



Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs.

Stéphanie Sorieul

► To cite this version:

Stéphanie Sorieul. Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT : . tel-00662404

HAL Id: tel-00662404

<https://theses.hal.science/tel-00662404>

Submitted on 24 Jan 2012

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

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



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Spécialité
SCIENCES DES MATÉRIAUX

Présentée par
M^{lle} Stéphanie Sorieul

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

*Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites.
Application au stockage des déchets radioactifs.*

soutenue le 24 Novembre 2003

devant le jury composé de

M. Jacques YVON (Professeur)	Rapporteur
M. Jean-Marc COSTANTINI (Ingénieur CEA)	Rapporteur
M. Jean-Pierre ROZET (Professeur de l'Université Paris VI)	Examineur
M. Didier GOURIER (Professeur ENSCP)	Examineur
M. Georges CALAS (Professeur de l'Université Paris VI)	Examineur
M. Thierry ALLARD (Chercheur CNRS)	Examineur
M. Nicolas MICHAU (Ingénieur ANDRA)	Invité

À Laurent
À mes parents

Je souhaiterais, tout d'abord, remercier monsieur Bernard Capelle pour m'avoir accueillie au sein du LMCP qu'il dirige et Georges Calas pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse.

Je remercie mes « contacts » à l'Andra qui ont facilité les contraintes liées à mon statut grâce à leur gentillesse et leur disponibilité. Merci à Nicolas Michau, à Stéphane Schumacher pour les bons souvenirs de Reims et en particulier ce petit restaurant dans la rue piétonne. Merci à Véronique Ensergueix toujours prête à répondre à mes questions et interrogations. Merci à Christophe, à Emmanuel pour leur amitié.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui s'occupent tous les jours des accélérateurs du LSI, du CSNSM, du Argonne National Laboratory sans qui cette thèse n'aurait pu être si riche en données. Merci de votre accueil très chaleureux !

Merci à ceux qui m'ont si bien accueillie à Ann Arbor, à Rod, à Lumin, à Kathy, Frannie, Sha, et Sébastien l'exilé français de l'Université du Michigan. Je ne risque pas d'oublier la cuisine et le football américain !

Je remercie bien évidemment Thierry pour ses longues conversations fructueuses à propos de mes résultats parfois étonnants. Merci également à Etienne, Guillaume, Farid toujours présent pour répondre à la question qui me trottait dans la tête mais avoir aussi contribué avec Daniel à me donner des bons souvenirs des pubs écossais. Je souhaite remercier Bruno pour ses conseils avisés et sa bonne humeur. Un très grand merci à Stéphane Esnouf pour m'avoir sorti une épine du pied en faisant ces calculs si rapidement et aussi pour sa chaleur humaine et sa cordialité. Merci à Yangling pour sa gentillesse et son aide au cours de mes manip. Merci à Christophe pour ses informations si précieuses au moment stressant du dépôt de manuscrit. Merci à tous les permanents pour leur contribution à l'ambiance générale qui règne au LMCP.

Une mention spéciale aux thésards et post-doc avec qui j'ai partagé ces trois ans et qui ont su les faire passer très vite dans la bonne humeur. Amir, Amonmat, Angèle, Benjamin, Benoît, les deux Émilie, Georges, Isabelle, Karim, Mayeul, Mickaël, Mondher, Odile, Sylvain, Sophie, Sandrine, Yannick, merci à tous !

Une mention très spéciale à Fatima-Zahra, pour son amitié, pour ses conseils et pour le meilleur couscous de ma vie ! Et à Katia pour ses bons petits plats.

Les smectites sont des matériaux envisagés pour le stockage des déchets radioactifs en tant que barrière ouvragée et encaissant géologique en raison de leurs propriétés physiques et chimiques particulières. Dans ce contexte, il est important de connaître leur comportement sous irradiations afin de pouvoir estimer la sûreté et la durabilité de l'ouvrage de stockage.

Pour cette étude, deux montmorillonites ont été choisies. L'une des argiles provient de la province de Liaoning, en Chine (CHI) et présente la particularité de contenir des défauts d'irradiation stables. La seconde smectite (notée MX) a été extraite de la bentonite de référence méthodologique MX-80 et purifiée à l'aide de différentes techniques chimiques.

La spectroscopie par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) a permis d'identifier plusieurs défauts d'irradiations qui se différencient par leur stabilité thermique et leurs caractéristiques RPE. Tous ces défauts peuvent être décrits comme des trous localisés sur une orbitale d'un oxygène lié à un silicium dans le feuillet argileux. Leur concentration augmente avec la dose jusqu'à atteindre une valeur de saturation, mais des différences sont observées entre les deux échantillons. La production de défauts ponctuels est également sensible au type de rayonnements et à la composition de l'espace interfoliaire (nature du cation compensateur, quantité d'eau interfoliaire). L'utilisation conjuguée de la RPE et de la spectroscopie Mössbauer a permis de mettre en évidence deux effets d'irradiation sur le fer structural. La montmorillonite MX purifiée est oxydée alors que la montmorillonite de Chine et la montmorillonite MX non déferriée sont réduites. Les irradiations modifient également l'environnement du fer structural. L'intensité du changement d'état d'oxydation dépend du type de rayonnement et de la nature du cation interfoliaire. En revanche, l'influence de l'eau interfoliaire semble être secondaire. Enfin, une variation de la Capacité d'Échange Cationique en fonction de la teneur en fer trivalent a été enregistrée. L'amorphisation de la montmorillonite MX a également été étudiée en fonction de la température. Elle dépend du rayonnement et de la nature du cation interfoliaire. Une dépendance de la dose maximale d'amorphisation en fonction de la masse du cation a été mise en évidence pour l'irradiation avec des ions Krypton.

Smectite is a major component of bentonite, a material considered for engineered barriers in high level nuclear wastes repositories (HLNWR). In order to predict the long-term performance of the bentonite, various physical and chemical factors such as, e.g., thermal gradient, redox potential or mechanical stresses are currently considered. By contrast, little is known about radiation effects in smectite, although it might affect the properties of this mineral through cumulative radiation damages produced by ionizing radiations. The present study focuses on radiation damage in montmorillonite considered herein as a simplified model of bentonite.

Two reference clays have been selected, one from Liaoning (China, CHI), containing native radiation-induced defects, and the other (called MX) separated from the MX80 reference bentonite (Wyoming, USA). They are distinguished by layer composition, particularly iron content (1 % and 4 % for CHI and MX, respectively). Radiation effects have been studied by combining X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and Mössbauer spectroscopies.

Ionizing irradiations induces two main effects. First, several paramagnetic point defects are identified as trapped holes located on oxygen atoms of the smectite structure. These defects are characterized by different thermal stabilities, according to annealing experiments. Their creation is limited by saturation curve with maximum damage around 100 MGy. The response of the two montmorillonites is different in terms of nature and production of point defects, indicating a role of layer composition and structural precursors. Besides, EPR and Mössbauer results show substantial modifications of the oxidation state of structural iron, which are sample- and dose- dependent. Irradiation induces reduction and oxidation of iron in CHI and MX samples, respectively. Moreover, physico-chemical treatments show that intensity of redox effects varies significantly with the nature of the interlayer cation and less with the interlayer water content. The radiation effects in MX are expected to strongly modify the layer charge of the montmorillonite, owing to the production of positive holes and oxidized iron. This is confirmed with the variations of cationic exchange capacity with α -irradiations. Amorphization absorbed dose was measured for electronic (TEM) and ionic (ions Kr^+) radiations. It was found to vary with the nature of interlayer cations and density charge. Results will be compared with data on of radiation effects in montmorillonite. Discussion will focus on the evolution and reversibility of smectite surface properties relevant for HLNWR.

Introduction générale

INTRODUCTION	1
RÉFÉRENCES	4

Le rôle des montmorillonites dans le stockage des déchets radioactifs

1. L'énergie nucléaire en France	7
1.1. Caractéristiques et classification des déchets radioactifs	7
1.2. La Loi du 30 Décembre 1991.....	8
2. Le stockage en profondeur des déchets radioactifs	10
3. Le rôle des argiles	12

Chapitre I : La montmorillonite

A. PRÉSENTATION ET PRÉPARATION DES MONTMORILLONITES.....	15
A.1. La structure des smectites	15
A.2. La montmorillonite	16
A.2.1. La Capacité d'échange cationique	16
A.2.2. Les possibles états de l'eau dans les smectites	18
A.3. Préparation des échantillons.....	18
A.3.1. L'extraction de la phase argileuse	20
A.3.2. Les traitements chimiques	22
A.3.2.1. La déferrification.....	22
A.3.2.2. La décarbonatation	22
A.3.3. L'échange cationique.....	22
B. CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS	24
B. 1. Analyses chimiques et formules structurales	24
B. 1.1. Mode préparatoire.....	24
B. 1.2. Analyses chimiques.....	25
B. 1.3. Calcul de la formule structurale	25
B. 2. L'analyse minéralogique par Diffraction des rayons X.....	26
B. 2.1. Diffractogramme caractéristique des montmorillonites.....	26
B. 2.2. Diffractogramme des échantillons	26
B. 3. Les analyses thermiques.....	28
B. 3.1. Les courbes thermiques caractéristiques des smectites.....	28
B. 3.2. Les courbes thermiques des échantillons	30
B. 3.2.1. Description	30
B. 3.2.2. La déshydratation.....	30
B. 3.2.3. La deshydroxylation	32
B. 4. La spectroscopie infrarouge	34
B. 4.1. Spectre caractéristique des montmorillonites	34
B. 4.2. Spectres des montmorillonites de référence.....	34
C. RÉCAPITULATIF	36
D. RÉFÉRENCES.....	38

Chapitre II : Les Irradiations

A. INTERACTIONS RAYONNEMENT-MATIÈRE. PRINCIPES FONDAMENTAUX.....	41
A.1. Les interactions rayonnement-matière.....	41
A.1.1. Collisions inélastiques. Ionisation et excitation électronique.....	42
A.1.2. Collisions élastiques	42

A.1.3. Interactions avec des particules chargées	42
A.1.3.1. Le pouvoir d'arrêt	42
A.1.3.2. Parcours de la particule chargée : définitions	43
A.1.3.3. Le cas des électrons	43
A.1.3.4. Le cas des ions	44
A.2. Création de défauts	44
A.2.1. La création d'une paire de Frenkel	45
A.2.2. Les cascades de déplacements	45
A.2.3. L'amorphisation	47
B. LES EXPÉRIENCES D'IRRADIATION	48
B.1. Définition de la dose absorbée, de la fluence et du déplacement par atome.....	48
B.2. Les expériences d'irradiation	49
B.2.1. Les irradiations aux électrons	49
B.2.1.1. Les échantillons	49
B.2.2.2. Conditionnement de l'échantillon et spécificités du porte-échantillon	50
B.2.2. Les irradiations avec des ions. L'amorphisation	50
B.2.2.1. Simulation des irradiations	50
Simulation des irradiations aux ions He ⁺	50
Simulations des irradiations aux ions Kr ⁺	52
B.2.2.2. Les irradiations aux ions He⁺	52
Conditions expérimentales	52
Conditionnement de l'échantillon	52
B.2.2.3. L'amorphisation	54
Irradiations aux ions Kr ⁺	54
Amorphisation par un faisceau électronique	56
Échantillons	56
B.3. Calcul de la dose absorbée et du déplacement par atomes	58
B.3.1. Les irradiations aux électrons	58
B.3.1.1 Calcul de la dose absorbée	58
B.3.1.2 Calcul du déplacement par atomes	58
B.3.2. Les irradiations aux ions He ⁺	60
B.3.2.1 Calcul de la dose absorbée	60
B.3.2.2 Calcul du déplacement par atomes	62
B.3.3. Les irradiations au Microscope Electronique à Transmission	63
B.3.3.1 Calcul de la dose absorbée	63
B.3.3.2 Calcul du déplacement par atomes	63
B.3.4. Les irradiations aux ions Kr ⁺	64
B.3.4.1. Calcul de la dose absorbée	64
B.3.4.2. Calcul du déplacement par atomes	64
C. LES EFFETS D'IRRADIATION DANS LES MINÉRAUX	65
C.1. Les effets d'irradiation	65
C.1.1. Les défauts ponctuels	65
C.1.1.1. Les kaolinites	65
C.1.1.2. Les smectites	66
C.1.2. Accumulation de défauts	66
C.1.2.1. La métamictisation	66
C.1.2.2. L'amorphisation	67
Les micas	67
Les zéolithes	67
Les smectites	68

C.1.3. Effets d'oxydoréduction.....	68
C.2. Simulation d'un stockage par des expériences pilotes	70
C.3. Analogues naturels	71
D. RÉCAPITULATIF.....	73
E. RÉFÉRENCES	75

Chapitre III : La spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique

A. SPECTROSCOPIE PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE	79
A.1. Principes	79
A.2. Les interactions subies par le centre paramagnétique	81
A.2.1. Le facteur g	81
A.2.2. La structure fine	82
A.2.3. Les structures hyperfines et superhyperfines	83
A.3. Les smectites	84
A.3.1. Les éléments de transition.....	84
A.3.2. Les défauts paramagnétiques	86
A.4. Traitement des spectres	86
A.4.1. Appareillage et préparation des échantillons.....	88
A.4.2. Normalisation	88
A.4.3. Attribution des paramètres g	90
A.4.4. Simulation	90
A.4.5. Calcul de concentration.....	90
A.4.5.1. Concentration en unités arbitraires (u.a.): choix d'une ligne de base	90
Pour les défauts	92
Pour le fer.....	92
A.4.5.2. Concentration en unités absolues : étalonnage	94
B. RÉFÉRENCES	97

Chapitre IV : Résultats Les dégâts d'irradiation

A. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	99
A.1. Endommagements structuraux visibles par spectroscopie infrarouge	99
A.2. Etude des spectres des montmorillonites échangées naturelles et irradiées.....	100
A.2.1. Description.....	100
A.2.2. Migration du lithium dans le feuillet argileux.....	102
A.2.2.1.Effet de la migration des cations sur le spectre infrarouge.....	102
A.2.2.2.Mise en évidence de la migration du lithium sous irradiation...	102
A.2.3. Effets radiolytiques dans les montmorillonites irradiées.....	102
A.2.4. Perte des groupements hydroxyles sous irradiation	104
A.3. Conclusions	106
B. LES DÉFAUTS D'IRRADIATION	107
B.1. Les défauts naturels	107
B.1.1. Observation et caractérisation par spectroscopie RPE	107
B.1.1.1. Description des spectres enregistrés en bande X et en bande Q.	107
B.1.1.2. Simulation du spectre en bande X	108
B.1.1.3. Influence de la puissance micro-onde.....	108
Répartition de la population électronique	108
Effet de puissance micro-onde	108

Variations de l'intensité avec la puissance micro-onde	110
B.1.1.4. Orientation du défaut N₁ dans la structure	110
Principes de l'orientation d'un échantillon	110
Préparation de l'échantillon et montage expérimental.....	110
Orientation du centre N ₁	112
B.1.2. Origine et nature des défauts naturels	112
B.1.2.1. Origine	112
B.1.2.2. Nature	114
Description des défauts	114
Modèles possibles de défauts	114
Modèle proposé pour les défauts naturels	117
B.1.3. La stabilité thermique des défauts natifs	119
B.1.3.1. Les recuits isochrones	119
Spectre RPE et courbe de recuits	119
Décomposition des spectres et de la courbe de recuit isochrone	121
Stabilité des défauts naturels	121
B.1.3.2. Les recuits isothermes	123
Courbes de recuits isothermes	123
Loi de décroissance : généralités.....	123
Stabilité du centre N ₁ : temps de demi-vie et énergie d'activation.....	125
B.2. Les défauts d'irradiation artificiels	126
B.2.1. Étude des spectres enregistrés en bande X et en bande Q.....	126
B.2.1.1. Observations en bande X.....	126
B.2.1.2. Observations en bande Q	126
Les défauts d'irradiation artificiels	128
Identification du signal de la montmorillonite MX irradiée à faible dose	130
B.2.1.3. Influence de la nature de l'échantillon	132
B.2.2. La dosimétrie.....	132
B.2.3. Influence de la nature de l'irradiation et de la composition de l'espace interfoliaire	134
B.2.3.1. Influence du rayonnement.....	134
Sur la nature des défauts	134
Sur la courbe de dosimétrie.....	134
B.2.3.2. Influence du cation et de la teneur en eau interfoliaire	136
Effets du cation interfoliaire.....	136
Effets de la déshydratation.....	138
Réversibilité de la déshydratation.....	140
B.3. Conclusions	142
C. RÉFÉRENCES	143

Chapitre V : Résultats. Modifications cristallochimiques du fer structural

A. MODIFICATIONS CRISTALLOCHIMIQUES DU FER STRUCTURAL	147
A.1. Étude par spectroscopie RPE	147
A.1.1. Évolution de la forme du spectre RPE du fer	147
A.1.2. Variations de la concentration en fer visible par RPE	148
A.1.2.1. Evolution de l'intensité du spectre.....	148
A.1.2.2. Variations de la concentration en fer avec la dose	150
A.2. Étude par spectroscopie Mössbauer	150
A.2.1. Spectre caractéristique des montmorillonites	152
A.2.2. Spectre de la montmorillonite MX non irradiée et irradiée.....	152

A.2.2.1. Décomposition et description des spectres Mössbauer	152
Description des spectres.....	154
Paramètres Mössbauer.....	154
A.2.2.2. Modifications structurales du fer	154
Modifications dues à l'oxydation.....	154
Comparaison avec la réduction	156
A.2.2.3. Les effets d'irradiation sur le fer correspondant au sextuplet ..	157
A.3. Facteurs influençant les processus redox	158
A.3.1. La stabilité de l'oxydation au cours du temps	158
A.3.1.1. Évolution des concentrations	158
A.3.1.2. Simulation des variations de la concentration.....	158
A.3.2. Influence de la nature du rayonnement	160
A.3.3. Influence de la nature du cation	162
A.3.4. Influence de la teneur en eau	162
A.3.4.1. Effet de déshydratation.....	164
A.3.4.2. Réversibilité de la déshydratation	164
A.4. Discussion : les mécanismes d'oxydoréduction dans les montmorillonites	164
A.4.1. La réduction.....	164
A.4.1.1. La radiolyse de l'eau	165
A.4.1.2. La réduction des smectites ferriques	165
Modèle de la réduction des nontronites.....	165
Application aux montmorillonites irradiées	166
A.4.2. L'oxydation.....	167
A.4.2.1. Oxydation par radiolyse.....	167
A.4.2.2. Oxydation par agents chimiques.....	168
Modèle des micas altérés.....	168
Application aux montmorillonites irradiées	168
A.5. Évolution de la capacité d'échange cationique sous irradiation	169
A.5.1. Protocole expérimental de mesure de la CEC	170
A.5.1.1. Préparation de la solution mère et des solutions argileuses.....	170
A.5.1.2. Calcul de la CEC	170
A.5.2. Résultats et discussion	172
A.5.2.1. Évolution de la CEC avec la dose.....	172
A.5.2.2. Implications pour l'utilisation de la bentonite MX-80 comme barrière ouvragée.....	172
A.6. Conclusions	174
B. RÉFÉRENCES	176

Chapitre VI : Résultats. Amorphisation des montmorillonites

A. AMORPHISATION DES MONTMORILLONITES.....	181
A.1. Principes de l'amorphisation par des ions lourds.....	181
A.1.1. Mécanisme de l'amorphisation.....	181
A.1.2. Dépendance de la dose d'amorphisation avec la température	182
A.2. Résultats	182
A.2.1. Pour les électrons.....	182
A.2.1.1. Description des courbes d'amorphisation	182
A.2.1.2. Pic de maximum d'amorphisation.....	184
A.2.1.3. Sensibilité des montmorillonites à l'amorphisation	186
Suivant la nature du cation interfoliaire	186
Suivant la nature de l'échantillon.....	187

A.2.2. Pour les ions	187
A.2.2.1 comparaison avec les irradiations aux électrons	187
A.2.2.2 Influence du cation inetrfoliaire	188
A.3. Conclusions	190
B. RÉFÉRENCES	192

Synthèse des résultats

A. MODÈLE D'ENDOMMAGEMENT DE L'ARGILE EN CONTEXTE DE STOCKAGE DE DÉCHETS RADIOACTIFS	193
B. RÉFÉRENCES	197

Conclusion générale

CONCLUSIONS	199
-------------------	-----

Annexe 1 : Outils spectroscopiques

A. OUTILS SPECTROSCOPIQUES.....	203
A.1. Spectroscopie Mössbauer	203
A.1.1. Principes.....	203
A.1.1.1. Description de l'effet Mössbauer.....	203
A.1.1.2. Source Mössbauer	203
A.1.1.3. Émission et absorption sans recul	204
A.1.1.4. Acquisition des données.....	204
A.1.2. Interactions du noyau avec son environnement : paramètres Mössbauer	206
A.1.2.1. Le déplacement isomérique.....	206
A.1.2.2. La séparation quadrupolaire.....	206
A.1.2.3. Les interactions magnétiques	206
L'effet Zeeman	207
La structure superparamagnétique	207
A.1.3. Conditions expérimentales et acquisition	207
A.1.3.1. Conditionnement des échantillons	207
A.1.3.2. Montage expérimental	208
A.1.3.3. Simulation des spectres Mössbauer	208
A.2. La spectroscopie Infrarouge.....	208
A.2.1. Principes	210
A.2.1.1. Description	210
A.2.1.2. Spectrophotomètre IR à transformée de Fourier (FTIR)	210
Principes de la transmission et de la réflexion diffuse	210
Utilisation de la transmission et de la réflexion diffuse	210
A.2.2. Conditions expérimentales et appareillage	210
A.3. La diffraction des rayons X	211
A.3.1. Principes	211
A.3.2. Acquisition et échantillons.....	212
A.4. Les analyses thermiques	212
A.4.1. L'Analyse Thermique Différentielle (ATD)	212
A.4.2. L'Analyse Thermogravimétrique (ATG)	214
B. RÉFÉRENCES.....	215

Annexe 2 : Radiolyse de l'eau argileuse

A. RADIOLYSE DE L'EAU ARGILEUSE	217
A.1. La radiolyse de l'eau. Principes	217
A.1.1. La radiolyse de l'eau pure	217
A.1.1.1. Bilan chimique	217
A.1.1.2. Formation des zones réactives et TEL.....	218
A.1.1.3. Rendement radiolytique.....	219
Définition du rendement radiolytique	219
Influence du TEL et du débit de dose	219
Influence de la température	219
A.1.2. La radiolyse de l'eau argileuse.....	220
A.1.2.1. Les espèces radiolytiques stables.....	220
A.1.2.2. Évolution de l'eau oxygénée avec la dose	220
A.1.2.3. Production d'hydrogène.....	221
A.2. Simulation de la radiolyse de l'eau argileuse.....	222
A.2.1. Le programme CHEMSIMUL	222
A.2.2. Composition d'une eau argileuse	222
A.2.2.1. Concentration en ions	222
A.2.2.2. Teneur en oxygène dissout	222
A.2.2.3. Concentration en ions hydroxyle et hydronium	224
A.2.3. Réactions mises en jeu dans la radiolyse de l'eau argileuse.....	224
A.2.3.1. Réactions avec l'eau	224
A.2.3.2. Réactions avec l'électron hydraté et radical $H^{\bullet}$	224
A.2.3.3. Réactions avec les radicaux hydroxyle et hydroperoxyde.....	225
A.2.3.4. Réactions avec les radicaux $O^{\bullet-}$ et $O_2^{\bullet-}$	226
A.2.3.5. Réactions avec les ions hydrogénocarbonates, carbonates et le radical $CO_3^{\bullet-}$	226
A.2.3.6. Réactions avec les ions sulfates, sodium, potassium	227
A.2.3.7. Réactions avec les ions ferreux et ferriques	227
A.2.4. Rendements radiolytiques	228
A.3. Résultats	228
A.3.1. Évolution de la concentration en produits moléculaires	228
A.3.1.1. H_2, O_2 et H_2O_2	228
A.3.1.2. CO_2	228
A.3.2. Évolution de la concentration des ions dissous.....	230
A.3.3. Discussion	230
A.4. Conclusion	232
B. RÉFÉRENCES.....	234
C. FICHIER D'ENTRÉE DU PROGRAMME CHEMSIMUL.....	236

Annexe 3 : Calcul du TEL électronique

CALCUL DU TEL ÉLECTRONIQUE	239
----------------------------------	-----

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION

Les argiles sont des silicates lamellaires particulièrement abondants à la surface de la Terre. Parmi ces matériaux, les smectites se différencient par leur forte capacité d'échange cationique et par leurs possibilités d'hydratation, ce qui leur vaut le nom d'argiles gonflantes. En effet, la substitution hétérovalente au sein du feuillet crée une charge nette permanente équilibrée par des cations interfoliaires, de telle sorte que l'eau peut s'infiltrer entre les feuillets argileux, et permet ainsi un échange réversible de cations. Du fait de leurs propriétés d'adsorption et de rétention d'eau, les smectites sont des acteurs importants de l'environnement (sols, sédiments). En outre, ces minéraux sont largement exploités dans plusieurs secteurs du monde industriel : alimentaire, cosmétique, chimie et biologie pharmaceutique, génie chimique, travaux publics, environnement.

Les matériaux argileux, constitués principalement de smectite, sont envisagés dans le cadre du stockage des déchets radioactifs de haute activité en formation géologique profonde, tant au niveau de la roche encaissante (argilite) que de la barrière ouvragée placée entre le colis de déchets et le milieu d'accueil (bentonite). L'une des fonctions essentielles demandée à l'argile est de minimiser les transferts des eaux souterraines et des espèces chimiques entre le colis et la biosphère. La compréhension du comportement à long terme des argiles, qui participent au confinement des déchets sur de longues périodes de temps, représente donc un enjeu environnemental primordial. En particulier, il est nécessaire de connaître l'importance des effets d'irradiation pour évaluer d'une part l'évolution de propriétés des smectites (la barrière ouvragée) à proximité du colis (champ proche), et d'autre part l'aptitude des smectites (la barrière géologique) à enregistrer et à retenir des migrations de radioéléments lors de la perte d'étanchéité du colis (champ lointain).

Dans le milieu naturel, les rayonnements issus principalement de ^{40}K et des chaînes de désintégration de l'uranium (^{238}U et ^{235}U) et du thorium (^{232}Th) produisent des défauts ponctuels ou étendus dans la structure des minéraux. Ainsi, de nombreux minéraux renferment des défauts ponctuels qui sont généralement détectés au travers de leurs propriétés optiques, paramagnétiques ou de luminescence (Marfunin 1979) (Clinard Jr & Hobbs 1986). Ces défauts sont classiquement utilisés pour la datation d'objets archéologiques, paléontologiques ou géologiques (Ikeya 1993 et références incluses) lorsque l'absence de matière organique interdit l'utilisation de la datation au carbone 14.

L'utilisation de la spectroscopie par résonance paramagnétique électronique a permis de mettre en évidence des défauts d'irradiation naturels dans la kaolinite (Muller & Calas 1993). Il s'agit de trous électroniques localisés sur des atomes d'oxygène de la structure et différenciés par leur nature, leur cinétique de formation et leur stabilité (Angel *et al.* 1974) (Clozel *et al.* 1994). Il a été montré par ailleurs que ces défauts peuvent être reproduits par des irradiations artificielles (Angel *et al.* 1974) (Muller *et al.* 1992) (Clozel *et al.* 1994) (Allard *et al.* 1994). Sur la base de dosimétries expérimentales, une méthodologie a été établie permettant de mesurer des doses accumulées par la kaolinite et d'estimer des migrations passées de radioéléments dans la géosphère (Muller *et al.* 1992) (Allard & Muller 1998).

Récemment, quelques études ont exploré le comportement des montmorillonites sous irradiations γ en raison des enjeux liés au stockage de déchets radioactifs. Les effets observés restent souvent faibles, voire inexistantes (Plötze *et al.* 2003), compte-tenu des faibles doses absorbées et débits de dose utilisés dans les expériences d'irradiation. Ainsi, une faible réduction du fer de la montmorillonite de Wyoming a été observée à faible dose absorbée (84 kGy), sans modification notable de l'espace interfoliaire (Gournis *et al.* 2000). Lorsque la dose absorbée est plus forte (vers 100-1000 MGy), il est possible d'observer des défauts paramagnétiques (Pushkareva *et al.* 2002) et une augmentation de la capacité d'échange cationique pouvant atteindre 25% (Nikiforov *et al.* 1991). Mais contrairement aux kaolinites, les effets d'irradiation dans les smectites restent encore mal connus.

Ce travail, financé par l'Andra, l'Agence Nationale pour la gestion des déchets radioactifs, consiste donc à effectuer une étude systématique des effets d'irradiation dans une large gamme de dose compatible avec un site de stockage de déchets nucléaires à haute activité. Dans ce but, les effets de rayonnements ionisants (α , β) et non ionisants (ions lourds) sont pris en compte afin d'identifier les effets d'irradiation, de les corrélérer à l'évolution de propriétés physico-chimiques et de déterminer les conditions d'amorphisation de l'argile. Les échantillons choisis pour cette étude sont une montmorillonite contenant des défauts d'irradiation natifs et la montmorillonite extraite de la bentonite MX80, matériau de référence pour le groupe de travail sur les argiles, coordonné par l'Andra.

Dans un premier temps, le stockage des déchets radioactifs de haute activité en formation géologique profonde sera évoqué ainsi que les raisons du choix des smectites. Puis, dans le chapitre I "*La montmorillonite*", un bref rappel de la structure et des caractéristiques des smectites est fait avant de décrire les échantillons, les traitements nécessaires à leur purification et leur caractérisation par des outils variés (analyses chimiques, analyses thermiques, diffraction des rayons X, infrarouge). Le chapitre II "*Les irradiations*" aborde le sujet des principes qui régissent les interactions entre le rayonnement et le matériau au cours des irradiations jusqu'aux conditions expérimentales des expériences menées au cours de ce travail et au calcul de la dose. Dans le chapitre III "*La spectroscopie par Résonance Paramagnétique Électronique Paramagnétique*", une présentation de la technique d'analyse principalement utilisée au cours de la thèse, la Résonance Paramagnétique Électronique, est faite. Les chapitres IV à VI sont consacrés au comportement des montmorillonites sous irradiations, de la création des défauts ponctuels (Chapitre IV "*Les dégâts d'irradiation*") au changement de l'état d'oxydation du fer et ses conséquences sur les propriétés des échantillons (Chapitre V "*Modifications cristallochimiques du fer structural*") et enfin à l'amorphisation complète du matériau (Chapitre VI "*Amorphisation des montmorillonites*"). Une synthèse des résultats afin de modéliser le comportement des montmorillonites dans le contexte du stockage est faite, avant la conclusion de ce travail.

RÉFÉRENCES

Allard T. et Muller J-P (1998) Kaolinite as an *in situ* dosimeter for past radionuclide migration at the Earth's surface. *Applied Geochemistry*, **Vol(13)**: pp. 751-765.

Allard T., Muller J-P, Dran J-C, Ménager M-T (1994) Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites: alpha dosimetry with ion beam irradiation. *Physics and Chemistry of Minerals*, **Vol(21)**: pp. 85-96.

Angel B.R., Jones J.P.E., Hall P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite I. *Clay Minerals*, **Vol(10)**: pp. 247-255.

Clinard Jr F.W. et Hobbs L.W. (1986) Radiation effects in non-metal. Dans: *Physics of radiation effects in crystals*. Johnson, Orlov (Eds.), pp. 387-471.

