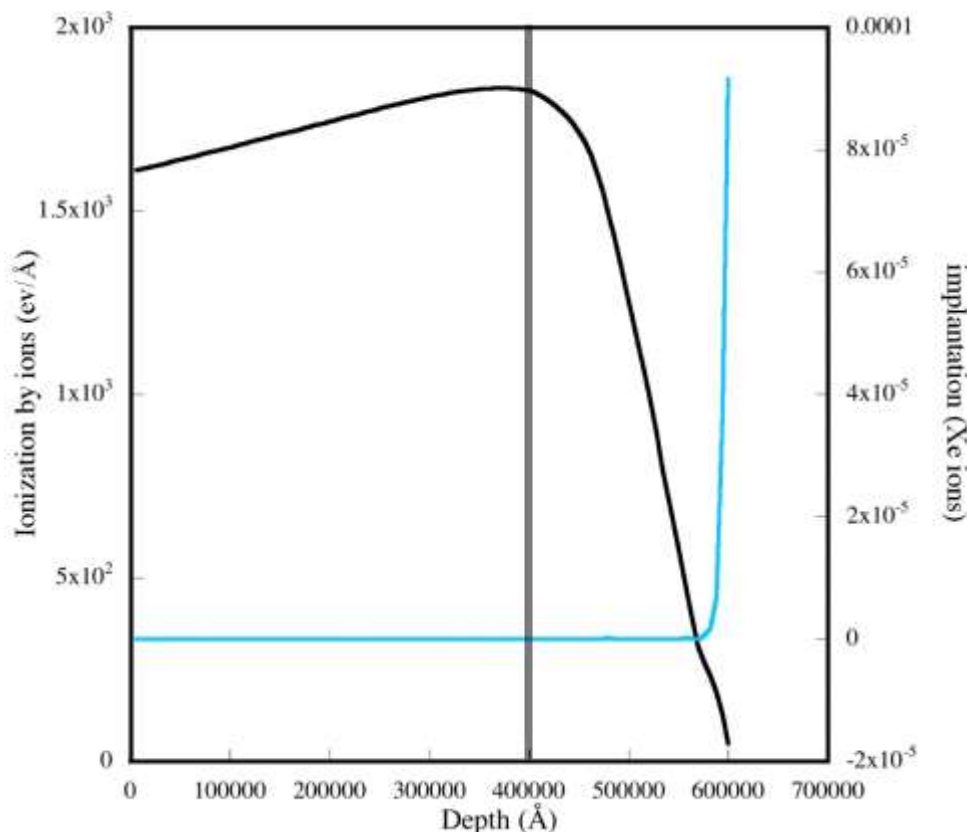


Figure 1 : Energy loss by ionization (black) and Xe implantation (blue) with the depth penetration in the sample for 925 MeV Xe_{124}^{42} particles in kaolinite calculated with the TRIM code (Ziegler *et al.* 1998)

For the following experiments, the dose corresponding to a total amorphization of the sample is 73 MGy (10^{13} ions/cm²). Amorphization of the sample was followed by transmission electron spectroscopy and diffraction patterns measurements (figure 3e).

Batch experiments

Batch experiments were carried out in Teflon bottles at ambient temperature. The initial pH was set to 12. The mass of irradiated and reference samples used for the dissolution, are 8.5 mg and 10 mg respectively. The irradiated sample was not grinded to form a powder but let under a film form. This irradiated film was deposited in a Teflon holder in the bottle. On the other hand, reference sample was under the powder form, in order to maintain the initial specific surface area which is 88 m².g⁻¹ (Sauzeat *et al.* 2000). The two samples were immersed in a 85

mL solution of 0.01 M NaOH. Low magnetic agitation was done with a coated Teflon stirring bar. The pH was measured at the beginning (11.6) of the experiment and 100 hours after: it did not vary more than 0.1 pH units. Subsampling was performed with great care, by taking 2 mL aliquots of the suspension. The analysed samples were extracted from 20 mL of the solution by centrifugation (20 min at 16000 rpm) in order to separate the clayey fraction in suspension.

Concentrations of silica as a function of the time were measured colorimetrically with an UV-visible spectrophotometer using the Molybdate blue method (Grasshof 1976). The uncertainty in measured Si concentration was 3%. For the measurements, the extracted solution were diluted by ten.

Characterization of the reference and irradiated clay

X-ray diffraction

Powder X-ray patterns of samples deposited on Si holders were recorded using a Philips PW3050/60 diffractometer with Co K α tube operating at 40kV and 40 mA.

Transmission electron microscopy

Transmission Electron Microscopy (TEM) observations were performed on a JEOL 2100F microscope operating at 200 kV and equipped with a field emission gun, a high resolution UHR pole piece, and a Gatan US4000 CCD camera. The clay suspension was deposited after ultrasonic treatment on carbon coated Cu grids by air drying. The particles were characterized by means of morphology and selected area electron diffraction (SAED).

IR spectroscopy

Transmission IR spectra were performed with a Nicolet Magna 560 FT-IR spectrometer at room temperature, between 400 and 4000 cm⁻¹, with a resolution of 1 cm⁻¹. Pellets for transmission measurements were obtained by pressing a mixture of about 1 mg of clay diluted in 300 mg of dried KBr.

Results and discussion

Amorphization

Scanning electron microscopy shows the deposited smectite film before and after irradiation experiments (figure 2). One can observe the stack of platy particles in the reference sample, which induces a significant microporosity (Figure 2b). The average thickness of the film is around $40 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ (Figure 2a). By contrast, the irradiated film exhibits a loss of platy-particle structure and a corresponding loss of porosity (Figure 2c). From this observation, it seems likely that the specific surface area of the sample is affected by the irradiation. In solution, the reference montmorillonite transforms into a gel form, as expected, whereas the irradiated sample keeps its thin film morphology, showing that swelling is also altered by the irradiation.

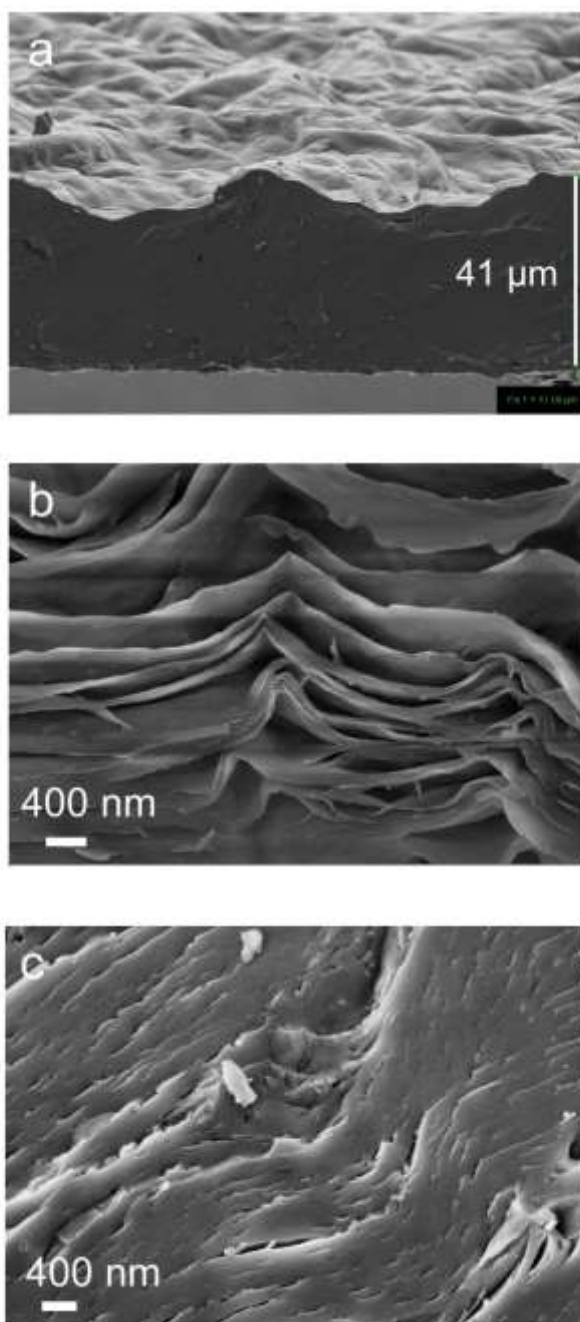


Figure 2 : SEM image of the samples (a) reference (b), (c) irradiated film. The arrow on the right indicates the thickness of the film which is 40 μm (d) irradiated film. Notice the loss of particle shape and porosity

The structure of the montmorillonite was investigated using X-ray diffraction (figure 3e). The reference sample exhibits (001) and (hkl) diffraction peaks typical of smectite, with particularly a major diffraction peak corresponding to the 12 Å interlayer space characteristic of the (001) reflection of an air-dried Na-exchanged clay (Brindley and Brown, 1980). The

major effect of irradiation is the disappearance of the diffraction peaks to the benefit of broad diffusion bands located at 12 \AA . This pattern is characteristic of an X-ray amorphous structure indicating a loss of long range atomic periodicity.

Transmission electron microscopy was performed to investigate the structure of materials at the scale of particles (figure 3). Figure 3 presents the reference particle before (a) and after (c) irradiation. On figure 3a, large amount of small tactoids are collapsed to form a cloud. The reference montmorillonite exhibits electron diffraction peaks which are similar to those previously published for MX80 montmorillonite (Herbert *et al.* 2004) as can be compared in figure 3b. On the other hand, the irradiated sample grinded before microscopic observation presents blocky and compact particles. Corresponding electron diffraction gives a poorly defined diffusion halo which is characteristic of an amorphous structure at local scale, in accordance with XRD (figure 3d).

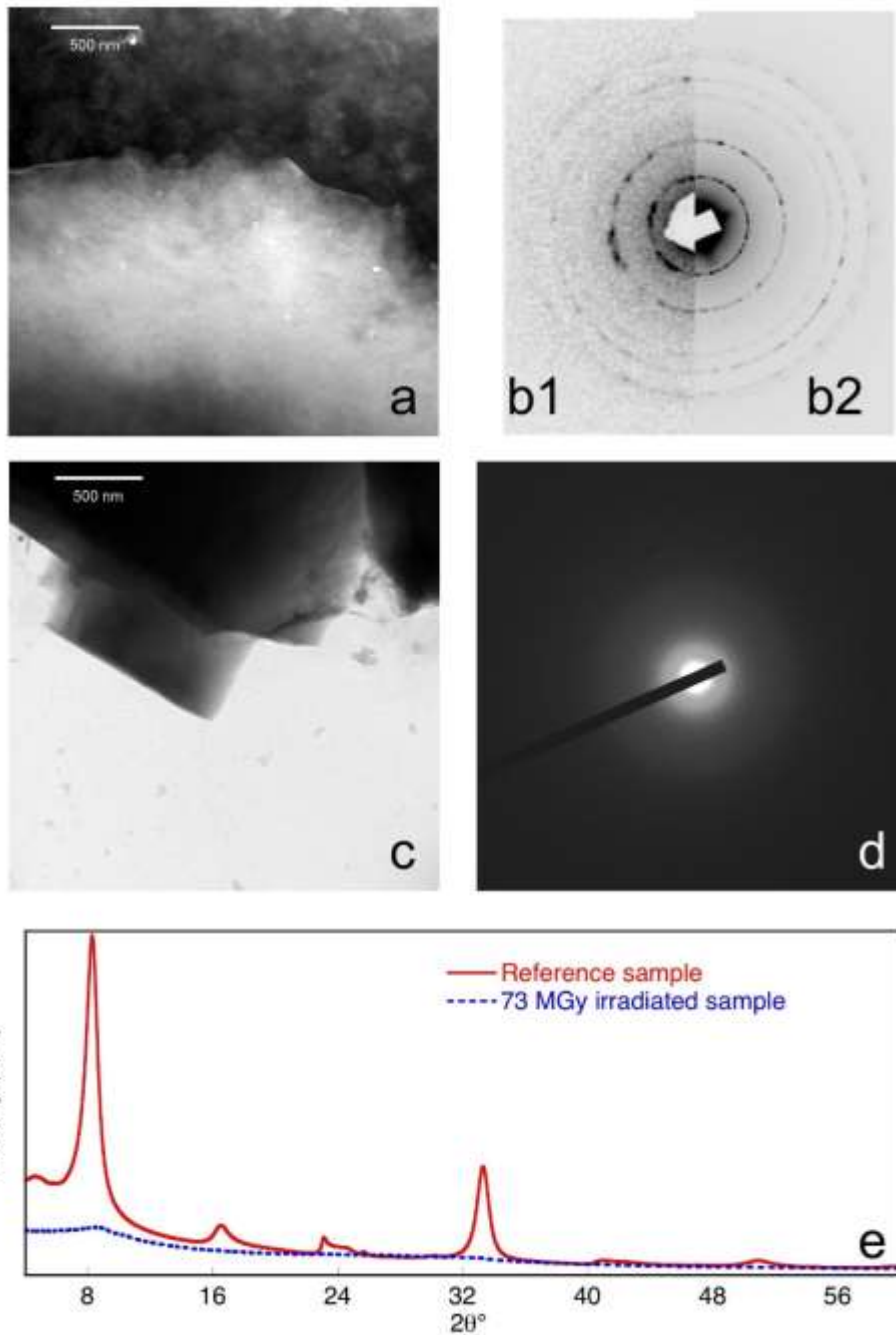


Figure 3 : Transmission electron microscopy on smectite : (a) reference MX80 sample an electronic diffraction (b1)(b2) ; (b1) correspond to the patterns obtained by Herbert *et al.* (2004) while (b2) corresponds to the present study ; (c) 10^{13} ions.cm⁻² irradiated sample with 925 MeV Xe_{124}^{42} ions and electronic diffraction (d). The scale bar on (a) and (c) corresponds to 500 nm. (e) X-ray diffraction of reference and irradiated MX80 sample

The effect of irradiation was also investigated at the molecular scale using Fourier-transform infrared spectroscopy (figure 4). The infrared spectra of montmorillonite present two distinctive zones : the first one between 3300 and 3650 cm⁻¹ corresponds to the OH stretching

vibration and the second zone between 400 and 1700 cm^{-1} corresponds to various stretching and bending modes involving mainly Si and Al (Farmer 1974). In the first zone, the peak at 3631 cm^{-1} corresponds to the stretching vibration of structural OH bond, while the large band observed at lower wavenumbers around 3400 cm^{-1} is assigned to physisorbed water. The spectrum of reference sample shows in the second zone an intense band at 1048 cm^{-1} attributed to the Si-O stretching vibrations, and bands at 524 and 466 cm^{-1} assigned to Al-O-Si (octahedral Al) and Si-O-Si vibrations (Madejova *et al.* 2002). Three peaks in the hydroxyl-bending region at 914 cm^{-1} for Al_2OH , 881 cm^{-1} for AlFeOH , and 850 cm^{-1} for AlMgOH reflect that octahedral Al^{3+} is partially replaced by Fe^{3+} and Mg^{2+} (Vantelon *et al.* 2001). The peak at 799 cm^{-1} indicates the presence of quartz impurity in the sample (Madejova *et al.*, 2002).

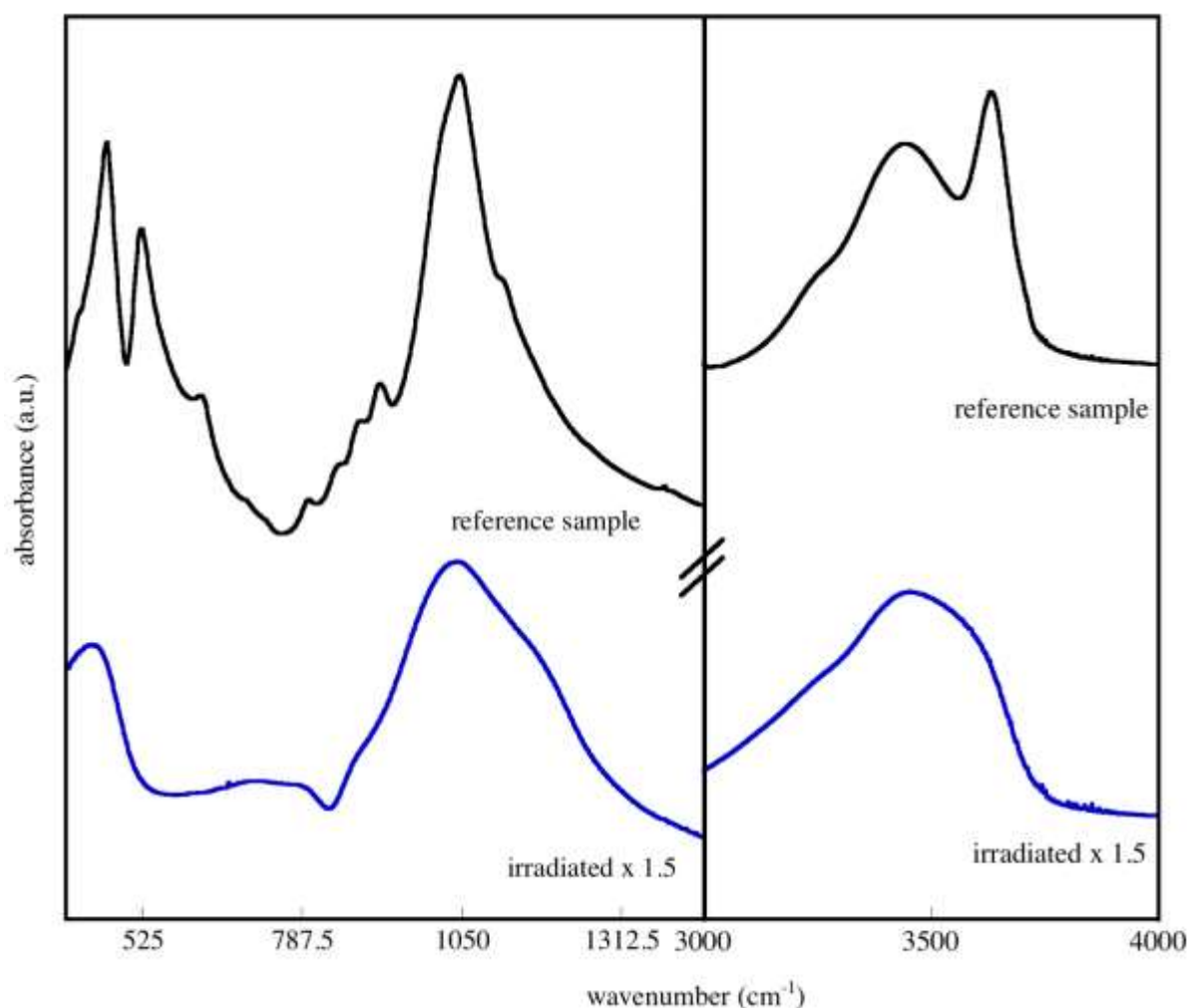


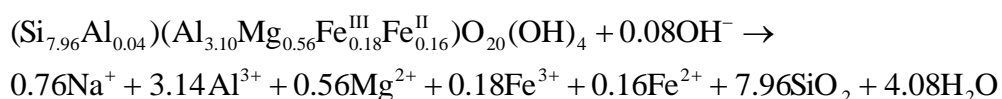
Figure 4 : FTIR of reference MX montmorillonite and Xe-irradiated sample

Infrared spectrum of irradiated MX80 is highly affected by swift Xe ions. In the second zone (figure 4), the bands corresponding to the Al_2OH , AlFeOH and AlMgOH bending

vibrations disappear completely after irradiation as a result of dehydroxylation (see below). Furthermore, one observes an important broadening over the whole spectrum, as it was previously observed on kaolinite as a result of ionizing irradiation (Fourdrin *et al.* 2008). The disappearance of the bands cited above can be ascribed to two possibilities: either a loss of total organization even at short range, or a distribution of the phonon vibrations frequency raised by irradiation due to variations of the atomic positions. Results rather argue in favor of a strong disorganization. As a matter of fact, the band at 524 cm⁻¹ assigned to the Al-O-Si is absent on the irradiated spectrum, suggesting that the connections between the octahedral and tetrahedral sheets no longer exist. At 566 cm⁻¹, the peak corresponding to Si-O-Si vibration is still present but at lower wavenumbers and also broadened. This provides information on the connection between tetrahedral units which remains after irradiation. In addition, the position for the Si-O stretching bond is found to be at 1043 cm⁻¹ on the irradiated sample, which is similar to the reference sample, indicating that the polymerization degree of silicates remains unaffected. In the first zone of the spectra (around 3600 cm⁻¹), one can observe the disappearance of the stretching band corresponding to the OH of structural water. Dehydroxylation of the smectite thus occurs as a result of irradiation.