Clozel B., Allard T., Muller J-P (1994) Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites: new results and a reappraisal of published works. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(42)**: pp. 657-666.

Gournis D., Mantaka-Marketou A.E., Karakassides M.A., Petridis D. (2000) Effect of γ -irradiation on clays and organoclays: a Mössbauer and XRD study. *Physics and Chemistry of Minerals*, **Vol(27)**: pp. 514-521.

Ikeya M. (1993) New applications of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong.

Marfunin A.S. (1979) Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals, Berlin, Heidelberg, New York.

Muller J-P et Calas G. (1993) Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites. Dans: *Kaolin genesis and utilization*. Murray, Bundy, Harvey (Eds.).

Muller J-P, Clozel B., Ildefonse P., Calas G. (1992) Radiation-induced defects in kaolinites: indirect assesment of radionuclide migration in the geosphere. *Applied Geochemistry*, supplement issue, **Vol(1)**: pp. 205-216.

Nikiforov A.S., Kosareva I.M., Savushkina M.K. (1991) The radiation-thermal stability of aluminosilicate minerals. *Russian Journal of Physical Chemistry*, **Vol(65)**: pp. 1169-1171.

Plötze M., Kahr G., Hermanns Stengele R. (2003) Alteration of clay minerals-
gamma-irradiation effects on physicochemical properties. Applied Clay Science, *sous
presse*.

**Pushkareva R., Kalinichenko E., Lytovchenko A., Pushkarev A.,
Kadochnikov V., Plastynina M. (2002)** Irradiation effects on physico-chemical
properties of clay minerals. Applied Clay Science, **Vol**(21): pp. 117-123.

*LE RÔLE DES MONTMORILLONITES DANS
LE STOCKAGE DES DÉCHETS RADIOACTIFS*

1. L'énergie nucléaire en France

Dès le premier choc pétrolier, le nucléaire est apparu pour la France comme la seule option qui s'offrait à un pays ne disposant pas sur son territoire de sources d'énergie suffisantes pour sa consommation. À cet effet fut lancé le plan Messmer en 1974 qui prévoyait la construction de 16 centrales nucléaires. Aujourd'hui, les 58 réacteurs français fournissent environ 80 % de l'électricité du pays.

1.1. Caractéristiques et classification des déchets radioactifs

La plupart des déchets radioactifs proviennent de l'exploitation de ces centrales et des installations connexes. De plus faibles quantités de ces déchets sont produites à travers l'utilisation de l'irradiation et de matières radioactives en médecine, dans l'industrie et la recherche. En France, les déchets sont habituellement classés selon leur niveau de radioactivité et selon la durée pendant laquelle ils émettent un niveau significatif de rayonnements (sous l'appellation vie courte/longue correspondant à des déchets qui perdent plus de la moitié de leur activité en moins/plus de trente ans, Tab.S.1). Ainsi, on distingue :

- Les déchets à très faible activité (TFA). Ce sont les matériaux issus des sites industriels à l'occasion de leur réhabilitation ou de leur démantèlement.
- Les déchets à faible et moyenne activité (FMA) qui constituent en fait 90% du volume total des déchets radioactifs (Fig.S.1). Ce sont les résidus et objets résultant du fonctionnement des installations nucléaires (centrales, usines de retraitement, centres de recherche) et les déchets issus de la médecine, de l'industrie et des laboratoires. Ils sont stockés en surface, ce qui a pour but de mettre le colis à l'abri des agressions de l'eau en particulier, le temps que la radioactivité atteigne un niveau ne représentant plus de risques significatifs pour les populations.

● Les déchets à haute activité et à vie longue (HAVL) qui présentent un niveau élevé de radioactivité ou une durée de vie très longue. Ils regroupent les résidus non valorisables (HA) du combustible usé (produits de fission et transuraniens autre que le plutonium) et les matériaux contaminés lors des opérations de retraitement des éléments radioactifs de longue période (MAVL). Ces déchets à priori les plus dangereux nécessitent (pour ceux qui ont la plus longue durée de vie) d'être confinés pendant des périodes de temps de l'ordre du million d'années, avant que leur radioactivité ne devienne équivalente à celle que l'on peut trouver dans le milieu naturel. Ils ne bénéficient pas, à ce jour, de solution définitive de gestion, mais sont entreposés chez leurs producteurs respectifs.

1.2. La Loi du 30 Décembre 1991

La loi du 30 Décembre 1991 constitue le cadre législatif au sein duquel est abordée la définition des modes de gestion pour les déchets HAVL, elle exige notamment une large exploration des options possibles. Trois voies de recherches complémentaires ont été ainsi prévues :

- La recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation d'éléments à vie longue c'est-à-dire l'étude de la réduction de leur masse et de leur toxicité.
- L'étude des possibilités de stockage réversibles ou irréversibles dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains.
- L'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface

L'Andra a pour mission de concevoir, de réaliser et d'exploiter des centres de stockage dédiés aux déchets radioactifs, les autres axes de recherche étant confiés au CEA.

Activité en TeraBecquerel des déchets (ordre de grandeur)		Vie courte	Vie longue
Rayonnements alpha	Rayonnements beta et gamma	(< 30 ans)	(> 30 ans)
Très Faible activité (TFA)	< 1	Études en cours	
Faible Activité (FA)	5	200	À l'étude (déchets radifères, déchets graphites)
Moyenne Activité (MAVL)	500	200000	• Stockage en surface (Centre de l'Aube) • À l'étude pour les déchets tritiés
Haute Activité (HA)	100000	8000000	À l'étude (loi du 30 Décembre 1991)

Tab.S.1 : Récapitulatif des certaines caractéristiques des déchets radioactifs (Classification, ordre de grandeur de leur activité et les solutions de traitements envisagées). D'après des données Andra (source : <http://www.andra.fr/>).

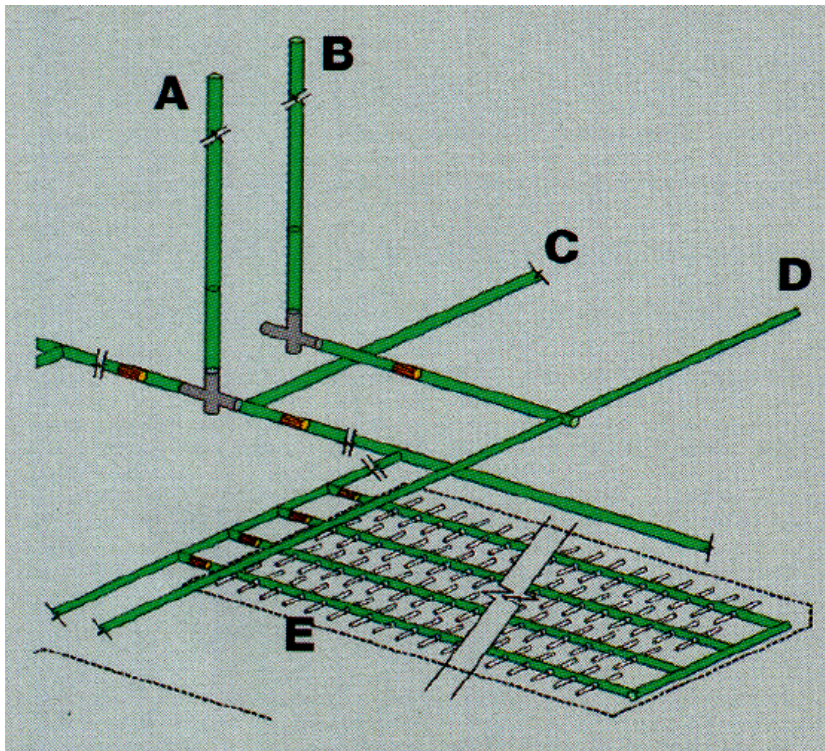


Fig.S.1 : Proportion moyenne en volume des différents types de déchets produits en Union Européenne (source : <http://www.rwm-eu.org/fr/index.asp>).

2. Le stockage en profondeur des déchets radioactifs

Compte tenu de la nécessité d'isoler les déchets pendant de très longues périodes de temps, les chercheurs ont examiné la possibilité d'établir un dispositif de confinement conservant son efficacité pendant de telles durées. Le stockage en profondeur dans des formations géologiques stables est apparu comme un moyen de confinement sûr des matières radioactives à vie longue sur des périodes de plusieurs milliers d'années. Il garantit la réduction à un niveau faible de tout risque d'exposition dû à une intrusion accidentelle par l'homme ou à des bouleversements naturels. L'ensemble des études de faisabilité de pareil ouvrage repose sur **la Règle Fondamentale de Sûreté (RFS) III. 2.f** qui énonce les objectifs guidant les travaux sur le stockage. Elle définit également quelques grands principes, notamment que le stockage doit être constitué par une architecture dite « **multi-barrière** ». Il s'agit en fait, d'interposer un ensemble de barrières entre le déchet et la biosphère, qui retarderont le relâchement et la migration d'espèces dangereuses et toxiques issues du colis. Ces barrières sont le colis lui-même, la barrière ouvragée (matériaux placés entre le colis et la roche naturelle) et les scellements, la barrière géologique.

De manière très général, un stockage géologique peut être représenté comme un ensemble d'alvéoles qui contiennent les colis, elles-même regroupées en modules (Fig.S.2 et 3). L'ensemble est relié par des galeries et l'accès depuis l'extérieur est rendu possible par des puits qui traversent les couches géologiques. Le stockage est conçu par zones dédiées à chaque catégorie de déchets, celles-ci peuvent être réalisées indépendamment les unes des autres en étant suffisamment éloignées pour minimiser les interactions physiques ou chimiques entre ces différents déchets. En fonction de la nature du colis, des options techniques différentes ont été envisagées. Au stade des concepts sélectionnés après la réalisation du Dossier 2001, les concepts horizontaux (en tunnel) ont été privilégiés car ils présentent la meilleure facilité de mise en œuvre et optimisent la gestion des déchets émettant de la chaleur. L'opportunité de placer des barrières ouvragées, notamment autour des déchets HAVL, est encore à l'étude.



- A** : puits d'accès
- B** : puits de ventilation
- C** : vers modules de stockage de combustibles usés
- D** : galerie de ventilation
- E** : modules de stockage pour les déchets HAVL

Fig.S.2 : Schéma de l'ouvrage prévu pour le stockage des déchets radioactifs*.

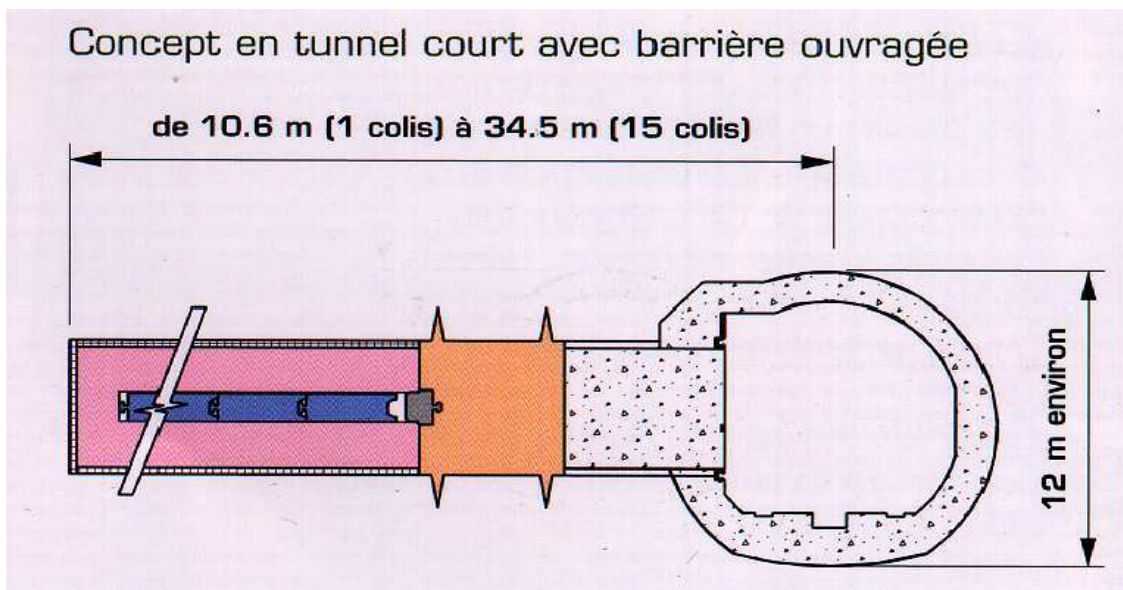


Fig.S.3 : Schéma d'une alvéole pour les déchets HAVL*.

* issue de "Stockage géologique profond : des éléments pour comprendre. Résumé du Dossier 2001 Argile". Collection Les Références, Andra.

3. Le rôle des argiles

En France, les argiles sont envisagées comme matériaux

- de l'ouvrage dans lequel les galeries sont creusées. Le milieu géologique se place au cœur du système de stockage. Le site de Meuse/Haute-Marne pour le laboratoire souterrain est caractérisé par une succession de couches géologiques avec des propriétés hydrogéologies contrastées et c'est dans le Callovo-Oxfordien (roches argileuses) à environ 400-500 m de profondeur, que pourrait être implanté un éventuel stockage (Fig.S.4). Les propriétés hydriques et mécaniques y sont particulièrement favorables et répondent notamment aux objectifs de la RFS III.2.f.
- de la barrière ouvragée : l'argile serait disposée autour des colis et en interface avec le milieu géologique. La fonction aujourd'hui attribuée aux barrières ouvragées est d'être en premier lieu le tampon physico-chimique entre les colis de déchets et le milieu géologique. Elles constitueraient alors une barrière de diffusion pour limiter la lixiviation des colis et le transfert des radionucléides.
- de remplissage de tout ou une partie des ouvrages d'accès aux alvéoles de stockage (galerie d'accès, puits) : l'argile serait le matériau constitutif des scellements. Leur fonction principale est celle d'une barrière hydraulique qui reconstitue les performances initiales du milieu géologique.

Des argiles telles que les bentonites 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 poreux, continu et homogène, de faible perméabilité, en contact hydraulique proche avec les autres composantes du stockage, tolérant et auto-cicatrisant vis-à-vis des perturbations physico-chimiques.



Fig.S.4 : Vue générale des couches géologiques et de l'emplacement du futur laboratoire souterrain. (source : <http://www.andra.fr>).

CHAPITRE I : LA MONTMORILLONITE

A. PRÉSENTATION ET PRÉPARATION DES MONTMORILLONITES

Les smectites, comme les autres minéraux argileux, sont des phyllosilicates hydratés, se présentant sous la forme de très petits cristaux (quelques micromètres) et dont la structure est caractérisée par la superposition de **feuillet**s composés de **couches**.

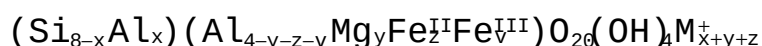
A.1. La structure des smectites

La structure des smectites est constituée par l'empilement de feuillets élémentaires, chacun constitué d'assemblage de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) (Fig.I.1). Celles-ci sont formées par la superposition de plans oxygène délimitant des cavités de forme tétraédrique ou octaédrique, la stabilité étant assurée par la présence de cations à l'intérieur de ces cavités. Les positions tétraédriques sont occupées par des cations Si^{4+} parfois substitués par les ions Al^{3+} , Fe^{3+} et les positions octaédriques par les cations Al^{3+} ou Mg^{2+} substitués respectivement par Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Selon la valence du cation présent en couche octaédrique, le nombre de sites cationiques occupés varie, l'argile est **dioctaédrique** quand l'ion trivalent n'occupe que 2 sites sur 3 et l'édifice cristallin comporte alors des **cavités vacantes**. L'argile est dite trioctaédrique quand tous les sites octaédriques sont occupés.

La structure cristalline de l'ensemble des smectites repose sur l'assemblage dit TOT (**feuille**t de type **2:1**). Le feuillet élémentaire est constitué de deux couches tétraédriques de part et d'autre d'une couche d'octaèdres avec laquelle elles partagent leurs oxygènes internes au feuillet. Du fait de la distorsion due à la mise à l'échelle des deux couches adjacentes, la jonction d'un plan tétraédrique avec un plan octaédrique laisse sur les plans de base du feuillet des cavités dites " **pseudo-hexagonales** " (Fig.I.2).

A.2. La montmorillonite

Les smectites sont des argiles de charge comprise entre 0,2 et 0,6 par demi-maille (Fig.I.3). Les montmorillonites sont des smectites dioctaédriques dont les substitutions isomorphiques sont localisées principalement en couche octaédrique et minoritairement en couche tétraédrique. Ces substitutions créent un déficit de charges positives compensé par l'addition d'une couche cationique (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) en position interfoliaire. La formule générale d'une maille de montmorillonite s'écrit :



où M^+ représente le ou les cations interfoliaires

On ne peut pas donner pour la montmorillonite de groupe de symétrie spatial. Seul le feuillet peut être décrit à l'aide d'un groupe de symétrie plan. La maille est monoclinique de groupe d'espace $C 2/m$ avec comme paramètres de maille :

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

Les dimensions a et b ainsi que l'angle β de la maille cristalline varient suivant le taux de substitution dans les couches. La dimension c varie de 10 à 17,5 Å en fonction du nombre de couches de molécules polaires adsorbées (eau, molécules, matière organique...).

A.2.1. La Capacité d'échange cationique

Les montmorillonites ont la propriété de fixer de façon réversible des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer ces cations. Elle s'exprime en centimoles par kg ($cmol.kg^{-1}$) qui est une traduction dans le système d'unités internationales des milliéquivalents pour 100 g (meq) traditionnellement utilisés. Pour les montmorillonites, elle est généralement comprise entre 80 et 120 $cmol.kg^{-1}$. La CEC reflète le déficit de charge des feuillets. Dans le cas des smectites, elle dépend donc des charges permanentes du matériau argileux. On pourrait croire que la CEC est d'autant plus élevée que les charges structurales sont fortes. C'est en réalité le contraire (exemple des micas) car lorsque les charges structurales sont trop fortes, les cations sont fixés de façon irréversible dans la zone interfoliaire.

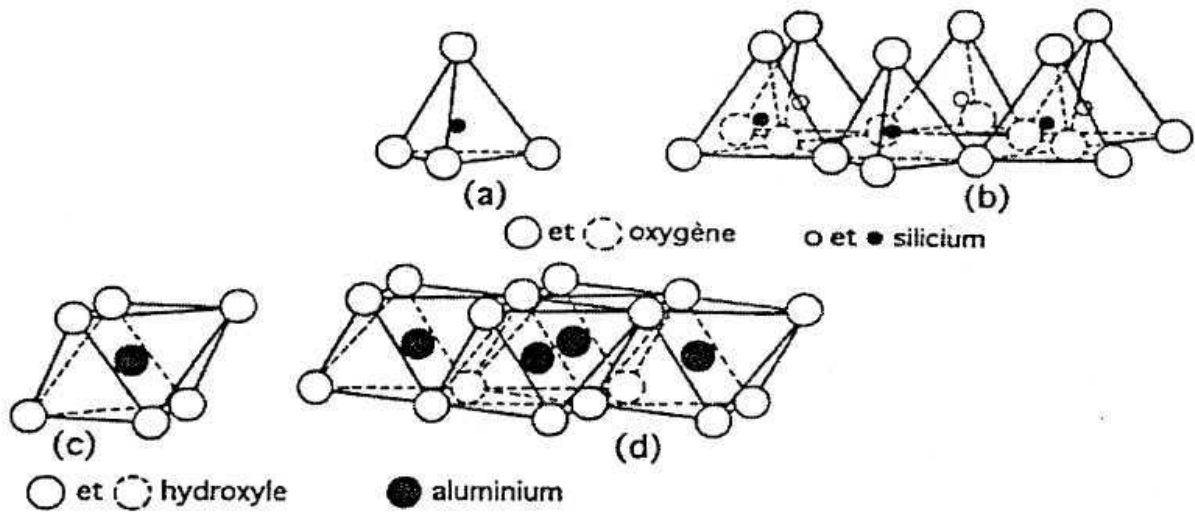


Fig.I.1 : Structures des constituants d'un feuillet argileux a) tétraèdre SiO_4 b) assemblage de tétraèdres formant une couche tétraédrique c) octaèdre Al(OH)_6 d) assemblage d'octaèdres formant une couche octaédrique (Rapport Andra, 2001).

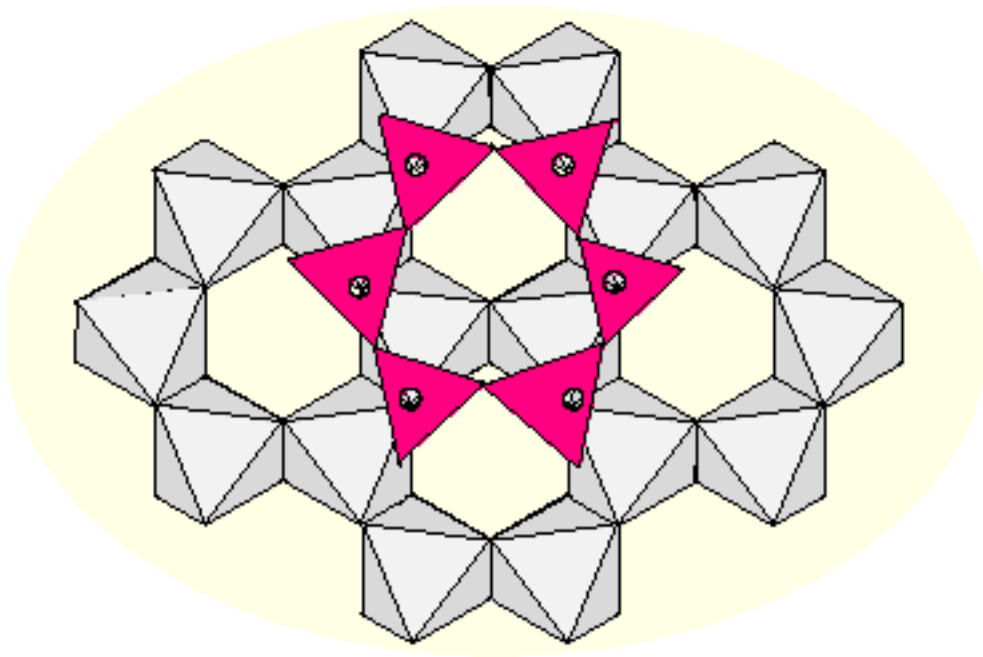


Fig.I.2 : Déformations des couches tétraédriques et octaédriques lors de leur jonction pour former le feuillet argileux (Bouchet *et al.* 2000).

A.2.2. Les possibles états de l'eau dans les smectites

Il est possible de discerner plusieurs grands types d'eau au sein d'un matériau argileux (Fig.I.4) : l'eau libre, l'eau faiblement liée (eau capillaire, physisorbée) et l'eau fortement liée (eau de constitution, eau interfoliaire).

- L'eau **libre** : le terme eau libre regroupe toutes les molécules d'eau qui ne sont soumises à aucune force de la part du feuillet ou des cations échangeables. Elle se déplace librement par gravité dans les vides de taille supérieure à 10 μm .

- L'eau **capillaire** et **physisorbée** : L'eau capillaire est l'eau de remplissage des pores de taille inférieure à 5-6 μm . L'eau physisorbée est quant à elle, une eau fixée par attraction moléculaire sur les feuillets argileux.

- L'eau **adsorbée** et **structurale** : il s'agit de molécules d'eau situées aux environs du feuillet argileux. On distingue l'eau d'hydratation des cations échangeables (eau **interfoliaire**) de l'eau de "**structure**" ou de "**constitution**" qui est fortement liée au feuillet sous forme de groupements hydroxyles. L'eau de constitution est incluse dans la composition chimique des minéraux et fait donc partie de la maille cristalline.

A.3. Préparation des échantillons

Afin de conduire les études de durabilité des barrières ouvragées argileuses en condition de stockage de déchets radioactifs, l'Andra a choisi une argile de référence méthodologique correspondant à divers critères. Le choix s'est porté sur une argile gonflante de type smectite sodi-calcique, la MX-80, retenue par ailleurs par l'institut Svensk Kärnbränslehantering AB (SKB), homologue de l'Andra en Suède. L'ensemble des études menées par l'Andra depuis quelques années sur les comportements physiques et chimiques des matériaux argileux gonflants porte sur cette argile. Cette bentonite constitue donc l'échantillon de référence de ce travail de thèse dont nous extrairons la fraction riche en montmorillonite (MX). Par ailleurs, une montmorillonite (CHI) provenant de la province de Liaoning en Chine a également été sélectionnée en raison de sa pureté minéralogique mais aussi pour la présence de défauts d'irradiation, détectés par Résonance Paramagnétique Électronique. Elle nous a été gracieusement fournie par Iko-Erbslöh (Allemagne).

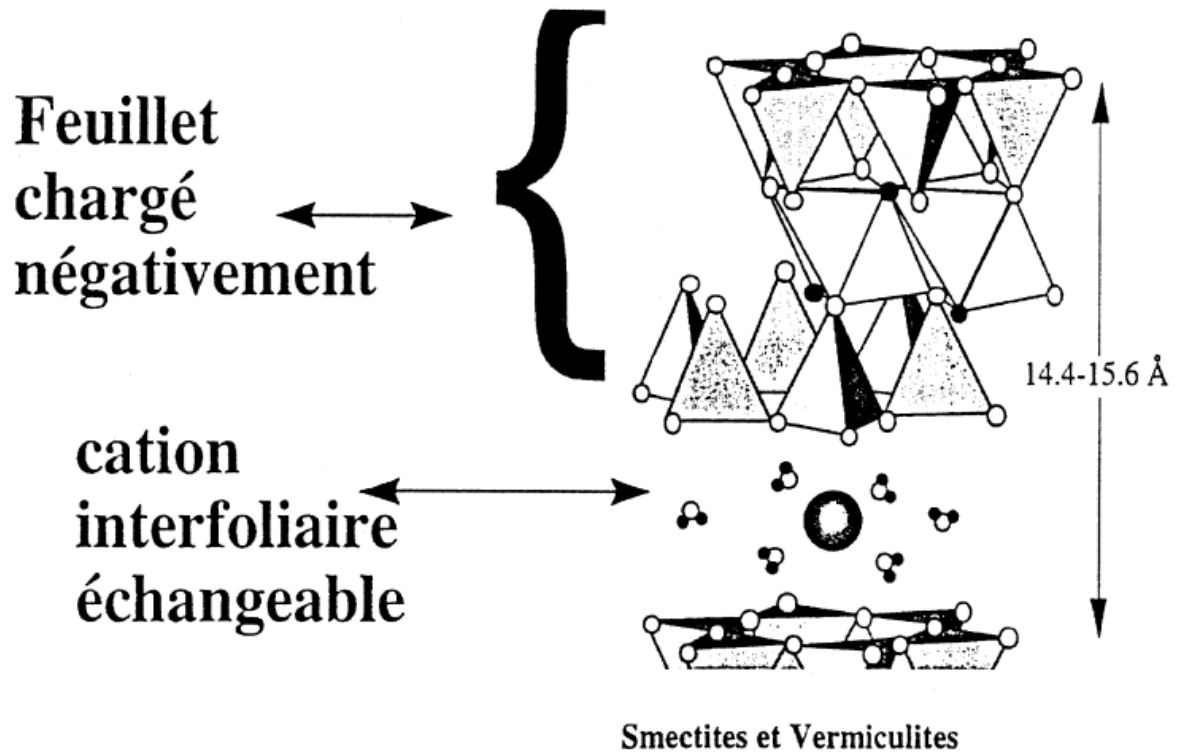


Fig.I.3 : Organisation structurale des smectites avec des substitutions isomorphiques (Rapport Andra, 2001).

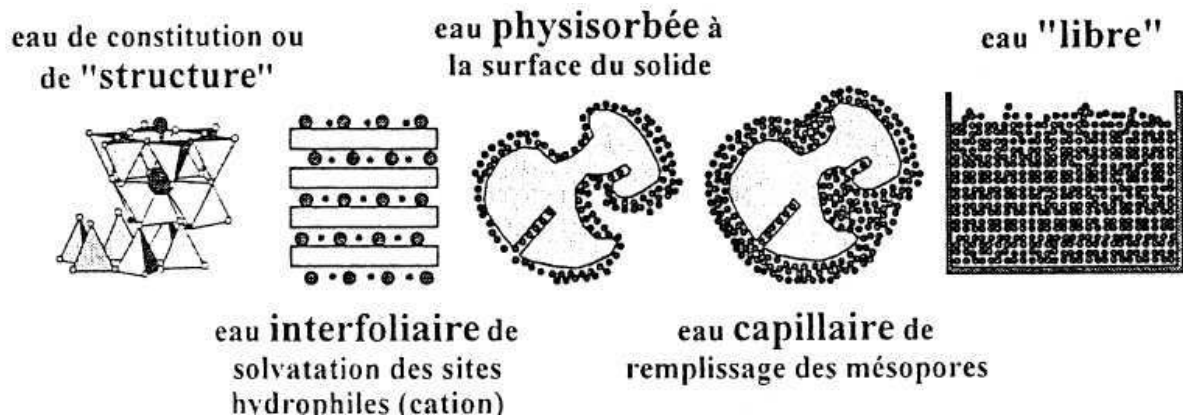


Fig.I.4 : Représentation schématique des différents types d'eau présente dans une particule argileuse (Sauzeat *et al.* 2001).

Du fait de leur mode de formation, les smectites sont en général associées à des phases minérales accessoires (phyllosilicates, quartz, feldspaths...) et des phases organiques (voir pour exemple le diffractogramme de la montmorillonite CHI brute, Fig.I.5). Pour les expériences d'irradiation, il est donc indispensable de purifier la phase montmorillonitique afin d'éliminer les autres phases également sensibles aux rayonnements.

A.3.1. L'extraction de la phase argileuse

La première phase du traitement est l'extraction de la fraction enrichie en montmorillonite par centrifugation (fraction argileuse, granulométrie < 0,5 µm). Cette technique permet de séparer très rapidement les argiles en plusieurs fractions granulométriques. Le temps de centrifugation et la vitesse de rotation sont déterminés à partir de la loi de Stokes dont la formule générale s'écrit (Robert & Tessier 1974) :

$$\text{temps}(\text{min}) = \frac{63 \times 10^8 \eta \log_{10} \frac{R}{d}}{N^2 D^2 \Delta S}$$

avec η viscosité de l'argile ($\eta = 0,01002$ poises)

R rayon de rotation de la centrifugeuse et d distance de l'axe de rotation à la surface du liquide. Pour une centrifugeuse de Géométrie XR-230 (Prolabo), $R = 17$ cm et $d = 8$ cm.

N nombre de tours par minutes ($N = 2000$ tours.min⁻¹)

D diamètre de la particule ($D = 0,5$ µm)

ΔS différence de poids spécifique entre les particules argileuses et le liquide. On a $\Delta S = d_{\text{argile}} - d_{\text{liquide}} = 2,6 - 1 = 1,6$ g.cm⁻³.

L'obtention de la fraction argileuse de la bentonite MX-80 nécessite une centrifugation de 2000 tours.min⁻¹ pendant 13 minutes. Pour recueillir la quasi-totalité de la montmorillonite, 4 cycles de centrifugation ont été effectués pour la quantité d'argile à purifier. Pour cela, le culot, constitué de quartz, de biotite, des feldspaths et de la smectite, est dispersé dans l'eau avant chaque nouvelle extraction.