Smectite dissolution

The hydrolysis reaction can be written as follows :



In the kinetics approach, the dissolution rates are classically expressed by reference of the surface area. However, as irradiation experiment gives rise to a coalescence of smectite sheets, the specific surface area could not be taken as the one of the initial reference sample. As the irradiated sample showed an important loss of porosity (figure 2), we concluded that a variation of the specific surface area occurred. Nevertheless, without any possible measurement of the specific surface area of the irradiated sample, we will compare raw data of dissolved Si for reference and irradiated sample.

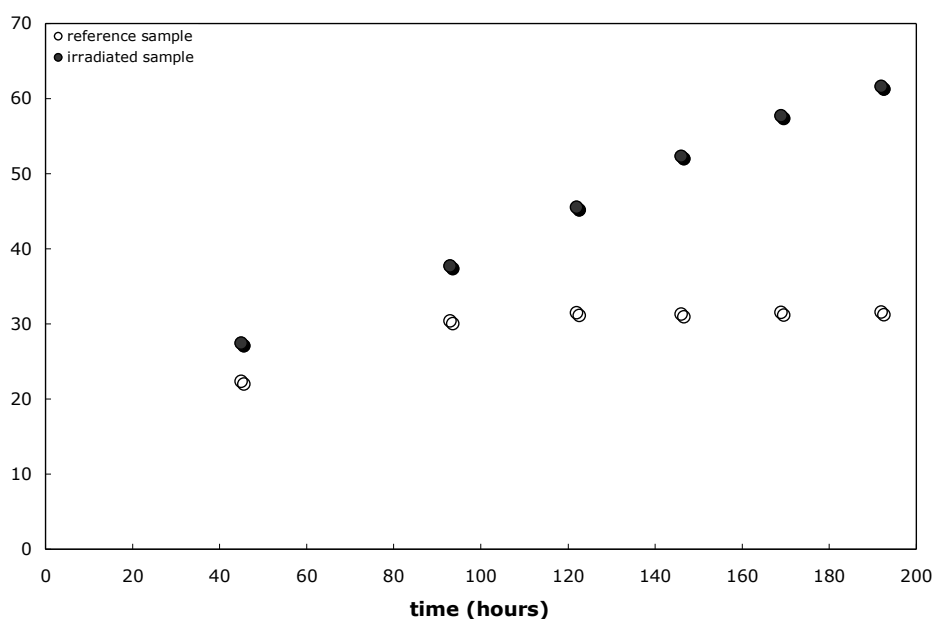


Figure 5 : Kinetics of dissolution (Si concentration in $\mu\text{mol/g/L}$) of reference and irradiated samples

As previously stated (Rozalen *et al.*, 2008), Si release rates are considered in priority because Si is less likely to be incorporated into secondary phases in contrast to Al which can exhibit a non stoichiometric behaviour. One observes in figure 5 that the dissolved fraction is much more important on the irradiated sample, a difference which starts after 40 hours at ambient temperature. The concentration of Si for the irradiated sample continuously increases within the range 0-200 hours, whereas the reference sample shows saturation from about 100 hours. Yokoyama *et al.* (2005) also performed dissolution of smectite sample in flow-trough (pH=13.3 at 30°C) reactor and conclude that the silica concentration reached a steady state after 136 hours. The amount of dissolved reference sample is also consistent with the previous investigations in flow-through experiments of Rozalen *et al.* (2008). The obtained concentration of dissolved sample is lower than the solubility of amorphous silica suggesting that the steady-state reached is a intermediary step. After 192 hours, the rate of dissolved silicium is almost two times more important in the irradiated sample assuming that the specific surface area remains unchanged after irradiation. Nevertheless, considering a minimal specific surface area of $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{g}$ corresponding to the irradiated thin film (platy morphology) and that corresponding to the reference ($88 \text{ m}^2/\text{g}$), the ratio of dissolution rates becomes maximal and reaches 8×10^5 times that of the reference sample. This result is consistent with previous observations of implantations in mica with low energy Pb ions (Petit *et al.* 1987) which show that irradiated surface dissolves faster than un-implanted ones. Faster dissolution rates were

also evidenced in metamict zircon (Delattre *et al.* 2007, Balan *et al.* 2001) or in other silicates minerals through experimental irradiations (Petit *et al.*, 1987 and reference therein; Weber *et al.*, 1998).

Thus, the present data demonstrate that the effect of radiation-induced amorphization on dissolution is significant. The consequences for the HLNWR are important and should be taken into account in its safety assessment. The present results are relevant in case of leakage of the waste package, because the mean range of alpha recoil nuclei (and even fission products) is small in matter. Corresponding radiations would thus alter the clay structure only for an intimate association of radioelements and clays, i.e. through sorption or precipitation on clay surfaces. Dissolution of amorphous zones would produce preferential paths for solutions and dissemination of radionuclides in the environment. In previous studies, it was shown experimentally that radiation-induced amorphization would potentially occur in about 1000 yrs in case of contact of smectite with alpha emitters (Pusch, 1994, Sorieul *et al.*, 2008). Consequently, in this worst scenario, the local alteration of the waste package would be very fast at the scale of the expected durability of the HLNWR (around 1 Myrs, Ewing *et al.* 1995). The limiting process would thus be the first release of alpha emitters from the waste package.

Conclusion

Smectite amorphization was performed using swift xenon ions to simulate alpha recoil effects. Structure was controlled at long range using XRD and down to the particle and molecular scales using TEM and FTIR. The infrared spectrum of the irradiated sample presents strong differences with the reference one, suggesting a loss of octahedral structure. The dissolution kinetics of the amorphous material could be studied at ambient temperature over a 192 days period, by measuring the Si content in solution. The obtained dissolution rates far-from-equilibrium are at least two times, at most 8×10^5 times higher for the amorphized material than for the reference smectite samples. This result is in qualitative agreement with previous studies of radiation effects on other minerals. In the context of high level radioactive waste, the leakage of the waste package would produce amorphization of smectite by alpha recoil particles after a limited period of time. This highly damaged zone-would experience preferential dissolution by alkaline waters, which may lead to a faster dissemination of the radioelements.

Acknowledgments

This work has been supported by the French National Research Agency (ANR, projet "SPIRSE"). This is an IPGP contribution N°XXX

References

- Allard T and Calas G (2008) Influence of radiation effects on clay mineral properties. *Applied Clay Science* (accepted)
- Balan E, P Trocellier, J Jupille, E Fritsch, J-P Muller, G Calas (2001). Surface chemistry of weathered zircons. *Chemical Geology* : 181, 13-22
- Bauer A, B Velde and G Berger (1998). Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. *Applied Geochemistry* : 13, 619-629
- Bauer A and G Berger (1998). Kaolinite and smectite dissolution in high molar KOH solutions at 35°C and 80°C. *Applied Geochemistry*: 13, 905-916
- Bosbach D, L Charlet, B Bickmore, and MF Hochella Jr (2000). The dissolution of hectoite: In-situ real time observations using atomic force microscopy. *American Mineralogist*: 85, 1209-1216
- Brindley GW and G Brown (1980). Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London : 495
- Cama J, J Ganor, C Aroya, AC Lasaga (2000). Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Geochimica and Cosmochimica Acta* : 64, 2701-2717
- Delattre S, S Utsunomiya, RC Ewing, JL Boehlin, JJ Braun, E Balan and G Calas (2007). Dissolution of radiation damaged zircon in lateritic soils. *American mineralogist* : 92, 1978-1989
- Dran JC (1993). Radiation effects in radioactive waste storage materials. *Solid State Phenomena*: 30/31, 367-378
- Ewing RC, Weber WJ, Clinard FW Jr (1995). Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy* 29(2): 63-127
- Farmer VC (1974). The layer silicates. In VC Farmer, Editor : *The infrared spectra of minerals*, Mineralogical society monograph, London : 331-363
- Fourdrin C, Balan E., Allard T., Boukari C., and Calas G (2008). Induced modifications of kaolinite under ionizing radiation: an infrared spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals* (in press)
- Grasshof K (1976). *Method of seawater analysis*. Springer Verlag
- Gu B, L Wang and RC Ewing (2002). The effects of radiation on the retention of stontium in zeolite-NaSrY. *Journal of Material Chemistry* : 12(2), 233-238

- Herbert HJ, J Kasbohm, HC Moog, KH Henning (2004). Long term behaviour of the Wyoming bentonite MX80 in high saline solutions. *Applied Clay Science* : 26, 275-291
- Kabir A, A meftah, JP Stoquert, M Toulemonde, and I Monnet (2008). Amorphization of sapphire induced by swift heavy ions : A two step process. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* : 266(12-13), 2976-2980
- Mehra OP, ML Jackson (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dothionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In *Clays and Clay Minerals*, Swineford A, Ed. Pergamon Press: London, 1960, 317-327
- Madejova J, M Janek, P Komadel, HJ Herbert, and HC Moog (2002). FTIR analyses of Water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. *Applied Clay Science* : 20, 255-271
- Petit JC, JC Dran, G Della Mea (1987) Effects of ion implantation on the dissolution of minerals. Part II : selective dissolution. *Bulletin de Minéralogie* : 110, 25-42
- Ploetze M, Kahr G , Stengele Hermanns R(2003). Alteration of clay minerals - gamma-irradiation effects on physicochemical properties. *Applied Clay Science* 23(1-4): 195-202
- Push R (1994). *Waste disposal in Rock*. Elsevier, Amsterdam : 490
- Rozalen L, F J Huertas, PV Brady, J Cama, S Garcia Palma and José Linares (2008). Experimental Study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C. *Geochimica and cosmochimica acta* : 72, 4224-4253
- Sanchez L., Cuevas, J., Ramirez S., De León D. R., Fernandez R., Dela Villa R. V., Leguey S. (2006) Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface. *Appl. Clay Sci.* 33. 125-141
- Sauzéat E, F Villieras, M Francois, M Pelletier, O Barres, J Yvon, D Guillaume, J Dubessy, C Peiffert, R Mosser-Ruck, and M Cathelineau (2000). Caractérisation Minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX80. Rapport ANDRA C RP 0LEM 01-001
- Sorieul S, T allard, LM Wang, C Gramblin-Lapeyre, J Lian, G Calas, and RC Ewing (2008). Radiation-stability of smectite. *Environmental Science and Technology* (accepted)
- Tournassat C, A Neaman, F Cillieras, D Bosbach, and L Charlet (2003). Nanomorphology of montmorillonite particles : estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas-adsorption and AFM observations. *American Mineralogist* : 88, 1989-1995
- Vantelon D, M Pelletier, LJ Michot *et al.* (2001). Fe, Mg and Al distribution in the octahedral

sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Minerals* : 36(3), 369-379

Weber WJ, RC Ewing, CRA Catlow, T Diaz de la Rubia, LW Hobbs, C Kinoshita, H Matzke, AT Motta, M Nastazi, EHK Salje, ER Vance and SJ Zinkle (1998), Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium, *Journal of Material Research* : 13(6),1434–1484

Yokoyama S, M Kuroda and T Sato (2005). Atomic force microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline conditions. *Clays and Clay Minerals* : 53(2), 147-154

Ziegler, J.F., Biersack, J.P. and Littmark, U. (1998) *The stopping and range of ions in solids*. New York, Pergamon

4.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les effets d'irradiations ionisantes créés par des ions lourds afin d'amorphiser la smectite MX80. Les doses implantées montrent que pour des ions xénon d'une énergie de 925 MeV, l'amorphisation est effective à une dose de 73 MGy. Les quantités importantes d'échantillons amorphisés ont permis de mener plusieurs types d'expériences : d'une part, nous avons caractérisé l'état de l'échantillon amorphe par MET, AFM, MEB, DRX et FTIR. D'autre part, dû au changement de morphologie des particules après irradiation, il n'a pas été possible d'évaluer les variations de la cinétique de dissolution par AFM. Cependant, nous avons réalisé des expériences de dissolution sur le « bulk », et la quantité de silicium dissous en solution a été suivie par colorimétrie : nous avons observé que la dissolution est beaucoup plus rapide lorsque l'échantillon est amorphisé.

Ce résultat, obtenu dans les premières heures de la dissolution, est très important dans le cadre du stockage : en effet, une fois les radionucléides relâchés par le colis, ce sont les argiles qui doivent assurer la rétention de ceux-ci. Une amorphisation locale dans l'argile s'avère possible dans le contexte du stockage créant un chemin préférentiel pour la dissolution. Dans ce cas, les radioéléments seraient disséminés plus rapidement dans le milieu naturel. Toutefois, cette première expérience nécessite d'être continuée pour connaître l'évolution à plus long terme. Il serait aussi intéressant de connaître précisément les phases secondaires générées lors de la dissolution et de vérifier qu'elles sont communes aux échantillons de référence et irradiés, de façon à s'assurer que la dissolution ne soit pas plus sélective dans un des deux cas. Par ailleurs, un autre point à soulever est l'utilisation des ions lourds de très hautes énergies pour simuler les effets des noyaux de recul alpha. Pour le vérifier, il faudrait réaliser des échantillons amorphisés par des noyaux de recul de plus faible énergie et les comparer à ceux amorphisés par les ions xénon.

Chapitre 5

APPLICATION AUX MIGRATIONS ANCIENNES DE RADIOELEMENTS. NOUVELLE APROCHE DE L'ANALOGUE NATUREL DE NOPAL

Les irradiations expérimentales ont montré que les kaolinites peuvent être utilisées comme dosimètres des rayonnements naturels. On peut ainsi mesurer la dose accumulée au cours de leur histoire que l'on appelle la paléodose. Elle a été utilisée afin de déterminer d'éventuelles migrations de radioéléments tels que l'uranium et ses descendants dans la géosphère, ici dans l'analogue naturel de Nopal. L'objectif de notre travail est d'utiliser le principe de dosimétrie développé par Allard (1994) sur la kaolinite, afin de préciser les pertes ou les gains d'uranium dans notre système.

5.1 CONTEXTE DE L'ETUDE DES ANALOGUES NATURELS

5.1.1 Rappels sur la sécurité des sites de stockage

Les sites géologiques choisis pour ces stockages sont formés de différents minéraux et roches ; le choix étant essentiellement lié aux propriétés thermodynamiques et hydrodynamiques et de rétention des actinides transportés par les eaux. Un des sites envisagés aux Etats-Unis est celui de Yucca-Mountain (Nevada), à proximité d'anciennes zones d'essais nucléaires souterrains. Le projet de stockage serait réalisé dans des tufs volcaniques en zone insaturée, de façon à limiter les interactions avec les eaux de la nappe phréatique.

Afin d'évaluer la sécurité des sites de stockage profond, il est nécessaire de comprendre le fonctionnement de l'altération des matériaux constituant celui-ci (Jordan et Petit 1992). Les difficultés de cette évaluation reposent sur l'identité des différents radionucléides contenus dans les déchets et sur l'échelle de temps considérée pour le stockage. En effet, les colis à stocker comportent des déchets qui ne sont pas présents dans la nature, tels que le technétium ou les transuraniens (Plutonium, Neptunium, Américium). De plus, les activités et les temps de vie

sont tels que le confinement des radionucléides doit être assuré pendant plusieurs centaines de milliers d'années ou de façon à permettre de d'extraire les déchets du stockage dans une optique de nouveaux traitement (transmutations...). L'estimation de sûreté des sites de stockage nécessite de comprendre les processus de transfert des radioéléments. Pour cela, on peut utiliser des analogues naturels : les migrations anciennes d'uranium peuvent être mises en évidence par les défauts d'irradiation dans les argiles, même quand l'uranium a été lessivé.

5.1.2 Applications du dosimètre kaolinite au traçage d'anciennes migrations de radioéléments

Les résultats des expériences de dosimétries sur des kaolinites de référence permettent d'envisager la mesure des doses cumulées dans les kaolinites provenant de géosystèmes analogues (Allard et Calas 2008, Allard et *al.* 1998, Balan et *al.* 2001). Cette méthode permet de tracer de façon indirecte les radioéléments ayant été en contact avec les minéraux tels que la kaolinite, l'illite (Morichon et *al.* 2008), ou encore la smectite (Sorieul et *al.* 2005) dans le passé. La méthodologie de l'utilisation des traceurs reprise de Allard (1994) est schématisée dans la figure 5.1. Elle comprend quatre phases successives :

- (a) le choix et l'analyse d'un analogue naturel renfermant des kaolinites et permettant de localiser les radioéléments actuellement présents, de définir les diverses phases d'altération ayant affecté le système ainsi que leur période de fonctionnement. Un échantillonnage de kaolinite est alors effectué à partir des connaissances du système géologique.
- (b) L'analyse RPE des kaolinites sélectionnées afin de mesurer les concentrations en défauts d'irradiation, particulièrement ceux du centre A.
- (c) La détermination des paléodoses correspondant à ces quantités de défauts en partant soit d'un échantillon local, soit d'un échantillon de référence (Allard 1994). Cette phase consiste à déterminer les paramètres de dosimétrie $[Cs]$ et λ , paramètres qui définissent la courbe d'augmentation des défauts de type A en fonction de la dose d'irradiation. Il est aussi possible d'utiliser les courbes et relations établies sur des kaolinites de référence. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à des kaolinites provenant du site de Nopal et ayant des cristallinités représentatives des échantillons prélevés. À partir de la cristallinité, de $[Cs]$ et de λ , il est possible d'approcher la paléodose de la kaolinite. Ainsi seules quelques kaolinites du système

peuvent être irradiées dans le but de généraliser le résultat à l'ensemble du système. Le calcul des paléodoses repose alors sur le bilan des sources de rayonnement ayant atteint le minéral. Il s'agit de la phase la plus difficile de l'approche : ces contributions sont tributaires de la localisation de tous les radioéléments par rapport à la kaolinite, et dont la localisation a pu varier dans le temps. Or ces informations sont rarement disponibles lors de l'échantillonnage et il est probable que les diverses contributions à la dose ne puissent être qu'approximées.

- (d) La quatrième phase consiste à interpréter les paléodoses dues à l'uranium à l'aide d'un modèle géochimique de migration cohérent avec le système. Un tel modèle prendrait en compte la palédose due à l'uranium ainsi que la variation temporelle du débit de dose correspondant entre t_0 et t . Un exemple de variations est présenté dans la figure 5.2.

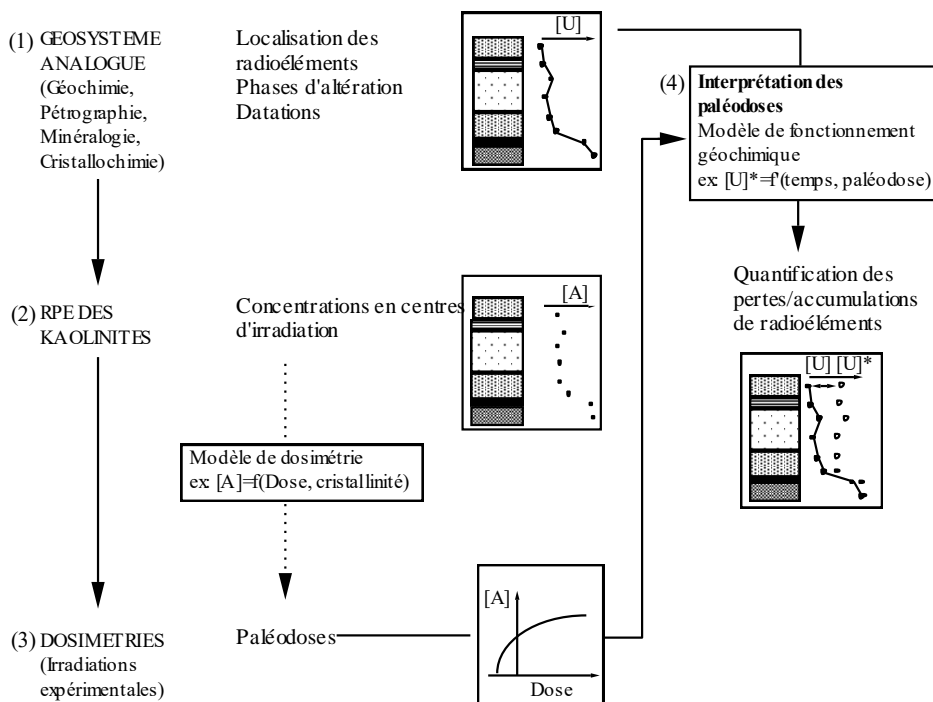


figure 5.1: Principe de l'utilisation de la kaolinite pour quantifier des migrations anciennes de radioéléments (Allard 1994)

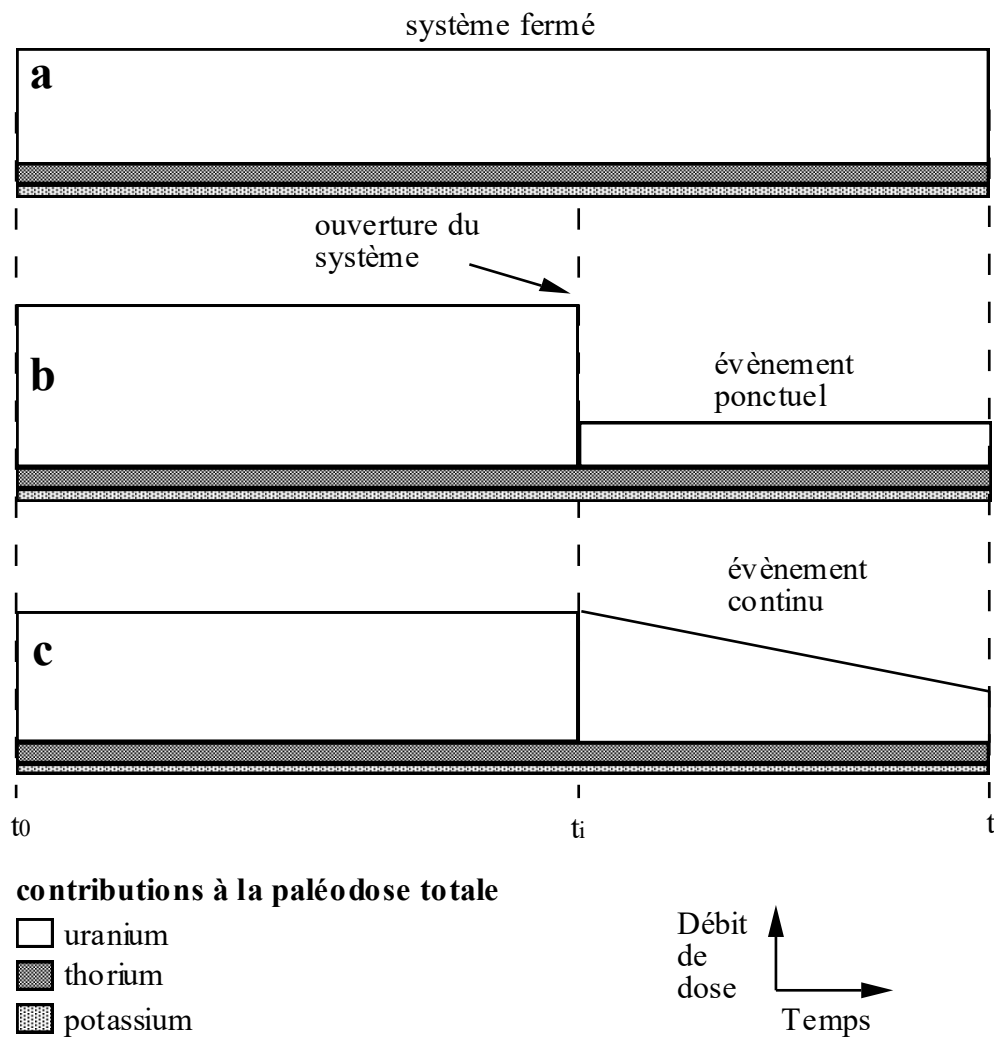


figure 5.2 : Schéma d'évolution du débit de dose dans un système fermé à l'équilibre radioactif (a) ou soumis à un départ d'uranium ponctuel (b) ou continu (c). La paléodose mesurée dans la kaolinite est l'intégrale du débit de dose entre t_0 et t (Allard 1994)

Sur la figure 5.2, l'évolution du débit de dose entre t_0 et t a été représentée par Allard (1994), en considérant un système fermé dans le cas (a), un système ouvert caractérisé par un lessivage à t_i (b) ou continu (c) de l'uranium. Sur ce schéma, la paléodose est représentée par l'aire sous la courbe du débit de dose. Dans les trois cas évoqués, on arrive à une paléodose due à l'uranium équivalente, les contributions du thorium et du potassium étant considérées comme constantes.

Dans les trois cas, la période $(t-t_0)$ doit être connue pour guider l'interprétation. On calcule ensuite une concentration en uranium en expliquant la paléodose déduite de la concentration en centres A, à l'aide de $(t-t_0)$ et du débit de dose de l'uranium. Dans le système fermé (a), la concentration en uranium calculée coïncide avec la concentration mesurée dans l'échantillon. Dans un système soumis à un lessivage d'uranium (b, c), la concentration en

uranium calculée est supérieure à la concentration mesurée dans l'échantillon. Pour une accumulation d'uranium, on observe l'inverse. Pour cette thèse, l'analyse des paléodoses se limitera à cette interprétation.

Le système choisi dans ce travail pour étudier l'étude des migrations anciennes d'uranium est celui de Nopal. Il est situé à l'est de Chihuahua au Mexique, dans une région montagneuse au climat aride et volcanique. La minéralisation est localisée dans des tufs de 44 Ma. Pour ces raisons, il est considéré comme un analogue naturel du site de stockage de Yucca Mountain (Ildefonse et *al.* 1990).

5.2 DOSIMETRIE SUR LES MINERAUX NATURELS – RAPPELS

5.2.1 Principe

Le principe d'une dosimétrie sur minéraux naturels appliqué à l'étude de migrations anciennes de radioéléments a déjà été décrit précisément (Allard 1994) et est reporté plus brièvement dans cette partie. Pour des informations exhaustives le lecteur est invité à lire la thèse de Allard (1994). Il est dérivé de celui de la datation de minéraux par analyse des défauts liés à la radioactivité naturelle, avec des techniques comme la thermoluminescence (Aitken 1985) ou la RPE (Zeller 1967, Ikeya 1978, Hennig and Grün 1983). Ces techniques de datations reposent sur l'augmentation de la population de centres d'irradiation dans le minéral en fonction de la dose cumulée de rayonnement. Le principe de la dosimétrie consiste alors à établir une relation par voie expérimentale et conduit à la détermination de la dose totale cumulée (ou paléodose) par le minéral dans son passé.

La paléodose est définie par l'intégrale du débit de dose entre les temps t_0 et t :

$$P = \int_{t_0}^t D(t) dt$$

Le débit de dose est une fonction de la concentration en radioéléments, de divers facteurs d'atténuation des rayonnements et du temps. Dans un système clos à l'équilibre, le débit de dose est constant. On a alors pour un âge $t-t_0$:

$$P = D \cdot (t - t_0)$$

La datation par la dosimétrie RPE couvre des périodes de l'ordre du million d'années, compte tenu de l'âge de formation des minéraux ou de la stabilité des défauts étudiés (Geyh

and Schleicher 1990) et est appliquée sur de nombreux minéraux tels que les carbonates, le zircon, l'apatite avec des provenances géologiques diverses. L'âge obtenu par les équations précédentes correspond à un temps d'exposition à partir d'un échantillon sans défaut. Dans le cas où l'échantillon s'est formé avant l'accumulation de radioéléments, on obtient l'âge de mise en recuit de l'échantillon. Ainsi la dosimétrie appliquée à la datation par RPE n'est pas une méthode auto-suffisante. Elle nécessite une connaissance préalable du milieu de prélèvement permettant de juger de la variation des conditions géochimiques au cours de l'histoire de l'échantillon.

chaîne de Désintégration	ALPHA			BETA		GAMMA		TOTAL
	Nombre	Energie cumulée (MeV)	Débit de dose (mGy/ka)	Energie cumulée (MeV)	Débit de dose (mGy/ka)	Energie cumulée (MeV)	Débit de dose (mGy/ka)	Débit de dose (mGy/ka)
$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	8	42,9	2681,25	2,3	143,75	1,83	114,37	2939,37
$^{238}\text{U} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$	4	18,4	1150,00	0,93	58,12	0,064	4,19	1212,31
$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$	7	41,8	16923,08	1,20	485,83	0,57	230,77	17639,68
U naturel	7,96	42,8	2779,22	2,25	146,10	1,77	114,93	3040,25
U naturel (->Rn)	4,13	19,4	1259,74	0,94	61,04	0,086	5,58	1326,36
$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$	6	35,9	738,68	1,39	28,60	2,50	51,44	818,72
$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{220}\text{Rn}$	3	15,0	308,64	0,50	10,28	1,01	20,78	339,7

pour 1 ppm du radioélément père

radioélément	BETA		GAMMA		TOTAL
	Energie (MeV)	Débit de dose (mGy/ka)	Energie (MeV)	Débit de dose (mGy/ka)	Débit de dose (mGy/ka)
^{40}K	0,583	830	1,461	241	1071
^{87}Rb	0,104	23	-	-	23

pour 1 % K naturel et 50 ppm de Rb

tableau 5.1 : bilans des débits de dose pour les principaux radioéléments naturels (d'après Aitken, 1985)

5.2.2 Débits de dose délivrés dans le milieu naturel

Le débit de dose est la somme des débits de dose des divers rayonnements α , β , γ issus des chaînes de désintégration des radionucléides concernés, ainsi que des rayonnements cosmiques. Il dépend de la concentration en radioéléments qui détermine les activités et énergies mises en jeu, et de leur localisation par rapport au minéral.

a. Cas du milieu infini

Dans le cas de l'hypothèse du milieu infini, il est possible de calculer le débit de dose à partir des activités et des énergies des rayonnements. Les dimensions du milieu sont alors supérieures au parcours moyen des divers rayonnements, donc toute l'énergie émise est absorbée par le matériau. On calcule simplement le débit de dose en multipliant l'activité du radioélément et l'énergie du rayonnement. Ces valeurs sont données dans la littérature pour la datation par thermoluminescence et RPE (Bell 1979, Hennig and Grün 1983, Aitken 1985). Le calcul prend en compte les abondances isotopiques des différents radioéléments et repose sur l'hypothèse que les chaînes de désintégration sont également à l'équilibre (tableau 5.1). Une alternative est donnée, qui correspond à une ouverture de la chaîne au niveau du radon (perte de 100%). En effet, ce radioélément, en raison de son état gazeux, est extrêmement mobile (cette ouverture doit être modulée en fonction de la durée de vie de l'isotope du radon considéré).

b. Facteurs influençant le débit de dose

Le débit de dose est susceptible de varier dans l'espace et dans le temps dans les systèmes géologiques.

Variation spatiale: La variation spatiale du débit de dose peut être due à l'hétérogénéité de distribution des radioéléments et l'atténuation des rayonnements par des effets de taille de granulométrie ou de présence d'eau dans la roche.

Concernant la granulométrie, en considérant une distribution homogène des radioéléments, il a été montré par Brennan et *al.* (1991) que l'atténuation de la dose est de l'ordre de 5% pour des tailles de particules inférieures à 2 μm , et représente 40% pour des diamètres de particules du même ordre de grandeur que le parcours moyen des alpha (soit une vingtaine de μm).

Dans le cas d'une distribution hétérogène des radioéléments, les débits de dose α vont être difficile à quantifier. En effet, comme l'énergie des particules alpha est dispersée dans un rayon restreint et la variation du débit de dose est alors très importante. Par ailleurs, cette énergie représente 90% de l'énergie totale délivrée au cours des désintégrations de l' ^{238}U et du ^{232}Th .

Il est donc préférable de ne prélever que le volume irradié par les rayonnements beta et gamma pour ne pas surestimer le débit de dose. La distribution des phases porteuses des radioéléments peut être étudiée soit via les traces de fission pour l'uranium soit par microscopie pour les autres éléments.

L'influence de la présence d'eau porale est représentée sur la figure 5. 3. On constate que l'atténuation par l'eau n'est pas négligeable pour des teneurs en eau supérieures à 10%. Bien que la mesure soit délicate et que la valeur ait pu varier dans le passé, une mesure de la teneur en eau est indiquée.

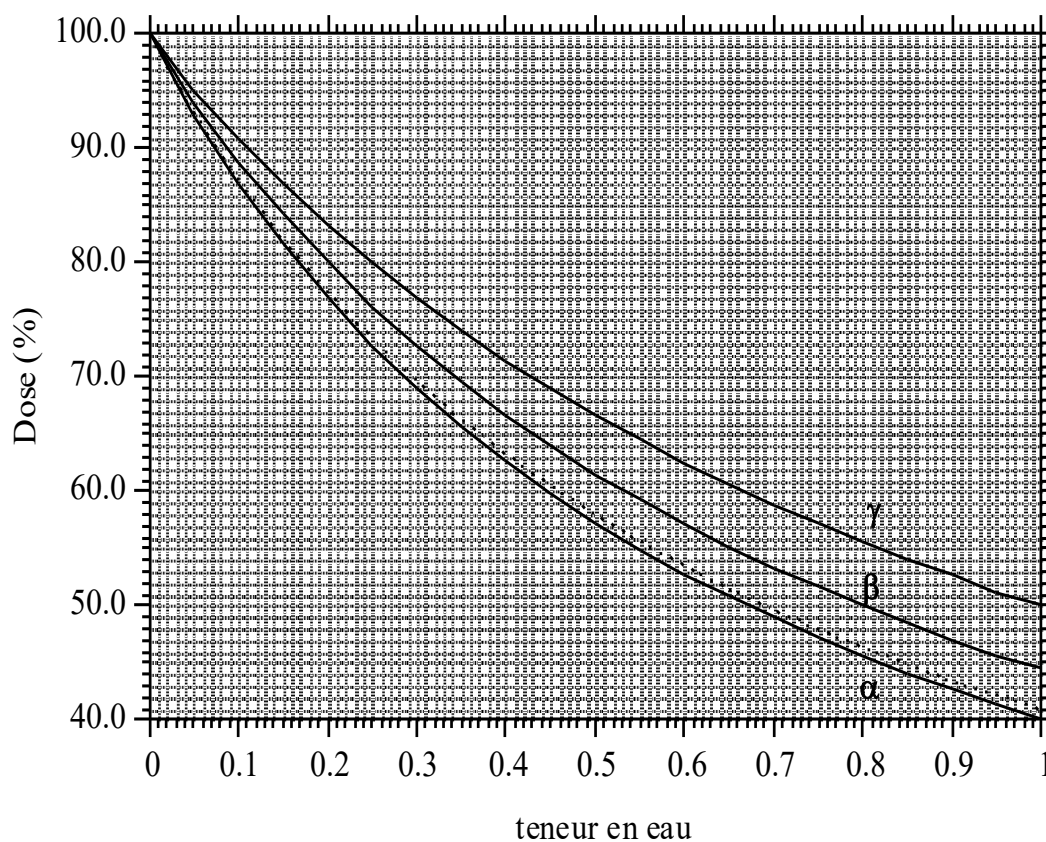


figure 5.3 : atténuation de la dose de rayonnements alpha, beta, gamma et de l'ensemble de ces rayonnements issus des chaînes de désintégration de ^{238}U et ^{232}Th (en pointillés) en fonction de la teneur en eau de l'échantillon (d'après Hennig et Grün, 1983)

Variation temporelle: En datation par RPE ou thermoluminescence, le débit de dose peut être obtenu par calcul (à partir des concentrations en radioéléments) ou alors in-situ avec un dosimètre. Le débit de dose est alors considéré comme constant dans le passé de

l'échantillon. Cependant, dans certains cas, le débit de dose est susceptible d'avoir varié au cours des temps géologiques :

- dans un système clos tendant vers l'équilibre séculaire (décroissance radioactive),
- dans un système ouvert soumis à la migration de radioéléments.

5.2.3 Courbes de dosimétrie

Afin de déterminer la paléodose d'un minéral, il est nécessaire de connaître la fonction qui relie la concentration en centres d'irradiation en fonction de la dose de rayonnements, appelée courbe de dosimétrie. Ces courbes sont obtenues par irradiations artificielles de minéraux naturels de référence, prélevés ou de synthèse. Usuellement, elles présentent un comportement de saturation, représenté schématiquement sur la figure 5.4. Cette courbe se scinde en trois parties (Aitken 1985, Hennig et Grün 1983) :

- (a) Aux faibles doses, un effet dit de supralinéarité a été observé en thermoluminescence et en RPE sur des échantillons de synthèse. Cet effet introduit une erreur sur le calcul de la paléodose décrit au paragraphe suivant. Les mécanismes responsables de ce phénomène initial ne sont pas clairement identifiés.
- (b) Aux doses moyennes, on trouve une partie croissante qui peut être décrite par une approximation linéaire si on se trouve loin de la saturation. La pente de cette droite permet alors d'obtenir l'efficacité du rayonnement (concentration par unité de dose). L'extrapolation de cette droite permet également d'obtenir la paléodose.
- (c) Aux fortes doses, la concentration en défauts d'irradiation atteint un palier de saturation. Si l'échantillon est saturé au moment de son prélèvement, il ne sera pas possible de déterminer la dose totale qu'il a reçue au cours de son histoire. Seule une valeur minimale de paléodose pourra être estimée.