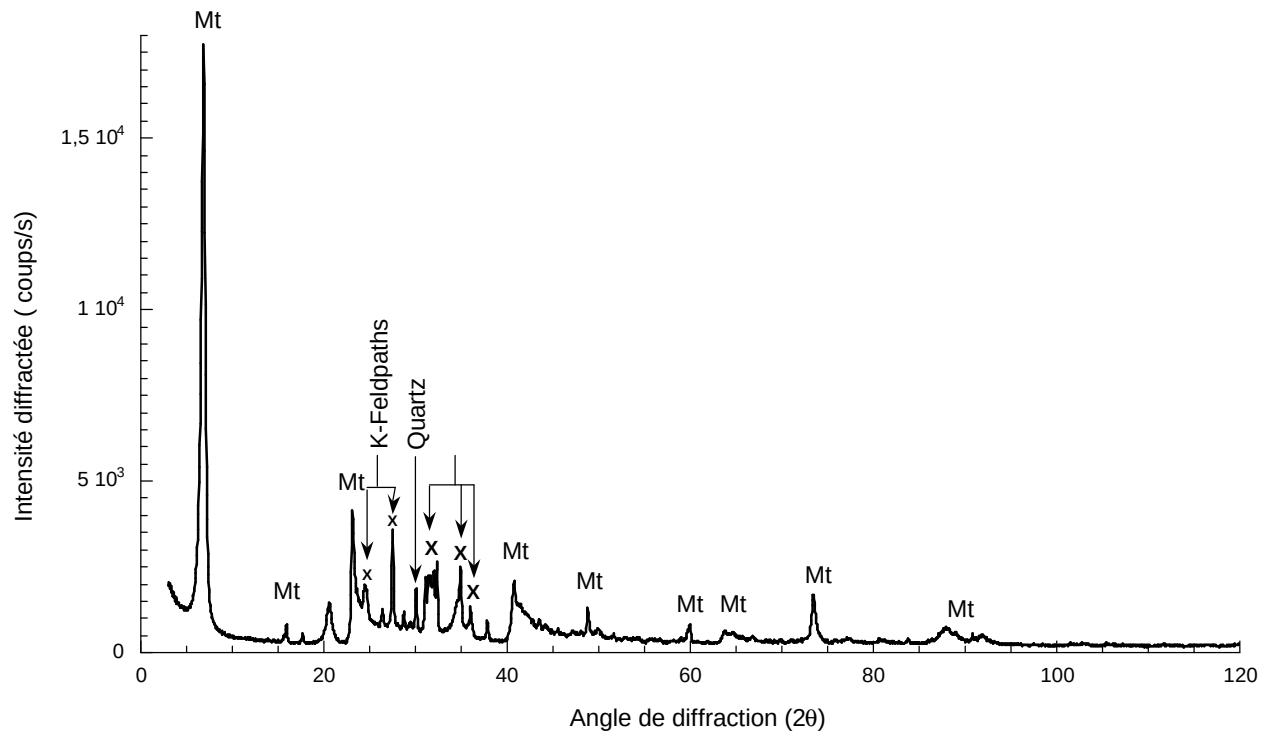


Fig.I.5 : diffractogramme de poudre de la montmorillonite de Chine brute (l'abréviation Mt signale les pics caractéristiques d'une montmorillonite).

Cependant, la fraction ainsi obtenue contient des minéraux (essentiellement du quartz et des feldspaths) autre que la montmorillonite, ce qui nécessite une seconde séparation en fin de traitement.

A.3.2. Les traitements chimiques

Plusieurs traitements chimiques permettent de purifier les argiles. D'après la composition de nos échantillons bruts, une déferrification et une décarbonatation ont été nécessaires.

A.3.2.1. La déferrification

La déferrification est l'extraction sélective des oxydes de fer associés à la montmorillonite. Cette technique est employée pour éliminer le fer trivalent libre (hors du feuillet) associé sous forme d'oxydes à l'argile et ainsi limiter le signal RPE large qui peut recouvrir le signal du fer structural ou d'éventuels défauts d'irradiation. L'élimination des oxydes de fer est obtenue par un traitement basé sur la méthode appelée méthode CBD (Citrates Bicarbonate Dithionite) et proposée par Mehra & Jackson (1960). 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.

A.3.2.2. La décarbonatation

La décarbonatation consiste à disperser 40 g de bentonite (pendant 3 à 4 heures) dans 1 litre d'une solution d'acétate de sodium CH_3COONa (1M) tamponnée à pH 5 par addition d'acide acétique. La suspension est ensuite chauffée à 80 °C pendant 2 heures minimum sous agitation (protocole adapté de Alexiades & Jackson 1966).

A.3.3. L'échange cationique

Pour saturer l'argile en ions sodium, l'échantillon est dispersé dans un litre d'une solution de NaCl (1 M), agité pendant 8 heures puis centrifugé. Ce traitement est répété 3 fois. Puis, l'argile est rincée avec de l'eau ultra pure suivant le cycle dispersion – agitation – centrifugation. Ce cycle est répété jusqu'à ce que l'ajout de quelques gouttes de nitrate d'argent (0,1 N) dans le surnageant n'entraîne plus l'apparition du précipité blanc d' AgCl . Lors du dernier rinçage, seule la partie gel du culot de centrifugation est récupérée (environ 80 % du culot) ce qui garantit la pureté de l'argile recueillie et permet d'éliminer les minéraux en impuretés encore présents dans la fraction fine.

L'ensemble des traitements de purification (de l'extraction à l'échange cationique) est utilisé pour la préparation de la montmorillonite MX en raison des nombreuses phases accessoires présentes dans la bentonite. En revanche, la montmorillonite de Liaoning n'est qu'échangée au sodium, car la majeure partie des minéraux accessoires peuvent être éliminés par centrifugation. La préparation des montmorillonites lithiées, potassiques, calciques et magnésiennes s'effectue à partir de l'argile sodique en suivant le protocole d'échange cationique et en utilisant la solution de chlorure adéquate. On appellera **montmorillonite** ou **argile de référence**, la montmorillonite sodique, traitée et purifiée suivant le protocole exposé précédemment.

B. CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

La caractérisation des échantillons est une étape nécessaire avant l'étude des effets d'irradiations. En effet, la réponse des échantillons aux irradiations peut varier suivant leur composition (teneur en eau, nature des impuretés chimiques piégées dans la structure...) et les différents traitements utilisés au cours de leur purification. C'est donc avant tout pour établir une description précise de l'échantillon que plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées. Ces méthodes comprennent la diffraction par rayons X, l'analyse thermique (ATD et ATG) et la spectroscopie infrarouge.

B.1. Analyses chimiques et formules structurales

Les analyses chimiques permettent de connaître la composition du matériau, des éléments principaux et des impuretés qui peuvent jouer un rôle au cours des processus induits par irradiations. Pour cela, les éléments majeurs et mineurs, la teneur en fer divalent, la quantité de matière organique, et la perte au feu ont été évaluées au Service de Minéralogie et de Cristallographie du Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique de Nancy.

B.1.1. Mode préparatoire

Pour l'analyse des éléments majeurs et mineurs, les montmorillonites subissent une fusion au métaborate de lithium (LiBO_2) suivie d'une mise en solution acide (HNO_3). La solution obtenue est analysée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) pour les majeurs et par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) pour les traces, l'étalonnage est assuré par des standards géochimiques subissant le même traitement. La détermination de la quantité de lithium (pour la montmorillonite lithiée uniquement) s'effectue par absorption atomique (SAA) et pour les mêmes conditions de préparation.

La matière organique est obtenue après combustion de l'échantillon sous O_2 à 1400°C par un dosage au carbone. La teneur en monoxyde de Fer est déterminée par titration

par oxydoréduction après attaque acide (HF-HSO₄) de l'échantillon. La perte en feu des échantillons est réalisée par gravimétrie sur grillage à 1000°C après passage à l'étuve à 110°C. Les erreurs estimées sont de 1-2 % pour les majeurs et traces, de 5% pour FeO et la matière organique.

B.1.2. Analyses chimiques

Les éléments majeurs des montmorillonites (SiO₂, Al₂O₃, MgO...) sont exprimés en pourcentage d'oxydes ramené au poids de l'échantillon préalablement étuvé à 100 °C (Tab.I.1). Les analyses DRX, IR, RPE et Mössbauer indiquent la présence de cristobalite et d'oxydes de fer dans les échantillons purifiés. Pour la teneur en oxyde de fer, il suffit de prendre le pourcentage donné (27 % d'oxydes) par la spectroscopie Mössbauer pour l'échantillon de référence sodique.

B.1.3. Calcul de la formule structurale

Généralement, la méthode utilisée pour le calcul de la formule générale est celle de C. Mauguin, c'est-à-dire que l'on utilise le nombre d'oxygènes contenus dans la maille ou dans la demi-maille (cette méthode est décrite dans *la Minéralogie des argiles* T1 de Caillère *et al.* 1982). Pour calculer la formule structurale, il faut d'abord transformer les pourcentages en poids de chaque oxyde en nombre de molécules

(= $\frac{\% \text{oxyde}}{M_{\text{oxyde}}}$). Puis le nombre de mole de cations et d'oxygène est déduit en

multipliant le nombre de molécule par le nombre d'oxygène ou de cations dans la formule (pour SiO₂, $n_o = \frac{2 \times \% \text{oxyde}}{M_{\text{oxyde}}}$). L'indice du cation i_{cation} dans la formule

structurale brute est déduit en multipliant le nombre de cations par moles d'oxydes par la somme des contributions de l'oxygène (N) et divisé par le nombre n d'oxygène

par maille ($i_{\text{cation}} = \frac{n_{\text{cation}}}{n_o} N$).

Une maille de montmorillonite compte 24 oxygènes, mais, au-delà de 110°C, les cations compensateurs retiennent toujours de l'eau et la mesure de la quantité d'eau dans l'échantillon est peu précise.

Pour se libérer de cette imprécision, il faut tenir compte du pourcentage d'eau dosé et rapporter tous les calculs à 22 oxygènes par maille puisque 4 groupements OH

structuraux s'éliminent pour donner deux molécules d'eau. Le remplissage des sites s'effectue en tenant compte du nombre de sites tétraédriques et octaédriques dans une montmorillonite idéale, il y a 8 sites tétraédriques pour 4 sites octaédriques par maille d'argile (Tab.I.2).

B.2. L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X

La diffraction par rayons X (DRX) permet d'analyser les minéraux à l'échelle de la maille cristalline et donc de déterminer la nature des phases cristallisées. Elle nous donne ici la possibilité de vérifier l'élimination des phases accessoires et par conséquent de s'assurer de la pureté de nos échantillons après les divers traitements physiques et chimiques. Une description théorique de cette technique est proposée en Annexe 1 (v. A1.3).

B.2.1. Diffractogramme caractéristique des montmorillonites

Les diffractogrammes sont réalisés sur des poudres préparées de façon à minimiser toutes orientations préférentielles. La plupart des argiles ont une structure proche dans les directions X et $\square$ les réflexions (hkl) ne sont donc pas caractéristiques de l'argile, ainsi l'identification s'effectue suivant les raies (ool). Pour les montmorillonites, le pic le plus intense correspond à la distance basale (001) qui varie entre 9,6 et 18 Å suivant le nombre de couches d'eau dans l'espace interfoliaire (Molloy & Kerr 1961) (Brown & Brindley 1980).

B.2.2. Diffractogramme des échantillons

Nous avons enregistré les diffractogrammes des argiles MX et CHI sodiques de référence à l'aide d'un goniomètre PW 1710 Philips en utilisant la raie K_{α} du cobalt ($\lambda = 1,7903$ Å) (Fig. I.6). Les paramètres de mailles sont également présentés dans le tableau I.3. Le pic (001) situé vers 12 Å est caractéristique de la montmorillonite. Il traduit un état d'hydratation à une couche d'eau autour du cation Na^{+} . Ses harmoniques (002) à (008) sont reportées sur les diffractogrammes.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	Li ₂ O	TiO ₂	PF	Total	FeO
Chine	56,54	19,81	3,91	1,27	2,99	0,12	0,16	--	0,06	15,35	100,21	0,31
MX calcique	56,51	21,38	2,23	3,53	0,08	2,70	--	--	0,10	12,87	99,40	0,60
MX potassique	59,08	21,80	2,31	3,68	0,30	--	4,14	--	0,09	8,23	99,63	0,50
MX lithiée	59,99	22,53	2,23	3,62	0,11	--	--	1,00	0,10	12,96	99,54	0,50

Tab.I.1 : Teneurs pondérales exprimées en pourcentage de masse d'oxyde par rapport à la masse d'échantillon.

Échantillon	Formule structurale
Montmorillonite CHI	$(\text{Si}_{7,90}\text{Al}_{0,10})(\text{Al}_{3,07}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,1}^{\text{III}}\text{Fe}_{0,01}^{\text{II}})\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,02}\text{K}_{0,03}$
Montmorillonite MX sodique*	$(\text{Si}_{7,96}\text{Al}_{0,04})(\text{Al}_{3,10}\text{Mg}_{0,56}\text{Fe}_{0,18}^{\text{III}}\text{Fe}_{0,16}^{\text{II}})\text{Na}_{0,76}$
Montmorillonite MX calcique	$(\text{Si}_{7,72}\text{Al}_{0,28})(\text{Al}_{3,19}\text{Mg}_{0,49}\text{Fe}_{0,20}^{\text{III}}\text{Fe}_{0,07}^{\text{II}})\text{Ca}_{0,39}\text{Na}_{0,02}\text{Ti}_{0,01}$
Montmorillonite MX potassique	$(\text{Si}_{7,72}\text{Al}_{0,28})(\text{Al}_{3,10}\text{Mg}_{0,47}\text{Fe}_{0,31}^{\text{III}}\text{Fe}_{0,05}^{\text{II}})\text{K}_{0,70}\text{Na}_{0,07}\text{Ti}_{0,01}$
Montmorillonite MX lithiée	$(\text{Si}_{7,71}\text{Al}_{0,28})(\text{Al}_{3,28}\text{Mg}_{0,44}\text{Fe}_{0,20}^{\text{III}}\text{Fe}_{0,05}^{\text{II}})\text{Li}_{0,70}\text{Na}_{0,03}\text{Ti}_{0,01}$

Tab.I.2 : Formules structurales des montmorillonites de référence par O₂₀(OH)₄

*d'après Sauzeat *et al.* 2002

L'absence de tout autre pic révélateur de minéraux accessoires confirme le succès du traitement de purification, hormis pour la montmorillonite MX pour laquelle la cristobalite est présente (pic majeur à 4,05 Å) (Brown & Brindley 1980). En fait, la dimension des cristaux de cristobalite se situe bien en dessous de la limite supérieure des particules argileuses ($< 2 \mu\text{m}$), il n'est donc pas rare de trouver de la silice colloïdale associée à la fraction argileuse mais il n'est alors pas possible de l'éliminer.

B.3. Les analyses thermiques

Les méthodes d'analyse thermique des solides (ATD, ATG, DSC...) permettent l'étude du comportement de tout matériau solide subissant des modifications de composition (déshydratation, décomposition, oxydation...) ou/et de structure (transition, changement de phase) en fonction de la température. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température, perte principalement due, dans le cas des argiles, au départ des différents types d'eau associés au feuillet dans la structure. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste quant à elle à enregistrer la différence de température entre l'échantillon et la substance de référence en fonction de la température pendant que l'échantillon et la substance de référence sont soumises à un programme de variation de température dans une atmosphère gazeuse contrôlée. Une présentation plus complète de l'ATD et de l'ATG est faite en Annexe 1 (v. A1.4).

B.3.1. Les courbes thermiques caractéristiques des smectites

La courbe ATD d'une smectite se compose typiquement de deux pics principaux, deux larges endothermes correspondant à la déshydratation et à déshydroxylation de l'argile. La courbe ATG se décompose quant à elle en trois domaines : deux ruptures de pentes entre 30-150 et à partir de 600°C relative respectivement à la perte de l'eau physisorbée, capillaire et au cours de la déshydroxylation, et un pseudo-plateau entre 150 et 600°C qui traduit la déshydratation. Le comportement thermique et la forme des courbes ATG et ATD dépendent de la structure et de la composition du matériau. En effet, le taux de substitution, l'énergie de liaison des groupements hydroxyles, la nature du cation interfoliaire sont autant de facteurs qui influencent la forme des courbes thermiques (MacKenzie & Bishui 1958) (MacKenzie & Caillère 1975).

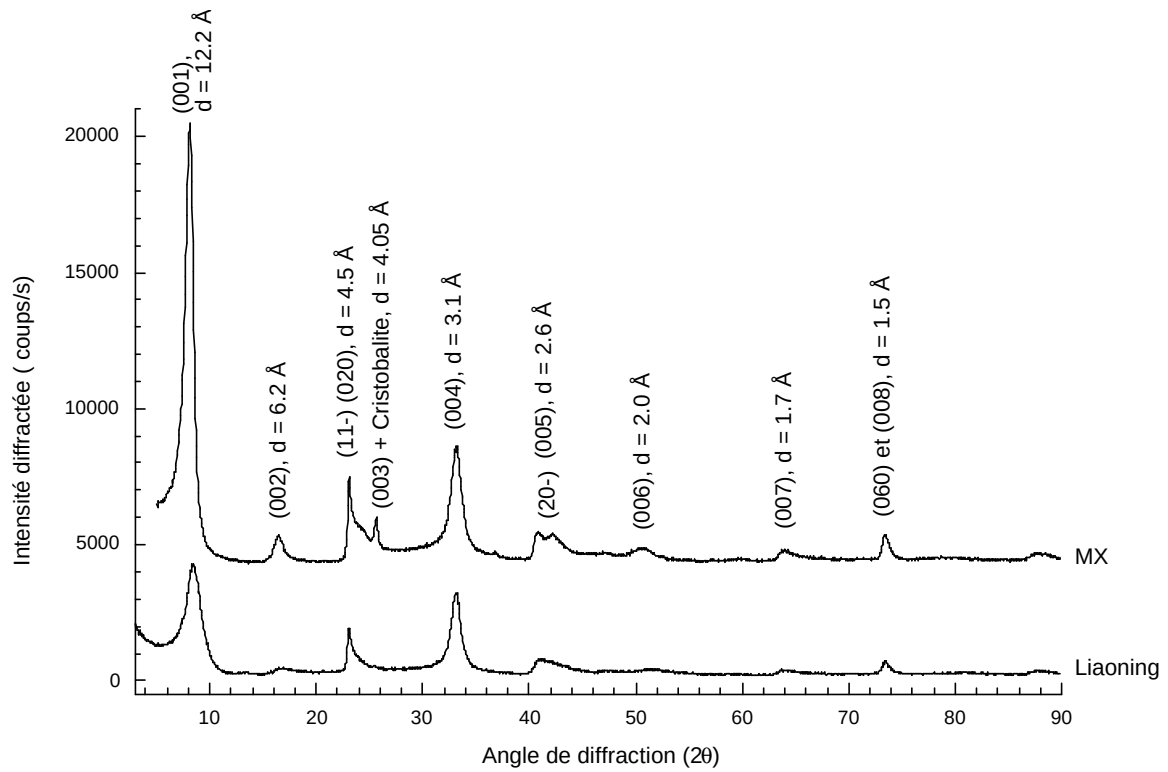


Fig.I.6 : Diffractogrammes de poudre des montmorillonites MX et Liaoning de référence échangées au sodium. Fraction gel < 0,5 μm .

Échantillons	a (Å)	b (Å)	c (Å)
CHI	5,18	8,98	12,0
MX	5,19	8,98	12,2

Tab.I.3 : Paramètres de mailles des montmorillonites CHI et MX sodiques de référence (Vantelon 2001).

B.3.2. Les courbes thermiques des échantillons

B.3.2.1. Description

Les courbes d'ATD et ATG de la montmorillonite MX de référence saturée en Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} ont été enregistrées (Fig.I.7 et 8). Les températures de l'ATG et les pertes en eaux correspondantes sont reportées dans le tableau I.4. La quantité d'eau perdue pour chaque cation au cours du processus de chauffage ainsi que les températures de transition sont cohérentes avec les données proposées dans la littérature (Schultz 1969) (Bishop *et al.* 1994) (Frost *et al.* 2000) (Bray & Redfern 2000) (Zabat & Van Damme 2000). L'ATG complète les informations fournies par l'ATD dans le sens où à une endotherme sur la courbe ATD peuvent correspondre plusieurs inflexions sur la courbe ATG traduisant autant de processus intermédiaires. La dérivée de la courbe ATG permet de mieux mettre en évidence ces inflexions. Par contre, la nature du cation entraîne une grande variété d'étapes transitoires au cours de la déshydratation et/ou de la déshydroxylation, selon la quantité d'eau dans l'argile, le potentiel ionique du cation...

B.3.2.2. La déshydratation

La déshydratation a lieu sur une gamme de température s'étendant de 40 à 300°C. Elle se rapporte à l'élimination de l'eau physisorbée et adsorbée (eau interfoliaire) et correspond au premier pic endothermique de la courbe ATD. Elle peut se dérouler en plusieurs étapes intermédiaires ce qui se traduit par autant d'épaulement et points d'inflexion sur les courbes thermiques. Le pic endothermique large qui correspond à la première perte en masse située entre 40 et 60°C est indépendant de la nature du cation interfoliaire, il est dû au départ de l'eau physisorbée qui interagit uniquement avec la surface de l'argile et se retrouve pour tous les cations. Les autres transitions, situées entre 60 et 100°C, dépendent de la nature du cation interfoliaire car la température et la multiplicité des transitions sont liées au pouvoir polarisant ou potentiel ionique du cation (Midgley & Gross 1956) ((Zabat & Van Damme 2000)). En effet, plus le potentiel ionique est important, plus le cation maintiendra fortement l'eau dans sa sphère de coordination. Il sera alors d'autant plus difficile d'éliminer cette eau donc les températures de déshydratation seront plus élevées et le nombre d'étapes transitoires d'élimination sera plus important (Fig.I.9 et Tab.I.5).

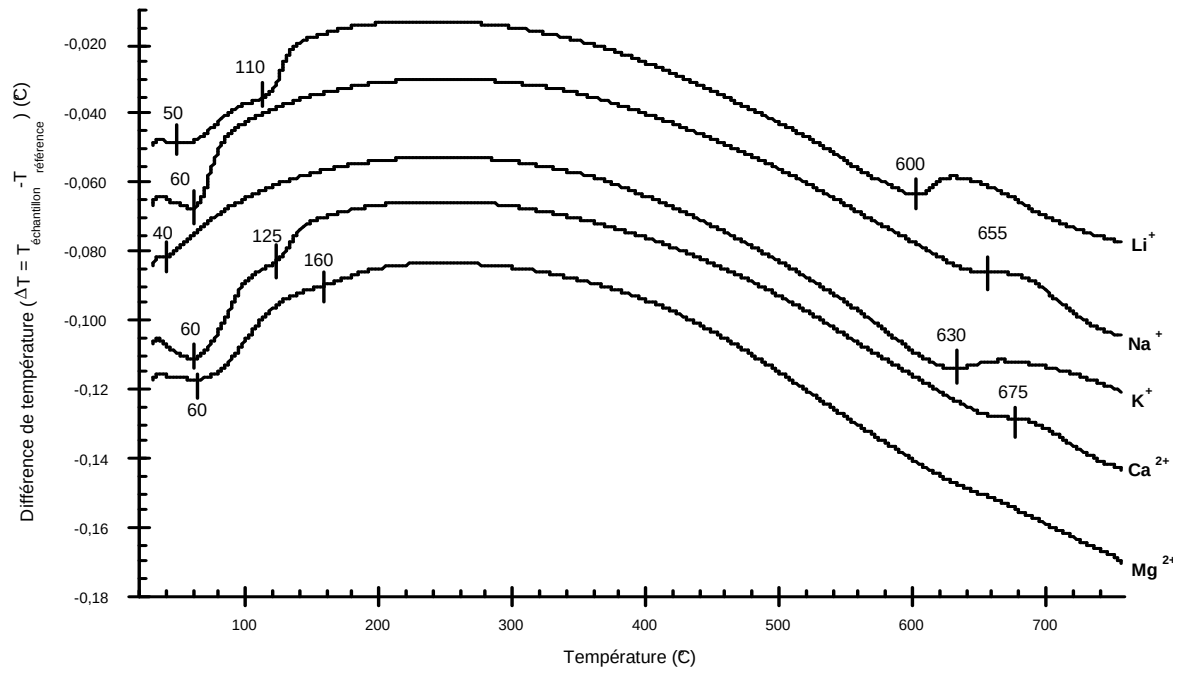


Fig.I.7 : Courbe ATD de la montmorillonite MX de référence saturée en Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} . Principaux pics endothermiques.

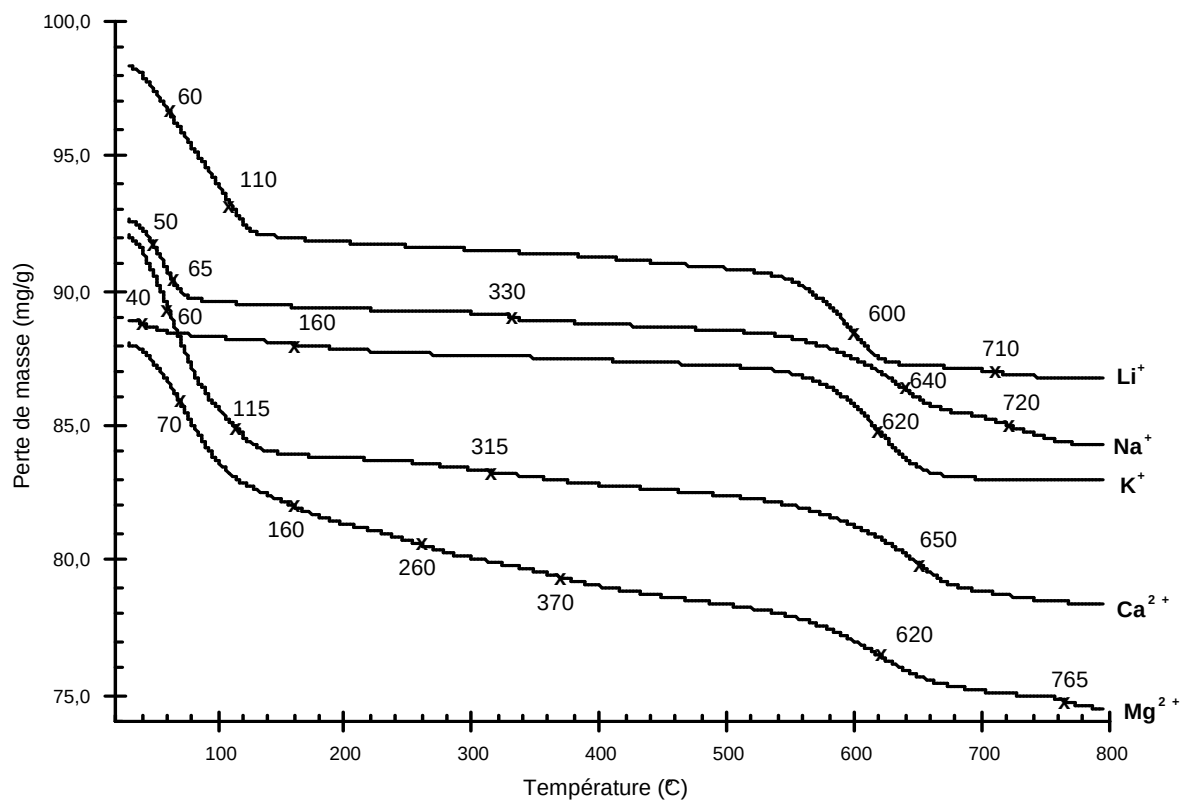


Fig.I.8 : Courbes ATG de la montmorillonite MX de référence saturée en Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} (Chaque x correspond à un point d'inflexion de la courbe).

B.3.2.3. La déshydroxylation

La déshydroxylation peut débuter vers 300°C avant la fin complète de la déshydratation ce qui se traduit par une inflexion au milieu du plateau sur la courbe ATG du sodium, calcium et magnésium. Cette perte en eau est communément observée pour toutes les smectites (Schultz 1969) (Frost *et al.* 2000). La déshydroxylation est maximale vers 600°C, correspondant au second pic endothermique de la courbe ATD. Les énergies d'activation de la déshydroxylation ont été calculées, elles permettent de séparer les échantillons en deux groupes (Tab.I5). D'une part les montmorillonites potassiques, sodique et calcique avec des valeurs d'énergie d'activation voisines compte tenu de l'erreur de mesure, et d'autre part l'argile magnésienne (et par analogie l'argile lithiée) avec une énergie d'activation nettement plus faible qui correspond également à des températures de déshydroxylation plus basses par rapport aux autres cations (Bray & Redfern 2000). D'après les nombreuses études effectuées sur les montmorillonites chauffées et la migration de cation interfoliaire, il est établi que le magnésium est l'un des cations, avec le lithium, qui est assez petit pour migrer dans les cavités octaédriques vacantes du feuillet argileux. D'un autre côté, le sodium, le potassium et le calcium sont trop gros et restent dans les cavités pseudo hexagonales à la surface du feuillet (Emmerich *et al.* 1999) (Madejova *et al.* 1999) (Emmerich *et al.* 2001). Les cations situés dans le réseau silicaté sont plus à même à stabiliser la structure en neutralisant l'oxygène résiduel de la déshydroxylation ce qui correspond à un état de plus basse énergie donc à une température de déshydroxylation moins élevée. Dans le cas des échantillons de ce travail, on retrouve la séparation entre les petits cations (Li^+ , Mg^{2+}) avec des températures de déshydroxylation plus basses (600-630°C au lieu de 650-675°C suivant les courbes ATG et ATD) que pour les gros cations (Na^+ , Ca^{2+}). En revanche, l'argile potassique ne rentre pas dans cette logique car à ce gros cation correspond une température de déshydroxylation aussi faible que pour le lithium ou le magnésium. Ceci est peut-être dû à la structure anhydre proche de celle d'un mica de l'argile potassique après déshydratation qui conférerait à l'argile une stabilité intermédiaire après déshydroxylation, d'où une température de déshydroxylation relativement basse.

	0-70°C	100-115°C	160°C	260°C	310-370°C	600-650°C	710-760°C
Li⁺	3,36	3,22	0,83	--	--	4,82	1,6
Na⁺	4,62	--	--	--	1,31	2,66	1,38
K⁺	0,16	--	--	--	--	3,18	--
Ca²⁺	4,84	4,26	--	--	1,6	3,35	--
Mg²⁺	3,05	--	4,01	1,39	1,17	2,86	1,74

Tab.I.4 : Températures et perte de masse en eau des courbes ATG de la montmorillonite MX de référence saturée en Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺.

	Potentiel ionique (charge/r _{ionique})	E _a (kJ.mol ⁻¹) (Bray & Redfern 2000)
Li⁺	1,11	--
Na⁺	0,86	251 ± 17
K⁺	0,66	254 ± 8
Ca²⁺	1,75	261 ± 22
Mg²⁺	2,32	176 ± 20

Tab.I.5 : Potentiel ionique et énergie d'activation de la déshydroxylation pour les ions Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺.

B.4. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR complète les résultats des analyses chimiques, thermiques et minéralogiques. Le cas des argiles est difficile en raison de la complexité de sa maille cristalline et des nombreux défauts qui y sont présents. Un rappel théorique ainsi qu'une présentation des deux techniques utilisées au cours de ce travail sont présentés en Annexe 1 (v. A1.2).

B.4.1. Spectre infrarouge caractéristique des montmorillonites

Les groupements OH du feuillet présentent des vibrations qui se concentrent dans deux régions du spectre IR d'argile ; le massif d'élongation centré vers 3630 cm^{-1} et la région des déformations ($1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$). On distingue plusieurs bandes selon le cation en substitution de l'aluminium (AlAlOH, AlFeOH, AlMgOH...). Les vibrations liées au réseau silicaté Si-O se situent vers $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (pour les élongations) et vers $450\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ (pour les déformations Al-O et Al-O-Si). Les autres bandes possibles sont dues essentiellement à l'eau contenue dans la montmorillonite (eau libre mais aussi eau interfoliaire) avec des bandes localisées vers 3400 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} correspondant respectivement à la vibration d'élongation de la liaison O-H et à la vibration de déformation de H-O-H. Les contaminants organiques peuvent être présents en impuretés dans la structure argileuse, leur présence donne une bande d'élongation C-H à 2950 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} et parfois une bande d'absorption due au groupement carbonyle dans la région $1600\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$. La montmorillonite peut enfin être associée à des carbonates dont la bande caractéristique se situe à 1400 cm^{-1} (vibration de C=O).

B.4.2. Spectre infrarouge des montmorillonites de référence.

Nous avons enregistré les spectres IR à transformée de Fourier à l'aide d'un spectromètre Nicolet 5DX. Ils sont présentés en figure I.10 et les transitions sont regroupées dans le tableau I.6. On retrouve le fait que la montmorillonite CHI est relativement pauvre en fer, la bande de déformation AlFeOH n'étant pas visible sur le spectre IR. On constate également la présence d'éléments autres que la montmorillonite comme la cristobalite (bande caractéristique $\sim 795\text{-}800\text{ cm}^{-1}$).

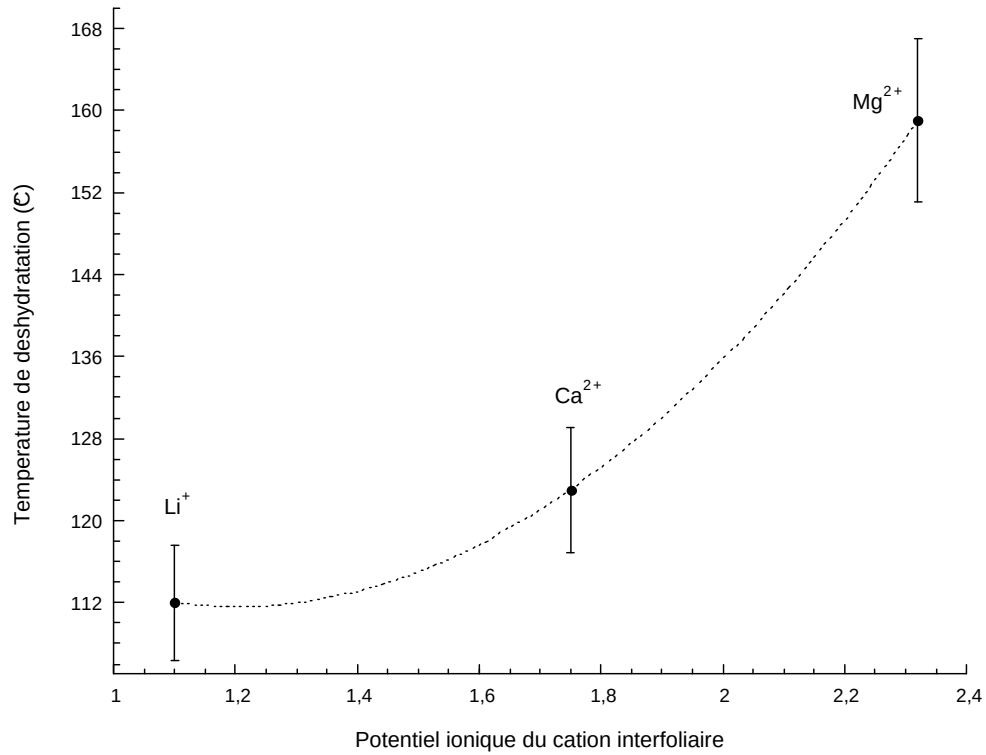


Fig.I.9 : Courbe de température de déshydratation en fonction du potentiel ionique du cation interfoliaire. Modélisation avec une parabole d'équation $y = 166,34 - 91,085x + 37,897x^2$.

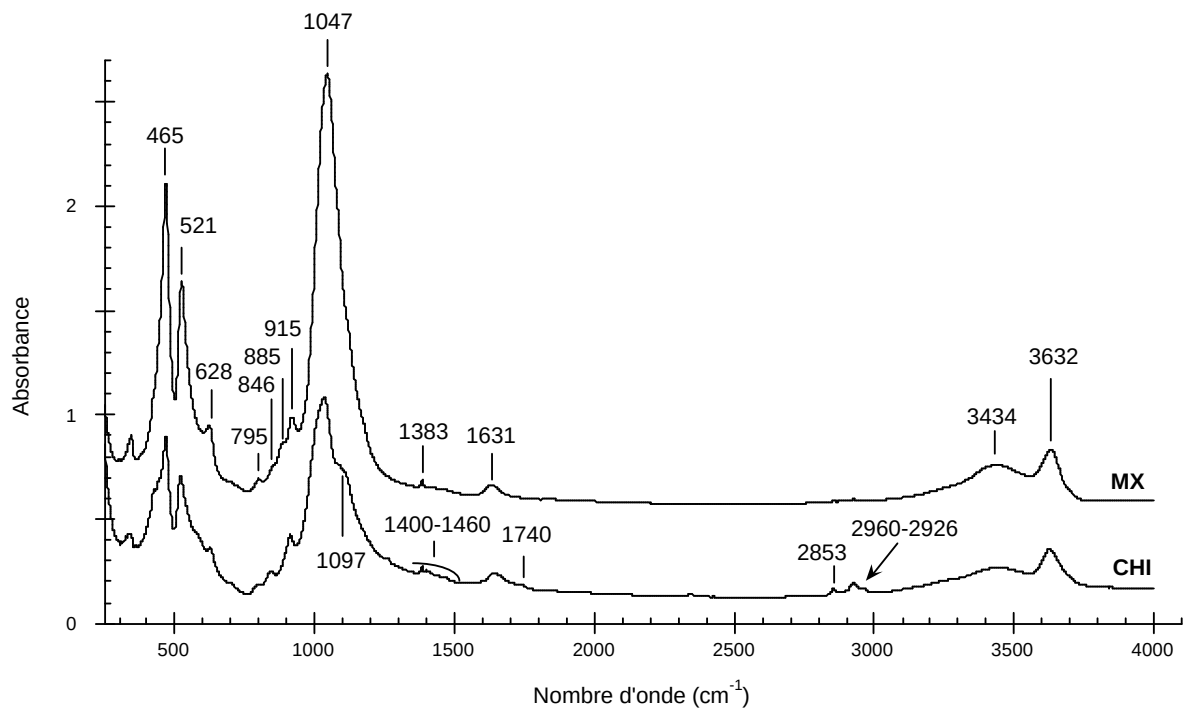


Fig.I.10 : Spectres infrarouge en transmission des argiles de référence MX et CHI sodiques.

C. RÉCAPITULATIF

Les argiles utilisées au cours de ce travail sont des smectites dioctaédriques de type montmorillonites. Les principales caractéristiques de ces argiles sont de présenter une charge de feuillet non nulle et un espace interfoliaire constitué de cations entourés d'une ou plusieurs couches d'eau. Les montmorillonites choisies sont la montmorillonite extraite de la bentonite MX-80, argile de référence pour le groupe de travail sur les argiles, coordonné par l'Andra, et une montmorillonite provenant de la province de Liaoning (Chine) qui présente la particularité de contenir des centres paramagnétiques.

Une purification des échantillons a été entreprise consistant en une centrifugation pour recueillir la fraction riche en montmorillonite, une déferrification pour éliminer les oxydes et oxyhydroxydes de fer, une décarbonatation et enfin un échange cationique pour saturer l'argile en sodium, lithium, potassium, calcium ou magnésium selon les besoins des expériences. La caractérisation des montmorillonites de référence a été également faite. Ainsi, les formules structurales ont été établies à partir des analyses chimiques. L'utilisation de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie infrarouge a permis de vérifier la pureté minéralogique des échantillons. L'analyse thermique par ATD et ATG donne les différents états d'hydratation des échantillons en fonction de la température.

MX	CHI	Attribution	Références
3632	3626	OH du réseau, principalement AlAlOH (s)	(Besson & Drits 1997)
3435	3446	OH (s), eau et matière organique	(Farmer & Palmieri 1975)
--	2960, 2926, 2853	C-H, matière organique (s)	(Wojtkowiak & Chabanel 1977)
--	1740	C=O, matière organique (s)	
1643	1642	H-O-H (b), eau	(Farmer & Palmieri 1975)
--	1400 et 1460	C-H, matière organique (b)	(Wojtkowiak & Chabanel 1977)
1097	--	Si-O hors du plan (s)	(Farmer & Russel 1964)
1033	1047	Si-O de Al ₂ OH (s)	(Farmer & Russel 1964)
			(Goodman <i>et al.</i> 1976)
912	915	AlAlOH (b)	(Farmer & Russel 1964) (Goodman <i>et al.</i> 1976)
885	--	AlFeOH(b)	
846	842	AlMgOH (b)	
795	795	Si-O du quartz ou de la cristobalite	(Craciun 1984)
			(Madejova <i>et al.</i> 2002)
628	628	Vibrations couplées Al-O et Si-O	(Goodman <i>et al.</i> 1976)
521	520	Al-O-Si (b)	(Farmer & Russel 1964)
465	470	Si-O-Si (b)	

NB : (b) pour déformation, (s) pour élancement

Erreur sur le nombre d'onde de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$

Tab.I.6 : Bandes de déformations et d'élancements observées dans les spectres IR des montmorillonites sodiques CHI et MX de référence.

D. RÉFÉRENCES

Alexiades C.A. et Jackson M.L. (1966) Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(14): pp. 35-52.

Besson G. et Drits V.A. (1997) Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part I : Identification of the OH stretching bands. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(45): pp. 158-169.

Bishop J.L., Pieters C.M., Edwards J.O. (199□) Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(42): pp. 702-716.

Bouchet A., Meunier A., Sradini P. (2000) Minéraux argileux - Structures cristallines - Identification par diffraction de rayons X. Avec CD-ROM. *Bull. Centre Rech. Elf Explor. Prod., Mém.* 23, p. 136.

Bray H.J. et Redfern S.A.T. (2000) Influence of counterion species on the dehydroxylation of Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Na^{+} - and K^{+} -exchanged Wyoming montmorillonite. *Mineralogical Magazine*, **Vol**(64): pp. 337-346.

Brown G. et Brindley G.W. (1980) Diffraction Procedures for Clay minerals Identification. Dans : *Crystal Structure of Clay Minerals and their X-rays Identification*. Brindley, Brown (Eds.), pp. 348-355.

Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982) Annexe : Exemple de calcul de formule structurale. Dans : *Minéralogie des argiles. I. Structure et propriétés physico-chimiques*. Masson (Ed.), Paris, New York, Barcelone, Milan Mexico, Rio de Janeiro, pp. 134-135.

Craciun C. (198□) Influence of the Fe^{3+} for Al^{3+} octahedral substitutions on the IR spectra of montmorillonite minerals. *Spectroscopy Letters*, **Vol**(17): pp. 579-590.

Emmerich K., Madsen F.T., Kahr G. (1999) Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic *cis*-vacant montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(47): pp. 591-604.

- Emmerich K., Plötze M., Kahr G. (2001)** Reversible collapse and Mg^{2+} release of de- and rehydroxylated homoionic *cis*-vacant montmorillonites. *Applied Clay Science*, **Vol**(19): pp. 143-154.
- Farmer V.C. et Russel J.D. (1966)** The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta*, **Vol**(20): pp. 1149-1173.
- Farmer V.C. et Palmieri F. (1975)** The characterization of soil minerals by Infrared spectroscopy. *Dans : Soil components- Vol*(2) : Inorganic Components. Gieseking (Ed.), New York, Heidelberg, Berlin, pp. 573-670.
- Frost R.L., Ruan H., Klopogge J.T., Gates W.P. (2000)** Dehydration and dehydroxylation of nontronites and ferruginous smectite. *Thermochimica Acta*, **Vol**(346): pp. 63-72.
- Goodman B.A., Russel J.D., Fraser A.R., Woodhams F.W.D. (1976)** A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(24): pp. 53-59.
- MacKenzie R.C. et Bishui B.M. (1958)** The montmorillonite differential thermal curve. Part. II Effect of exchangeable cations on the dehydroxylation of normal montmorillonite. *Clay Minerals Bulletin*, **Vol**(2): pp. 276-286.
- MacKenzie R.C. et Caillère S. (1975)** The thermal characteristics of soil minerals and the use of these characteristics in the quantitative determination of clay minerals in soils. *Dans : Soil components- Vol*(2) : Inorganic Components. Gieseking (Ed.), New York, Heidelberg, Berlin, pp. 529-572.
- Madejova J., Arvaiova B., Komadel P. (1999)** FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Li^{+} montmorillonites. *Spectrochimica Acta Part A*, **Vol**(55): pp. 2467-2476.
- Madejova J., Janek M., Komadel P., Herbert H.-J., Moog H.C. (2002)** FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinity salt solution systems. *Applied Clay Science*, **Vol**(20): pp. 255-271.
- Midgley H.G. et Gross K.A. (1956)** Thermal reactions of smectites. *Clay Minerals Bulletin*, pp. 79-90.
- Molloy M.W. et Kerr P.F. (1961)** Diffractometer patterns of A.P.I reference clay minerals. *American Mineralogist*, **Vol**(46): pp. 594-598.
- Rapport Andra (2001)** Référentiel Matériaux. Tome 2 : Les matériaux argileux. C.RP.AMAT.01.060.

Robert M. et Tessier D. (197□) Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. Annual agronomy, **Vol**(25): pp. 859-882.

Sauzeat E., Guillaume D., Villiéras F., Dubessy J., François M., Pfeiffert C., Pelletier M., Ruck R., Barrès O., Yvon J., Cathelineau M. (2001) Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX-80. Rapport "Groupe Argile" C.RP.OLEM.01-001, p. 67.

Schultz L.G. (1969) Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. Clays and Clay Minerals, **Vol**(17): pp. 115-149.

Vantelon D. (2001) Répartition des cations dans la couche octaédrique des montmorillonites : répercussion sur les propriétés colloïdales. Thèse en géosciences. Institut National Polytechnique de Lorraine

Wojtkowiak B. et Chabanel M. (1977) Spectrochimie moléculaire. Dans : Technique et documentation. **Vol** Paris (Ed.), 310.

Zabat M. et Van Damme H. (2000) Evaluation of the energy barrier for dehydration of homoionic (Li, Na, Cs, Mg, Ca, Ba, $Al_x(OH)_y^{2+}$ and La)-montmorillonite by a differentiation method. Clay Minerals, **Vol**(35): pp. 357-364.

CHAPITRE II : LES IRRADIATIONS

A. INTERACTIONS RAYONNEMENT-MATIÈRE

PRINCIPES FONDAMENTAUX

On appelle interaction entre rayonnements et matière tout phénomène se produisant lorsqu'un rayonnement traverse un milieu quel qu'il soit. Le rayonnement peut être chargé ou non, avoir une masse au repos ou non. Des changements peuvent alors survenir dans les paramètres physiques et dans l'état (énergie, direction, absorption) de la particule (ions, électrons, photons, neutrons) aussi bien que dans les atomes et les molécules de la substance cible (ionisation, excitation, réactions nucléaires...). Les mécanismes d'interaction varient avec la nature du rayonnement et son énergie.

Les principales sources d'irradiations dans le stockage des déchets de haute activité sont les rayonnements issus de la désintégration α et β . La radioactivité α génère des particules α (des ions hélium) très énergétiques (de 4,5 à 5,5 MeV), des noyaux de recul (70-100 keV) et quelques rayons γ . La radioactivité β produit des électrons très énergétiques (0,1 à 1,5 MeV), des noyaux de recul de très basse énergie et également des rayons γ . Ainsi, les rayonnements utilisés au cours de ce travail de thèse sont exclusivement constitués de particules chargées comme les électrons, ions He^+ et ions Krypton (pour simuler l'effet des noyaux de recul). Nous évoquerons uniquement les interactions entre les particules chargées et la matière.

A.1. Les interactions rayonnement-matière

L'interaction avec les noyaux du matériau-cible consiste essentiellement en un transfert d'énergie avec les électrons par collisions **inélastiques** (ionisation et excitation électronique) et un transfert d'énergie avec les noyaux par processus balistiques faisant intervenir des collisions **élastiques**.

A.1.1. Collisions inélastiques. Ionisation et excitation électronique

La particule chargée qui se déplace exerce des forces électromagnétiques sur les électrons et leur transmet son énergie. Suivant l'énergie cinétique de la particule chargée (E_c) par rapport à l'énergie de liaison (W) de l'électron lié à l'atome, l'électron peut être éjecté du noyau ($E_c > W$), on parle alors **d'ionisation**. En revanche, si $E_c < W$, l'électron reçoit une énergie suffisante pour s'arracher de sa couche électronique et se porter à un niveau énergétique supérieur. L'atome cible est alors simplement **excité**. Enfin, si $E_c \ll W$, l'énergie de l'électron incident est transférée sous forme d'énergie thermique à l'atome ou à la molécule qui porte l'atome.

A.1.2. Collisions élastiques

Les processus balistiques induisent des déplacements atomiques à travers des collisions élastiques entre les particules et les atomes du matériau. **La section efficace totale de déplacement** σ_d est définie à partir de la probabilité $v(T)$ de déplacer un atome d'énergie T de son site. On exprime $v(T)$ sous la forme suivante :

$$v(T) = 0 \text{ si } T < E_d$$

$$v(T) = 1 \text{ si } T \geq E_d$$

E_d est **l'énergie de déplacement** c'est-à-dire l'énergie cinétique minimum requise pour déplacer un atome de manière irréversible.

On définit la section efficace d'après l'expression :

$$\sigma_d = \int_{E_d}^{T_{\max}} v(T) \frac{d\sigma_d(E;T)}{dT} dT$$

avec $\frac{d\sigma_d(E;T)}{dT}$ section efficace différentielle pour une particule d'énergie E produisant un PKA (Primary Knock Atom, § A.2) d'énergie T .

A.1.3. Interactions avec les particules chargées

A.1.3.1. Le pouvoir d'arrêt

Quel que soit le mécanisme d'interaction entre les particules incidentes et la matière, il y a un transfert d'énergie de la particule chargée à la matière. Le pouvoir d'arrêt du milieu traduit l'énergie moyenne transférée par la particule par unité de longueur de la trajectoire parcourue. C'est le **Transfert d'Énergie Linéique** (TEL). Les rayonnements n'ont pas tous la même efficacité et cèdent plus ou moins d'énergie

le long de leur parcours dans le matériau. On parle de particules à faible ou fort TEL. Les particules ayant un faible TEL sont les électrons et les photons, celles qui ont un fort TEL sont les ions.

A.1.3.2. Le parcours de la particule dans un matériau : définitions

La distance totale réelle parcourue par une particule incidente d'énergie E qui s'arrête dans une cible peut être évaluée en intégrant l'inverse du TEL. Le paramètre plus utilisé habituellement est plutôt le **parcours projeté** $\langle R_p \rangle$ suivant la direction du faisceau incident. Il peut être notablement différent du parcours réel en raison de la trajectoire plus ou moins rectiligne de la particule. Enfin le **libre parcours moyen** λ est la distance que la particule parcourt entre deux chocs consécutifs.

A.1.3.3. Le cas des électrons

Les électrons sont plus pénétrants que les autres particules chargées, mais ils suscitent moins d'endommagements en raison d'un TEL plus faible. Ils peuvent céder une grande partie de leur énergie et subissent de nombreuses déviations par collisions (élastiques et inélastiques). Ils ne présentent donc pas de parcours rectiligne dans le matériau-cible. Pour des électrons de très fortes énergies (plusieurs MeV) et qui de plus traversent un milieu constitué d'atomes lourds (c'est-à-dire un milieu dense) l'électron incident est dévié dans le champ coulombien de l'atome cible. Ce changement de trajectoire s'accompagne de l'émission d'un rayonnement X appelé **rayonnement de freinage** ou **Bremsstrahlung**. Le **rayonnement de Cherenkov** se produit lorsque, dans un milieu matériel, une particule chargée se déplace plus vite que la vitesse de la lumière dans ce milieu. Dans ce cas-là, il se produit une onde de choc électromagnétique similaire à l'onde de choc acoustique produite lorsqu'un objet dépasse la vitesse du son. Cette contribution au pouvoir d'arrêt reste faible vis-à-vis de l'ensemble des autres contributions.

Le TEL des électrons est la somme des pertes d'énergie dues aux collisions et aux émissions radiatives

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{total}} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{collisions}} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{radiations}}$$

L'expression utilisée pour calculer le pouvoir d'arrêt pour l'irradiation avec des électrons est donnée en annexe.

A.1.3.4. Le cas des ions

Les particules " massives " (par rapport à l'électron) interagissent avec les électrons et les noyaux de la cible, engendrant de nombreuses ionisations, excitations électroniques et collisions avec les noyaux du matériau-cible. La perte d'énergie lors de chocs est faible et continue, le nombre de collisions subies est élevé, de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers. Il s'ensuit que toutes les particules d'un faisceau parallèle monocinétique vont se comporter sensiblement de la même manière. D'autre part, la déviation subie lors d'une collision est petite et chaque particule est peu à peu freinée. Le parcours projeté des ions est plus court que celui des électrons. L'énergie cédée par l'ion le long de son parcours est très localisée. Cette densité d'énergie déposée est si considérable qu'elle peut entraîner la formation d'une zone fortement endommagée que l'on appelle **trace**. De façon simplifiée, une trace peut être décrite comme un cylindre composé d'un cœur où le matériau est fortement désordonné et d'un halo moins endommagé qui s'étend sur un rayon bien plus important.

Le TEL des ions est la somme des pertes d'énergie dues aux collisions :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{élastique}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{inélastique}}$$

Pour les ions, le TEL est généralement calculé à l'aide du programme de simulation des interactions rayonnements/matière SRIM2000 (**S**topping and **R**ange of **I**ons in **M**atter, Ziegler *et al.* 1985).

A.2. Créations de défauts

L'endommagement d'un matériau sous irradiation est directement lié à l'énergie transférée par la particule incidente et donc à son ralentissement. Mais la nature du solide joue également un rôle prépondérant sur les mécanismes de création des défauts et sur leur nature. Aux deux types d'interactions (élastiques ou inélastiques) sont associées deux processus distincts de création de défauts. Dans le premier cas, l'énergie cinétique est directement transférée à l'atome de la cible qui peut sortir de sa position originelle pour créer un défaut. Ce mécanisme d'endommagement dit de **collisions atomiques** est universel dans le sens où il existe dans tous les solides.

Dans le second cas (inélastique), l'énergie requise pour créer un défaut provient de la perturbation du système électronique de la cible qui déstabilise localement la structure atomique. Il est donc très sensible à la structure électronique de la cible et n'est efficace que pour certains solides isolants. On fait alors référence à la **radiolyse**. Dans un cristal, les défauts ponctuels les plus élémentaires sont la **lacune** (site du réseau vacant) et l'**interstitiel** (atome du cristal hors de son site cristallographique). L'association de ces deux défauts lacune-interstitiel est une **paire de Frenkel**, défaut typique produit par irradiation. Pour déplacer un atome de son site et créer une paire de Frenkel, il suffit de lui céder une quantité d'énergie suffisante (en fait quelques dizaines d'électrons-volts). Ce premier atome frappé ou PKA (pour Primary Knock-on Atoms) peut, si son énergie transférée est importante, déplacer d'autres atomes et donner lieu à **une cascade de déplacement**.

A.2.1. La création d'une paire de Frenkel

L'énergie nécessaire pour créer une paire de Frenkel est l'énergie de déplacement E_d . L'atome doit en effet recevoir un apport en énergie suffisant non seulement pour casser ses liaisons avec le reste du réseau mais aussi pour franchir la barrière de potentiel établie entre sa position d'origine et un site interstitiel stable. Les valeurs de l'énergie E_d diffèrent suivant la structure adoptée par l'élément. Dans une cible donnée, la quantité de défauts introduits dans un solide est liée à la masse, à l'énergie et à la charge de la particule incidente. Le mécanisme qui limite le taux de production de défauts à " basse " température (généralement à l'ambiante) est l'existence d'un **volume de recombinaison athermique**. On ne peut pas placer un interstitiel près d'une lacune sans qu'ils ne se recombinent spontanément (sans migration assistée thermiquement). La notion de volume de recombinaison est directement liée à celle de **l'énergie de seuil de déplacement** correspondant à l'énergie nécessaire qu'il faut communiquer à un atome pour qu'il s'échappe du volume de recombinaison.

A.2.2. Les cascades de déplacements

Les PKA d'énergie élevée vont pouvoir déplacer des PKA secondaires qui éventuellement vont pouvoir déplacer d'autres atomes et ainsi de suite. Le matériau subit une sorte d'irradiation interne par des projectiles qui, ayant la même masse que la cible, peuvent lors d'une collision frontale céder toute leur énergie à l'atome frappé.

Dans le cas d'une collision élastique et en utilisant la mécanique classique, l'énergie maximale $T_{\max}$ qu'une particule de masse M_1 et d'énergie cinétique E peut transmettre à un atome au repos de masse M_2 est donnée par :

$$T_{\max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E$$

Les études basées sur les irradiations prennent habituellement en compte un paramètre essentiel : l'énergie T acquise par le premier atome cible touché par un ion implanté dont la valeur est comprise entre 0 et $T_{\max}$. Cette énergie est ensuite distribuée sur plusieurs autres atomes par de multiples collisions provoquant la formation de lacunes organisées en moyenne autour de la direction prise par le PKA. Suivant la valeur de l'énergie transférée T' et si on note respectivement E_1 et E_2 les énergies après collision de la particule incidente et de l'atome cible telles que $E_1 = T - T'$ et $E_2 = T'$, trois cas peuvent se présenter :

● $E_1 > E_d$: la particule incidente a suffisamment d'énergie pour poursuivre son chemin dans le matériau et frapper d'autres atomes du réseau. Soit :

● $E_2 > E_d$ l'atome touché quitte son site atomique et à son tour effectue des collisions ce qui conduit à la formation d'une paire de Frenkel.

● $E_2 < E_d$ l'énergie acquise par l'atome touché est insuffisante, il entre en vibration autour de sa position d'origine, dissipant rapidement l'énergie (plusieurs picosecondes) sous forme de phonon avant de revenir à l'équilibre de température.

● $E_1 < E_d$: la particule est arrêtée localement dans la matière, c'est **l'implantation**. Elle peut occuper deux sites différents suivant son énergie :

● $E_2 > E_d$ la particule incidente est piégée dans le site atomique de l'atome éjecté sous le choc.

● $E_2 < E_d$ la particule incidente occupe un espace interstitiel puisque l'atome cible est resté en place faute d'énergie.

Un seul ion peut donc subir diverses collisions dans le milieu, entraînant les éjections successives de plusieurs atomes hors de leurs sites respectifs qui provoquent eux-mêmes également des déplacements atomiques.

A.2.3. L'amorphisation

L'amorphisation correspond à la transformation de la structure cristalline en une structure amorphe. Elle peut être la conséquence d'un endommagement produit par irradiation. Les mécanismes d'amorphisation par irradiation sont depuis longtemps étudiés et de nombreux modèles ont été développés pour décrire le processus qui conduit à l'amorphisation. Les modèles sont généralement de deux types : le modèle de "**l'impact direct**" et le modèle "**d'accumulation de défauts**".

D'après le modèle de "l'impact direct", les domaines amorphes se forment directement dans le cœur de la cascade de déplacements. L'amorphisation complète est atteinte lorsque les domaines amorphes augmentent suffisamment avec l'augmentation de la dose d'irradiation, éventuellement jusqu'à occuper entièrement le volume de l'échantillon. Par contraste, le modèle "d'accumulation de défauts" ponctuels propose que la particule crée des défauts isolés. L'amorphisation se produit spontanément à partir d'une concentration critique en défauts. Le modèle de "l'impact direct" est basé sur une amorphisation hétérogène alors que le modèle "d'accumulation de défauts" est basé sur l'hypothèse d'un processus homogène. Sur la base de ces deux modèles, plusieurs autres modèles ont été développés dans l'attente d'une meilleure compréhension des effets observés. Ces modèles sont les modèles "de recouvrement de cascades", "de recouvrement complexe de défauts", "de nucléation et de croissance"...

Une description plus détaillée sur les interactions entre la particule et la matière, les mécanismes de création défauts et de cascades de déplacement, l'amorphisation peut se trouver dans les références suivantes (Balanzat & Bouffard 1992) (Weber 2000) (Ewing *et al.* 2000) dont s'inspire cette partie Interaction rayonnement/matière.

B. LES EXPÉRIENCES D'IRRADIATION

Les irradiations menées au cours de cette thèse ont eu pour but de simuler l'effet des rayonnements sur les argiles lors d'un stockage de déchets nucléaires. En plus des rayonnements β et γ issus du colis au cours du lent processus de décroissance radioactive, les rayonnements issus de la radioactivité alpha (particules alpha et noyaux de recul) sont à prendre en compte lors d'une perte d'étanchéité du colis. Compte tenu des énergies et des doses relatives au stockage de déchets nucléaires, nous avons eu recours à des accélérateurs linéaires de type Van de Graaff.

B.1. Définition de la dose absorbée, de la fluence et du déplacement par atome

La **dose absorbée** correspond à l'énergie absorbée par unité de masse quelque soit le rayonnement et le matériau. Elle s'exprime en Gray ($1 \text{ Gy} = 100 \text{ Rad} = 1 \text{ J. kg}^{-1}$). Le **débit de dose** est la quantité d'énergie accumulée par l'échantillon par unité de temps. Le paramètre expérimental relatif aux irradiations est la **fluence** qui correspond à la charge déposée par les particules chargées dans l'échantillon par unité de surface (en ions ou $\text{e}^{-}.\text{cm}^{-2}$). La conversion de la fluence en dose absorbée s'effectue généralement en calculant le TEL, énergie déposée par la particule dans le matériau. La notion de **déplacement par atomes** (dpa) est également introduite afin de quantifier les endommagements structuraux dus aux irradiations. Elle est généralement utilisée afin de comparer les dommages produits par des irradiations différentes. Ce paramètre correspond au nombre de fois qu'un atome sera déplacé pour une fluence donnée. Les calculs de dose absorbée et de dpa sont abordés au paragraphe B.3.