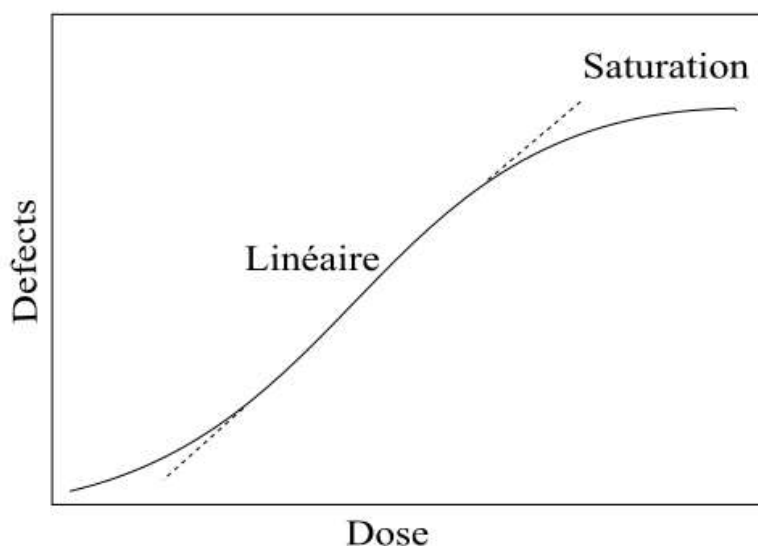


figure 5.4 : Représentation schématique d'une courbe de dosimétrie (adapté de Aitken 1985)

L'approximation linéaire n'étant pas toujours vérifiée, il est aussi judicieux d'avoir des points à saturation afin d'obtenir une expression adéquate de la courbe de dosimétrie. Plusieurs formalismes ont été proposés pour décrire la variété des courbes de dosimétrie. La plus classique correspond à une cinétique du premier ordre (Grün 1991) :

$$[C] = [C_s] \cdot (1 - e^{-\lambda(D+P)})$$

où [C] est la concentration en centre d'irradiation

[C_s] est la concentration à saturation

λ est un coefficient d'efficacité qui dépend du minéral et du rayonnement

D est la dose et P la paléodose totale.

5.2.4 Efficacité des rayonnements

Dans la mesure où la concentration de défauts dans le minéral provient des effets conjugués des rayonnements alpha, beta et gamma ; la détermination de l'efficacité de chacun de ces rayonnements est un problème important en dosimétrie par RPE. Dans l'état actuel des connaissances, il semble que l'efficacité des rayonnements beta et gamma soit équivalente, ce qui peut se concevoir étant donné la similarité des processus mis en jeu (voir Chapitre 2).

Concernant l'efficacité des α, celle-ci est inférieure à celle des gamma sur des minéraux employés couramment en datation RPE, elle varie de plus d'un échantillon à l'autre pour une

même espèce minérale (calcite, apatite, quartz) (Hennig and Grün 1983, Poupeau et Rossi 1985). Le rapport d'efficacité e_α/e_γ , dit facteur k, est déterminé expérimentalement d'après des pentes de dosimétries α et γ . L'efficacité des alphas est encore étudiée (Zimmerman 1972), Lyons 1988) et il semblerait que la concentration à saturation en défauts pour une apatite est plus importante pour les α que pour les γ (De Cannière et *al.*, 1989). Les résultats tendent vers des mécanismes de production des défauts dépendants du type de rayonnement.

5.2.5 Calcul et interprétation des paléodoses.

Comme cela a été évoqué dans ce qui précède, la paléodose de la kaolinite peut être calculée à partir de la concentration en centres d'irradiation au moment de son prélèvement, si les paramètres de la courbe de dosimétrie sont connus. Dans le cas de l'étude du site de Nopal, nous cherchons à déterminer la paléodose due à la chaîne de décroissance de l'uranium. Le mode de calcul complet de cette paléodose est donné dans Allard (1994), nous ne rappellerons ici que le cas simplifié dans le cadre de l'approximation linéaire.

Dans le cas où l'approximation linéaire de la courbe de dosimétrie est appropriée, le calcul de la paléodose due à l'uranium est simplifié. On peut alors exprimer cette fois la concentration par une combinaison linéaire des fonctions des paléodoses P_i (Allard, 1994) :

$$[C]_t = (e_\alpha)[P_\alpha^U + P_\alpha^{Th}] + (e_\beta)[P_\beta^U + P_\beta^{Th} + P_\beta^K] + (e_\gamma)[P_\gamma^U + P_\gamma^{Th} + P_\gamma^K + P_\gamma^{RC}]$$

Les contributions des divers rayonnements peuvent être calculées de la même façon que dans l'approche générale. Le débit de dose est considéré comme une combinaison linéaire des débits de doses des rayonnements alpha, beta, et gamma pondérés de coefficients d'efficacités relatifs à l'efficacité du rayonnement i utilisé (Poupeau et Rossi 1985). On retrouve ce résultat en exprimant $[C]_t$ en fonction de la paléodose totale et de e_i , et en considérant des débits de dose dans l'équation.

5.2.6 Conclusions

Les dosimétries effectuées sur les minéraux utilisés en datation montrent que la loi d'augmentation de la concentration en centres d'irradiation en fonction de la dose peut-être décrite par la formule $[C]=[C_S](1-e^{-\lambda D})$. La valeur actuelle de concentration en centres d'irradiation dans le minéral dépend de ces paramètres ainsi que des paléodoses de

rayonnements alpha, beta et gamma issus chaque isotope (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{40}K) et des rayons cosmiques. Dans le cadre de l'étude de migrations anciennes d'uranium dans l'environnement, on envisage donc de calculer la paléodose due à l'uranium (P^{U}) dans des kaolinites provenant de systèmes analogues à des sites de stockage de déchets nucléaires. Cette paléodose P^{U} peut donc être calculée à partir de la concentration actuelle en centres d'irradiation, à condition de déterminer en amont deux séries de paramètres (Allard 1994) :

- (1) La courbe de dosimétrie et les paramètres $[C_S]_i$ et λ_i intrinsèques aux kaolinites. Leur détermination repose sur des irradiations expérimentales reproduisant les effets des rayonnements naturels. Par ailleurs, nous avons étudié des courbes de dosimétrie de kaolinites provenant du site de Nopal, afin de ne pas à avoir à choisir un unique modèle pour la courbe de dosimétrie comme cela avait été fait auparavant.
- (2) Les paramètres extrinsèques aux kaolinites. Ces paramètres comprennent les contributions des diverses radiosources de l'environnement de l'échantillon.

5.3 ARTICLE EN PREPARATION POUR CHEMICAL GEOLOGY

L'article inséré dans cette partie présente les résultats obtenus sur l'analogue naturel de Nopal. Afin de compléter les résultats précédents de Allard et *al.* (1998) (et en reprenant la méthodologie ci-dessus développée dans Allard (1994)) qui donnent des valeurs de paléodose calculées sur un échantillon modèle non issu de Nopal ; nous avons choisi ici de réaliser des courbes de dosimétrie sur des échantillons prélevés sur le site. Cette approche est nouvelle et présente un intérêt majeur : comme nous l'avons évoqué précédemment, les courbes de dosimétrie sont non seulement dépendantes du minéral étudié mais aussi de l'échantillon considéré. Utiliser des kaolinites provenant du même site permet donc de s'affranchir de trop grandes différences entre les échantillons (cristallinité, composition...). Toutefois, il n'est pas exclu que le comportement des courbes de dosimétrie ne soit pas relié à ces seuls paramètres de cristallinité. Sur les trois échantillons choisis pour réaliser les irradiations artificielles, un seul modèle sera finalement conservé. Nous avons observé des concentrations à saturation très différentes pour les trois échantillons. D'autre part, nous verrons que la datation préliminaire des échantillons étudiés est nécessaire pour déterminer si une accumulation ou un lessivage de l'uranium a eu lieu.

Past radioelement migrations in the Nopal uranium deposit (Mexico) : a new EPR study

C. Fourdrin¹, T. Allard¹, C. Boukari², M. Fayek³ and G. Calas¹

1. Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), CNRS, Université Paris 6, Université 7, IGP, Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Campus Boucicaut, bat. 7, 140, rue de Lourmel, 75015 Paris, France

(chloe.fourdrin@impmc.jussieu.fr)

2. CSNSM - IN2P3. Bat 104-108, 91405 ORSAY CAMPUS, FRANCE

*3. Department of Geological Sciences, 240 Wallace Building, 125 Dysart Road
University of Manitoba, Winnipeg, MB R3T 2N2 Canada*

Abstract

Kaolinites from feldspar pseudomorphs were sampled from the breccia pipe and barren rock of the Nopal U-deposit (Mexico). Electron paramagnetic resonance spectroscopy reveals radiation-induced defects in kaolinites, in accordance with previous studies. Model kaolinites selected from the Nopal series were selected to establish dosimetry curves relating the concentration of defects to the dose of radiation. The use of one relevant model allows the determination of total paleodose in naturally-irradiated kaolinites. The paleodose due to Th and K is then subtracted to the total paleodose, providing the paleodose due to U. The paleodose due to U is subsequently converted to an equivalent concentration of uranium, taking into account both the possible ages of kaolinite and the degree of aperture of the decay chain. The concentration of calculated U is compared to the measured concentration of U of the sample. The assumptions on ages give significantly different results. The main result is that the use of a dosimetry model from Nopal leads to the evidence of past migrations of uranium. The nature of these migrations (loss, accumulation) and associated mass balance could be determined provided that the age of kaolinites can be constrained. In addition, considering the possible uneven distribution of U, Th at the microscopic scale drives the results towards a scenario of leaching of uranium in all samples. However, a new alternative interpretation is proposed, which underlines the role of migrating Rn (and daughters) in producing radiation-induced defects in kaolinites, a process that can take place even in unsaturated medium. Thus, diffusion of Rn might also be responsible for anomalous concentrations of defects in kaolinite, revealing a migration that does not concern uranium.

Introduction

Various rock types are under consideration for the high level nuclear waste repositories (HLNWR). Among these, clays are evoked for the buffer and backfill material. Their role is to act against the dissemination of radionuclides by groundwater. As a matter of fact, natural processes might lead to the release of radionuclides in the host rock. Indeed, the corroding and leaching action of water in the near-field will mobilize the radionuclides which will in turn migrate and diffuse toward the far-field. The path used, travel time, chemical form of radionuclides and intensity of migration are fundamental questions that must be answered to assess the safety of a HLWNR (Chapman and McKinley 1987). In order to improve the understanding of the processes related to radionuclide migration, the study of past uranium migrations in natural analogues of HLNWR can be performed (Petit 1990). A direct record of the mobilization of radioelements such as U can be performed by coupling petrographical, mineralogical and geochemical analyses of the present distributions (e.g. Ménager *et al.*, 1992). Besides, the analysis of U-series disequilibria can provide models for radionuclide migration over relatively recent periods, i.e. less than 1 Myrs (Stuckless, 1986 (Latham and Schwarcz, 1989; Ivanovich and Harmon, 1992). However, these direct approaches are inefficient when radioelements have been totally leached or when their distribution was different in the past. Alternatively, past migrations of uranium can be indirectly revealed using the radiation-induced defects in clay minerals (Calas *et al.* 2004 and reference therein). In kaolinite, three types of radiation-induced defects, namely A-, A'-, and B-centers have been described using electron paramagnetic resonance spectroscopy, EPR (Clozel *et al.* 1994). They can be reproduced with artificial irradiation, including He⁺ ions simulating alpha particles (Allard *et al.*, 1994). The A-center is thought to be of particular relevance for recording the past uranium migrations (Ildefonse *et al.* 1990), owing to its high stability over geological times (>10¹² years). The dosimetry with A centers provides the cumulative dose (paleodose) arising from natural irradiation. This paleodose is subsequently converted in equivalent uranium concentration which allows one to reveal past accumulation or leaching of uranium (Allard *et Muller*, 1998 ; Allard *et al.*, 2003 ; Allard *et al.*, 2007). However, so far, a model of dosimetry was applied to kaolinite to assess the paleodose, whereas it has been demonstrated that the dosimetry is sample-dependent and tentatively related to short-range disorder of the clay structure (Allard and Muller, 1998).

The aim of the present study is to reveal leaching or accumulation of uranium using relevant dosimetry model kaolinites originating from the natural analogue itself and thus to

reevaluate previous results. The chosen natural analogue is the Nopal uranium deposit, located approximately 50 km North of Chihuahua City (Mexico) (Calas *et al.*, 2008 and reference therein). The Nopal deposit is a natural analogue for the proposed nuclear waste repository in volcanic tuffs at Yucca Mountain, Nevada (USA), owing to similarities in geologic setting (Ildefonse *et al.*, 1990; Pearcy *et al.*, 1994 and 1995; Prikryl *et al.*, 1997). It consists in rhyolitic ash flow tuffs overlying carbonate rocks in a basin and range-style tectonic context. Both considered sites show present semi-arid climate and the alteration of uraninite to secondary minerals in a chemically oxidizing, unsaturated zone. The presence of secondary, uranyl-bearing minerals is the first evidence that migration of uranium occurred at Nopal.

In the present study, we compare the chemically-determined U content of samples and the U concentration derived from the paleodose, and we test the various assumptions inherent to the approach on the Nopal system. The objective is to reveal significant loss or accumulation of radioelements using appropriate models of dosimetry. By contrast to a previous study, the paleodose is determined from artificial alpha irradiations of model samples originating from Nopal, which are expected to be better models than reference kaolinites from other origin.

Materials

Geological settings

The hydrothermal alteration of the Nopal I U-deposit has been extensively documented (Calas *et al.* 1977, 2007; Goodell *et al.* 1981 Cardenas-Flores, 1985; George-Aniel *et al.*, 1991; Ildefonse *et al.*, 1990; Muller *et al.*, 1990). An early stage of hydrothermal alteration (between 44 and 38 Myrs Alba and Chavez, 1974) occurred within a vertical breccia structure at the intersection of several faults (Figure 1). This led to a primary U⁴⁺ mineralization located within the breccia structure and associated with kaolinitization of the feldspars (pseudomorphs) (Ildefonse *et al.* 1989a) (Figure 1). The age of mineralization is debated, as values ranging from 8 to 32 Myrs were proposed for the primary uraninite (Murphy, 2000 ; Fayek, 2007). Subsequent parageneses comprise U^{VI} bearing phases and clay minerals. Clay minerals, mainly kaolinite, are present in the breccia pipe and in the surrounding tuffs. There is still uncertainty on the clay minerals age, which can be as old as the hydrothermal systems (44 Myrs) as initially proposed from petrographic arguments. According to Chaulot-Talmon (1984), a late kaolinitization episode occurred between 5 and 7 Myrs within the fracture network. Consequently, two possible ages (maximum and minimum) must be considered in this study:

44 Myrs for an early formation of all the kaolinites, and 7 Myrs for the later formation of fracture kaolinite. These assumptions were used by Allard and Muller (1998) to interpret the paleodoses of kaolinites in Nopal.

Surface and PB1 core samples

The surface samples were selected along the transect presented in figure 1, which extends from the breccia structure to the barren rock. Rock samples were micro-drilled with a diamond drill on feldspar pseudomorphs. The amount of available sample was ~30 mg. Samples from the mineralized zone (PB1 core) were hand-picked around the iron oxide minerals. The picked fraction was about ~40 mg. The purity of the micro-drilled and hand picked sample was checked by X-ray diffraction measurements (Figure 2 and Table 1). For each sample, the major phase is kaolinite and minor observed phases are quartz, orthoclase and non identified mineral at 21 Å, which is probably hydrated montmorillonite as montmorillonite was already observed in the deposit. Minor phases are assumed to be at most 10-20% of total samples. Thus, the purity of the sample allows the quantitative determination of the concentration of radiation induced defects.

Reference samples used for dosimetry curves

Three samples from the Nopal uranium deposit, namely B2, C31, A5 (Ildefonse et al., 1990), were used for the artificial irradiations to establish dosimetry curves. Their kaolinite content is assumed to be higher than 90%. X-ray diffraction patterns of these samples show that the major crystalline phase is kaolinite associated with minor amount of quartz and orthoclase (Figure 2 and Table 1). Scanning Electron Microscope image of the A5 sample (Figure 3) shows aggregates of large sized (several μm) platelets stacked along the c direction, a habit typical of high degree of crystalline order.

Methods

Diffraction Measurements

Powder X-ray patterns of samples deposited on Si holders were recorded using a Philips PW3050/60 diffractometer with Co $K\alpha$ tube operating at 40kV and 40 mA. Samples were mixed in acetone in order to disorient as much as possible the clay platelets and to obtain powder diffraction patterns.

EPR spectroscopy

Room temperature X-band EPR spectra were collected at ≈ 9.4 GHz with a Bruker ESP300E using a modulation amplitude of 3.19 G, a modulation frequency of 100 KHz, and a microwave power of 40 mW. A least square linear decomposition procedure for defect spectra was used to determine A, A' and B centres concentration, according to Clozel *et al.* (1994) (Figure 4). Concentration were normalized to a constant filling factor of the resonance cavity and expressed in arbitrary units corresponding to the integrated absorbance per mg per unit of gain. The error in defect concentration was assumed to be within $\pm 10\%$, taking into account systematic uncertainties as well as weighing and EPR measurements.

Experimental irradiations with He⁺ ions

Irradiation experiments were performed with a He⁺ beam at high fluence using the Van De Graff accelerator of CSNSM (Orsay, France). He⁺ particles of 1.5 MeV were used to simulate the effect of α particles, which have a mean energy of 5 MeV. Doses were monitored with a systematic error of $\pm 10\%$, with dose rate ranging from 6.8 MGy/h to 135 MGy/h. Seven He⁺ ions dose were used within 120 kGy and 23.6 MGy. 80 mg of irradiated samples were previously deposited to form a thin film ensuring the homogeneity of irradiations. The layer thickness was 4 μm , corresponding to the mean range of 1.5 MeV He⁺ ions in kaolinite as determined by the TRIM code (Ziegler *et al.* 1998).

Results and discussion

XRD : order-disorder of kaolinites

Calculation of the Lietard index from the diffraction patterns shows that the samples are well organized (figure 2 and table 1). However, the calculated indexes are slightly lower than the previously calculated ones by Allard *et al.* (1998) which indicate a lower cristllinity. Furthermore, no patterns of U-bearing phases were found. The DRX patterns present no strong difference related to the origin of the samples.