B.2. Les expériences d'irradiation

B.2.1. Les irradiations aux électrons

Les irradiations ont eu lieu au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI, Palaiseau) à l'aide d'un accélérateur délivrant un faisceau d'électrons de 2,5 MeV. Le courant appliqué sur la cage de Faraday est compris entre 15 et 20 μA ce qui garantit une minimisation de l'échauffement de l'argile au cours de l'irradiation. En effet, le courant influe sur le débit de l'irradiation, et donc sur la quantité d'énergie cédée au matériau. Or plus cette quantité est importante, plus le risque d'échauffement par interactions inélastiques (v. § A.1.1) est grand. La température de l'échantillon n'excède pas 50°C. La surface de l'échantillon irradié est de 1,75 cm². Les débits de dose sont de 8 et 15 kGy.s⁻¹ et la gamme de dose absorbée s'étend de 1 MGy à 4 GGy (Tab.II.1). Cette gamme couvre l'ensemble des valeurs de doses absorbées (entre 1 MGy et 1 GGy sur 10000 ans) pour un stockage de déchets radioactifs à haute activité (Ewing *et al.* 1995). Parallèlement la montmorillonite de référence MX échangée et soumise à différents traitements est irradiée à une dose absorbée suffisante pour induire un effet notable sur le fer et une importante production de défauts (Tab.II.1).

B.2.1.1. Les échantillons

Afin d'étudier le rôle des cations et de l'eau interfoliaire sur le comportement de l'argile sous irradiations, la montmorillonite extraite de la bentonite MX-80 (MX) est soumise à trois traitements avant expérimentations (Tab.II.1). Ainsi, des montmorillonites lithiées, sodiques et calciques sont préparées suivant le protocole standard d'échange cationique ce qui permet d'avoir des états de charges, d'hydratation et des rayons ioniques variés (Tab.II.2). La teneur en eau interfoliaire est déterminée par double-pesée de l'échantillon avant et après chauffage à 300°C pendant 1 heure. Les argiles échangées sont également soumises à un chauffage (300°C pendant 1h) pour simuler une argile déshydratée, ainsi qu'à un cycle de déshydratation/réhydratation (Recuit de 300°C pendant 1 heure, dispersion de l'argile dans l'eau ultra-pure et agitation pendant 1 nuit) pour connaître l'influence du chauffage sur les effets d'irradiations.

B.2.1.2. Conditionnement de l'échantillon et spécificités du porte-échantillon

Le porte-échantillon est en cuivre, il comporte une loge centrale circulaire de 15 mm de diamètre pour une profondeur de 1 mm. Cette profondeur garantit une absorption constante des électrons par l'argile tout au long de leur parcours, et donc assure l'homogénéité des effets d'irradiations. La géométrie particulière de la loge, ainsi que la nécessité d'avoir une quantité suffisante de matériaux pour les analyses spectroscopiques ultérieures, conditionnent le mode de préparation des échantillons. Pour satisfaire ces contraintes, des pastilles de montmorillonite de 200 mg sont préparées puis disposées dans la loge du porte-échantillon, elles sont recouvertes d'un film fin de Cuivre (épaisseur 15 μm) puis d'un cache également en Cuivre. Le cuivre a été choisi pour ses propriétés de conduction, ce qui facilite le comptage des électrons traversant le matériau et permet de mesurer la charge Q, utilisée dans le calcul de la dose absorbée (v. § B.3.).

B.2.2. Les irradiations avec des ions. Amorphisation

B.2.2.1. Simulation des irradiations par SRIM

Le parcours d'une particule dans un solide est une grandeur qui dépend essentiellement de l'énergie, de la charge de la particule incidente et de la densité, de la composition de la cible. Tous ces paramètres sont pris en compte dans le programme de simulation des interactions rayonnements/matière SRIM2000 (Stopping and Range of Ions in Matter, Ziegler *et al.* 1985).

La structure de la cible est considérée comme isotrope et sa composition est supposée idéale ($\text{Si}_{7,96}\text{Al}_{3,14}\text{Mg}_{0,56}\text{Fe}_{0,34}\text{Na}_{0,76}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$).

Simulation des irradiations aux ions He^+

À l'aide du code SRIM, nous savons que pour des énergies incidentes de 1,7 MeV et 1,5 MeV (valeur correspondant à l'énergie délivrée par ARAMIS), la contribution électronique du TEL est majoritaire donc l'énergie déposée se fait principalement sous forme d'interactions avec les électrons de la cible. Cette spécificité se retrouve quelle que soit la nature du cation compensateur de l'argile. Les simulations donnent un parcours projeté de 5,1 μm pour une énergie de 1,7 MeV et de 4,51 μm pour 1,5 MeV. Au-delà de cette distance, les ions He^+ s'arrêtent dans la structure.

Échantillons	Fluence (en e ⁻ .cm ⁻²)	Dose absorbée	dpa
Sodique	7,7×10 ¹⁵ à 9,7×10 ¹⁸	1 MGy à 1 GGy	4×10 ⁻⁷ à 5×10 ⁻⁴
Sodique déshydratée	6,3×10 ¹⁷	100 MGy	3,6×10 ⁻⁵
Sodique déshydratée et réhydratée	6,3×10 ¹⁷	100 MGy	3,6×10 ⁻⁵
Lithiée			
Lithiée déshydratée	6,3×10 ¹⁷	100 MGy	3,6×10 ⁻⁵
Lithiée déshydratée et réhydratée			
Calcique			
Calcique déshydratée	6,3×10 ¹⁷	100 MGy	3,6×10 ⁻⁵
Calcique déshydratée et réhydratée			

Tab.II.1 : Fluence, dose absorbée et dpa pour la montmorillonite de référence MX irradiée aux électrons de 2,5 MeV et saturée en Na⁺, Li⁺ et Ca²⁺.

Cations	Rayon ionique (pm) (Shannon 1976)	Teneur en eau interfoliaire
Li⁺	90	18,36 %
Na⁺	116	12,88 %
Ca²⁺	114	19,62 %

Tab.II.2 : Table des rayons ioniques et de la teneur en eau interfoliaire pour l'argile de référence MX saturée en lithium, sodium et calcium.

Simulations des irradiations aux ions Kr^+

Les ions Kr^+ ont une énergie égale à 1 MeV, ce qui permet de simuler l'effet des noyaux de recul car ils déposent leur énergie essentiellement par collisions nucléaires tout en supprimant les contraintes liées au parcours moyen de ce type d'interaction. En effet, le parcours moyen d'un noyau de recul est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. L'intérêt d'utiliser des ions Krypton est de pouvoir irradier de plus grandes quantités de matière et de mieux contrôler l'épaisseur de l'échantillon pour éviter l'implantation de l'ion. L'épaisseur estimée pour une particule argileuse déposée par sédimentation sur une grille MET est de 100 nm (Meldrum *et al.* 1997). Le code SRIM permet de vérifier que 1 MEV est une énergie suffisante pour que l'ion Kr^+ traverse complètement la particule argileuse.

B.2.2.2. Les irradiations aux ions He^+

Conditions expérimentales

Pour simuler les effets des rayonnements alpha naturels (énergie de 5 MeV en moyenne), des irradiations par faisceaux d'ions He^+ (1,5 et 1,7 MeV ARAMIS) ont été réalisées au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse à Orsay (CSNSM). L'expérience se déroule sous vide ($\sim 10^{-6}$ Torr). Le débit moyen est égal à 20 kGy.s⁻¹. La gamme de fluence choisie s'étend de 10^{13} à 10^{15} ions.cm⁻² ce qui est du même ordre de grandeur que les débits et les doses utilisés pour les irradiations avec les électrons de 2,5 MeV (Tab.II.3). Le faisceau d'ions balaie une surface d'environ 50 cm², ce qui permet d'utiliser de relativement grandes quantités de matière. L'argile irradiée est la montmorillonite MX de référence échangée au Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} (Tab.II.3).

Conditionnement de l'échantillon

Les irradiations avec des ions He^+ nécessitent un conditionnement préalable de l'argile. Il est nécessaire de faire sédimenter la MX-80 sur le porte-échantillon afin d'obtenir une fine couche homogène d'argile. La quantité de matière requise est calculée pour que l'épaisseur réelle du dépôt soit inférieure au parcours projeté des ions d'Hélium dans la montmorillonite (valeur estimée par SRIM, v. § B.2.1.1). Compte tenu de la masse volumique du feuillet de la MX-80, la masse d'argile utilisée pour chaque dépôt sera d'environ 110 mg.

Échantillons	Fluence (en ions.cm ⁻²)	Dose absorbée (en MGy)	dpa
Sodique	10 ¹³ à 10 ¹⁵	1,5 à 150	10 ⁻⁵ à 0,001
Lithié			
Potassique			
Calcique	10 ¹⁴	15	0,0001
Magnésien			

Tab.II.3 : Fluence, dose absorbée et dpa pour la montmorillonite de référence MX irradiée aux ions He⁺ et saturée en lithium, sodium, potassium, calcium et magnésium.

Elle est déposée sur la plaque d'irradiation préalablement mise à l'étuve (100°C pendant 1 h), séchée à l'air et dégazée directement sur la ligne d'irradiation. Dans ces conditions, l'état initial de l'échantillon correspond à la montmorillonite contenant uniquement l'eau interfoliaire, l'eau adsorbée et contenue dans les pores est évacuée compte tenu du vide imposé à l'argile. La précaution de chauffer la plaque d'irradiation avant la sédimentation est nécessaire pour éviter la formation d'un gel au cours du séchage qui entraînerait l'inhomogénéité de la couche d'argile à la fin de la sédimentation.

B.2.2.3. L'amorphisation

Les expériences d'amorphisation de la montmorillonite MX ont été effectuées en collaboration avec l'équipe du Professeur R. Ewing au Argonne National Laboratory (Chicago, Illinois, Etats-Unis) et au Electron Microbeam Analysis Laboratory (Ann Arbor, Michigan, Etats-Unis).

Irradiations avec des ions Kr^+

Un faisceau d'ions de haute énergie est focalisé sur l'échantillon et les effets des endommagements dus aux irradiations peuvent être suivis en utilisant une spectroscopie *in-situ*. Le flux des ions, la fluence et la température de l'échantillon sont expérimentalement contrôlés. Les observations *in-situ* sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à transmission à haut voltage (HVEM) qui possède une interface avec la ligne d'irradiation. Le principal avantage de cette technique est que l'endommagement peut être surveillé par diffraction électronique avec sélection d'aire (SAED) sans nécessité d'enlever l'échantillon. Le faisceau d'ions fait un angle de 50° avec la surface de l'échantillon et les observations MET sont discontinues pour éviter une amorphisation par le faisceau d'électrons. En effet, l'argile montre une grande sensibilité à être amorphisée sous faisceau MET (dix minutes sous faisceau MET pour un voltage de 300 keV suffisent à rendre l'échantillon amorphe) nous avons donc choisi de diminuer le voltage de l'appareil à 100 keV. La fluence critique est directement mesurée, les échantillons sont totalement amorphisés en moins de 30 minutes. L'ensemble des valeurs de fluences est regroupé dans le tableau II.4.

Échantillons	TEL (en MeV. cm ⁻¹)	Fluence (en ions. cm ⁻²)	Dose absorbée	dpa
Sodique	8950	9,4×10 ¹³ à 1,9×10 ¹⁴	5,2 à 100 MGy	0,09 à 0,19
Lithiée	8928	1,2×10 ¹⁴ à 2,0×10 ¹⁴	66 à 110 MGy	0,12 à 0,20
Potassique	8816	1,2×10 ¹⁴ à 1,5×10 ¹⁴	63 à 81 MGy	0,12 à 0,15
Calcique	8883	1,1×10 ¹⁴ à 1,5×10 ¹⁴	60 à 80 MGy	0,11 à 0,15

Tab.II.4 : Tableau récapitulatif des échantillons et des TEL, fluence, dose absorbée et dpa pour les irradiations aux ions Kr⁺.

Amorphisation par un faisceau électronique

Le principe de l'amorphisation sous faisceau électronique est le même que pour l'irradiation aux ions lourds excepté que le faisceau est délivré par un microscope électronique à transmission (JEOL 2010F). Le suivi de l'endommagement est également effectué par SAED. Pour chaque irradiation, on mesure le temps nécessaire pour que l'argile devienne amorphe. Chaque mesure est répétée plusieurs fois pour s'assurer de la cohérence des résultats. La fluence et la dose absorbée sont déduites de cette mesure de temps (v. § B.3.3.1) et reportées dans le tableau II.5.

Échantillons

Les échantillons choisis sont la montmorillonite MX substituée au lithium, sodium, potassium et calcium. Les argiles sont déposées par sédimentation sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone ($\varnothing$ 3 mm). La particule choisie pour suivre l'endommagement par MET doit être la plus fine possible. Les échantillons sont chauffés au cours de l'irradiation entre 200 et 600°C à l'aide d'un porte-échantillon chauffant. Pour les ions, chaque grille correspond à une température et à une seule irradiation. Pour les électrons, une grille est utilisée pour plusieurs températures, le faisceau électronique étant suffisamment fin pour irradier une petite portion de la grille.

Échantillons	TEL (en MeV. cm ⁻¹)	Fluence (en e ⁻ .cm ⁻²)	Dose absorbée (en GGy)	dpa
Sodique	8,87	4,0×10 ²⁰ à 1,3×10 ²²	240 à 6800	0,0001 à 0,04
Lithiée	8,30	1,7×10 ²⁰ à 8,7×10 ²¹	85 à 4400	5×10 ⁻⁵ à 0,03
Potassique	9,30	1,2×10 ²⁰ à 1,4×10 ²²	68 à 8000	0,0004 à 0,047
Calcique	8,88	1,6×10 ¹⁶ à 9,7×10 ²¹	8,7 à 5300	0,0006 à 0,03

Tab.II.5 : Tableau récapitulatif des échantillons et TEL, fluence, doses absorbée et dpa pour les irradiations avec des électrons de 100 keV.

B.3. Calcul de la dose absorbée et du déplacement par atome

B.3.1. Les irradiations avec des électrons

B.3.1.1. Calcul de la dose absorbée

Le calcul de la dose absorbée pour les irradiations avec des électrons s'appuie sur l'approximation d'un verre de composition voisine de celle des argiles ($\text{Si}_{7,96} \text{Al}_{3,14} \text{Mg}_{0,28} \text{Fe}_{0,17} \text{Na}_{0,38} \text{O}_{24} \text{H}_4$). L'expression permettant de déterminer la dose reçue par l'échantillon est la suivante :

$$D = \left(-\frac{dE}{dx} \right) \frac{Q}{S}$$

avec $-\frac{dE}{dx}$ perte de l'énergie totale de l'électron (TEL), c'est-à-dire la somme des pertes d'énergie élémentaire liée à chaque élément de composition, pondérée par son pourcentage atomique. Elle est obtenue par calcul du TEL électronique présenté en annexe et a été estimée à $5,30 \text{ MeV.cm}^{-1}$ pour des électrons de $2,5 \text{ MeV}$. On prendra comme première approximation la même valeur de TEL quelle que soit la nature du cation compensateur.

Q charge mesurée sur la cage de Faraday en Coulomb

S surface irradiée en cm^2 (ici $S = 1,75 \text{ cm}^2$)

B.3.1.2. Calcul du déplacement par atome

Afin de déterminer le nombre de dpa induits par l'irradiation des électrons de $2,5 \text{ MeV}$, il est nécessaire de calculer la section efficace σ_d des principaux éléments constitutifs de nos échantillons. Pour cela, un programme qui permet de calculer la section efficace, l'énergie déposée, le pouvoir d'arrêt ou les parcours des photons, électrons, protons, deutons, alpha et neutrons a été utilisé. La composition prise pour le calcul est $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{24}\text{H}_4$.

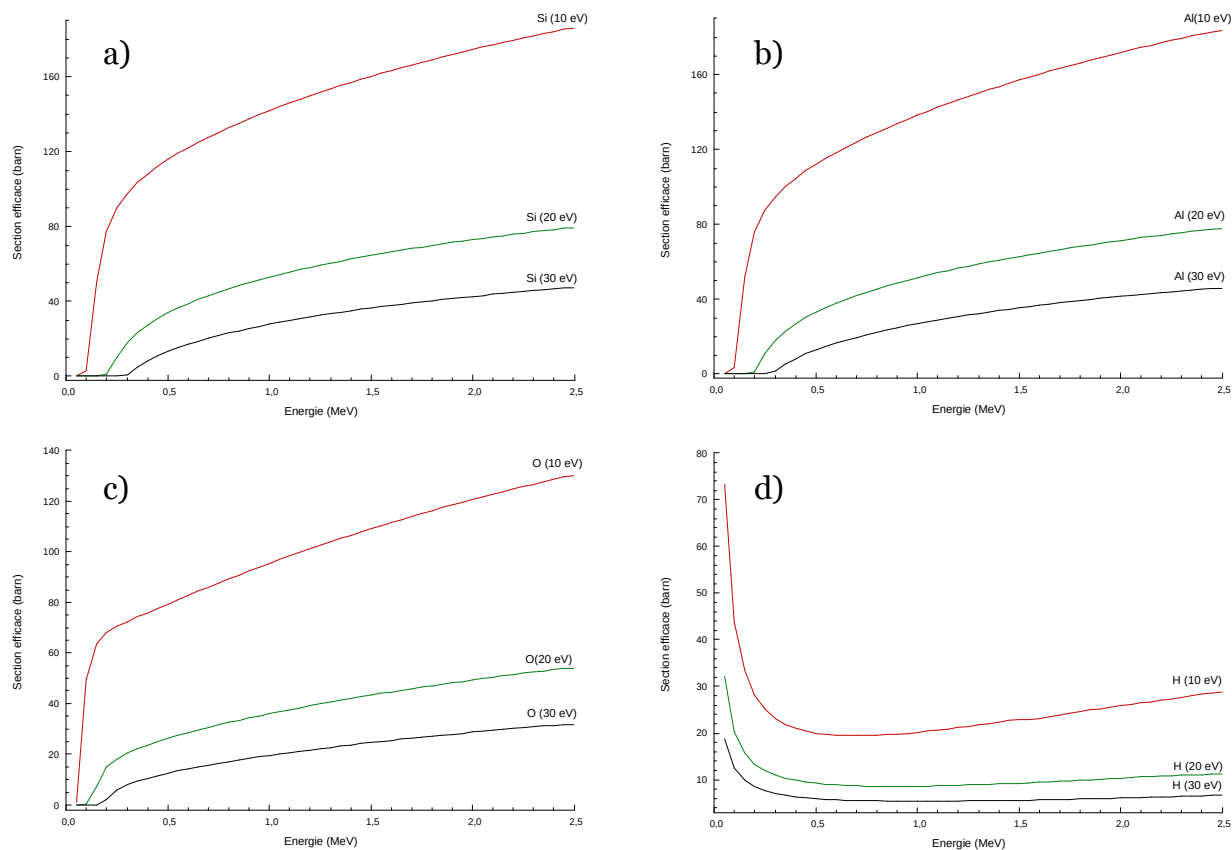


Fig.II.1 : Section efficace en fonction de l'énergie des électrons et de la valeur de l'énergie E_d pour a) le silicium b) l'aluminium c) l'oxygène d) l'hydrogène.

La figure II.1 présente les variations de la section efficace de chaque élément en fonction de l'énergie de l'électron et de la valeur de l'énergie de déplacement E_d . La valeur E_d n'est pas connue pour les minéraux, elle est généralement prise égale à 20 eV pour les smectites (Ewing *et al.* 2000). Le tableau II.6 regroupe les valeurs des sections efficaces pour les irradiations avec des électrons de 2,5 MeV et de 100 keV. À partir de ces valeurs, il est possible de calculer le nombre de déplacement par atomes à partir de la section efficace moyenne des éléments pondérée par le poids atomique de chaque élément et grâce à l'expression :

$$dpa = \sigma_d \times \varphi$$

Visiblement, les valeurs de dpa (Tab.II.1) sont trop faibles pour traduire un endommagement structural notable pour les irradiations avec des électrons de 2,5 MeV. Les endommagements seront donc essentiellement dus à l'ionisation.

B.3.2. Les irradiations aux ions He^+

B.3.2.1. Calcul de la dose absorbée

La dose pour les irradiations avec des ions He^+ est déterminée à partir de la fluence φ , de l'énergie déposée $-\frac{dE}{dx}$ (en MeV.cm⁻¹), du parcours projeté $\langle R_p \rangle$ (en cm), de la surface S (en cm²) et de la quantité de matière de l'échantillon m (en kg) suivant la relation :

$$D = \frac{e\varphi S}{m} \int_0^{\langle R_p \rangle} \left(-\frac{dE}{dx} \right) dx$$

Ici e charge de l'électron ($e = 1,6 \times 10^{-19}$ C),

$$S = 78,5 \text{ cm}^2$$

$$m = 110 \times 10^{-6} \text{ kg}$$

$\int_0^{\langle R_p \rangle} \left(-\frac{dE}{dx} \right) dx$ Intégrale du TEL sur la distance parcourue par un ion He^+ . Pour

une énergie de 1,7 MeV, le $-\frac{dE}{dx}$ moyen est de 3300 MeV.cm⁻¹. En première approximation, la même valeur de TEL sera prise pour tous les échantillons.

Élément	100 keV	2,5 MeV
Silicium	0,08 barn	79,59 barn
Aluminium	0,105 barn	78,13 barn
Oxygène	0,31 barn	54,41 barn
Hydrogène	20,25 barn	11,35 barn

Tab.II.6 : Section efficace calculée avec une énergie de déplacement E_d de 20 eV pour le silicium, l'aluminium, l'oxygène et l'hydrogène et pour des irradiations avec des électrons de 100 keV et 2,5 MeV.

B.3.2.2. Calcul du déplacement par atome

Pour les ions, le nombre de dpa est déterminé par la relation :

$$\text{dpa} = D_{\text{SRIM}} \times 10^8 \left(\frac{\varphi}{N} \right)$$

avec D_{SRIM} nombre d'atomes déplacés (en déplacements.Å⁻¹.ion⁻¹). Valeur calculée à l'aide du code de calcul SRIM et N densité atomique de la cible.

On donne $N = \frac{\rho \times N_a}{M} = 8,5 \times 10^{22}$ atomes.cm⁻³ (avec $\rho = 2,62$ g.cm⁻³ et $M = 746,38$ g.mol⁻¹ pour la montmorillonite MX)

Le calcul de dpa s'effectue à l'aide du programme SRIM. Les énergies de seuil de déplacement sont prises égales à 20 eV pour tous les éléments car ils n'existent pas données spécifiques pour les argiles. C'est la valeur généralement prise pour étudier l'amorphisation des minéraux (Wang *et al.* 1998, 2000) (Gu *et al.* 2001). L'erreur estimée sur les calculs de dpa est de l'ordre de 20%. Il s'agit tout d'abord de calculer le nombre de total de déplacements, c'est-à-dire que l'on prend en compte le nombre de lacunes créées et le nombre de remplacements atomiques. Deux méthodes peuvent être utilisées. Soit on calcule le nombre de dpa à partir de la valeur du nombre de déplacement donné par SRIM (noté D_{SRIM}) à la profondeur correspondant à l'épaisseur de l'échantillon argileux (Meldrum *et al.* 1997) c'est-à-dire environ 5 µm. On obtient alors une valeur de 0,0009 déplacements par ion et par Angström. Soit on calcule le nombre moyen de dpa en intégrant la courbe D_{SRIM} entre 0 et 5 µm, puis en divisant la valeur obtenue par l'épaisseur de l'échantillon (Meldrum *et al.* 2001). D_{SRIM} est alors égal à 0,00088 déplacements par ion et par Angström. La première méthode surestime le nombre de dpa. Dans le cas de la deuxième méthode, on peut éventuellement ajuster la courbe de déplacements en fonction de la profondeur par une gaussienne si on calcule les déplacements pour une profondeur suffisamment importante incluant la zone d'arrêt des ions. En première approximation, on prendra la même valeur de D_{SRIM} pour tous les échantillons car elle varie peu suivant le cation compensateur de l'argile. Les valeurs de dpa pour l'irradiation avec des ions He⁺ sont données dans le tableau II.3. On peut noter que les valeurs de dpa sont faibles, exception faite de l'irradiation à une fluence de 10¹⁵ ions.cm⁻².

B.3.3. Les irradiations avec un microscope électronique à transmission

B.3.3.1. Calcul de la dose absorbée

La mesure de la dose d'irradiation sous faisceau MET équivaut à chronométrer le temps nécessaire pour que l'échantillon soit amorphe. Il est donc nécessaire de connaître le flux d'électrons pour accéder à la dose. Le flux J est donné par l'expression :

$$J = \frac{IM^2}{e}$$

avec I densité de courant mesurée dans un endroit de la grille où il n'y a pas d'échantillon ($I = 511,7 \times 10^{-12} \text{ A. s}^{-1} = 3,19 \times 10^9 \text{ e}^{-} \cdot \text{s}^{-1}$)

M agrandissement ($M = 5 \times 10^4$)

e charge de l'électron ($e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

On obtient la fluence en effectuant le produit $\varphi = J \times t$ (en $\text{e}^{-} \cdot \text{cm}^{-2}$). Les valeurs de fluences sont reportées dans le tableau II.5. La conversion en Gray pour avoir une valeur de dose nécessite de calculer le TEL (v. Annexe 3) pour pouvoir utiliser la formule :

$$D = \frac{1,6 \times 10^{-13} \times \varphi}{\rho} \left(-\frac{dE}{dx} \right) \quad [\text{II.1}]$$

avec ρ densité de l'échantillon ($\rho = 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$)

B.3.3.2. Calcul du déplacement par atome

Le calcul de dpa pour les irradiations avec le faisceau électronique d'un MET est le même que celui qui est exposé précédemment au § B.3.1.2. Les sections efficaces obtenues à l'aide d'un code de calcul utilisé au LSI et pour une irradiation avec des électrons de 100 keV sont données dans le tableau II.6. Les valeurs de dpa sont présentées dans le tableau II.5. La valeur de dpa à température ambiante (plus basse valeur) correspond au comportement réel du matériau irradié. Ces faibles valeurs indiquent que les endommagements par collisions nucléaires sont relativement peu importants à température ambiante.

L'endommagement se fait essentiellement par collisions avec les électrons comme cela avait été auparavant constaté pour les zéolites irradiées avec le faisceau d'un MET (S.X. Wang *et al.* 2000).

B.3.4. Les irradiations avec des ions Kr^+

B.3.4.1. Calcul de la dose absorbée

La dose expérimentale est exprimée en coups pour l'irradiation aux ions Kr^+ , il suffit de connaître l'équivalence entre le nombre de coups et la quantité d'ions par cm^2 pour calculer la fluence. Le TEL est calculé par simulation SRIM en prenant la valeur du TEL pour la profondeur estimée de la cible. On en déduit ensuite la dose absorbée avec l'équation [II.1] (Tab.II.4).

B.3.4.2. Calcul du déplacement par atome

Le calcul de dpa s'effectue suivant la méthodologie présentée au paragraphe B.3.2.2. Pour l'irradiation avec les ions Kr^+ , l'épaisseur de l'échantillon déposé sur une grille MET est de 1000 Å environ. La première méthode donne une valeur de 1,05 déplacements par ion et par Angström et la seconde méthode donne une valeur de 0,872 déplacements par ion et par Angström. Pour la montmorillonite MX sodique et une fluence de 10^{14} ions. cm^{-2} , la méthode 1 donne un dpa moyen de 0,123 et la méthode 2 un dpa moyen de 0,102. On choisira plutôt la deuxième valeur probablement plus proche de la valeur réelle. Dans l'ensemble, cette valeur de dpa est proche de valeurs calculées pour des micas (Wang L.M. *et al.* 1998), une monazite et des zircons irradiés aux ions Kr^+ à une fluence équivalente (Meldrum *et al.* 1998). Les valeurs de dpa sont assez importantes pour devoir tenir compte des endommagements par collisions nucléaires lors du mécanisme d'amorphisation.

C. LES EFFETS D'IRRADIATIONS DANS LES MINÉRAUX

Les rayonnements ionisants ne perturbent pas la structure même de la montmorillonite i.e. en modifiant les paramètres structuraux de la maille cristalline (Nikiforov *et al.* 1991) (Gournis *et al.* 2000) (Negron *et al.* 2002) sauf à très fortes doses (~100 GGy, valeur peu réaliste dans le contexte de stockage) pour lesquelles les smectites sont amorphisées (Gu *et al.* 2001). Cependant, plusieurs types de dégâts liés aux irradiations ont déjà été observés : certains défauts d'irradiations créés et visibles par RPE et un changement redox du fer structural trivalent. L'analyse des résultats obtenus au cours des expériences pilotes et de l'étude des analogues naturels sont quant à eux utiles pour avoir une vision d'ensemble et à long terme des effets des irradiations sur le système argileux (argile + eau + phases accessoires).

C.1. Les effets d'irradiation

C.1.1. Les défauts ponctuels

Les défauts d'irradiation paramagnétiques sont observés dans plusieurs argiles irradiées artificiellement ou naturellement mais en quantités différentes (par exemple l'illite est moins sensible que la kaolinite ou la smectite). Néanmoins, on ne dispose pas de données systématiques permettant de comprendre, et de prévoir, la production de défauts et la stabilité relative des argiles sous irradiations.

C.1.1.1. Les kaolinites

Les travaux menés au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Paris ces dernières années ont montré que les kaolinites naturelles et plus récemment les dickites (Allard *et al.* 2003), à l'instar de nombreux minéraux, contiennent des défauts d'irradiation paramagnétiques (Muller & Calas 1993). Leur étude peut servir de référence pour la caractérisation des défauts présents dans les autres argiles et notamment les smectites.

Trois centres à trou, appelés RID (Radiation-Induced Defect), ont été identifiés selon leur nature et leur stabilité (Jones *et al.* 1974) (Muller *et al.* 1990) (Clozel *et al.* 1994) : deux centres Si-O[•] nommés A et A' et un centre B (ou Al-O[•]-Al). Ces défauts sont liés à des ions d'oxygène ayant perdu un électron par irradiation, ils sont stabilisés par le déficit de charge créé par un métal divalent (Mg²⁺ ou Fe²⁺) qui substitue un aluminium dans l'octaèdre du feuillet silicaté (Angel *et al.* 1974) (Meads & Madsen 1975) On distingue le centre A du centre A' selon le type d'orbitale occupée par l'électron non apparié de l'ion O⁻. La particularité du centre B provient de l'interaction entre l'électron célibataire et les deux noyaux adjacents d'aluminium (⁵⁷Al, I= 5/2, abondance 100 %) équidistants de part et d'autre du centre (Clozel 1991) (Clozel *et al.* 1994)

C.1.1.2. Les smectites

Les articles faisant cas de l'existence de défauts dans les smectites sont nettement moins nombreux. Certains font état de la présence de centres peroxyde et E' présents dans le quartz de la phase accessoire de l'argile (Bensimon *et al.* 2000) (Gournis *et al.* 2001). Par ailleurs, Pushkareva *et al.* (2002) ont mis en évidence l'existence de deux défauts paramagnétiques dans une montmorillonite ukrainienne irradiée aux rayons γ . Ils ont identifié un défaut dont les caractéristiques RPE sont proches de celles du centre A dans la kaolinite. Ce signal a été également identifié dans une smectite provenant du site uranifère d'El Berrocal (Espagne) (Allard *et al.* 2003) et une smectite de Nopal (Mexique), soumise à des irradiations α (fluences de 10¹³-10¹⁴ ions.cm⁻²) (Allard 1994).

C.1.2. Accumulation de défauts

L'accumulation des défauts ponctuels au cours d'une irradiation peut conduire à la destruction du réseau cristallin du matériau ce qui rend la structure amorphe. Généralement, on distingue la métamictisation (amorphisation par des éléments contenus dans la structure cristalline) de l'amorphisation simple.

C.1.2.1. La métamictisation

La métamictisation est la transformation de l'état périodique à l'état apériodique d'un minéral. Cet endommagement est causé presque exclusivement par des particules α et leurs noyaux de recul associés.

Des essais de saturation avec Pu, Am et Es sorbés sur la MX-80 montrent que la dose requise pour la métamictisation de l'argile est de 5×10^{18} événements α par gramme d'argile ce qui équivaut à une accumulation pendant 1 million d'année de rayonnements α dans les conditions de stockage des colis de déchets (Grauer 1986) (Pusch 1992).

C.1.2.2. L'amorphisation

La dose requise pour l'amorphisation dépend de la cinétique de processus simultanés de guérison. Généralement, le processus de guérison est accéléré à haute température et dans beaucoup de cas, il est fortement augmenté par la migration des défauts induits par irradiations. Pour la majorité des solides cristallins, on définit une température critique, T_c , au-delà de laquelle le taux d'amorphisation est inférieur au taux de guérison et donc l'amorphisation ne peut se produire. Cependant, la valeur T_c dépend également de l'énergie et de la masse de la particule incidente, ainsi que du débit de dose (Ewing *et al.* 2000)

Les micas

La courbe de température issue de l'irradiation de micas, avec des ions Kr^+ (1,5 MeV, à Argonne) présente une évolution conforme à la théorie. En effet, la fluence critique d'amorphisation (de l'ordre de 10^{14} ions.cm⁻²) augmente avec la température et ce quel que soit le mica étudié ; peu de différences apparaissent suivant la composition du mica. De plus, l'observation d'une biotite irradiée avec des ions Kr^{2+} (800 keV) à l'aide d'un microscope électronique à haute résolution (HRTEM) met en évidence l'existence de bulles, formées au cours de l'irradiation (Wang L.M. *et al.* 1998)

Les zéolithes

Trois zéolithes de porosité différente ont été irradiées à l'aide du faisceau d'un MET (200 keV). L'évolution particulière des courbes de température est contraire à ce qui était prévu par la théorie, c'est-à-dire que la dose d'amorphisation (de l'ordre de 10^{10} - 10^{11} Gy) diminue avec la température. L'explication proposée pour ce comportement atypique repose sur la facilité à amorphiser les zéolithes en les chauffant ; la stabilité thermique des zéolithes facilite l'amorphisation par irradiation. La formation de bulles, probablement due à l'évaporation de l'eau de la structure, est également observée au cours de l'irradiation pour deux des trois zéolithes.

Cette différenciation suivant l'échantillon proviendrait de la porosité de la zéolithe ; l'échantillon ayant la plus forte porosité ne présente pas de bulles car les molécules d'eau n'auraient pas eu le temps de s'accumuler (Wang S.X. *et al.* 2000).

Les smectites

L'étude de la stabilité thermique d'une montmorillonite potassique sous irradiation a donné une courbe de température " en forme de cloche " avec un maximum autour de 350°C (Gu *et al.* 2001). D'après les auteurs, la température du maximum correspond à la température de déshydratation complète de la montmorillonite. Dans la partie croissante de la courbe de température, l'effet thermique empêche l'amorphisation, par recuit des défauts donc il est de plus en plus difficile d'amorphiser en augmentant la température (Cas des micas). Dans la partie décroissante, la montmorillonite commence à devenir amorphe sous l'effet du chauffage (déshydroxylation) ce qui facilite l'amorphisation par irradiations (Cas des zéolithes).

C.1.3. Effets d'oxydoréduction

La réduction partielle (3 %) et réversible a température ambiante du fer trivalent a été mesurée pour une montmorillonite de Wyoming irradiée aux rayons γ (Dose totale 84 kGy) (Gournis *et al.* 2000). L'hypothèse avancée pour expliquer cette réduction est la diffusion dans le feuillet argileux, de protons produits par radiolyse de l'eau interfoliaire (Fig.II.2). Il est établi que la modification de l'état redox du fer entraîne une évolution de nombreuses propriétés de l'argile (Stucki *et al.* 1984a, b) (Stucki 1987) (Lear & Stucki 1989) (Gates *et al.* 1993). Il est donc probable de s'attendre à des modifications de propriétés sous irradiations, ce qui a déjà été observé pour la capacité d'échange cationique (Nikiforov *et al.* 1991) ou la solubilité et la surface spécifique (Pushkareva *et al.* 2002) des montmorillonites.

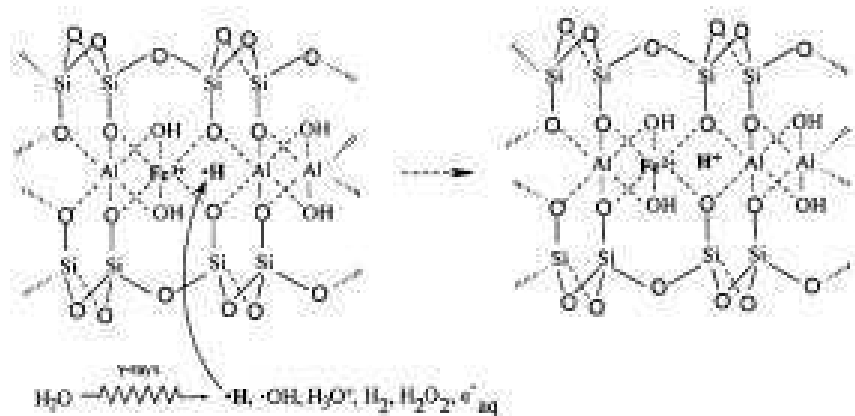


Fig.II.2 : Mécanisme de réduction basée sur la radiolyse de l'eau interfoliaire

C.2. Simulation d'un stockage par des expériences pilotes

Dans le souci d'évaluer la sûreté du stockage des déchets nucléaires, plusieurs pays ont choisi de monter des expériences pilotes permettant de simuler sur une courte échelle de temps (quelques années), l'évolution d'un environnement naturel de type argileux au contact d'un colis de déchets radioactifs.

● **Le projet SKB/CEA** : le but de ce projet était d'étudier les effets des irradiations γ sur la minéralogie et les propriétés physiques d'une bentonite riche en montmorillonite, la MX-80. L'expérience consistait à irradier, pendant 1 an (dose totale de 30 MGy) et à une température de 130°C, l'argile saturée avec une eau argileuse synthétique (Pusch 1994).

● **Projet CERBERUS** : ce projet avait pour but de simuler les effets des rayonnements émis par le ^{137}Cs et son noyau fils ^{137}Ba sur la barrière ouvragée. L'argile utilisée provenait du site de Mol, en Belgique. Elle est constituée de plusieurs argiles (illite-smectite, illite, kaolinite) et de minéraux accessoires divers (micas, quartz et calcite). Pour l'étude, elle a été séchée et compactée. Les irradiations γ (débit supérieur à 400 Gy. h⁻¹, dose totale 17 MGy) se sont déroulées pendant 5 ans, à une température de 120°C (Noynaert *et al.* 1998a, b).

● **Projet BIC** : afin d'évaluer les possibles changements dans la bentonite espagnole (constituée de montmorillonite, plagioclases, quartz et calcite), soumise à des conditions de dose, débit de dose et température proches de celles d'un stockage de déchets, Dies *et al.* (1999) ont réalisé deux expériences appelées BIC-2A (chauffage entre 130 et 90°C) et BIC-2B (chauffage et irradiations). Au cours de cette étude, la bentonite, saturée avec de l'eau granitique, a été soumise, pendant 2 à 4 mois, à un débit de dose de 3,6 kGy.h⁻¹ (dose totale 10,53 MGy).

Les effets observés lors de la simulation de conditions de stockage est que l'impact des irradiations γ est relativement faible. On peut s'attendre à la production de plusieurs gaz (H_2 , O_2 , CH_4) provenant de la radiolyse de l'eau, mais celle-ci n'est pas suffisamment importante pour produire une quantité suffisante d'espèces chimiquement agressives. Les seules modifications chimiques de l'eau interstitielle sont celles qui sont dues à la présence de la fraction non argileuse (pyrite, carbonates) mais elles sont modérées car les propriétés de l'eau restent constante (pH et potentiel redox). Pour ce qui est de l'argile même, aucune modification structurale ou minéralogique n'a été observée.

C.3. Analogues naturels

L'étude des analogues naturels offre l'avantage de pouvoir simuler les effets des irradiations et de la corrosion sur une longue période en évitant les conséquences provoquées par l'utilisation de débit de dose excessif. L'un des analogues naturels le plus étudié est le réacteur naturel du site d'Oklo (Gabon, Afrique). Ce site est un gisement riche en Uranium existant depuis deux milliards d'années. Les propriétés du site d'Oklo sont analogues à celle d'un réacteur nucléaire moderne. Ils permettent de dégager les deux effets remarquables des irradiations : le changement redox du fer et la radiolyse de l'eau.

L'étude du site d'Oklo a mis en évidence l'existence d'un changement notable du degré redox du fer structural des phyllosilicates (illites et chlorites). La radiolyse de l'eau d'infiltration induite par la présence d'uranium naturel entraîne la production d'hydrogène qui diffuse très facilement dans les roches avoisinantes. Ce gaz est fortement réducteur, ce qui expliquerait le changement redox observé. Il semble exister une corrélation grossière entre la dose accumulée et le pourcentage de fer réduit (Curtis & Gancarz 1983). Debussy *et al.* (1988) ont proposé un mécanisme expliquant la présence d' O_2 et H_2 dans des inclusions fluides de quartz prélevés dans trois sites naturels (Oklo ; Rabbit Lake et Cluff Lake D, Canada). La présence de ces gaz piégés est la preuve de processus radiolytiques faisant intervenir l'eau et les matières organiques du milieu environnant. Les inclusions contenant uniquement O_2 et H_2 (Rabbit Lake et Cluff Lake D) laissent suggérer qu'une radiolyse de l'eau s'est produite.

Chapitre II : Récapitulatif

Les inclusions provenant du site d'Oklo contiennent un fort taux d'H₂ et CH₄ ce qui peut s'expliquer par la radiolyse de l'eau et des molécules organiques dissoutes. La conséquence attendue de cette radiolyse est la création de conditions oxydantes. Or une réduction du fer est observée. Cette apparente contradiction disparaît si on prend un compte le rôle de la matière organique dans l'équilibre chimique du système (Savary & Pagel 1997). Dans les zones riches en matière organique, l'oxygène moléculaire produit par radiolyse est consommé lors de la radiolyse des molécules organiques. Ainsi, le milieu reste globalement réducteur. Au contraire, dans les zones moins riches, l'oxygène moléculaire est stocké modifiant ainsi les conditions redox du milieu.

D. RÉCAPITULATIF

Un bref rappel des principes de l'interaction entre le rayonnement et le matériau-cible est fait avant la présentation des expériences menées au cours de cette thèse. Les échantillons ont été soumis à des rayonnements ionisants (électrons, ion He^+) et non ionisants (ions Kr^+) afin de pouvoir définir le comportement des montmorillonites sous irradiations. À chaque irradiation correspondent des conditions (Tab.II.7) et une préparation de l'échantillon différentes. Les irradiations avec des électrons à 2,5 MeV ont été faites pour une gamme de dose comprise entre 1 MG et 4 GGy et avec un débit de dose de 10 à 20 kGy.s^{-1} . Les montmorillonites sont pressées pour confectionner des pastilles d'argile de 200 mg qui sont placées dans un porte-échantillon en cuivre. Les irradiations avec des ions hélium ont été effectuées pour une gamme de fluence comprise entre 10^{13} et 10^{15} ions.cm^{-2} avec un débit de dose de l'ordre de 15 kGy.s^{-1} . Pour les besoins de l'irradiation, une sédimentation des argiles (~ 100 mg d'échantillons) sur des plaques métalliques est nécessaire. L'amorphisation des montmorillonites est obtenue à l'aide de faisceau d'ion Kr^+ et du faisceau électronique d'un MET (à 100 keV) pour étudier les deux voies d'amorphisation possible d'un matériau. Avant irradiation, les échantillons sont déposés sur des grilles MET en cuivre et chauffés suivant la température voulue à l'aide d'une porte-échantillon chauffant. Les différentes formules pour calculer la dose sont également présentées.

Un rappel bibliographique du comportement des minéraux sous irradiation est fait. En particulier la création de défauts ponctuels, l'amorphisation et les comportements redox possibles des argiles sont abordés.

Irradiations	Énergie	TEL (en MeV.cm ⁻¹)	Parcours projeté	Gamme de dose absorbée	Gamme de dpa
Électrons	2,5 MeV	5,30	~ 1 mm	1 MGy à 1 GGy	4×10 ⁻⁷ à 5×10 ⁻⁴
Électrons	100 keV	~ 8,9	~ 100 nm	8,7 à 8000 GGy	5×10 ⁻⁵ à 0,05
Ions He⁺	1,5-1,7 MeV	3300	4 à 5 µm	1,5 à 150 MGy	10 ⁻⁵ à 0,001
Ions Kr⁺	1 MeV	~ 8900	~ 100 nm	5,2 à 110 MGy	0,09 à 0,2

Tab.II.7 : Tableau récapitulatif des irradiations avec leur énergie, leur TEL, leur parcours projeté, et la gamme de dose absorbée et de dpa associées.

E. RÉFÉRENCES

Allard T. (1994) La kaolinite: un dosimètre des rayonnements naturels. Application au traçage de migrations anciennes de radioéléments dans la géosphère. Thèse en Géochimie fondamentale, Université Paris VII.

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 the past occurrence of the natural radioelements. *European Journal of Mineralogy*, **Vol(15)**: pp. 629-640.

Angel B.R., Jones J.P.E., Hall P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite I. *Clay Minerals*, **Vol(10)**: pp. 247-255.

Balanzat E. et Bouffard S. (1992) Physique du dépôt d'énergie : aspects fondamentaux. École d'été, Giens, Septembre 1991.

Bensimon A., Deroide B., Dijoux F., Martineau M. (2000) Nature and thermal stability of paramagnetic defects in natural clay: a study by electron spin resonance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **Vol(61)**: pp. 1623-1632.

Clozel B. (1991) Étude des défauts paramagnétiques induits par irradiation dans les kaolinites. Thèse en Géochimie fondamentale, Université Paris VII.

Clozel B., Allard T., Muller J.-P. (1994) Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites : new results and a reappraisal of published works. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(42)**: pp. 657-666.

Curtis D.B. & Gancarz A.J. (1983) Radiolysis in nature: evidence from Oklo natural reactors. Rapport TR 83-10, SKB.

Dies J., de las Cuevas C., Tarrasa F., Miralles L., Pueyo J.J., Santiago J.L. (1999) Evaluación del comportamiento del sistema bentonita-acerco al carbono sometido a un campo mixto de radiación gamma y de temperaturas similar al presente en un AGP. XXV reunion anual sociedad nuclear española, Granada.

Dubessy J., Pagel M., Beny J.M., Christensen H., Hickel B., Kosztolanyi C., Poty B. (1988) Radiolysis evidenced by H₂-O₂ and H₂-bearing fluid inclusions in three uranium deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol(52)**: pp. 1155-1167.

Ewing R.C., Weber W.J., Clinard Jr F.W. (1995) Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. Progress in Nuclear Energy, **Vol**(29): pp. 63-127.

Ewing R.C., Meldrum A., Wang L.M., Wang S.X. (2000) Radiation-Induced amorphization. Dans: Transformation Processes in Minerals. **Vol** (39), Ribbe (Ed.), Washington DC.

Gates W.P., Wilkinson H.T., Stucki J.W. (1993) Swelling properties of microbially reduced ferruginous smectite. Clays and Clay Minerals, **Vol**(41): pp. 360-364.

Gournis D., Mantaka-Marketou A.E., Karakassides M.A., Petridis D. (2000) Effect of γ -irradiation on clays and organoclays : a Mössbauer and XRD study. Physics and Chemistry of Minerals, **Vol**(27): pp. 514-521.

Gournis D., Mantaka-Marketou A.E., Karakassides M.A., Petridis D. (2001) Ionizing radiation-induced defects in smectite clays. Physics and Chemistry of Minerals, **Vol**(28): pp. 285-290.

Grauer R. (1986) Bentonite as a backfill material in the high-level waste repository: chemical aspects. Rapport 86-12E, NAGRA.

Gu B.X., Wang L.M., Minc L.D., Ewing R.C. (2001) Temperature effects on the radiation stability and ion exchange capacity of smectite. Journal of Nuclear Materials, **Vol**(297): pp. 345-354.

Ikeya M. (1993) New applications of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong.

Jones J.P.E., Angel B.R., Hall P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite II. Clay Minerals, **Vol**(10): pp. 257-270.

Lear P.R. et Stucki J.W. (1989) Effects of iron oxidation state on the specific surface area of nontronite. Clays and Clay Minerals, **Vol**(37): pp. 547-552.

Meldrum A., Boatner L.A., Wang L.M., Ewing R.C. (1997) Ion-beam-induced amorphization of LaPO_4 and ScPO_4 . Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **Vol**(127-128): pp. 160-165.

Meldrum A., Boatner L.A., Weber W.J., Ewing R.C. (1998) Radiation damage in zircon and monazite. Geochimica et Cosmochimica Acta, **Vol**(62): pp. 2509-2520.

- Meldrum A., White C.W., Keppens V., Boatner L.A., Ewing R.C. (2001)** Irradiation-induced amorphization of $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pyrochlore. *Physical Review B*, **Vol(63)**: pp. 1041109-1041120.
- Muller J.-P. et Calas G. (1993)** Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites. *Dans* : Kaolin genesis and utilization. Murray, Bundy, Harvey (Eds.).
- Muller J.-P., Ildefonse P., Calas G. (1990)** Paramagnetic defect centers in hydrothermal kaolinite from an altered tuff in the Nopal uranium deposit, Chihuahua, Mexico. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(38)**: pp. 600-608.
- Negron A., Ramos S., Blumenfeld A.L., Pacheco G., J F.J. (2002)** On the structural stability of montmorillonite submitted to heavy γ -irradiation. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(50)**: pp. 35-37.
- Nikiforov A.S., Kosareva I.M., Savushkina M.K. (1991)** The radiation-thermal stability of aluminosilicate minerals. *Russian Journal of Physical Chemistry*, **Vol(65)**: pp. 1169-1171.
- Noynaert L., De Carrière P., Volckaert G., De Bruyn D. (1998a)** The CERBERUS project: study of the effect of heat and radiation on the near field of a HLW or spent fuel repository. *Waste Management Symposium*, pp. 1-7.
- Noynaert L., Volckaert G., De Carrière P., Meynendonckx S., Labat S., Beaufays R., Put M., Aertsens M., Fonteyne A., Vandervoot F. (1998b)** The Cerberus project. Demonstration test to study the near-field effects of an HLW canister in argillaceous formation. *Rapport 18151 EN, SCK/CEN EUR*.
- Pusch R. (1992)** Use of bentonite for isolation of radioactive waste products. *Clay Minerals*, **Vol(27)**: pp. 353-361.
- Pusch R. (1994)** Waste Disposal in Rock, *Developments in Geotechnical engineering*, **Vol(76)**, Elsevier, Amsterdam, Londres, New York, Tokyo.
- Pushkareva R., Kalinichenko E., Lytovchenko A., Pushkarev A., Kadochnikov V., Plastynina M. (2002)** Irradiation effects on physico-chemical properties of clay minerals. *Applied Clay Science*, **Vol(21)**: pp. 117-123.
- Savary V. et Pagel M. (1997)** The effects of water radiolysis on local redox conditions in the Oklo, Gabon, natural fission reactors 10 and 16. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **Vol(61)**: pp. 4479-4494.
- Shannon R.D. (1976)** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, **Vol(32)**: pp. 751-767.

Stucki J.W. (1987) Structural iron in smectites. Dans : Iron in Soils and clays minerals. Stucki, Goodman, Schwertmann (Eds.), 625-675.

Stucki J.W., Golden D.C., Roth C.B. (1984a) Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and the dissolution of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(32): pp. 350-356.

Stucki J.W., Low P.F., Roth C.B., Golden D.C. (1984b) Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(32): pp. 357-362.

Wang L.M., Wang S.X., Gong W.L., Ewing R.C. (1998) Temperature dependance of Kr ion-induced amorphization of mica minerals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **Vol**(141): pp. 501-508.

Wang S.X., Wang L.M., Ewing R.C. (2000) Electron and ion irradiation of zeolites. *Journal of Nuclear Materials*, **Vol**(278): pp. 233-241.

Weber W.J. (2000) Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **Vol**(166-167): pp. 98-106.

Ziegler F., Biersack J.P., Littmark U. (1985) The stopping and range of ions in solids. New York. (Nouvelle édition en 2003, www.srim.org).

*CHAPITRE III : LA SPECTROSCOPIE PAR
RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE
ÉLECTRONIQUE*

A. LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

La Résonance Paramagnétique Électronique (ou RPE) est une méthode spectroscopique utilisée dans les domaines de la biologie, de la chimie minérale et de la physique. Elle est basée sur l'absorption d'ondes électromagnétiques (micro-ondes) par des atomes, des molécules, des ions, des radicaux libres qui possèdent au moins un électron célibataire. Cette méthode, très sensible (elle peut détecter des concentrations de l'ordre du ppb) n'est pas destructrice vu les faibles énergies mises en jeu. En minéralogie, la RPE permet d'étudier les impuretés minéralogiques et les défauts produits par irradiation naturelle et artificielle dans les cristaux aussi bien que dans les minéraux comme les verres. Grâce à la RPE, il est possible non seulement de mesurer la concentration de ces éléments mais aussi de les localiser et de connaître le champ électrique et magnétique environnant l'impureté ; le comportement de l'électron célibataire est une sonde locale de son environnement.

A.1. Principes

Les électrons du milieu acquièrent des états discrets d'énergie par application d'un champ magnétique extérieur $\vec{H}_0$. Une onde électromagnétique d'hyperfréquence $\vec{H}_1$, polarisée perpendiculairement à $\vec{H}_0$, induit alors des transitions électroniques entre ces états. Par conséquence du principe d'exclusion de Pauli, l'absorption du quantum d'énergie micro-onde ne concerne que les transitions des électrons non appariés. La RPE consiste alors à mesurer l'absorption induite à une fréquence stabilisée ν en fonction de $\vec{H}_0$. Les bandes de fréquence les plus utilisées sont la bande X (9 GHz) et la bande Q (34 GHz).

L'effet Zeeman induit une levée de dégénérescence d'ordre $2S+1$ de l'état d'énergie des électrons non appariés par interaction entre le moment magnétique μ de l'électron libre et d'un champ extérieur $\vec{H}_0$. L'électron possède alors deux états possibles d'énergie :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = M_s g \mu_B H_0$$

où M_s est le nombre quantique de spin ($-S \leq M_s \leq S$)

g est le facteur spectroscopique de l'électron libre ($g_e = 2,0023$)

μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B = 9,274 \times 10^{-21} \text{ J.T}^{-1}$).

L'application d'une onde électromagnétique hyperfréquence ν et d'un champ magnétique polarisé perpendiculairement à $\vec{H}_0$ autorise des transitions entre les états de spin électronique qui s'accompagnent de l'absorption d'un quantum d'énergie $h\nu$. L'énergie de la transition est donnée par **la condition de résonance** (Fig.III.1) et répond à la règle de sélection ($\Delta M_s = \pm 1$) :

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B H_{\text{res}}$$

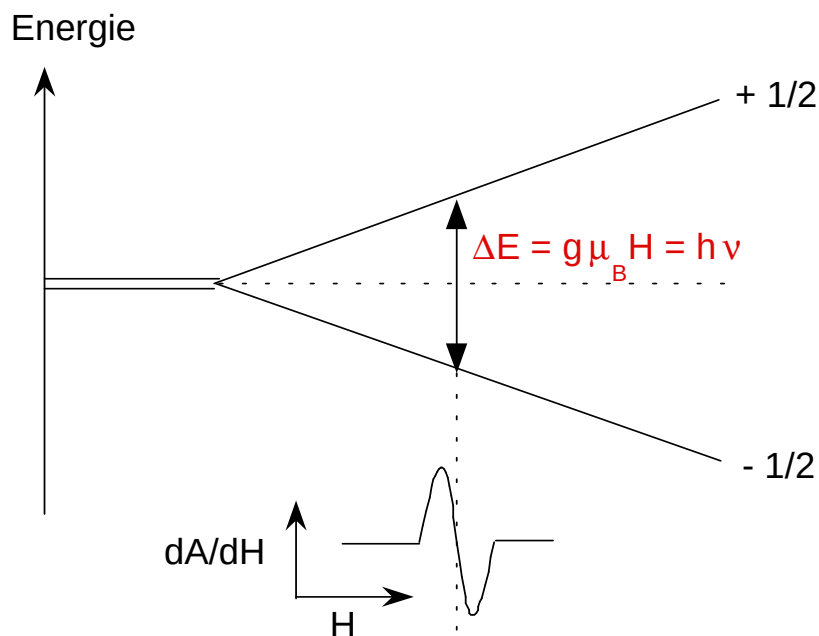


Fig.III.1 : Principe de résonance : transition entre deux niveaux électroniques par absorption d'un quantum d'énergie $h\nu$ (Cas $S = 1/2$).

A.2. Les interactions subies par le centre paramagnétique

Au sein d'un matériau, l'électron subit plusieurs types d'interactions dont dépendent les états d'énergie possibles du système. Ces énergies sont données par l'Hamiltonien du système qui se réduit dans le cas de la théorie RPE à l'expression suivante :

$$\hat{H} = \hat{H}_{ss} + \hat{H}_Z + \hat{H}_{SI} = \hat{S} \cdot [\mathbf{D}] \cdot \hat{S} + \beta \hat{S} \cdot [\mathbf{g}] \cdot \vec{H} + \hat{S} \cdot [\mathbf{A}] \cdot \hat{I}$$

avec $\hat{H}_{ss}$ Hamiltonien de l'interaction dipolaire spin-spin

$\hat{H}_Z$ Hamiltonien de l'interaction Zeeman

$\hat{H}_{SI}$ Hamiltonien de l'interaction électron-noyau (interactions hyperfines et superhyperfines)

$[\mathbf{D}]$, $[\mathbf{g}]$ et $[\mathbf{A}]$ sont les tenseurs relatifs aux termes de structure fine, d'interaction Zeeman et de couplage hyperfin.

$\hat{S}$ et $\hat{I}$ sont les opérateurs de spin électronique et nucléaire

A.2.1. Le facteur g

Dans un cristal, le facteur g correspond à un pur moment de spin et sa valeur dépend de l'orientation du cristal relativement au champ magnétique. L'anisotropie de g est due à la symétrie du champ local du cristal et donc à la symétrie du centre paramagnétique et de son environnement. Typiquement $[\mathbf{g}]$ contient six paramètres indépendants, 3 sont définis par rapport aux trois axes principaux du système de coordonnées et les 3 autres dépendent du rapport de l'énergie entre les différents niveaux. Trois symétries sont possibles :

- Symétrie non axiale (**rhombique**) avec les trois composantes principales de $[\mathbf{g}]$ distinctes.
- Symétrie **axiale**, deux des composantes principales sont égales et l'on note $g_x = g_y = g_{\perp}$ et $g_z = g_{//}$.
- Symétrie **isotrope**, les trois composantes principales sont égales et g_i représente alors une grandeur scalaire.

A.2.2. La structure Fine

Si le centre paramagnétique à un seul électron non apparié, le spectre RPE n'a qu'une ligne d'absorption. Pour un spin électronique total plus grand que $1/2$, la forme du spectre est plus compliquée par effets de couplage avec son environnement. Beaucoup de substances étudiées en RPE sont à l'état cristallin. Or un atome (ou ion) paramagnétique qui se trouve dans un cristal subit l'influence des ions ou des molécules environnantes. L'action de ces voisins peut être figurée approximativement par un champ électrostatique local à l'endroit du centre paramagnétique. Sous l'action de ce champ, des décompositions des niveaux orbitaux ont lieu (effet Starck) en $2l+1$ niveaux au plus (l = nombre quantique orbitaire). Le champ cristallin étant de nature électrostatique, il ne peut entrer en interaction directe avec les spins des électrons non couplés et, par conséquent, ne peut lever la dégénérescence de spin des niveaux d'énergie de l'électron. Parfois cependant, sous l'action commune du champ cristallin et du couplage spin-orbite, la dégénérescence de spin peut être levée partiellement voir totalement en l'absence de champ magnétique extérieur. Cette interaction introduit le terme $\hat{H}_{ss}$ et est responsable de la **structure fine** ou **levée en champ nul** (zero-field splitting) (Fig.III.2).

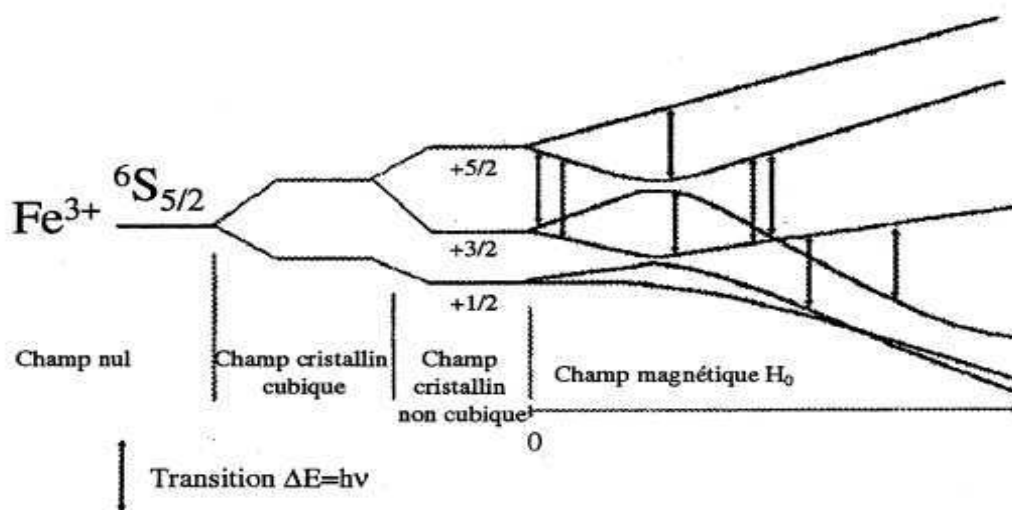


Fig.III.2 : Levée de dégénérescence de l'état fondamental de l'ion Fe^{3+} en trois doublets de Kramers (champ nul) puis en six niveaux Zeeman.

A.2.3. Les structures hyperfines et superhyperfines

Lorsque l'élément porteur du (ou des) électron(s) célibataire(s) possède un spin nucléaire non nul, il se produit une interaction entre le champ magnétique créé par le noyau et celui généré par le cortège d'électrons. Le moment magnétique nucléaire engendre localement un champ magnétique $\vec{H}_i$ qui perturbe le champ magnétique vu par l'électron et donc qui s'ajoute au champ appliqué $\vec{H}_0$. Cette interaction dite **hyperfine** entraîne une nouvelle décomposition de chaque niveau de spin électronique en $2I+1$ nouvelles raies de résonance qui sont, en l'absence d'interactions plus complexes (2^e ordre) également espacées et de même intensité (Fig.III.3). Si les Hamiltonien $\hat{H}_{ss}$ et $\hat{H}_{SI}$ sont en perturbation par rapport à l'Hamiltonien Zeeman, la condition de résonance et les énergies des niveaux électroniques (selon les règles de sélection $\Delta M_s = \pm 1$ et $\Delta M_I = 0$) s'écrivent :

$$h\nu = g\mu_B H_{res} + AM_I$$

$$E(M_s, M_I) = gH_0 M_s + AM_I M_s$$

avec M_I nombre quantique de spin nucléaire $-I \leq M_I \leq I$

Il est également possible d'observer un couplage entre le spin électronique d'un élément et les spins nucléaires des atomes voisins, on parle alors de **structure superhyperfine**. Ainsi, en présence de n noyaux de spins I qui interagissent de façon similaire avec l'électron, on aura une décomposition en $2nI+1$ raies des niveaux d'énergie, entraînant une décomposition supplémentaire du spectre (Fig.III.4). L'analyse des structures fines et superhyperfine peut fournir des informations sur l'identité du centre paramagnétique, son environnement local et sur la force des interactions engagées avec les ligands.