EPR Spectra of radiation-induced defects

One major signal was observed on Nopal kaolinite spectra recorded at ambient temperature. The signal is centered at g values slightly > 2 and is characteristic of defects in kaolinite (Clozel

et al. 1994). Measures of the g-values indicate that this signal is mainly due to stable A centers (Figure 4). These defects are characteristic of kaolinite and cannot be confused with those of smectite (Sorieul et al., 2005) or quartz (Ikeya, 1993). The absence of a strong contribution of A'-centers confirm the absence of phase related to uranium around the kaolinite in the rock. Concentration of the A-, A'-, and B-centers were deduced from the linear decomposition of spectra of natural samples (Figure 5). For that purpose, the A-center spectrum was obtained for each sample after annealing of A' and B centers at 400°C. Subsequently, natural spectra of Nopal kaolinite can be satisfactorily reproduced by combining elementary spectra of A, A' and B centers. The defect intensity is very sample dependant (figure 4). However, the major concentrations are observed for the breccia pipe samples, while most of the surface samples presents an intensity divided by a factor 3.

Dosimetry curves

The concentrations of A-centers in artificially-irradiated samples were determined by linear decomposition after an annealing of 2h at 250°C (Figure 5). This procedure was necessary to remove the major part of the unstable B-centers created by artificial irradiation in agreement with previous studies (Allard et al. 1994). The dependence of A-centers concentration as a function of the dose has been determined following the procedure described in Allard et al. (1994). The growth curves of A-centers exhibit saturation at high doses (figure 6). They have been least-square fitted using the following relationship (Figure 6):

$$C = C_s(1 - e^{-\lambda(D+P)}) \quad (1)$$

where C is the defect concentration of the irradiated sample, C_s the defect concentration at saturation, D the radiation dose used, and P the naturally accumulated dose (paleodose). The efficiency of radiation, i.e., the quantity of defect created par unit of low radiation doses, is then defined by the product $\lambda \cdot C_s$. The paleodoses determined for the three artificially irradiated samples are 2.7, 3.3, and 3.3 MGy for A2, B2, and C31 samples respectively.

Saturation values for irradiated samples varied from 2.3×10^{-3} to 6.5×10^{-3} a.u. Allard and Muller (1998) point out that those variation can be related to the crystalline order of kaolinite assessed with the E index obtained by EPR. This observation is consistent with the hypothetical involvement of the structural precursor defects that are expected to be more abundant in poorly ordered samples. In the case of Nopal, kaolinites are well ordered and corresponding saturation plateaux are close.

Assessment of total paleodoses of Nopal kaolinites

Paleodose can be assessed for kaolinites that were not irradiated and thus for which dosimetry is not available. We used the parameters determined for the dosimetry curves of artificially irradiated Nopal kaolinites and assessed the paleodoses using the relation (1). It is thus a simplified approach when compared to the methodology of Allard and Muller (1998). Various assumptions are considered for that procedure. First, we assume that the efficiency of α , β , γ radiations are similar, in accordance with the above-mentioned previous study. Second, the various factors of attenuation such as e.g. water are considered to be ineffective. Present day climate is arid and water content of samples is negligible, even though water was necessarily an active agent during the kaolinization. This assumption will result in an underestimation of the paleodose related to the uranium. In addition, the size of kaolinite particles is not thought to be a relevant attenuation factor because it is below (i.e. around 10 μm) the mean range of alpha particles (i.e. 20 μm). The resulting total paleodoses are reported in table 1. The calculated paleodoses strongly differ for the three models: they are ranging from 290 to 9820 kGy taking into account the three models. The low concentration at saturation found for the A5 model does not allow the quantitative determination of paleodose for several samples and moreover severely enhance the other paleodoses calculated.

Assessment of paleodoses due to U

The paleodose results from various radiations having affected kaolinite since its formation. The main sources of radiation that have to be taken into account are ^{238}U , ^{232}Th decay chains and ^{40}K . This implies that if the contributions of Th and K can be subtracted to the total paleodose, the paleodose related to U is readily determined. The estimation of these contributions requires the knowledge of the age of kaolinite to know the period of time over which the paleodose was cumulated. According to the material section, two possible ages are considered, an early (44 Myrs) and a late (7 Myrs) age, in absence of further constraint.

K concentrations in the studied samples vary from 0.04 % to 4.79 %. The concentration is assumed to be stable from the time of formation of the kaolinites. After Aitken (1985), the dose rate of 1% of natural K is 1071 mGy/ky. The calculated paleodoses related to K thus range between 2 and 226 kGy for 44 Ma; 0 and 36 kGy for 7Ma (Table 2).

Taking into account the low solubility of Th with respect to that of other elements (Langmuir and Herman 1980) and the fact that Th is essentially trapped within zircon which remained stable during the alteration episodes (George-Aniel *et al.* 1991), it was assumed that the Th concentration remained constant from the time of formation of the kaolinite. As, the

degree of aperture of the decay chain over the time is not known, two scenarii have been considered for the radioactive decay of Th: a closed system at secular equilibrium and an open system with a total loss of ^{220}Rn . The Th content of the sample is ranging from 23.2 to 56.1 ppm and the dose rate without or with a total loss of ^{220}Rn are 0.813 and 0.340 mGy/ky/ppm respectively (Aitken 1985). The calculated paleodoses calculated with those parameters are given in Table 2.

The paleodoses related to U (P^U) were calculated by subtracting the contributions of Th and K to the total paleodoses. Furthermore, P^U was determined for all the samples using the different models corresponding to the 3 artificially-irradiated kaolinites. Corresponding values for P^U are reported in Table 2 (a and b) : they show a large range of variation, between 12 and 9713 kGy according to the age and to the dosimetry model. The paleodoses calculated with the three different models are very different even though the same trend is observed within the samples. In the case of 44 Myrs age, the paleodose could not be calculated for numerous samples with the C31 or the A5 model. Two main causes are at the origin of these indeterminations. First, in some cases (for example: 327c and PB1n13 for the B2 model), the concentration of defects was above the saturation $[C]_s$ of the model kaolinite. As a consequence, the artificial dosimetry could not stand for the growth curve of the considered kaolinites and a paleodose could not be calculated using the dosimetry curve. In addition, in some cases, the total paleodose determined by the dosimetry was lower than the calculated one related to uranium content. Obviously in these cases, C31 and A5 are not relevant models for the Nopal kaolinites, which suggests that the B2 model, for which most of paleodoses could be determined, might be a good compromise.

Assuming this model as relevant, the highest paleodoses occur for PB1n6 and PB1n14 samples which correspond to core samples with present concentrations that are not the highest of the series. This might be a first indication of past migrations of radioelements in these samples, that can be verified when comparing the U content, $[U]_{\text{EPR}}$, calculated from the paleodose (hence from EPR) to the U content measured ($[U]_{\text{meas}}$) by chemistry.

Accumulation or leaching of Uranium

An equivalent concentration of U can be determined from the U paleodose $[U]_{\text{EPR}}$ by using tabulated values of dose rates (Aitken, 1980) and assuming various degrees of disequilibrium among the decay chain. In order to consider extreme values, two degrees of

aperture of the U decay chains are taken into account : a closed system at secular equilibrium and an open system with a 100% loss of ^{220}Rn .

Ideally, a dosimetry curve should be built for each sample, provided that enough material is available to make the experiments, providing an appropriate paleodose. This could not be performed with the present samples owing to the low amount of recovered material. As a consequence, for simplicity purpose and in absence of further constraint, the present data are discussed for the B2 model alone, which represents only a possible model (Table 2).

Figure 7 presents the results of $[\text{U}]_{\text{EPR}}$ and $[\text{U}]_{\text{meas}}$ summarized in Table 2 : the plain line on the figure stands for the concentration that would be observed in a closed system without any leaching or accumulation of the uranium. The samples located above the 1/1 line imply that the kaolinites have recorded past occurrence of radioelements and thus a leaching or loss of uranium in the samples. By contrast, values located below the 1/1 line imply that the concentration of defects is too low for the present day concentration of uranium and thus that there was “recent” accumulation. Recent means that kaolinite did not have time enough to reequilibrate with the U content. The two sets of points in the diagram correspond to the assumed ages of kaolinite, either 44 Myrs (low values) or 7 Myrs (high values).

We first observe that the total calculated and measured concentrations of U are roughly related. The samples containing high concentration of measured uranium present more A-center defects and consequently more concentration of calculated uranium. However, for the sample PB314, the concentration measured today (1757 ppm) is highly superior than the calculated one (28 ppm). Accumulation of uranium around this sample may then have occurred recently. Another cause may arise from saturation of A concentration, but this assumption is not probable since the concentration of A-centers was low compared to other kaolinites.

In the case of the B2 model the data are significantly different according to the assumed age. As a matter of fact, for 7 Ma kaolinites, data are located above the 1/1 line and clearly demonstrate a loss of uranium. By contrast, considering that the kaolinites are 44 Myrs old shows a clear accumulation of uranium in the recent past of kaolinites. As a consequence, a strong constraint on the age of formation of kaolinite is required to correctly interpret the dosimetry data. However, in any case, the present data bring clear evidence of past migrations of uranium in the Nopal system. This concerns feldspar pseudomorphs and thus implies diffusion of uranium in the tuff volume whereas previous study rather concluded to leaching in the fracture filling system (Allard and Muller, 1998). The present study thus shows that U transfers also occurred in the rock matrix.

Alternative interpretations may arise from the geochemistry of the system. As a matter of fact, the Nopal mine is affected by radon emanations which accumulate in the galleries. Thus it cannot be excluded that the anomalously high defect content corresponding to $[U]_{EPR} > [U]_{meas}$ might be due to radon and daughters effect. This still corresponds to radioelement migration but not uranium. Rn transfer would be an efficient way of radioelement migration in absence of water, owing to the present arid climate.

In addition, the spatial distribution of uranium at the scale of mineral assemblages is also an important parameter to consider. As a matter of fact, if one considers an homogeneous distribution in the clay matrix, the total dose will apply as in our calculations. By contrast, if part of the radioelements, say uranium, is located in minerals, some of the radiation may not affect the clay, especially if the U-bearing minerals are much larger than the mean range of alpha radiations. In this case, most of the alpha dose does not apply to the clay, which may represent a significant loss of dose. Assuming U and Th are located in discrete minerals (such as in the breccia pipe) at Nopal implies that the U content necessary to reach the paleodose must be much higher. Thus, $[U]_{EPR}$ should be enhanced and would even reveal a general situation of past leaching.

Conclusions

EPR provides evidence of strong concentrations of radiation-induced defects in kaolinite from the Nopal U-deposit. For the first time, artificial irradiation allows the determination of dosimetry parameters for model kaolinites originating from various parts of the geosystem. One model was used to determine kaolinite paleodoses and to assess equivalent U-concentrations. When referred to a previous study of the Nopal system using the radiation-induced defects in kaolinites, the present study confirms the evidence of past migrations of uranium both in the breccia structure and the barren rock. Nevertheless, this study underlines that an original quantitative balance of migrations can be obtained provided that the age of kaolinite can be constrained. An alternative interpretation of anomalous concentrations of defects sheds light on the possible role of radon (and daughters) that may be mobile even in a geological system located in arid climate.

Bibliography

- Aitken MJ (1985). Thermoluminescence dating. Academic Press, London
- Alba LA and R Chavez, 1974. K-Ar ages from volcanic rocks from the Central Peña Blanca, Chihuahua, Mexico. *Isochron West*, **10**, 21-23.
- Allard T, JP Muller, JC Dran, MT Menager (1994). Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites : Alpha dosimetry with ion beam irradiation. *Physics and Chemistry of Minerals* : 21, 85-96
- Allard T and JP Muller, 1998. Kaolinite as an in situ dosimeter for past radionuclide migration at the Earth's surface. *Appl. Geochem.*, 13(6): 751-765.
- Allard T, P Ildefonse, L Perez del Villar, S Sorieul, M Pelayo, B Boizot, E Balan, G Calas (2003). Radiation-induced defects in dickites from the El Berrocal granitic system (Spain): relation with past occurrence of natural radioelements. *European Journal of Mineralogy* 15(4): 629-640
- Allard T, G Calas, P Ildefonse (2007). Reconstruction of past uranium migration in a sedimentary deposit (Coutras, France) : implications for a radwaste repository. *Chemical Geology* 239(1-2): 50-63
- Calas G., Agrinier P., Allard T. Ildefonse P. (2008) Alteration geochemistry of the Nopal I uranium deposit (Chihuahua, Mexico), a natural analogue in volcanic tuffs. *Terra Nova*. (REF)
- Calas G (1977). Les phénomènes d'altération hydrothermale et leur relation avec les mineralization uranifères en milieu volcanique: le cas des ignimbrites tertiaires de la Sierra Peña Blance, Chihuahua, Mexique. *Sciences Geologiques Bulletin*: 30, 3-18
- Calas, G., Allard, T., Balan, E., Morin, G., and Sorieul, S., 2004, Radiation-induced Defects in Nonradioactive Natural Minerals: Mineralogical and Environmental Significance: MRS proceedings, v. 792, p. 81-92
- Calas et al 2007
- Cardenas-Flores, D.F., 1985. Volcanic stratigraphy and U-Mo mineralization of the Sierra de Peña Blanca district, Chihuahua, Mexico. In: *Uranium Deposits in Volcanic Rocks* (IAEA, eds.), *International Atomic Energy Agency*, IAEA-TC-490/31, 125-136
- Chaulot-Talmon (1984). Etude géologique et structurale des ignimbrites du tertiaire de la Sierra Madre occidentale, entre Hermosillo et Chihuahua, Mexique. Unpublished Thesis, Université de Paris Sud, Orsay, France.

- Chapman NA and IG McKinley (1987). The geological disposal of nuclear waste. John Wiley and Sons, Chichester
- Clozel B, T Allard, and JP Muller (1994). Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites : New results and reappraisal of published works. *Clays and Clay Minerlas* : 42, 657-666
- Ewing RC, WJ Weber and FW Clinard (1995). Radiation effects in nuclear waste forms for high level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy* : 29, 63-127
- Fayek, M., Ren, M., Goodell, P.C., Dobson, P.F., Saucedo, A., Kelts, A., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Riciputi, L.R., Reyes, I.A. Paragenesis and Geochronology of the Nopal I Uranium Deposit, Mexico. (submitted)
- Georges-Aniel B, JL Leroy and B Poty ((1991). Volcanogenic uranium mineralizations in the Sierra Peña Blanca district Chihuahua, Mexico: Three genetic models. *Economic Geology*: 86, 233-248
- Goodell, P.C., 1981, Geology of the Peña Blanca uranium deposits, Chihuahua, Mexico. In *Uranium in volcanic and volcanoclastic rocks* (P.C. Goodell and A.C. Waters, eds), *AAPG Studies in Geology*, **13**, 275-291.
- Hennig GJ and R grün (1983). ESR dating in quaternary geology. *Quaternary Science Reviews*: 2, 157-238
- Ildefonse P, JP Muller, B Clozel and G Calas (1989). A natural analogue of waste repository in tuff: evaluaion of radionuclide migration by secondary alteration minerals, radiation induced defects and dose rate estimation. In *Proceedings 101th Geological Society of America annual meeting, St Louis, Missouri. Geological Society American abstract Progrs.* : 21, 20
- Ildefonse P, JP Muller, B Clozel and G Calas (1990). Study of two alteration systems as natural analogues for radionuclide release and migration. *Engineering Geology* : 29, 413-439.
- Ivanovich, M. and Harmon, R.S. (Editors), 1992. Uranium-series disequilibrium. Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences. Clarendon Press, Oxford, 910 pp.
- Langmuir D and JS Herman (1980). The mobility of thorium in natural waste at low temperatures. *Geochimica and Cosmochimica acta* : 44, 1753-1766
- Latham, A.G. and Schwarcz, H.P., 1989. Review of the modelling of radionuclide transport from U-series disequilibria and of its use in assessing the safe disposal of nuclear waste in crystalline rock. *Appl. Geochem.*, 4: 527-537.
- Liétrad O. (1977). Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse de doctorat en Sciences des Physiques. Nancy, France.

- Ménager M.-T., Petit J.-C. and Brocandel M. (1992) The migration of radionuclides in granite : a review based on natural analogues. In : *Geochemistry of radioactive waste disposal: a French contribution (eds J.C. Petit and M. Gascoyne)*. *Appl. Geochem. Suppl. issue N°1*, 217-238
- Muller JP, B Clozel, P Ildefonse and G Calas (1992). Radiation-induced defects in kaolinite: indirect assessment of radionuclide migration in the geosphere. *Applied Geochemistry*: 1, 205-216.
- Muller, J.P., Ildefonse, Ph., and Calas, G., 1990. Paramagnetic defect centers in hydrothermal kaolinite from an altered tuff, (Nopal uranium deposit, Chihuahua, Mexico). *Clay Clay Mineral.*, **38**, 600-608.
- Murphy, W.M. (2000) Natural analogs and performance assessment for geologic disposal of nuclear waste. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 608, 533 – 544.
- Pearcy, E.C., Prikryl, J.D., Murphy, W.M. and Leslie, B.W., 1994. Alteration of uraninite from the Nopal I deposit, Peña Blanca district, Chihuahua, Mexico, compared to degradation of spent nuclear fuel in the proposed US high-level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada, *Appl. Geochem.*, **9**, 713-732.
- Pearcy, E.C., Prikryl, J.D. and Leslie B.W., 1995. Uranium transport through fractured silicic tuff and relative retention in areas with distinct fracture characteristics. *Appl. Geochem.*, **10**, 685-704.
- Petit J.-C. (1990) Migration of radionuclides in the geosphere : What can we learn from natural analogues ? *Radiochim. Acta.* 51,181-188
- Prikryl, J.D., Pickett, D.A., Murphy, W.M. and Pearcy, E.C, 1997. Migration behavior of naturally occurring radionuclides at the Nopal I uranium deposit, Chihuahua, Mexico. *J. Contam. Hydrol.*, **26**, 61-69.
- Stuckless, J.S., 1986. Applications of U-Th-Pb isotope systematics to the problems of radioactive waste disposal. *Chem. Geol.*, 55: 215-225
- Ziegler, J.F., Biersack, J.P. and Littmark, U. (1998) The stopping and range of ions in solids. New York, Pergamon

Figures Captions



Sample 337-340 were spaced ~2 meters apart starting from sample 336

Figure 1a

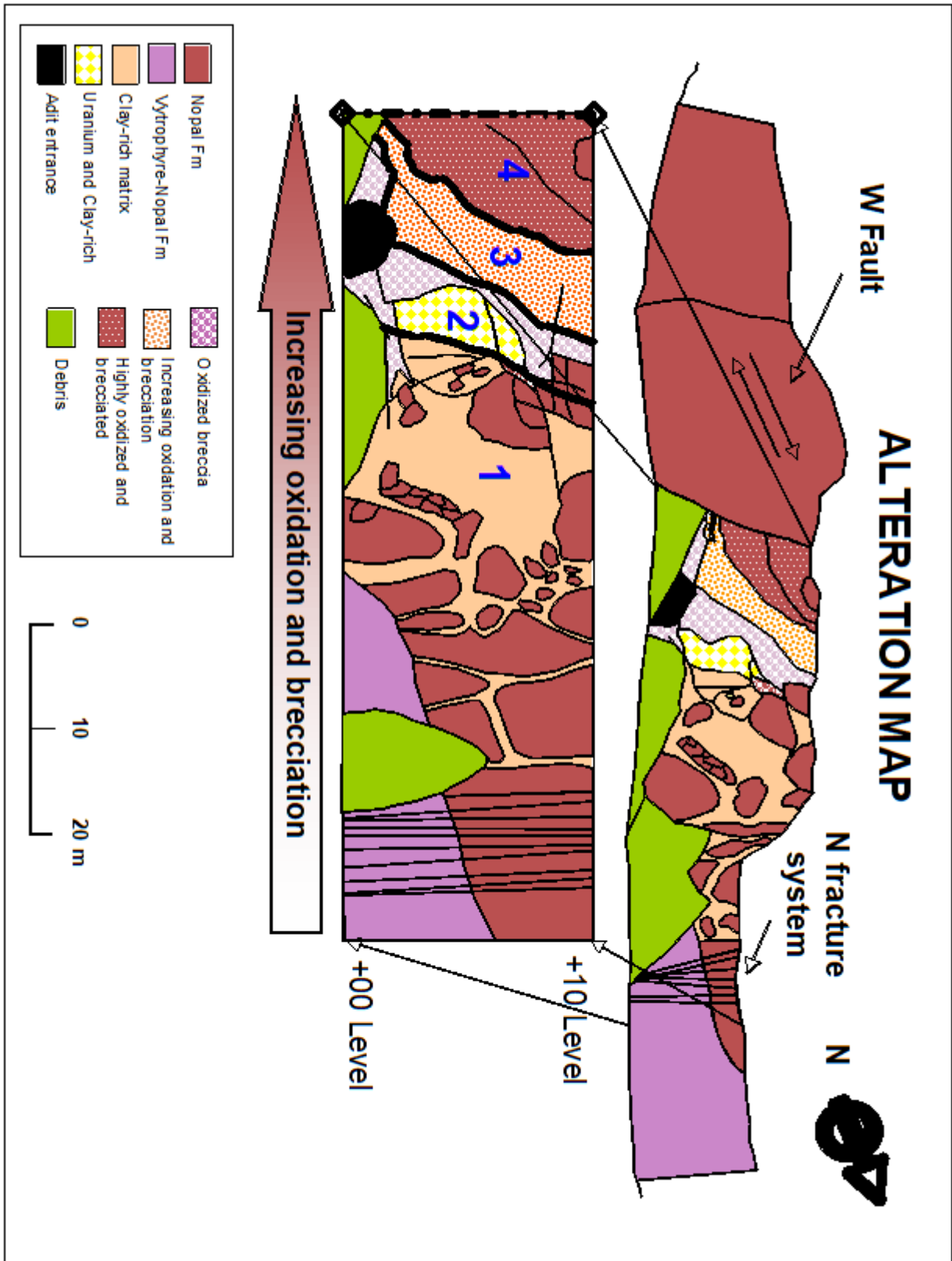


Figure 1 Localization of the samples (a) and alteration map around the fracture (b)

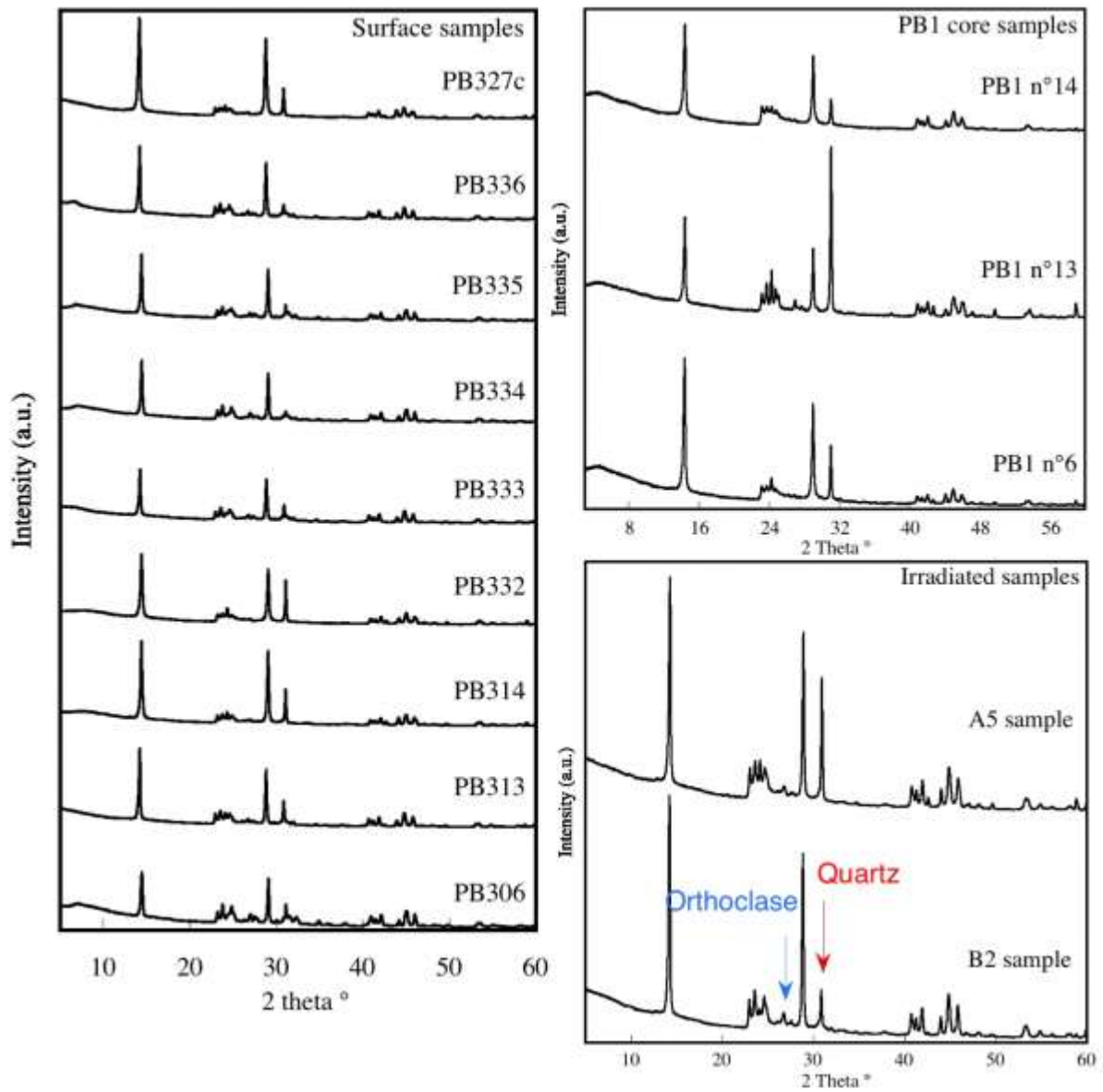


Figure 2 Diffraction patterns of surface samples : (a), PB1 core sample (b), and models for irradiation experiments samples (c).

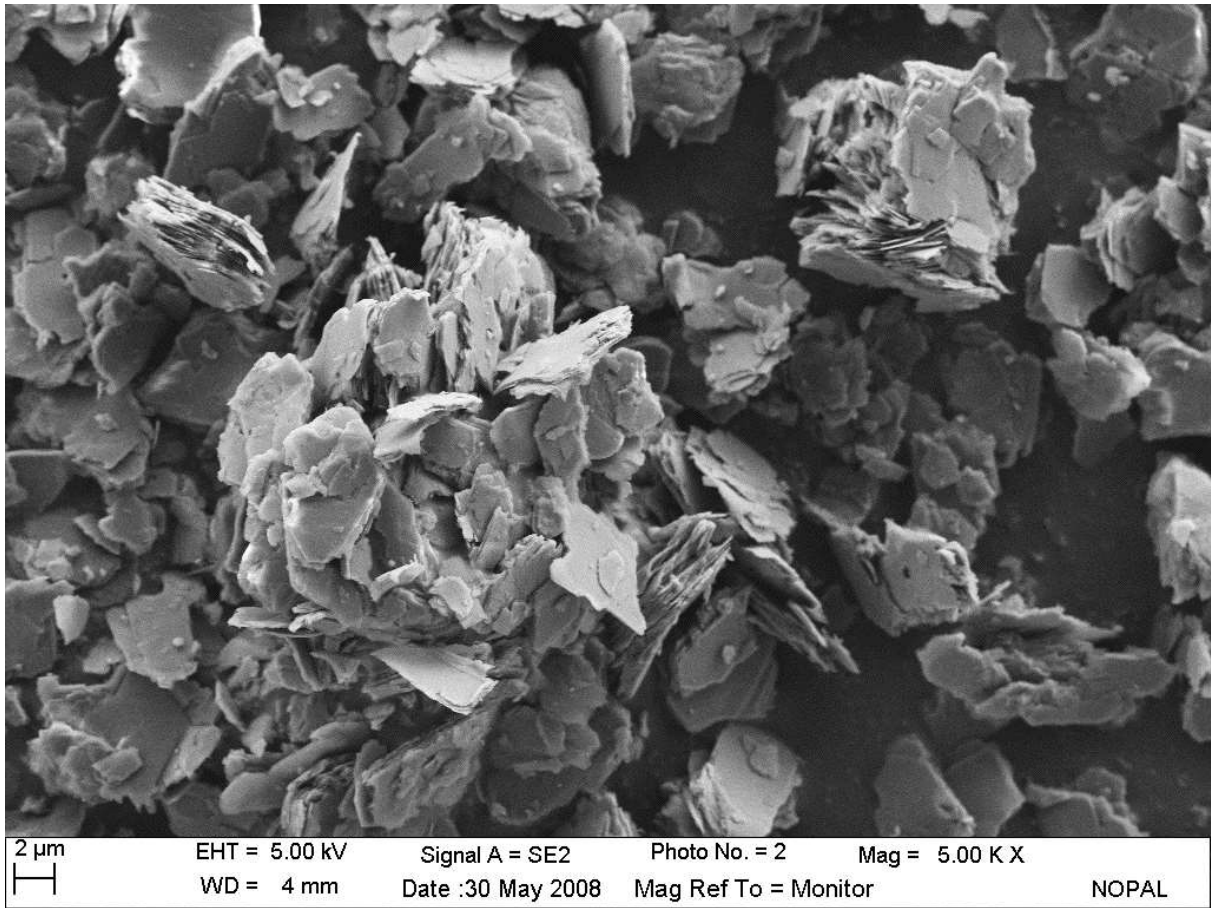


Figure 3 SEM image of the A5 sample showing the high cristallinity and purity of the kaolinite

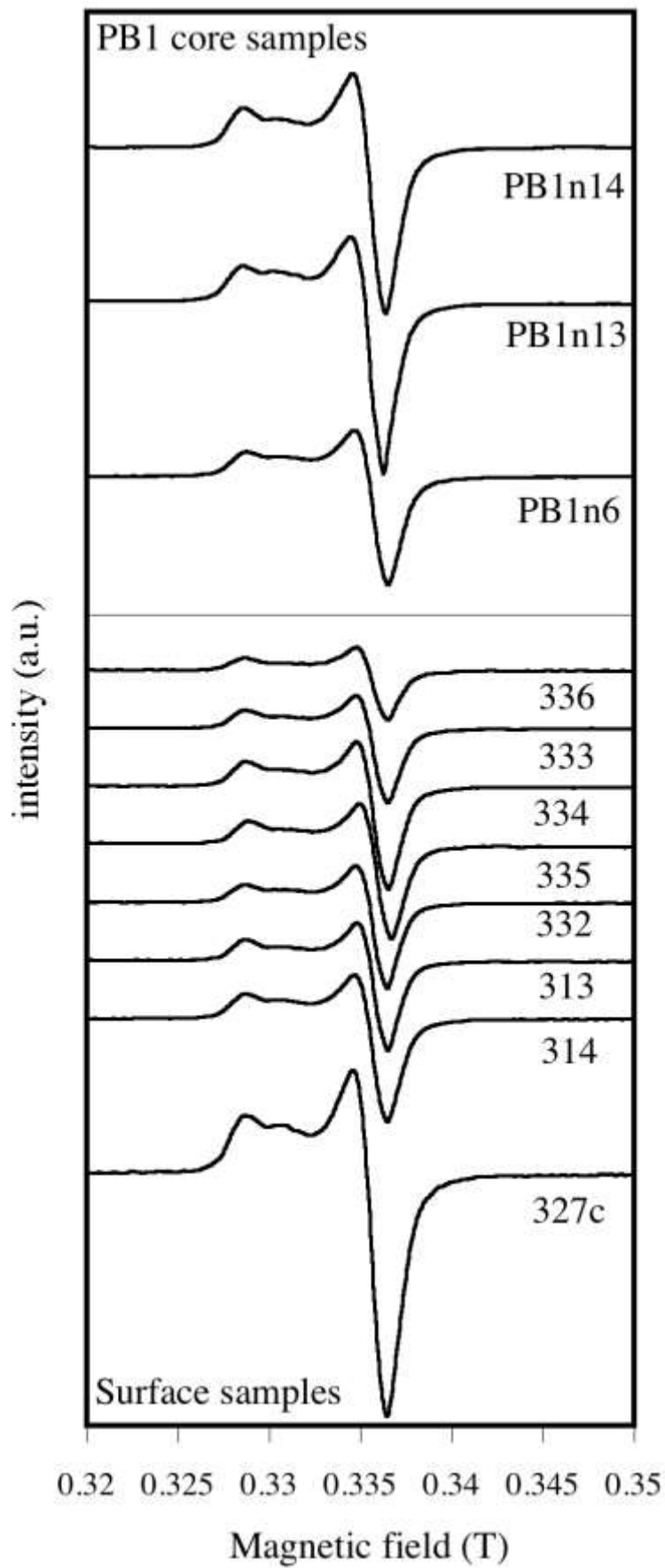


Figure 4 : EPR spectra of radiation-induced defects in Nopal kaolinites

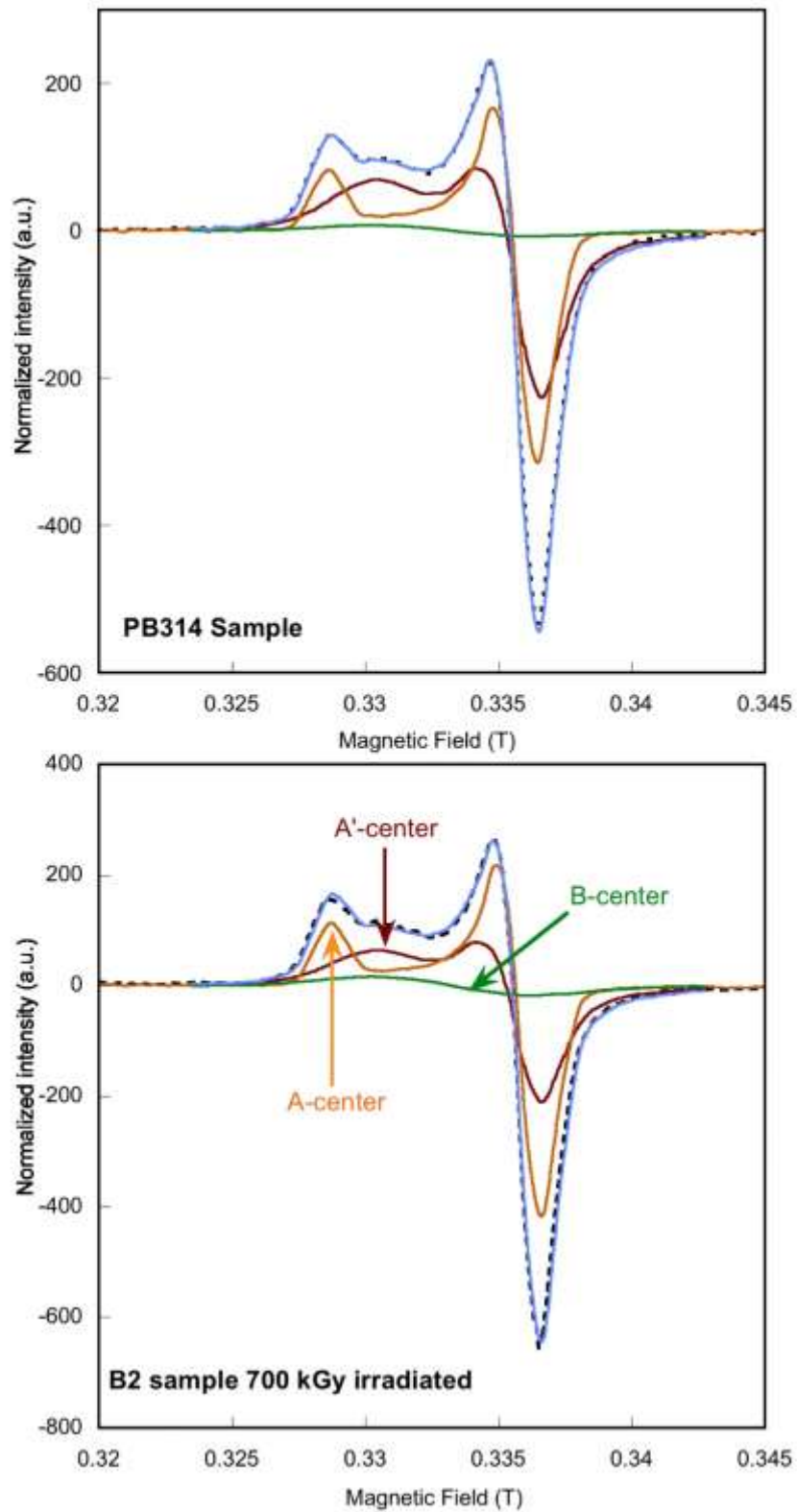


Figure 5 Linear decomposition of the EPR spectra of RIDs recorded in the region of $g=2$ for a naturally irradiated sample (up) and an artificially irradiated sample annealed for 2 hours (down) . Arrows indicates the three different paramagnetic centers. Dashed line represents the total fit.

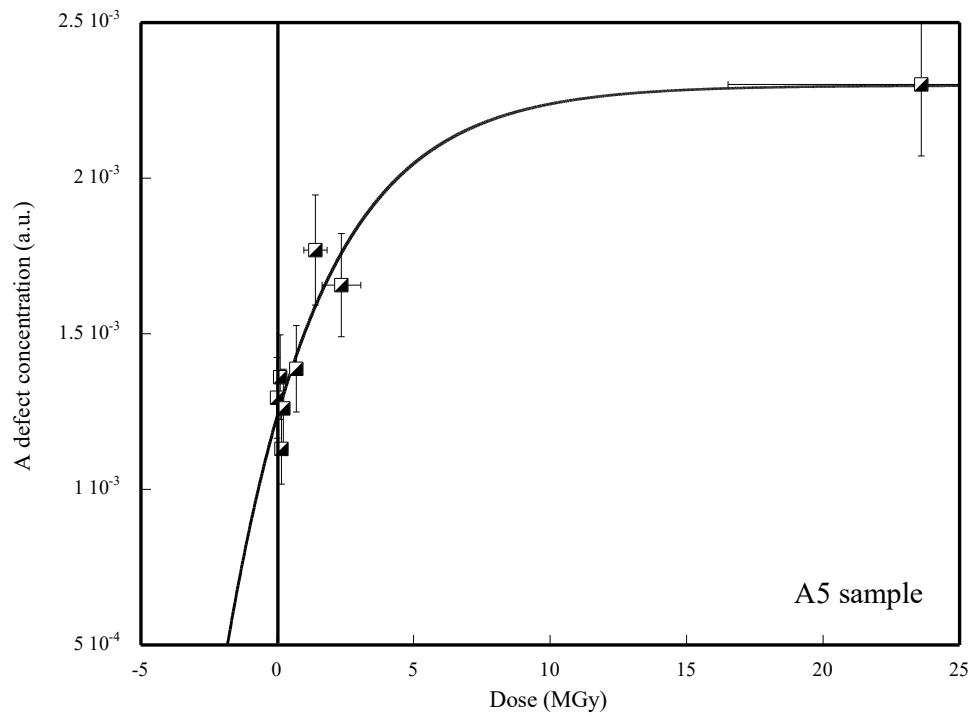


Figure 6 Dosimetry curve for the A5 sample. Errors bars on the A-center concentration and on the dose are $\pm 10\%$.