A.3. Les smectites

Les spectres RPE des smectites naturelles mettent systématiquement en évidence la présence d'éléments de transitions en impuretés au sein des smectites et plus rarement de défauts ponctuels et de radicaux organiques (Fig.III.5). Les éléments de transition au sens large ont des couches internes incomplètes, donc un spin résultant non nul. Pratiquement, les résonances les plus fréquemment observées dans les minéraux naturels sont dues au Fe^{3+} ($3d^5$), Mn^{2+} ($3d^5$)...

A.3.1. Les éléments de transition

Le fer est une impureté commune des matériaux argileux. Il est localisé dans le réseau des argiles, en substitution isomorphe d'ion Al^{3+} et exprimé sous forme d'oxydes et d'oxyhydroxydes associés à l'argile (Fig.III.6). L'information fournie par les spectres RPE sur la symétrie et l'environnement du Fer(III) dans les montmorillonites reste encore incertaine (Olivier *et al.* 1975) (McBride *et al.* 1975a, b) (Goodman *et al.* 1988). Cependant la théorie permet tout de même de prévoir que :

- Lorsque le fer est localisé dans un site de symétrie rhombique ou axiale, dilué dans une structure diamagnétique, il présente une résonance complexe située à bas champ magnétique autour de 1500 Gauss (région $g = 4,3$) (Meads & Madsen 1975) (Hall 1980).
- Lorsqu'il est localisé dans un site de symétrie cubique, il présente un signal large (de l'ordre de 1000 Gauss), anisotrope et centré à $g = 2$ dû aux interactions (interaction spin-spin) entre les ions Fe^{3+} adjacents. Ce signal est la conséquence d'un comportement superparamagnétique ou magnétique, il est révélateur de la présence de clusters de fer, d'oxydes ou d'oxyhydroxydes de fer qui sont toujours associés aux smectites. Le plus souvent non détectés en DRX, ils résistent en partie au traitement de déferrification. Ils constituent généralement l'essentiel de la ligne de base du spectre (Bonnin *et al.* 1982).

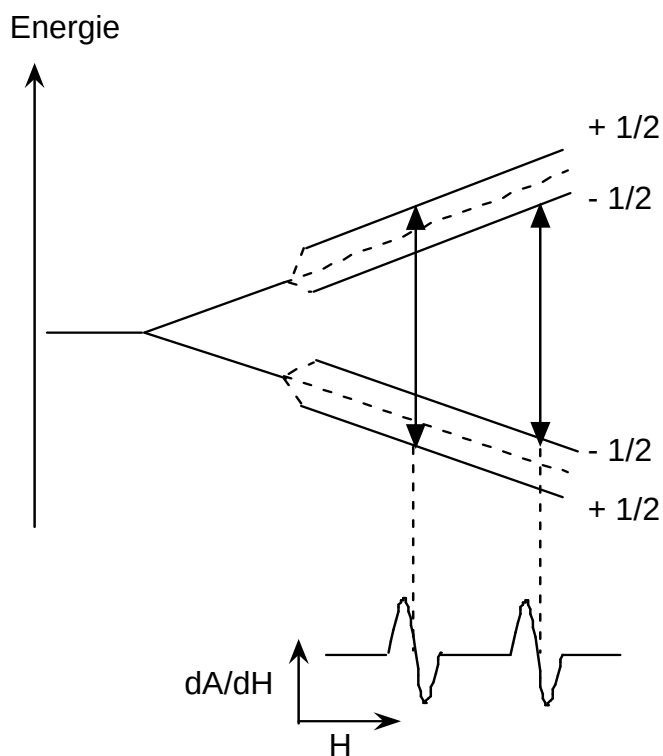


Fig.III.3 : Levée de dégénérescence lors d'un couplage hyperfin pour S et $I = 1/2$. Spectre RPE correspondant.

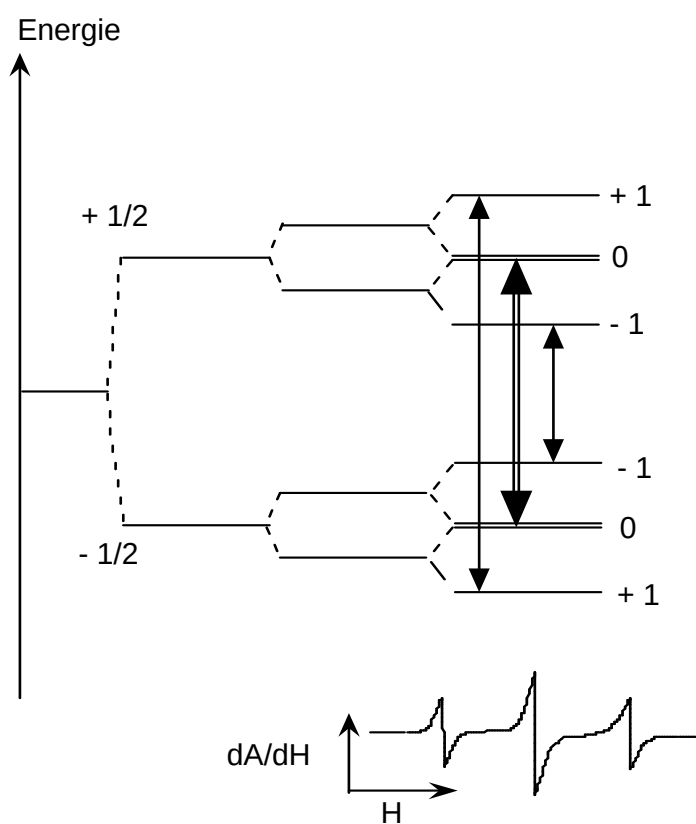


Fig.III.4 : Interaction superhyperfine entre le spin électronique ($S = 1/2$) et deux spins nucléaires ($I = 1/2$). Spectre RPE correspondant.

Le manganèse est généralement présent dans les argiles en tant qu'impureté. Dans le cas de nos échantillons, il est visible en bande Q sous la forme d'un sextuplet de raies équidistantes et de même intensité (Fig.III.7) dans la zone des défauts à $g = 1,9995 \pm 0.0005$ (Shpak *et al.* 2003). La structure hyperfine est due au spin nucléaire non nul de Mn^{2+} ($I = 5/2$) et la constante hyperfine est égale à 90 Gauss.

A.3.2. Les défauts paramagnétiques

Certains défauts ponctuels possèdent un moment magnétique, il s'agit le plus généralement d'électrons célibataires ou de trous piégés dans le réseau silicaté et plus particulièrement sur des atomes d'oxygène. La majorité de ces défauts est créée ou révélée par une irradiation plus ou moins intense qui induit des déplacements d'électrons dans la matière. Leur signal intense et étroit se situe à haut champ magnétique ($g = 2$) qui se superpose avec ceux du manganèse ou des oxydes de fer (Angel *et al.* 1974) (Jones *et al.* 1974) (Clozel *et al.* 1994) (Pushkareva *et al.* 2002). En bande X et pour la kaolinite, ils se présentent sous la forme d'un spectre axial (ou doublet) avec deux composantes caractéristiques $g_{//}$ et $g_{\perp}$ (centres A et A') ou bien sous la forme d'un spectre isotrope (centre B) (Fig.III.8).

A.4. Traitement des spectres

Les matériaux finement divisés comme les argiles ne peuvent être étudiées que sous forme de poudre. Dans ce cas, le spectre résulte de la somme des raies issues de toutes les orientations angulaires possibles des centres paramagnétiques. On conserve toutefois une grande partie de l'information car le spectre de poudre contient des points singuliers qui correspondent par exemple, aux valeurs principales des tenseurs g . On peut alors caractériser le centre mais l'orientation de ses axes par rapport aux axes cristallins ne peut être déterminée. Dans le cas des minéraux argileux, il est possible d'approcher cette information en tirant parti de la morphologie des particules c'est-à-dire en utilisant des poudres orientées selon le plan basal (par sédimentation ou par pressage).

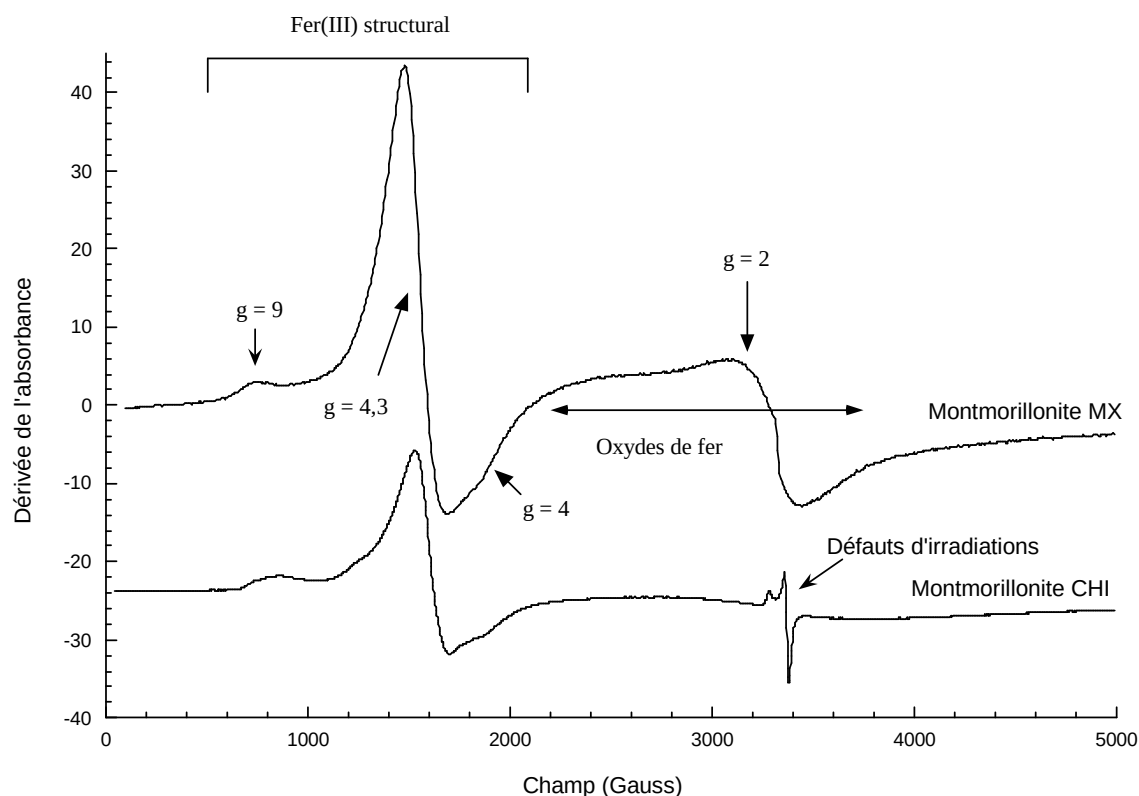


Fig.III.5 : Spectres RPE totaux (bande X) de montmorillonite CHI de référence et de la montmorillonite MX non déferriifiée.

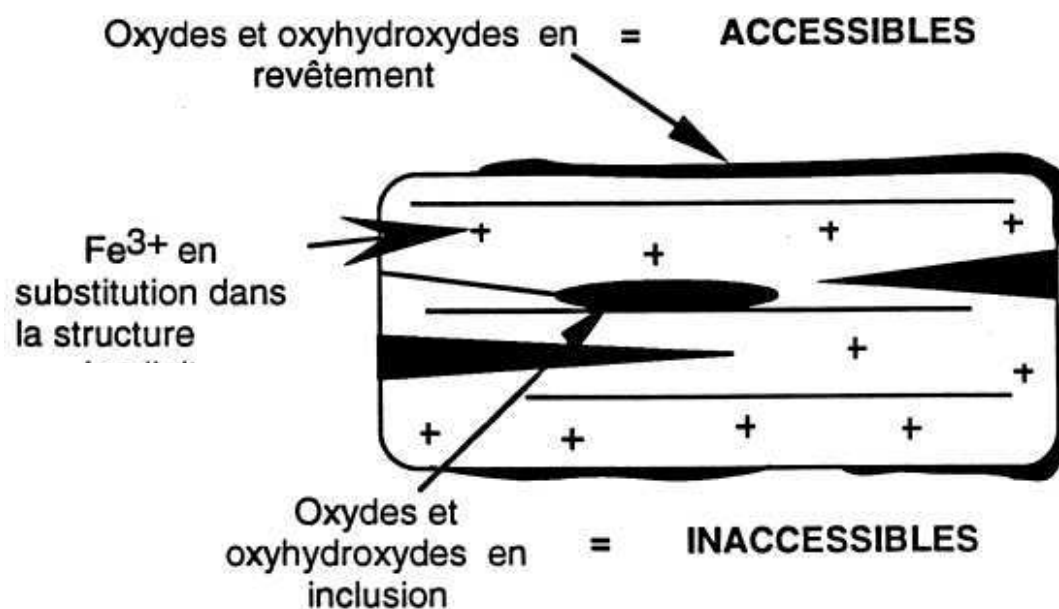


Fig.III.6 : Représentation schématique d'une particule argileuse illustrant la distribution du Fer(III) présent sous forme d'oxydes et oxyhydroxydes du fer en revêtement (accessible aux traitements chimiques) ou en inclusion (inaccessible) et en substitution dans la structure de l'argile (Malengreau 1994).

A.4.1. Appareillage et préparation des échantillons

Les échantillons en poudre sont versés dans des tubes en silice très pure (Suprasil) qui ne présente pas de signaux d'absorption. Le tube est placé dans la cavité où est établi un régime stationnaire de micro-ondes qui tend à limiter les effets dus au champ magnétique. Un champ magnétique produit par un électroaimant est appliqué et varie en balayant la gamme de champ. Afin d'améliorer la sensibilité de la technique, une méthode de détection synchrone est utilisée : sur le champ magnétique variable est ajoutée une modulation de fréquence de l'ordre de 100 kHz. La détection s'effectue alors sur l'amplitude du signal réponse de même fréquence. Expérimentalement, la cavité est ajustée sur sa fréquence propre de résonance, le passage par la résonance (absorption d'énergie) se traduit alors par un désaccord de la cavité. Les bandes de fréquence les plus utilisées sont la bande X (9 GHz) et la bande Q (34 GHz). L'utilisation d'une fréquence plus élevée permet d'augmenter la séparation entre les deux sous-niveaux de spin, la largeur des raies n'étant pas modifiée par le changement de fréquence. Il en résulte une meilleure résolution et donc une meilleure détermination des valeurs de g .

A.4.2. Normalisation

L'intensité du signal d'absorption est proportionnelle à la quantité de matière et au gain choisi pour l'enregistrement du spectre. De plus, le champ n'est pas uniforme sur toute la hauteur du tube dans la cavité résonnante. Son intensité est maximale au centre (situé à 10 mm de hauteur) et décroît de part et d'autre, elle varie donc en fonction de la hauteur de l'échantillon dans le tube, pour une même quantité de matière. Un facteur de remplissage empirique a été calculé en fonction de la hauteur de l'échantillon dans la cavité (Fig.III.9). La normalisation de spectre RPE consiste à diviser l'intensité par la masse, le facteur de remplissage et le gain.

Une normalisation par rapport à la teneur en eau a également été effectuée pour pouvoir comparer un échantillon hydraté d'un échantillon déshydraté. Pour cela, la teneur en eau des échantillons est déterminée par double-pesée avant et après chauffage. Puis, la masse d'eau correspondante est déduite de la masse de l'échantillon hydraté.

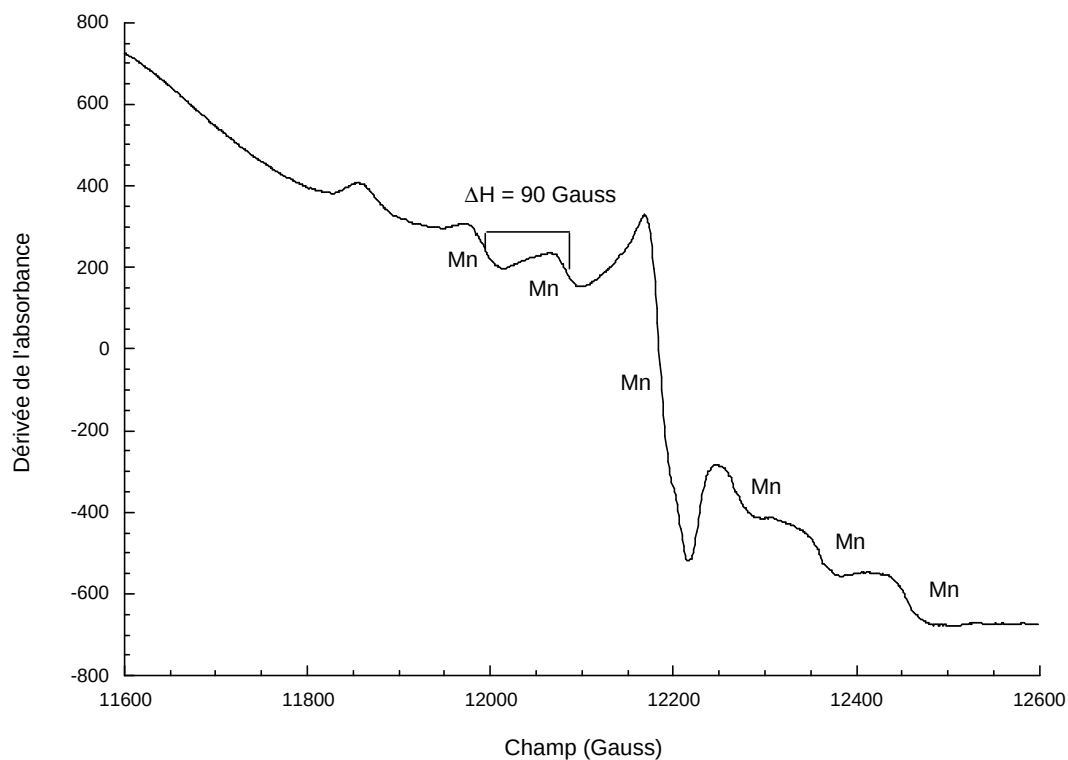


Fig.III.7 : Spectre de défaut en bande Q et à basse température (140 K) de la montmorillonite de référence CHI sodique. Signal du manganèse en impuretés.

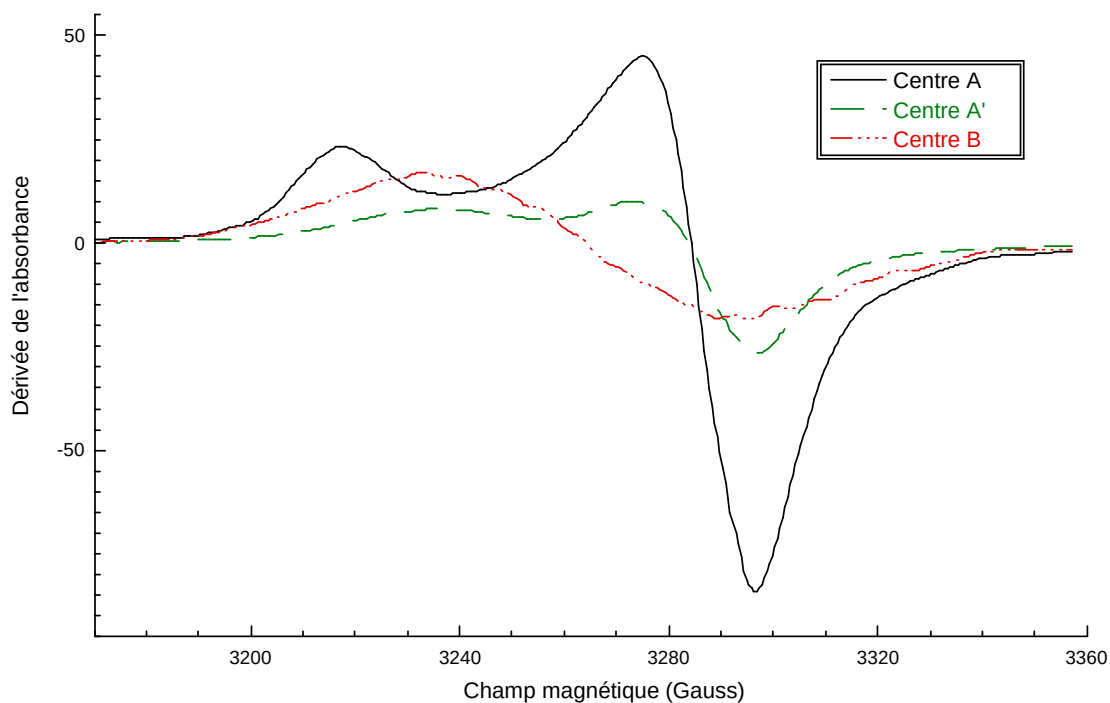


Fig.III.8 : Spectres en bande X des trois défauts connus de la kaolinite.

A.4.3. Attribution des paramètres g

On mesure les paramètres g d'un centre paramagnétique par comparaison avec un signal connu. La référence utilisée est le DPPH qui présente un radical paramagnétique ayant une résonance à $g = 2,0036$. En appliquant la condition de résonance pour le composé étudié et pour la référence, on obtient la relation :

$$h\nu = g_{\text{DPPH}} \mu_B H_{\text{DPPH}} = g_{\text{obs}} \mu_B H_{\text{obs}} \text{ d'où } g_{\text{obs}} = \frac{g_{\text{DPPH}} H_{\text{DPPH}}}{H_{\text{obs}}}$$

A.4.4. Simulation de spectres

La simulation de spectres RPE permet de reproduire le signal expérimental tout en tenant compte de la ligne de base. Elle constitue un outil de choix pour isoler les différentes contributions d'un spectre. Le programme ZFSFIT a été élaboré par G. Morin (Morin & Bonnin 1999). Il donne la possibilité de simuler et décomposer tout spectre RPE enregistré pour des échantillons en poudre et décrit par un Hamiltonien de spin en tenant compte des structures fines et hyperfines (pour $S \leq 5/2$ et $I \leq 7/2$). La convergence est achevée grâce à la méthode des moindres carrés en simulant directement le spectre RPE. Les paramètres RPE de plusieurs centres paramagnétiques sont simulés simultanément, ce qui permet de quantifier leur quantité relative dans l'échantillon. Le programme simule également la ligne de base par une fonction spline. L'erreur sur la concentration extraite par le programme est de l'ordre de 10% et l'incertitude sur les valeurs de paramètres g est inférieure à 0,005.

A.4.5. Calcul de concentration

A.4.5.1. Concentration en unités arbitraires (u.a.): choix d'une ligne de base

Un calcul de concentration est possible par double intégration du spectre RPE. En effet, l'aire sous la courbe est proportionnelle à la quantité de spin contenu dans le matériau. Cette opération est cependant très sensible aux dérives de lignes de base et la définition de celle-ci est souvent difficile à établir, surtout dans le cas du fer, en raison du signal des oxydes de fer. La ligne de base est idéale lorsque la courbe de première intégration du signal RPE est nulle aux valeurs extrêmes de champ magnétique. Cela signifie que les aires positives (au-dessus de la ligne de base) et négatives (en dessous de la ligne de base) sont égales.

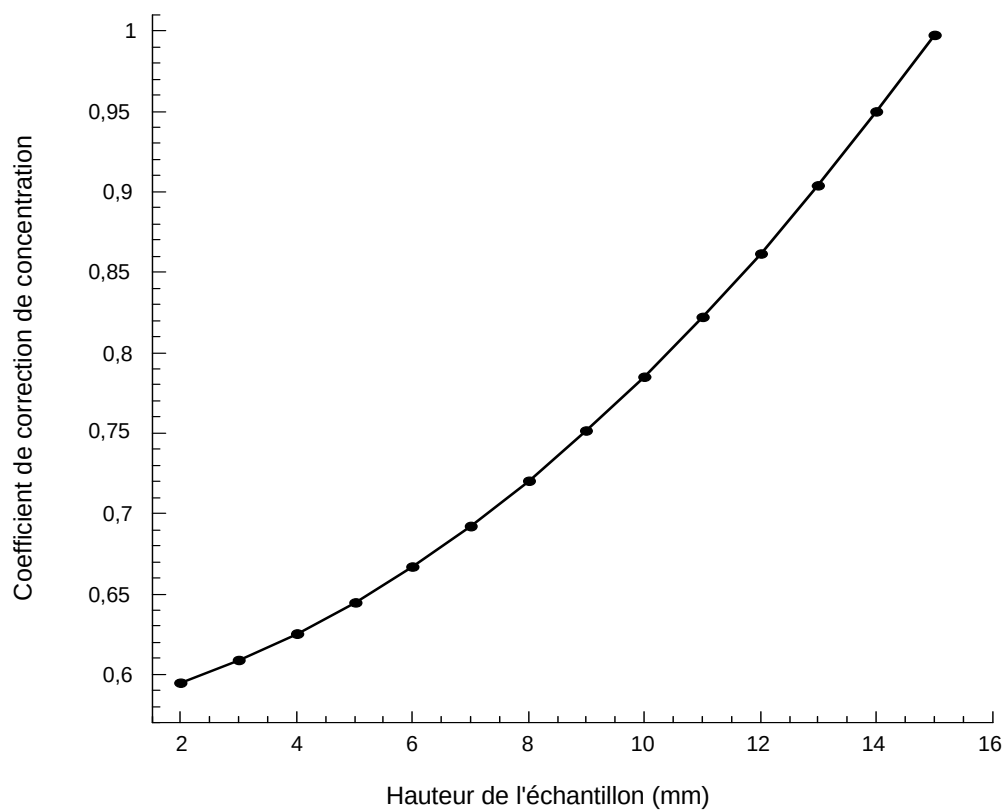


Fig.III.9 : Coefficient de correction de la concentration extraite d'un spectre RPE en fonction de la hauteur de l'échantillon dans la cavité et normalisé à 15 mm.

Mais compte tenu des inconnues liées à la forme de la ligne de base, il est difficile de définir une ligne de base. L'écart de la courbe à 0 pour la valeur maximale de l'abscisse nous sert d'indicateur pour déterminer si une ligne de base est adaptée ou non au signal. On a supposé que cette ligne de base était correcte lorsque l'écart de la courbe à 0 était inférieur ou égal à 10 % en intensité.

Pour les défauts

La ligne de base est différente suivant la quantité de défauts dans l'échantillon. Pour un signal des défauts peu intense (par exemple pour les recuits isochrones), la ligne de base est le signal à $g = 2$ de la montmorillonite MX purifiée, sodique qui ne présente que le signal des oxydes. Cette ligne de base est alors adaptée à chaque spectre de défauts par des opérations de multiplications adéquates (Fig. III.10 et 11). En revanche, une droite a été préférée lorsque le signal des défauts est intense par rapport au bruit de fond (par exemple pour la montmorillonite CHI non irradiée) (Fig.III.12).

Pour le fer

La ligne de base pour le fer est plus difficile à définir. Ne connaissant pas le signal des oxydes dans la zone $g = 4,3$ il a été nécessaire d'en créer un par simulation. La démarche consiste à supprimer une partie du signal RPE (seules les extrémités du spectre plus un point à 1600 Gauss sont gardées) puis à simuler la ligne de base avec un polynôme du 4^e degré. Le choix d'un polynôme est dû au trop grand écart à 0 de la courbe intégrale pour une ligne de base linéaire. De plus un polynôme du 4^e degré semblait plus adapté car l'écart au 0 est faible et la forme de la courbe est respectée (voir pour exemple le résultat pour un polynôme d'ordre 7) (Fig.III.13). Cette technique a été appliquée à tous les spectres dont la concentration en fer est extraite. Il est toutefois important de noter qu'une seule partie du fer est visible en RPE, c'est-à-dire que le signal et la concentration qui en est déduite ne concerne que du fer dilué dans la structure, et non les clusters de fer.

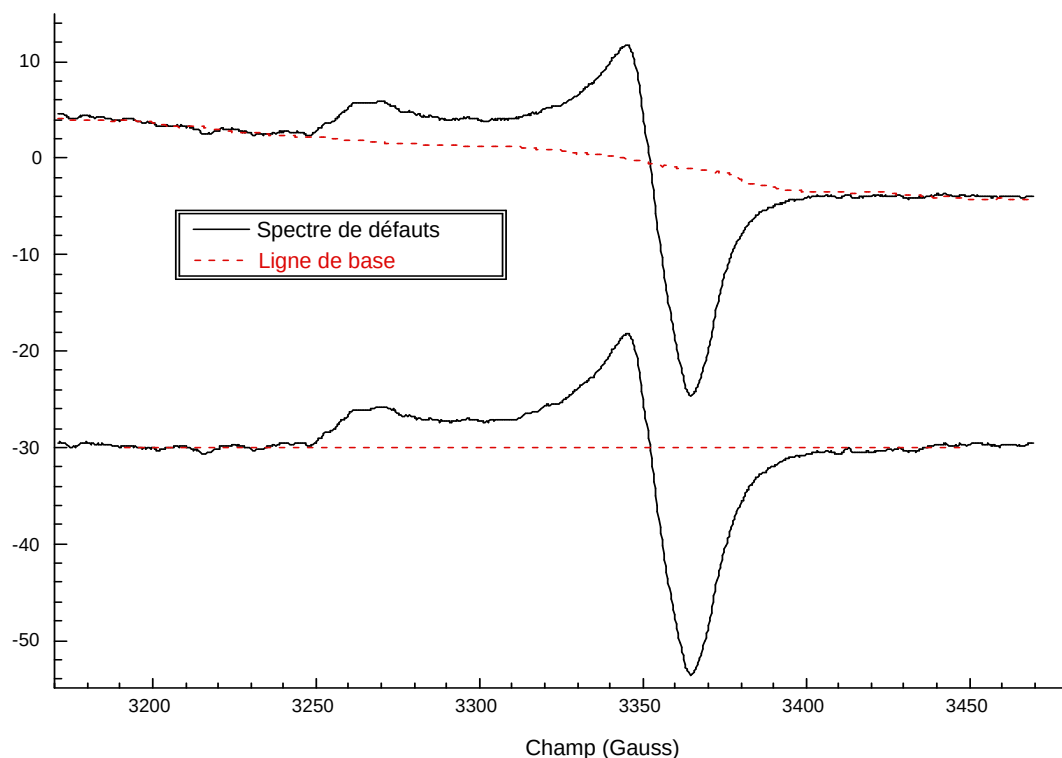


Fig.III.11 : Spectre de défauts en bande X de la montmorillonite de référence CHI sodique et chauffée (200°C - 2 heures) avant et après soustraction de la ligne de base.