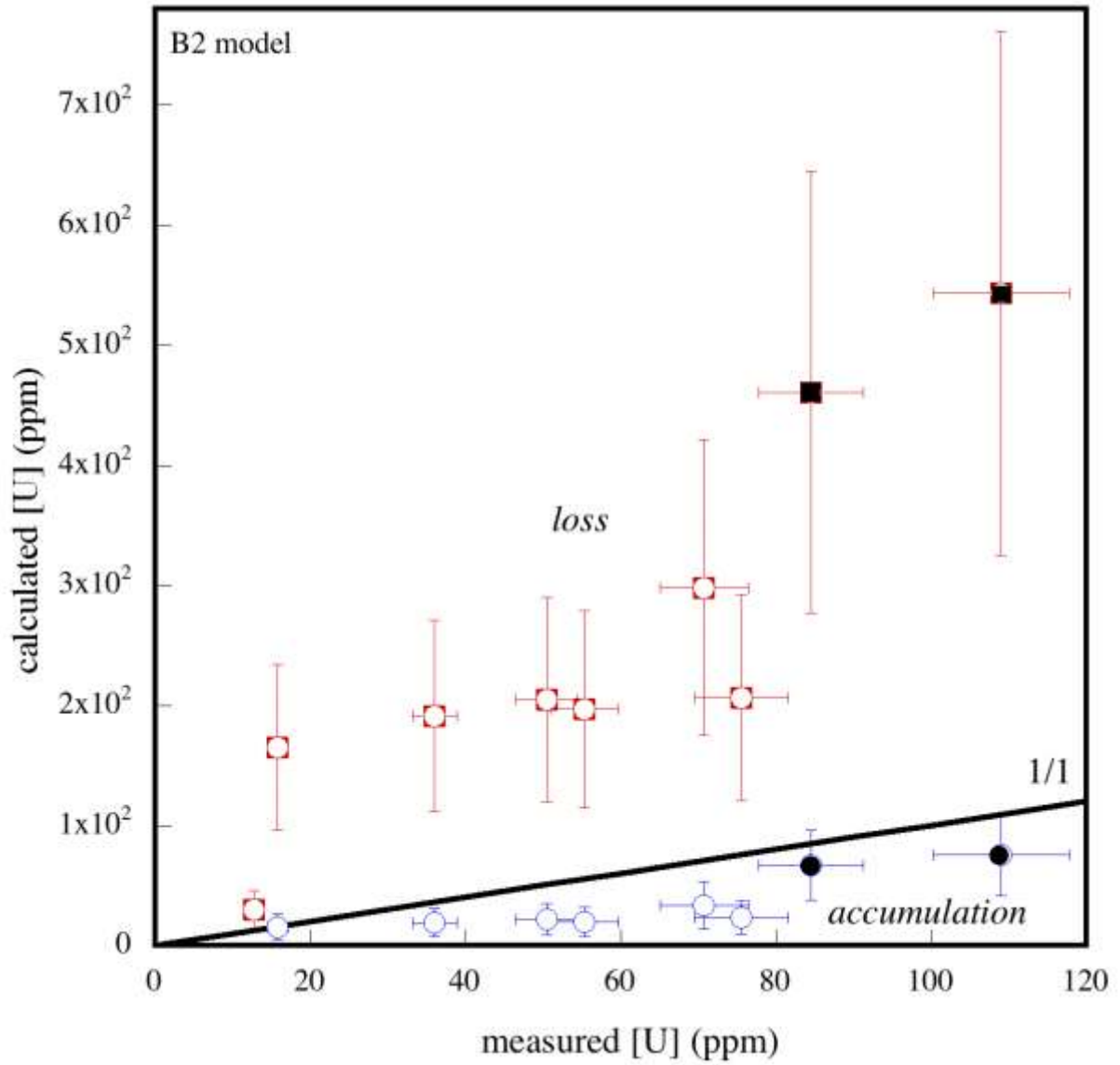


Figure 7 Comparison of the measured and calculated concentration of uranium in the studied samples for the B2 model. The full point indicates that the samples are from the breccia pipe.

Tables Captions

Sample	[U] (ppm)	[K] (%)	[Th] (ppm)	identified phases	R2	Paleodoses (kGy)		
						C31	B2	A5
PB313	70.700	2,99	56,1	K,Q,O	0,96	1676	4066	nd
PB306	12.700	4,79	42,2	K,Q,O	0,87	290	567	1003
PB314	1757.0	0,05	27,1	K,Q	0,79	1253	2797	9625
PB327c	605.00	0,04	30,1	K,Q	0,74	3165	nd	nd
PB332	75.500	0,84	40,6	K,Q,M	0,78	1259	2812	9816
PB333	50.400	4,17	39,1	K,Q,O,M	0,89	1259	2812	9822
PB334	36.000	4,30	41,8	K,Q,O,M	0,93	1197	2646	8097
PB335	55.300	4,53	43,1	K,Q,O,M	0,87	1230	2733	nd
PB336	15.800	4,03	41,3	K,Q,O,M	0,92	1064	2302	5925
PB1n6	109.00	2,08	43,7	K,Q,M	0,69	2379	7188	2793
PB1n13	82.500	0,18	23,9	K,Q,M	0,74	2863	nd	nd
PB1n14	84.500	2,71	23,2	K,Q,M	0,64	2174	6059	nd

Table 1 Studied samples and their different phases identified by diffraction patterns (K=kaolinite, Q=quartz, O=orthoclase, M= hydrated montmorillonite), and the measured concentration of natural K (%), Th and U (ppm). R2 is the calculated Lietard index (Liétard 1977). The total paleodose are given for the three model samples.

44 Myrs

Sample	P ^K (kGy)	P Th (kGy)	P Th (kGy)	P ^U (kGy)	P ^U (kGy)	[U] _{EPR} * (ppm)
		closed	(Rn)	closed	(Rn)	average
PB313	141	2021	839	1904	3087	34
PB306	226	1520	631	nd	nd	nd
PB314	3	976	405	1818	2389	28
PB327c	2	1084	450	nd	nd	nd
PB332	39	1463	607	1310	2166	24
PB333	196	1409	584	1207	2031	22
PB334	203	1506	625	938	1819	19
PB335	214	1553	644	967	1875	20
PB336	190	1488	617	625	1495	16
PB1n6	98	1574	653	5516	6437	76
PB1n13	9	861	357	nd	nd	nd
PB1n14	128	836	347	5096	5584	67

7 Myrs

Sample	P ^K (kGy)	P Th (kGy)	P Th (kGy)	P ^U (kGy)	P ^U (kGy)	[U] _{EPR} * (ppm)
		closed	(Rn)	closed	(Rn)	average
PB313	22	322	133	3722	3910	298
PB306	36	242	100	289	431	30
PB314	0	155	64	2641	2732	209
PB327c	0	173	72	nd	nd	nd
PB332	6	233	97	2573	2709	206,5
PB333	31	224	93	2557	2688	205
PB334	32	240	99	2374	2514	191,5
PB335	34	247	102	2452	2597	197
PB336	30	237	98	2035	2174	165
PB1n6	16	250	104	6922	7068	543
PB1n13	1	137	57	nd	nd	nd
PB1n14	20	133	55	5906	5984	461

Table 2 Calculation of the paleodose for the different scenarios and for the three studied models: ages of 44 Myrs and 7 Myrs. And for each age scenario with or without a total loss of Rn. Calculation of the uranium content [U]_{EPR} are given as an average result of the loss/no loss of Rn.

5.4 CONCLUSION

Les migrations d'uranium au sein des analogues naturels sont une donnée importante pour la prévision à long terme des scénarii possibles dans le cadre du stockage. Nous avons évalué ces migrations par résonance paramagnétique électronique. Cette approche développée pour une précédente étude du site de Nopal, a été appliquée sur des échantillons provenant du site ce qui n'était pas le cas dans l'étude précédente. Trois échantillons ont été choisis pour réaliser les courbes de dosimétrie par irradiations artificielles. Nous avons ensuite sélectionné un échantillon comme dosimètre pour calculer les paléodoses reçues par les échantillons du système. L'obtention de ces paléodoses nous a permis de calculer une concentration en uranium pour tous les échantillons. On observe que les concentrations en uranium calculées par RPE et mesurées aujourd'hui sont différentes. De plus, il n'existe pas de corrélation entre ces valeurs indiquant qu'il y a eu une migration dans le système. Toutefois, il est plus difficile de savoir si ces migrations sont liées à un lessivage ou à une accumulation de l'uranium, sans connaître l'âge précis de nos échantillons.

L'approche développée par Allard et al (1998) par résonance paramagnétique électronique permet d'évaluer les migrations en terme d'accumulation/lessivage sous certaines conditions : premièrement, il est nécessaire de travailler sur des échantillons datés pour calculer les concentrations en uranium. Par ailleurs, nous avons vu que les paléodoses déterminées à partir des différents modèles sont très variées : dans l'état actuel des connaissances, nous ne savons pas quels sont les paramètres intrinsèques des échantillons qui régissent la création de défauts et donc de la courbe de dosimétrie. Il semble alors qu'il serait idéal de pouvoir travailler sur des échantillons de fissures datées, afin de pouvoir prélever des quantités de matière suffisantes pour réaliser des irradiations artificielles pour chaque échantillon. Ces procédés de travail seraient très longs à mettre en œuvre mais garantiraient les résultats obtenus sur les paléodoses. Enfin, une cartographie des traces de fission sur des échantillons sélectionnés va être réalisée. Ces nouvelles informations indiqueront à quels minéraux l'uranium est associé, et à quelle distance de la kaolinite on trouve de l'uranium. En effet, si celle-ci est importante ($>20\mu\text{m}$), l'effet de dépôt d'énergie des particules alpha est alors négligeable. Comme ce dépôt d'énergie est responsable d'environ 90% de la dose absorbée, les concentrations en uranium seraient alors sous-estimées de façon très importante.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier les effets d'irradiation dans les argiles qui sont envisagées comme constituants des sites de stockage de déchets radioactifs tant au niveau de la barrière ouvragée que de l'encaissant géologique. Les argiles sélectionnées pour ce travail sont des kaolinites et une smectite extraite de la bentonite de référence MX80.

Dans la première partie de cette thèse, nous nous sommes attachés à comprendre l'évolution du spectre infrarouge. La première hypothèse était une exfoliation des particules après irradiation. Afin de la confirmer, nous avons étudié les changements de surface spécifique par des méthodes de sorption (BET, volumétrie basse pression). Les deux expériences montrent que la surface spécifique totale de la kaolinite n'évolue pas sous irradiation alpha pour des doses comprises jusque 210 MGy. Il n'y a donc pas d'exfoliation des particules. Les changements dans le spectre infrarouge ont alors été étudiés par simulation des spectres infrarouges. Dans ces simulations, nous avons fait varier la morphologie des particules pour vérifier les résultats précédents, ainsi que la constante diélectrique de la kaolinite. Les résultats de ces simulations montrent que la constante diélectrique de la kaolinite augmente après irradiation ; cette observation est cohérente avec l'augmentation de l'indice de réfraction de la silice après irradiation (Webb et Townsend 1976). Par ailleurs, nous avons mis en évidence que la largeur du spectre infrarouge est corrélée aux défauts d'irradiation paramagnétiques détectés en résonance paramagnétique électronique.

Les premiers résultats concernant la surface spécifique sont importants dans le cadre du stockage : en effet, la morphologie des particules de kaolinite n'est pas modifiée par l'irradiation. Dans la seconde partie de ce chapitre, on montre que l'irradiation produit de nouveaux sites qui sont compatibles avec des charges de surface et corrélés aux défauts instables de la kaolinite. À l'issue de ce travail, il apparaît donc important de réaliser des études sur les modifications de la capacité d'échange cationique sur la smectite et la kaolinite irradiée à haute dose.

La seconde partie de ce travail porte sur la cinétique de dissolution de la smectite amorphisée. Des travaux récents (Sorieul et *al.* 2008) montrent que l'amorphisation des

smectites, dans le cas d'une fuite des colis, est possible sur le millier d'années. Par ailleurs, Gu et al. (2001) ont observé une très forte diminution de la capacité d'échange ionique sur des smectites amorphisées thermiquement. Dans ce chapitre, nous avons cherché à savoir si l'amorphisation par rayonnement ionisant influence la cinétique de dissolution des smectites. L'échantillon a été amorphisé au GANIL avec des ions xenon d'une énergie de 925 MeV. Pour cela, deux approches ont été adoptées : une approche microscopique (AFM, MEB, MET) et une dissolution en bécher. Les techniques d'imagerie ont été très utiles pour caractériser l'échantillon amorphe. Toutefois, il n'a pas été possible d'évaluer un changement de la cinétique de dissolution à partir de l'AFM qui est pourtant utilisé pour étudier la dissolution de la référence *in situ* (Bosbach et al. 2000). Ceci est dû à des changements importants de la morphologie des particules amorphisées. Premièrement, on remarque que le film amorphisé ne se disperse plus dans l'eau. La capacité de gonflement de la smectite semble donc être affectée. De plus, nous avons observé une coalescence importante des feuillets de smectite après amorphisation. Cette coalescence pourrait être corrélée à un changement de microporosité après irradiation, et affecter la surface spécifique. Grâce à la quantité importante de matière que nous avons pu amorphiser au GANIL, il a été possible de réaliser une expérience de dissolution en bécher. Contrairement à l'apparente inertie des particules amorphisées observée par imagerie, le résultat de la dissolution en bécher montre que la smectite amorphisée se dissout au moins deux fois plus rapidement que l'échantillon de référence. Une augmentation de la vitesse de dissolution sur des micas irradiés avait été observée par Dran et al. (1993). Ce résultat nouveau est très important pour le stockage des déchets : en effet, si une fuite du colis a lieu, une amorphisation locale de l'argile est possible. Cette amorphisation conduirait donc à la création d'un chemin préférentiel pour la dissolution et donc pour la dissémination des radioéléments dans le milieu naturel.

Ce résultat a été obtenu dans les premières heures de la dissolution. Il serait très intéressant de reproduire ces expériences sur des temps plus longs et à des pH variés pour pouvoir calculer et formaliser les cinétiques de dissolution de l'échantillon de référence et de l'échantillon amorphisé. Par ailleurs, un des points importants à étudier est la structure et la cinétique de dissolution de l'échantillon amorphe en fonction de son mode de production (traitement physique, rayonnement).

Dans la dernière partie, nous avons appliqué la méthodologie développée par Allard (1994) au site analogue naturel de Nopal (Chihuahua, Mexique). La nouveauté dans ce chapitre réside dans l'utilisation d'échantillons de kaolinite provenant du site (et non une kaolinite modèle) pour réaliser les courbes de dosimétrie nécessaires à la détermination des paléodoses.

On confirme que les kaolinites contiennent des concentrations importantes en défauts d'irradiation. En prenant, en première approximation, un modèle moyen de dosimétrie pour représenter la série d'échantillons prélevés en zone minéralisée ou stérile, on détermine des paléodoses qui confirment que des migrations de radioéléments ont eu lieu dans le géosystème. Le type de migration (accumulation, lessivage) ne peut pas être précisé sans contraindre l'âge des kaolinites. Ce travail a permis de définir précisément les contraintes à apporter pour effectuer un bilan quantitatif des migrations à Nopal :

- l'âge des kaolinites pourrait être évalué en considérant des échantillons de fissures par ailleurs repérées en tectonique régionale.

- la dosimétrie devrait être effectuée sur chaque échantillon et non pas à partir d'un modèle moyen. Ceci nécessiterait des quantités importantes (> 250 mg) de matière, et pourrait être réalisé sur des échantillons de fissure.

- la distribution spatiale de l'uranium, déterminée par traces de fission induites, sera nécessaire pour corriger la dose reçue, en particulier la dose alpha qui n'est effective que sur un rayon d'action moyen de 20 μm mais représente 90% de la dose déposée par les chaînes de désintégration.

Si toutes les études énoncées ci-dessus sont réalisées, les résultats concernant l'accumulation ou le lessivage de l'uranium seront déterminés avec précision. Le dosimètre kaolinite est un outil puissant pour l'étude des migrations anciennes de l'uranium dans les analogues naturels. Par conséquent, cela permettrait aussi de prévoir le comportement à long terme des radioéléments dans le champ lointain des sites de stockage.

BIBLIOGRAPHIE* (HORS ARTICLES)

- Aitken MJ** (1985). Thermoluminescence dating. Academic Press, London
- Allard T, JP Muller, JC Dran, MT Menager** (1994). Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites : Alpha dosimetry with ion beam irradiation. *Physics and Chemistry of Minerals* 21, 85-96
- Allard T and G Calas** (2008) Influence of radiation effects on clay mineral properties. *Applied Clay Science* (accepted)
- Allard T and JP Muller**, 1998. Kaolinite as an in situ dosimeter for past radionuclide migration at the Earth's surface. *Applied Geochemistry* 13(6), 751-765
- Allard T, G Calas, P Ildefonse** (2007). Reconstruction of past uranium migration in a sedimentary deposit (Coutras, France) : implications for a radwaste repository. *Chemical Geology* 239(1-2), 50-63
- Allard** (1994). La kaolinite : un dosimètre des rayonnements naturels. Thèse de Doctorat de l'université Paris VII.
- Angel BR and VEJ Vincent** (1978). Electron resonance studies of iron oxides associated with the surface of kaolins. *Clays and Clay minerals* : 10, 247-255.
- Angel BR, JPE Jones, PL Hall** (1974). Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinites. I. *Clay Minerals* : 10, 247-255.
- Bailey SW** (1963). Polymorphism of the kaolin minerals. *American Mineralogist* : 48, 1196-1209
- Balan E, P Trocellier, J Jupille, E Fritsch, J-P Muller, G Calas** (2001). Surface chemistry of weathered zircons. *Chemical Geology* : 181, 13-22
- Balan E, AM Saitta, F Mauri, G Calas** (2001). First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. *American Mineralogist* 86(11-12): 1321-1330
- Balan E, M Lazzeri, AM Saitta, T Allard, Y Fuchs, F Mauri** (2005). First-principles study of OH-stretching modes in kaolinite, dickite, and nacrite. *American Mineralogist* 90(1): 50-60
- Balan E, T Allard, B Boizot, G Morin, JP Muller** (2000). Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 48(4): 439-445
- Balanzat E and S Bouffard** (1992) Physique du dépôt d'énergie : aspects fondamentaux, in matériaux sous irradiation, Ecole d'été, Giens, septembre 1991.