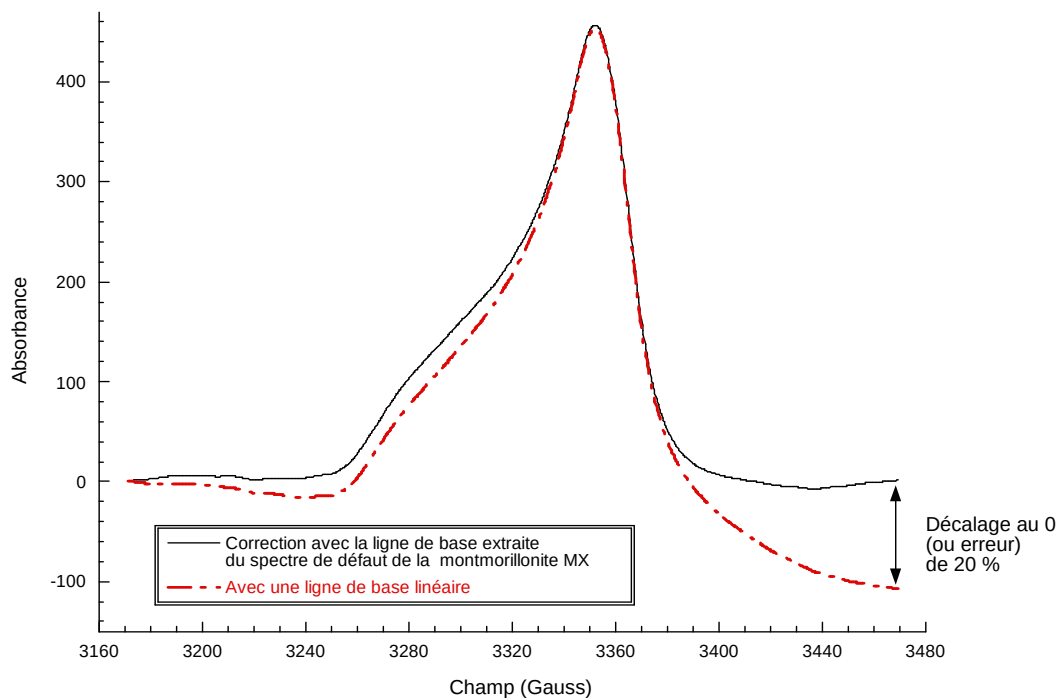


Fig.III.12 : Courbe de première intégration du spectre de défauts de la montmorillonite de référence CHI sodique et chauffée, préalablement corrigée par le signal à $g = 2$ de la montmorillonite MX ou par une droite.

A.4.5.2. Concentration en unités absolues : étalonnage

La conversion en unité absolue (nombre de spins par g de matière) de la concentration exprimée en unité arbitraire est possible par comparaison avec un composé standard. Il n'existe cependant pas d'étalon universel, car l'absorbance du signal est contrôlée par de nombreux paramètres caractéristiques du centre paramagnétique dans son environnement (probabilité de transition, temps de relaxation, anisotropie des tenseurs...). Sa détermination rigoureuse repose sur une simulation du spectre et sur le contrôle précis des paramètres de mesure ; elle relève donc du cas par cas. Dans la pratique, on peut l'estimer en choisissant un étalon comportant des centres paramagnétiques les plus proches possibles de ceux des échantillons et en utilisant la relation (Wertz & Bolton 1986) :

$$[X] = \frac{S_x R_x (scan_x)^2 G_{std} M_{std} (g_{std})^2 (S(S+1))_{std}}{S_{std} R_{std} (scan_{std})^2 G_x M_x (g_x)^2 (S(S+1))_x} [std]$$

avec $[X]$ et $[std]$ concentration en unités absolues de l'échantillon et du standard

S_x et S_{std} surface sous la courbe d'absorption de l'espèce paramagnétique

R_x et R_{std} constante représentative des structures hyperfines

$scan_x$ et $scan_{std}$ échelle en Gauss correspondant au pas d'intégration

G_x et G_{std} gain d'enregistrement

M_x et M_{std} amplitude de modulation en gauss

Les étalons les plus couramment utilisés pour quantifier les défauts électroniques sont le "weak" et le "strong pitch". Nous avons utilisé le weak pitch dont on connaît au départ la concentration en unités absolues (2×10^{13} spins dans 2 cm de tube) et la valeur de la composante effective g_{eff} ($= 2,0028$). La valeur de g_{eff} pour les défauts dans la montmorillonite équivaut à un rapport pondéré des composantes $g_{\perp}$ et $g_{//}$

$$(g_{eff} = \frac{2g_{//} + g_{\perp}}{3}).$$

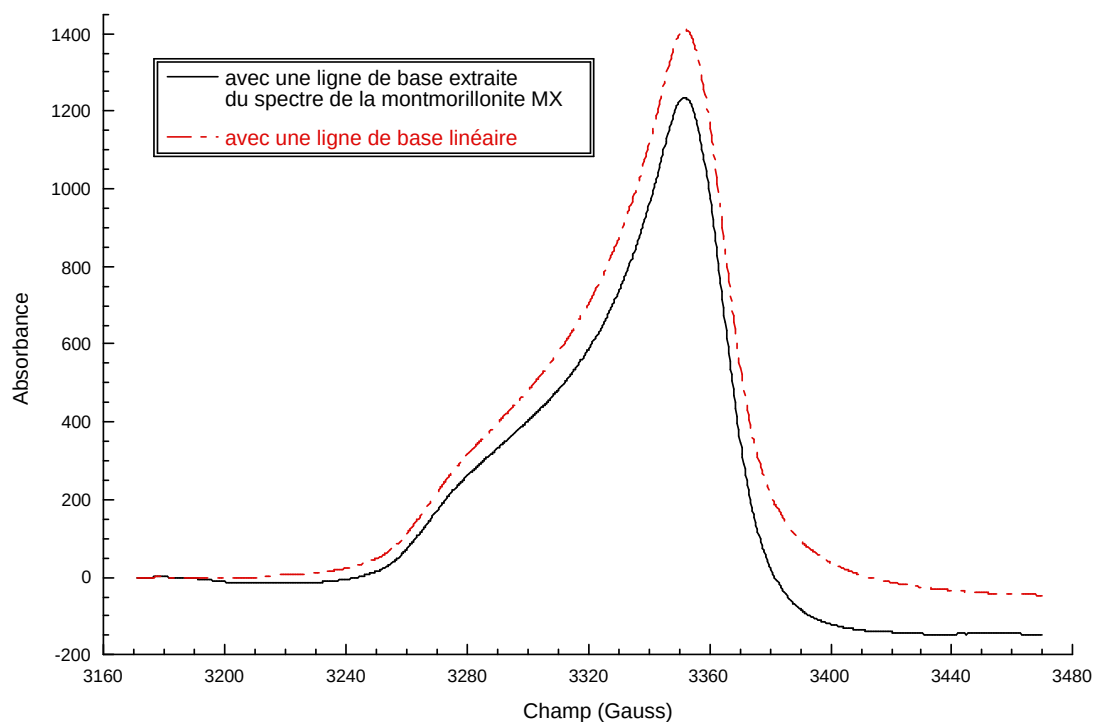


Fig.III.13 : Courbe de première intégration du spectre de défauts de la montmorillonite de référence CHI, sodique préalablement corrigée par le signal d'oxydes de fer de la montmorillonite MX ou par une droite.

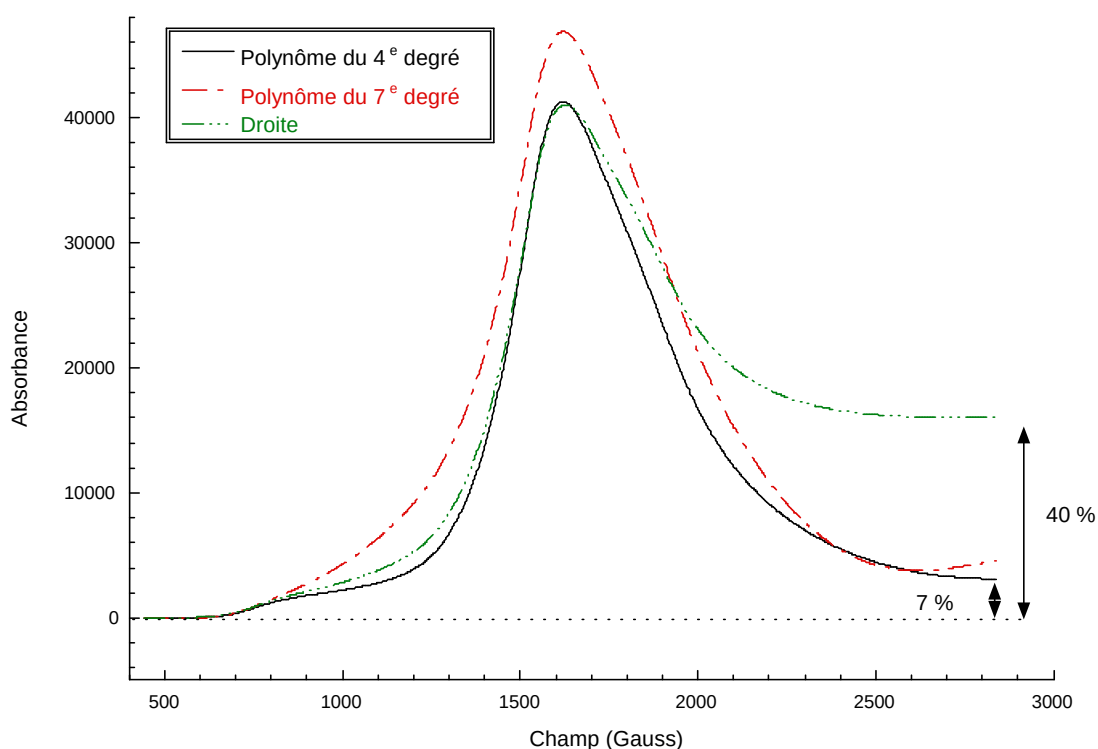


Fig.III.14 : Courbes de première intégration du spectre de fer de la montmorillonite de référence MX sodique préalablement corrigée avec comme ligne de base un polynôme de 4^e et 7^e degré ou une droite.

Chapitre III : La Résonance Paramagnétique Électronique

Les mesures ont été faites à température ambiante. Pour la montmorillonite de Chine, la concentration totale en défaut est égale à 45869 u.a. qui équivaut à $4,4 \times 10^{16}$ spins.g⁻¹ d'où une unité arbitraire correspond à $9,6 \times 10^{11}$ spins.g⁻¹.

Un étalonnage préliminaire a également été fait pour le signal du fer, avec comme étalon la kaolinite A1 (Manaus, Brésil). L'ordre de grandeur est de 2800 ppm pour l'aire du signal donc à une unité arbitraire correspond $1,22 \times 10^{-4}$ ppm.

B. RÉFÉRENCES

Angel B.R., Jones J.P.E., Hall P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite I. *Clay Minerals*, **Vol**(10): pp. 247-255.

Bonnin D., Muller S., Calas G. (1982) Le fer dans les kaolins. Étude par spectrométrie RPE, Mössbauer, EXAFS. *Bulletin de Minéralogie*, **Vol**(105): pp. 467-475.

Calas G. (1986) Spectroscopies optiques des minéraux : absorptions, réflectivité, luminescence. *Dans* : Méthodes Spectroscopiques Appliquées aux Minéraux. **Vol** (1), Calas (Ed.), Paris, pp. 141-185.

Clinard Jr F.W. et Hobbs L.W. (1986) Radiation effects in non-metal. *Dans* : Physics of radiation effects in crystals. Johnson, Orlov (Eds.), pp. 387-471.

Clozel B. (1991) Étude des défauts paramagnétiques induits par irradiation dans les kaolinites. Thèse en Géochimie fondamentale, Université Paris VII.

Clozel B., Allard T., Muller J.-P. (1994) Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites : new results and a reappraisal of published works. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(42): pp. 657-666.

Hall P.L. (1980) The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals. Part I Isomorphous substitutions and external surface properties. *Clay Minerals*, **Vol**(15): pp. 321-335.

Ikeya M. (1993) New applications of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong.

Jones J.P.E., Angel B.R., Hall P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite II. *Clay Minerals*, **Vol**(10): pp. 257-270.

Malengreau N. (1994) Approche par spectroscopie optique des statuts du fer et du titane dans les matériaux kaolinitiques. Thèse en Sciences des Matériaux, Université Paris VI.

McBride M.B., Mortland M.M., Pinnavia T.J. (1975a) Exchange ion positions in smectite: effects on electron spin resonance of structural iron. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(23): pp. 162-164.

- McBride M.B., Pinnavia T.J., Mortland M.M. (1975b)** Perturbation of structural Fe^{3+} in smectites by exchange ions. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(23)**: pp. 103-107.
- Meads R.E. et Madsen P.J. (1975)** Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe^{3+} and other transition metal ions. *Clay Minerals*, **Vol(10)**: pp. 313-344.
- Morin G. et Bonnin D. (1999)** Modeling EPR powder spectra using numerical diagonalization of the spin hamiltonian. *Journal of Magnetic Resonance*, **Vol(136)**: pp. 176-199.
- Olivier D., Vedrine J.C., Pezerat H. (1975)** Application de la résonance paramagnétique électronique à la localisation du Fe^{3+} dans les smectites. *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, **Vol(XXVII)**: pp. 153-165.
- Pinnavia T.J. (1982)** Electron spin resonance studies of clay minerals. pp. 139-161.
- Pushkareva R., Kalinichenko E., Lytovchenko A., Pushkarev A., Kadochnikov V., Plastynina M. (2002)** Irradiation effects on physico-chemical properties of clay minerals. *Applied Clay Science*, **Vol(21)**: pp. 117-123.
- Shpak A.P., Kalinichenko E.A., Lytovchenko A.S., Kalinichenko I.A., Legkova G.V., Bagmut N.N. (2003)** The effect of γ -irradiation on the structure and subsequent thermal decomposition of brucite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **Vol(30)**: pp. 59-68.
- Wertz J.E. et Bolton J.R. (1986)** Electron spin resonance. Elementary theory and practical applications, New York, London.

CHAPITRE IV : RÉSULTATS

LES DÉGÂTS D'IRRADIATIONS

A. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie Infrarouge est une spectroscopie vibrationnelle sensible à la structure moléculaire des matériaux. Largement utilisée pour étudier l'effet du chauffage sur les montmorillonites et la migration des cations interfoliaires, cette spectroscopie vibrationnelle a également permis de mettre en évidence des modifications structurales pour des verres (Boizot *et al.* 1999) (Abbas *et al.* 2000) ou des minéraux irradiés (Schrempel *et al.* 2002). De légères modifications des spectres infrarouges sont attendues dans le cas de nos expériences d'irradiations ionisantes. En effet, les spectres sont enregistrés pour des échantillons irradiés à une dose inférieure (100 MGy) à la dose d'amorphisation connue pour les montmorillonites (10 GGy, (Gu *et al.* 2001)). Toutefois, l'analyse IRTF (InfraRouge à Transformée de Fourier) peut mettre en évidence une migration des cations interfoliaires, phénomène qui n'a pas été observé pour l'instant mais qui est pressenti comme conséquence de l'irradiation des montmorillonites (Gournis *et al.* 2001).

A.1. Endommagements structuraux visibles par la spectroscopie infrarouge

L'irradiation par des électrons des minéraux et matériaux silicatés peut provoquer de nombreuses perturbations de la structure et des vibrations des liaisons entre atomes et groupements. Elles se traduisent dans les verres irradiés par la diminution des bandes de vibration liées à la disparition de liaisons entre atomes constitutifs du feuillet (radiolyse), l'élargissement des bandes voire leur déplacement sur l'échelle des nombres d'onde. Aucune smectite irradiée n'a été étudiée en IRTF à ce jour. Pour avoir une vue d'ensemble des modifications possibles dans les smectites, il est intéressant de regarder la bibliographie des verres qui peuvent présenter une composition proche de celle des montmorillonites (verres à 5-, □oxydes).

Trois modifications principales ont été recensées dans les verres irradiés par spectroscopie Raman (Boizot *et al.* 1999) (Abbas *et al.* 2000) :

- Un resserrement de l'angle Si-O-Si qui se traduit par l'élargissement et le déplacement de la bande correspondante (480-510 cm^{-1}).
- Une densification du verre c'est-à-dire une augmentation du nombre de liaisons qui correspond à une augmentation de l'intensité de la bande d'élongation à 1100 cm^{-1} relative à la configuration Q3 (groupement SiO_4 avec 3 oxygènes pontants).
- Une accumulation de molécules d'oxygène responsable de la formation de bulles déjà observées dans les verres irradiés (Ewing *et al.* 1995). Elle se traduit par l'augmentation de l'intensité de la bande d'élongation des molécules d' O_2 à 1550 cm^{-1} ce qui implique la destruction de liaisons interatomiques.

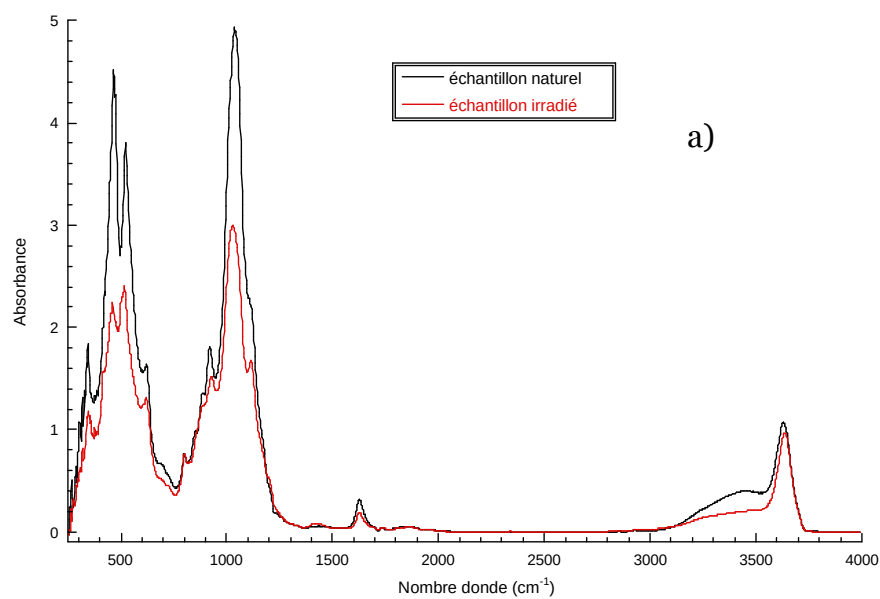
A.2. Étude des spectres des montmorillonites non irradiées et irradiées

Le spectre IRTF de l'argile naturelle a été décrit dans le chapitre I paragraphe B.4. Pour l'étude des montmorillonites irradiées (à 100 MGy), le montage pour l'acquisition des spectres infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) a été utilisé. La réflexion diffuse a été choisie pour des raisons de préparation de l'échantillon. La confection de la pastille, utilisée en mode de Transmission, nécessite de chauffer l'échantillon ce qui pourrait guérir les effets d'irradiation.

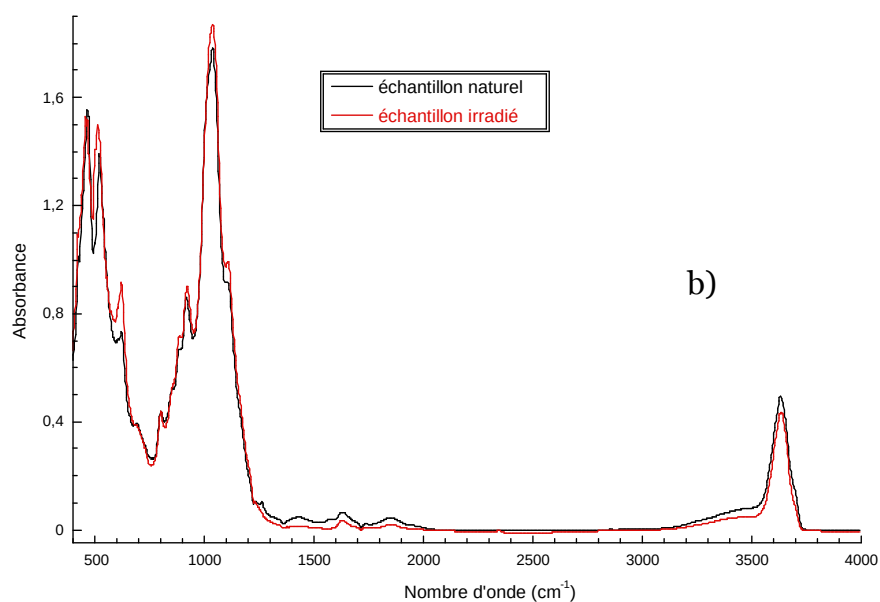
A.2.1. Description

Aucune modification significative relative aux effets d'irradiation par des électrons (2,5 MeV) sur les modes vibrationnels de la structure argileuse (migration de cations, destruction d'une partie du réseau silicaté, amorphisation ...) n'est visible pour les montmorillonites sodiques et calciques (Fig.IV.1.b et c). En revanche, pour l'argile lithiée, les bandes de déformations AlAlOH , AlMgOH et d'élongation M-OH , Si-O se déplacent légèrement et l'intensité des bandes attribuées aux modes Si-O varient entre l'échantillon naturel et irradié (Fig.IV.1.a).

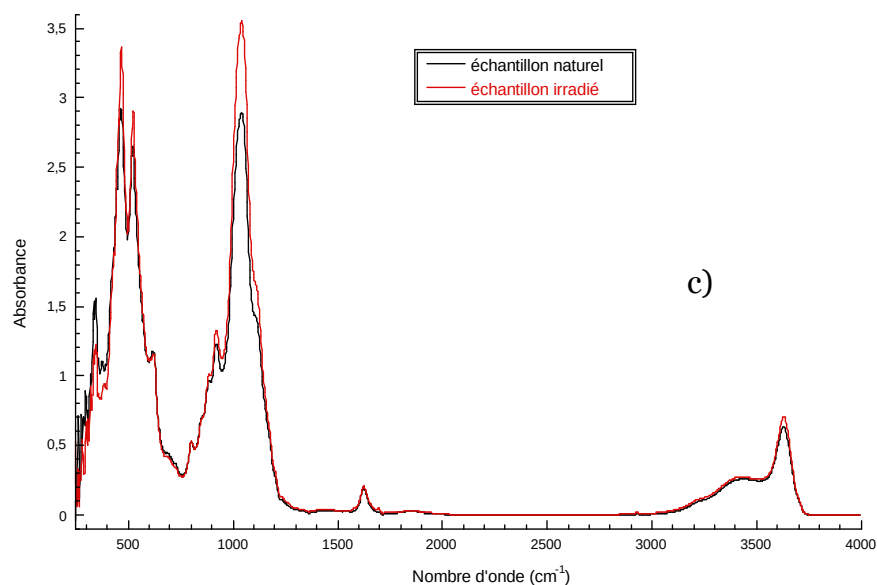
Chapitre IV : La spectroscopie infrarouge



a)



b)



c)

Fig.IV.1 : Spectres infrarouge totaux en réflexion diffuse de la montmorillonite non irradiée et irradiée aux électrons (2,5 MeV) (100 MGy) saturée en a) lithium b) sodium c) calcium.

A.2.2. Migration du lithium dans le feuillet argileux

A.2.2.1. Effet de la migration des cations sur le spectre infrarouge

Au cours de la déshydratation, les petits cations (comme Li^+) migrent vers les sites octaédriques vacants, les cations moyens (Na^+) entrent partiellement dans les cavités hexagonales et les gros cations (Ca^{2+}) ne peuvent pas rentrer dans la structure (Greene-Kelly 1955) (Madejova *et al.* 1994) (Emmerich *et al.* 1999). L'étude des spectres infrarouge a permis de corrélérer des modifications de bandes de vibrations à la migration des cations dans le feuillet (Madejova *et al.* 1999). Ces modifications se traduisent essentiellement par des déplacements des bandes de vibrations allant de 5 à 40 cm^{-1} selon la température du chauffage et la nature du cation (Tab.IV.1). Les principales bandes affectées sont les modes de déformation AlAlOH (910 cm^{-1}), AlMgOH (840 cm^{-1}), les modes d'élongation Si-O (1039 cm^{-1}) et des groupements OH (3300 cm^{-1}). Pour une migration complète du lithium dans la cavité octaédrique vacante, une nouvelle bande attribuée à la vibration AlMgLiOH (3300 cm^{-1}) apparaît.

A.2.2.2. Mise en évidence de la migration du lithium sous irradiation

Les modifications des bandes associées aux vibrations M-OH sont comparables à celles sont observées pour une montmorillonite lithiée chauffée à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tab.IV.1) (Madejova *et al.* 1999). La migration des cations interfoliaires sous l'effet des irradiations a déjà été envisagée par Gournis *et al.* (2001) pour expliquer l'évolution de la forme des spectres RPE du fer. Il est possible que les irradiations provoquent une migration partielle du lithium dans le feuillet.

A.2.3. Effets radiolytiques dans les montmorillonites irradiées

Les bandes Si-O , Si-O-Al et Si-O-Si sont légèrement déplacées vers les faibles nombres d'ondes (10 cm^{-1} au maximum pour la bande Si-O) dans le cas de l'argile lithiée irradiée contrairement à l'argile lithiée simplement chauffée (Tab.IV.1). Le déplacement des bandes d'élongation et de déformation de Si-O peut traduire l'effet radiolytique des irradiations, c'est-à-dire qu'une partie des liaisons est cassée sous l'effet des rayonnements. La diminution de l'intensité des bandes Si-O-M (Fig.IV.2) indiquerait l'existence de perturbations des vibrations des tétraèdres SiO_4 provoquées par les irradiations. Pushkareva *et al.* (2002) ont envisagé l'existence de perturbations des tétraèdres SiO_4 pour expliquer l'augmentation de la solubilité du silicium dans une montmorillonite irradiée.

Bandes	Montmorillonite MX		(Madejova <i>et al.</i> 2000) (Chauffage à 130°C)	
	Lithiée non irradiée (cm ⁻¹)	Lithiée irradiée (cm ⁻¹)	Naturelle (cm ⁻¹)	Chauffée (cm ⁻¹)
Groupe -OH	3300 ± 2	3300 ± 2	328	334
AlOH	910 ± 2	927 ± 2	910	925
AlMgOH	840 ± 2	850 ± 2	844	858
Si-O	1037 ± 2	1025 ± 2	1038	1040
Si-O-Al	523 ± 2	517 ± 2	--	--
Si-O-Si	450 ± 2	459 ± 2	--	--

Tab.IV.1 : Bandes de vibrations pour la montmorillonite MX lithiée non irradiée et irradiée (100 MGy) et pour la montmorillonite JP (Jelsovy Potok, Slovaquie) naturelle et déshydratée.

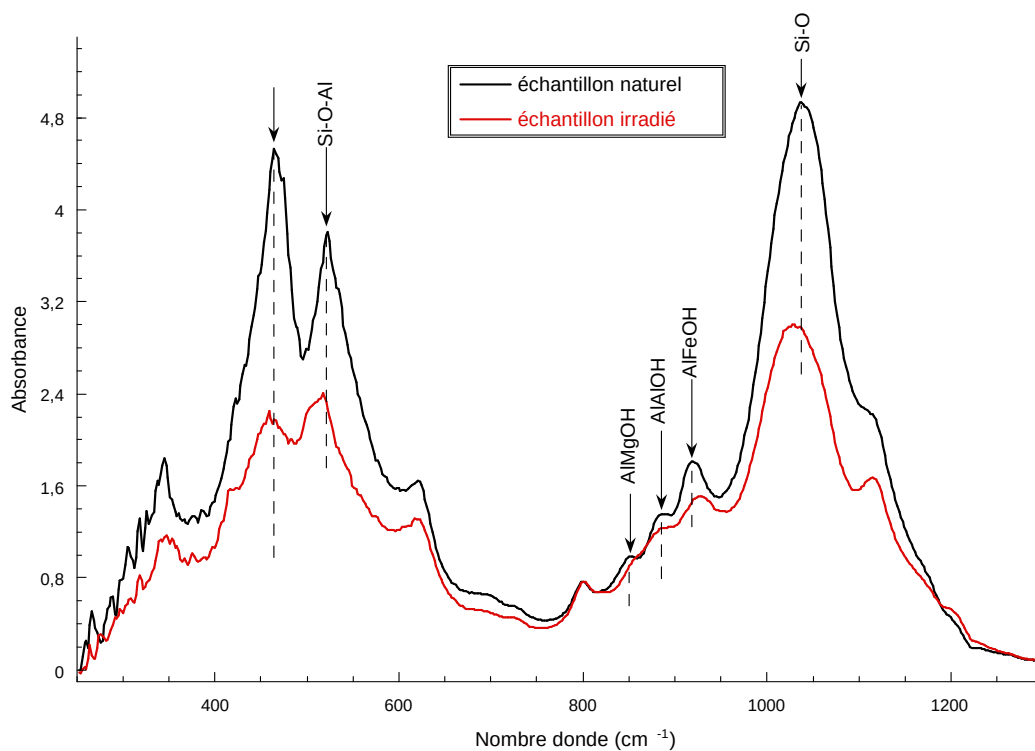


Fig.IV.2 : Spectre Infrarouge en réflexion diffuse de la montmorillonite lithiée non irradiée et irradiée. Zone de vibration des liaisons Si-O et AlMOH (M : Mg, Al, Fe).

En effet, l'augmentation de la dose absorbée conduit à une croissance de la capacité de la montmorillonite à relâcher les atomes de silicium. D'après Pushkareva *et al.* (2002), l'accroissement de la solubilité serait lié à une augmentation du nombre de liaisons Si-O cassées par l'irradiation. Pour la montmorillonite lithiée, les modifications des bandes vibrationnelles, dont la variation de leur intensité, sont relativement importantes ce qui dénote un effet des irradiations sur la structure de l'argile (Fig.IV.2). En revanche, dans le cas des montmorillonites sodiques et calciques (Fig.IV.3), les évolutions restent peu marquées, ce qui empêche toute conclusion définitive sur la sensibilité de ces deux argiles aux irradiations.

A.2.4. Perte des groupements hydroxyles sous irradiation

Les groupements hydroxyles jouent généralement un rôle clé dans les processus redox. En effet, pour les smectites, les processus d'oxydoréduction sont généralement associés à une deshydroxylation (Heller-Kallai & Rozenson 1980) (Gan *et al.* 1992) (Drits & Manceau 2000). La deshydroxylation peut être indirectement détectée par spectroscopie infrarouge, notamment en étudiant le massif d'élongation des groupement OH liés aux cations octaédriques du feuillet (massif à $3\text{--}100\text{ cm}^{-1}$).

La perte des groupements OH par deshydroxylation pourrait se traduire par une diminution de l'intensité de la bande d'élongation M-OH. Afin de comparer les intensités entre l'échantillon non irradié et l'échantillon irradié, j'ai simulé la forme de la bande de vibration liée à l'eau (courbe en pointillés sur la figure IV.4). J'ai ensuite mesuré l'intensité I_{pic} de la bande d'élongation M-OH. L'imprécision sur cette mesure est importante en raison des conditions d'enregistrement et de la forme inconnue de la bande de vibration de l'eau mais cela permet d'obtenir une première comparaison entre les spectres infrarouge.

L'étude des spectres des montmorillonites irradiées met en évidence une diminution légère de l'intensité (~ 4 et 10% respectivement) pour les montmorillonites sodique et calcique alors qu'aucune modification n'est observée pour les montmorillonites lithiée (Fig.IV.4.a, b et c). Mais ces variations sont trop faibles compte-tenu de l'incertitude sur la mesure, pour être réellement représentatives. Il est donc envisageable que l'irradiation n'entraîne pas de deshydroxylation de la montmorillonite.