- Bell WT** (1979). Thermoluminescence dating : radiation dose-rate data. *Archeometry* : 21(2), 243-245.
- Bickmore BR, D Bosbach, MF Hochella Jr, L Charlet, E Rufe** (2001). In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution : implications for phyllosilicates edge surface structures and dissolution mechanisms. *American Mineralogist* : 86, 411-423
- Bish DL and RB von Dreele** (1989). Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. *Clays and Clay Minerals* : 37(4), 289-296
- Bish DL** (1993). Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5K. *Clays and Clay Minerals* : 41(6), 738-744
- Bosbach D, L Charlet, B Bickmore, MF Hochella Jr** (2000). The dissolution of hectorite: In-situ real time observations using atomic force microscopy. *American Mineralogist*: 85, 1209-1216.
- Brennan BJ, RG Lyons, SW Philipps** (1991). Attenuation of alpha particle track dose for special grains : *Nuclear Tracks and Radiation Measurement*: 18(1/2), 249-253.
- Brindley GW and G Brown** (1980). Cristal structure of clay minerals and their x-ray identification. *Mineralogical society*, 495p.
- Brunauer S, PH Emmett, EJ Teller** (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *American Chemical Society*: 60, 309-319.
- Cadene A, S Durand-Vidal, P Turq, J Brendle** (2005). Study of individual na-montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge. *Journal of Colloid and Interface science* : 285, 719-730.
- Carlson WD** (1990) Mechanisms and kinetics of apatite fission tracks annealing. *American Mineralogist* : 75, 1120-1139.
- Cases JM, F Villieras, L Michot** (2000). Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse : 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides. *Compte rendu de l'académie des sciences ; Paris, Sciences Terre Planètes* : 331, 763-773.
- Chakoumakos BC, T Murakami, GR Lumpkin, RC Ewing** (1987) Alpha-decay-induced fracturing in zircon : the transition from the cristalline to the metamict state. *Science* 236, 1556-1559.
- Clinard FW and LW Hobbs** (1986) Radiation effects in non-metals : in *Physics of radiation effects in crystals*. Johnson R.A. and Orlov A.N. (Eds), Elsevier Science Publishers, 387-461.

- Clozel B, T Allard, JP Muller** (1994). Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites : New results and reappraisal of published works. *Clays and Clay Minerals* : 42, 657-666
- Cottureau E**, Camplan J., Chaumont J., and Meunier R. (1989) ARAMIS an accelerator for research on astrophysics, microanalysis and implantation in solids. *Materials Science Engineering* : B2, 217-221.
- Davies J.A.** (1992) Fundamental concepts of ion-solid intercation : Single ions, 10^{-12} seconds. *Material Research Society Bulletin* : 17(6), 26-29
- Delaye JM and Ghaleb D** (2000). Dynamic processes during displacement cascades in oxide glasses: A molecular-dynamics study. *Physical Review B* 61(21): 14481-14494
- Dran JC** (1993). Radiation effects in radioactive waste storage materials. *Solid State Phenomena*: 30/31, 367-378
- Evans RD** (1955). *The Atomic Nucleus*, New York: McGraw-Hill
- Ewing RC, WJ Weber, FWJr Clinard** (1995). Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy* 29(2): 63-127.
- Farmer VC** (1974). *The IR spectra of Minerals*. Mineral Society, London 331-363
- Farmer VC** (1998). Differing effects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite. *Clay Minerals* 33(4): 601-604
- Farmer VC** (2000). Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 56(5): 927-930
- Fleischer RL and RB Price** (1964). *Journal of Geophysical Research* : 69 331.
- Friedlander G, JW Kennedy, JM Miller** (1966) *Nuclear and Radiochemistry*. John Wiley & Sons, New-York.
- Gaite JM, P Ermakoff, T Allard, JP Muller** (1997). Paramagnetic Fe^{3+} : A sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 45(4): 496-505.
- Gentils A.** (2003) Effets d'irradiation et comportement des produits de fission dans la zirconite et le spinelle. Thèse de doctorat de l'université Paris XI Orsay.
- Geyh MA and H Schleicher** (1990). Absolute age determination. *Physical and chemical dating methods and their applications*. Springer-Verlag 503p.
- Giese RFJr** (1988). Kaolin minerals : structure and stabilities : in hydrous phyllosilicates (exclusive of micas), Bailey S.W. (Ed), *Mineralogical society of America*, Washington D.C. 19, 29-66.

- Grün R** (1991). Potential and problems of ESR dating: Nuclear Tracks Radiation Measurements: 18(1/2), 143-153.
- Grün R, HP Schwarcz, J Chadam** (1988). ESR dating of tooth enamel: coupled correction for U-uptake and U-series disequilibrium. Nuclear Tracks and Radiation Measurements: 14(1/2), 237-241.
- Gu BX, L Wang, RC Ewing** (2002). The effects of radiation on the retention of stontium in zeolite-NaSrY. Journal of Material Chemistry : 12(2), 233-238.
- Gu BX, LM Wang, LD Minc, RC Ewing** (2001). Temperature effects on the radiation stability and ion exchange capacity of smcetite. Journal of Nuclear Materials : 297, 345-354.
- Hennig GJ and R Grün** (1983). ESR dating in quaternary geology. Quaternary Science Reviews: 2, 157-238
- Herbert HJ, J Kasbohm, HC Moog, KH Henning** (2004). Long term behaviour of the Wyoming bentonite MX80 in high saline solutions. Applied Clay Science : 26, 275-291
- Ildfonse P, JP Muller, B Clozel, G Calas** (1990). Study of two alteration systems as natural analogues for radionuclide release and migration. Engineering Geology : 29, 413-439
- Ikeya M** (1978). Electron spin resonance as a method for dating. Archeometry: 20(2), 147-158.
- Ivanovich M and RS Harmon** (Editors), 1992. Uranium-series disequilibrium. Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences. Clarendon Press, Oxford, 910 pp.
- Jones JPE, BR Angel, PL Hall** (1974). Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinites. II. Clay Minerals : 10, 257-270.
- Jordan M and JC Petit** (1992). Introductory note : in Geochemistry of radioactive waste disposal : a french contribution. Applied Geomchemistry supplement. Issue : 1, 3-7.
- Kuwahara Y** (2006). In situ AFM study of smectite dissolution under alkaline conditions at room température. American Mineralogist : 91, 1142-1149.
- Lyons RG** (1988). Determination of alpha effectiveness in ESR dating using nuclear accelerator techniques : methos and energy dependance. Nuclear Tracks Radiation Measurements : 14(1/2), 275-280.
- Madsen FT** (1998). Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. Clay Minerals : 33(1), 109-129.
- Meads PE and PJ Malden** (1975). Electron spin resonance in natural kaolinite containing Fe³⁺ and other transitions metal ions. Clay Minerals : 10, 313-345.
- Mehra OP and ML Jackson** (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate sysytem buffered with sodium bicarbonate. In Clays and Clay Minerals. Swineford A Ed. Pergamon Press, London, 317-327.

- Meunier A, B Velde et al.** (1998). The reactivity of bentonite: a review. An application to clay barrier stability for nuclear waste storage. *Clay Minerals*: 33(2): 187-196.
- Michot LJ** (1990). Propriétés physico-chimiques superficielles du talc et de la chlorite. Thèse de doctorat. INPL, Nancy.
- Morichon E, T Allard, D Beaufort, P Patrier** (2008). Evidence of native radiation induced paramagnetic defects in natural illites from unconformity-type uranium deposit. *Physics and Chemistry of Minerals*: 35(6), 339-346.
- Muller JP, B Clozel, P Ildfonse, G Calas** (1992). Radiation-induced defects in kaolinite: indirect assessment of radionuclide migration in the geosphere. *Applied Geochemistry*: 1, 205-216.
- Önal M and Y Sarikaya** (2007). Thermal behaviour of a bentonite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*: 90(1), 167-172.
- Petit JC, JC Dran, G Della Mea** (1987). Effects of ion implantation on the dissolution of minerals. Part II : selective dissolution. *Bulletin de Minéralogie* : 110, 25-42.
- Ploetze M, G Kahr, R Stengele Hermanns** (2003). Alteration of clay minerals - gamma-irradiation effects on physicochemical properties. *Applied Clay Science* 23(1-4): 195-202.
- Poupeau G and A Rossi** (1985). Datation par resonance électronique de spin : in *Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels. Applications.* Roth E et B Poty (Ed), Masson Paris, New-York, Barcelone, Milan, Mexico, Sao Paulo. 291-307.
- Prescott JR and JT Hutton** (1988) Cosmic ray and gamma ray dosimetry for TL and ESR. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*: 14(1/2), TL and ESR dating : 5th Int. Spe. Semin. Cambridge (1987), 223-227.
- Push R** (1994). *Waste disposal in Rock.* Elsevier, Amsterdam : 490.
- Pushkareva R, E Kalinichenko, A Lytovchenko, A Pushkarev, V Kadochnikov, M Plastynina** (2002). Irradiation effect on physico-chemical properties of clay minerals. *Applied Clay Science* 21(1-2): 117-123.
- Robert M et D Tessier** (1974). Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Annual Agronomy* : 25, 859-882.
- Rozalen L, FJ Huertas, PV Brady, J Cama, S Garcia Palma, J Linares** (2008). Experimental Study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C. *Geochimica and cosmochimica acta* : 72, 4224-4253.
- Sauzeat E, D guillaume, F Villieras, J Dubessy, M Francois, C Pfeiffert, M Pelletier, R Ruck, O Barrès, J Yvon, M Cathelineau** (2001). Caractérisation minéralogique,

- cristallochimique et texturale de l'argile MX80. Rapport « Groupe Argile » C.RP.OLEM.02-001, p.67.
- Sayed Hassan M, F Villeras, A Razafitianamaharavo, JL Michot** (2005). Role of exchangeable cations on geometrical and energetic surface heterogeneity of kaolinites. *Langmuir* 21(26): 12283-12289.
- Sorieul S, T Allard, G Morin, B Boizot, G Calas** (2005). Native and artificial radiation-induced defects in montmorillonite. An EPR study. *Physics and Chemistry of Minerals* 32(1): 1-7.
- Sorieul S, T allard, LM Wang, C Gramblin-Lapeyre, J Lian, G Calas, RC Ewing** (2008). Radiation-stability of smectite. *Environmental Science and Technology* (accepted)
- Sorieul S**, (2003). Etude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs. Thèse de doctorat de l'université Paris VI.
- Tournassat C, A Neaman, F Cillieras, D Bosbach, L Charlet** (2003). Nanomorphology of montmorillonite particles : estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas-adsorption and AFM observations. *American Mineralogist* : 88, 1989-1995.
- Tsipursky SI and VA Drits** (1984). The distribution of octahedral cations in the 2 :1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Minerals* : 19(2), 177-193.
- Utsunomiya S, CS Palenik, JW Valley, AJ Cavosie, SA Wilde and RC Ewing** (2004). Nanoscale occurrence of Pb in an Archean Zircon. *Geochimica and Cosmochimica acta* : 68(22), 4679-4686.
- Villieras F, JM Cases, M François, LJ Michot, F Thomas** (1992). Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modelling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* : 8, 1789-1785.
- Villeras F, LJ Michot, F Bardot, JM Cases, M François, W Rudzinski** (1997). An improved derivative isotherm summation method to study the surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir* : 13, 1104-1117.
- Webb AP and PD Townsend** (1976). Refractive index profiles induced by ion implantation into silica. *Journal of Physics D: Applied Physics* 9: 1343-1354.
- Weber WJ** (1990) Radiation-induced defects and amorphization in zircon. *Journal of Materials Research* : 5(11), 2687-2697.
- Wyckoff RWG** (1968). *Cristal structures : Miscellaneous inorganic compounds, silicates, and basic structural information*. Vol 4, 2nd Ed. John Wiley and Sons, New York.

- Yada K, T Tanji, I Sunagawa** (1987) Radiation induced lattice defects in natural zircon ($ZrSiO_4$) observed at atomic resolution. *Physics and Chemistry of Minerals* : 14, 197-204.
- Zeller EJ, PW Levy, PL Mattern** (1967). Geological dating by electron spin resonance. Symposium on radioactive dating and low level counting, Wien : IAEA : 532-540.
- Ziegler JF, JP Biersack, U Littmark** (1998) The stopping and range of ions in solids, New-York, Pergamon
- Zimmerman DW** (1972) Relative thermoluminescence effects of alpha and beta radiation. *Radiation effects* : 14, 81-92.

Annexe 1

LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

A.1.1 PRINCIPE ET APPLICATIONS

La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique est une technique très sensible permettant de détecter des centres paramagnétiques (électrons non appariés, radicaux libres, ions de transition, défauts électroniques...) jusqu'à des concentrations de l'ordre du ppb. Cette sensibilité la rend particulièrement intéressante pour l'étude des dégâts d'irradiation, particulièrement pour la quantification des défauts ce qui n'est pas possible par des études optiques ou de thermoluminescence.

C'est une technique spectroscopique qui opère dans le domaine des radiofréquences. Les électrons ou espèces radicalaires de l'échantillon acquièrent des niveaux d'énergie discrets sous l'effet d'un champ magnétique extérieur H_0 . L'application d'une onde électromagnétique polarisée perpendiculairement à H_0 va induire des transitions entre ces états. Le principe de cette spectroscopie consiste alors à mesurer l'absorption à une fréquence donnée en fonction du champ appliqué. On obtient ainsi des informations sur les espèces radicalaires et sur leur environnement immédiat.

A.1.2 THEORIE

Effet Zeeman

L'électron libre possède un moment magnétique donné par l'expression suivante:

$$\mu = -g\beta S$$

avec S : moment cinétique de spin

g : facteur de Landé de l'électron libre ($g=2.0023$)

β : magnéton de Bohr ($\beta = e\hbar/2m_e c = 9.27 \cdot 10^{-21} \text{ G}^{-1}$)

En présence d'un champ magnétique, il y a précession du moment magnétique de l'électron et levée de dégénérescence des niveaux d'énergie en $2S+1$ sous niveaux: il s'agit de l'effet Zeeman. L'énergie de l'électron soumis au champ magnétique externe devient alors:

$$E = -\mu \cdot H_0 = m_s g \beta H_0$$

Lors de l'application du champ oscillant H_1 et d'une onde électromagnétique, l'électron passe de l'état d'énergie fondamental à l'état excité ($m_s = -1/2 \rightarrow m_s = 1/2$) en absorbant un quantum d'énergie correspondant à la condition de résonance $h\nu_{\text{res}} = g\beta H$.

Interactions subies par les espèces paramagnétiques dans un solide

Les électrons ou espèces paramagnétique d'un matériau vont subir différentes interactions qui vont régir les états d'énergie possibles du système étudié. L'hamiltonien du système permet de calculer ces niveaux d'énergie en fonction du champ appliqué. L'hamiltonien regroupe les termes décrivant les différentes interaction et s'écrit de la façon suivante :

$$H = H_V + H_{LF} + H_{LS} + H_{SS} + H_Z + H_{IS}$$

Avec H_V interaction coulombienne electron-électron

H_{LF} interaction avec les autres charges électriques et dipôles magnétiques magnétiques

H_{LS} interaction spin orbite

H_Z interaction Zeeman

H_{SI} interaction électron noyau (structure fine et hyperfine)

Dans cette expression, on va négliger les termes de plus faible énergie correspondant à l'effet Zeeman nucléaire et à l'interaction quadripolaire nucléaire (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} cm^{-1}). Les trois premiers termes concernent des processus d'absorption optique (transitions de l'ordre de 10000 cm^{-1}). Les processus optique définissent les états fondamentaux à partir desquels ont lieu les transitions RPE. Les énergies mises en jeu lors des transitions observées en RPE sont de l'ordre du cm^{-1} et par conséquent l'hamiltonien utilisé en RPE se réduit aux termes :

$$H = H_{SS} + H_Z + H_{IS}$$

$$H = S \cdot D \cdot S + \beta S \cdot g \cdot H + S \cdot A \cdot I$$

Avec D , g , A tenseurs hyperfins relatifs aux termes de structure fine, d'interaction Zeeman et de couplage hyperfin

S est le spin total de l'ion et I le spin nucléaire

La structure fine

Elle concerne les centres à plusieurs électrons non-appariés. La structure fine traduit les interactions des moments magnétiques individuels des électrons avec les moments magnétiques induits par les autres électrons du centre, on parle alors de couplage spin-orbite; ainsi que les interactions avec le champ cristallin. L'effet du champ cristallin sur les électrons du centre est provoqué par le champ électrique provenant des électrons voisins (effet Stark). Les énergies de transitions mises en évidence par RPE vont donc fortement dépendre du couplage spin-orbite ainsi que de la symétrie et l'intensité du champ cristallin, et de la distorsion du polyèdre de coordination.

On distingue alors trois cas:

- champ cristallin faible (100 cm^{-1}) et couplage spin-orbite fort (10^3 cm^{-1})
- champ cristallin moyen (10^4 cm^{-1}), supérieur au couplage spin-orbite (qq 10^3 cm^{-1}). C'est le cas pour les ions de transitions aux orbitales d incomplètes.
- Champ cristallin fort: dans le cas d'une forte covalence entre l'espèce paramagnétique et les ligands

La symétrie du champ cristallin autour de l'espèce paramagnétique a aussi un rôle important. Dans les cas où la symétrie est basse, le champ cristallin (hors champ extérieur) va induire une décomposition des niveaux d'énergie fondamentale, responsable de l'écart à champ nul ou Zero Field Splitting. Par exemple, si l'on considère un ion possédant plusieurs électrons non appariés, le Zero Field Splitting va être responsable de la levée de dégénérescence en niveaux d'énergie de Kramer (Figure x.x). Ces sous niveaux vont par ailleurs être séparés par effet Zeeman lors de l'application du champ extérieur. La première séparation en énergie va entraîner des espacements en énergie différents entre les niveaux Zeeman. Par conséquent, la variation avec le champ extérieur des états d'énergie n'est linéaire que lorsque l'interaction avec le champ cristallin devient négligeable devant l'effet Zeeman. Les transitions observées se situent alors à différentes valeurs du champ extérieur (ou de la fréquence des micro-ondes). Par ailleurs, les énergies sont dépendantes de l'orientation du champ extérieur.

La structure fine permet donc d'accéder à des informations particulières sur le centre paramagnétique et sur son environnement direct. Toutefois, l'analyse de cette structure fine va être réalisée via la diagonalisation complète de l'hamiltonien du système et va donc de mander des temps de calculs plus longs (code ZSFIT).

Interaction Zeeman électronique

L'application d'un champ magnétique externe va provoquer la levée de dégénérescence et décompose le niveau fondamental en $2S+1$ sous niveaux Zeeman. Les transitions observées entre les différents niveaux s'observent lorsque la condition $\Delta m_s = \pm 1$. Nous avons vu que l'hamiltonien Zeeman est donné par l'expression suivante:

$$H_{\text{zeeman}} = \beta S \cdot g \cdot H$$

Dans un solide, l'action du champ cristallin se traduit par une anisotropie du tenseur g . Par conséquent, les niveaux d'énergie observés vont être différents selon l'orientation du champ magnétique extérieur par rapport à l'espèce paramagnétique. Les valeurs d'intérêt du tenseur g sont ses composantes diagonales, ie g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} .

Lorsque l'espèce paramagnétique est dans un champ cristallin dont la symétrie est de type orthorhombique, alors la valeur de g est donnée par l'expression suivante: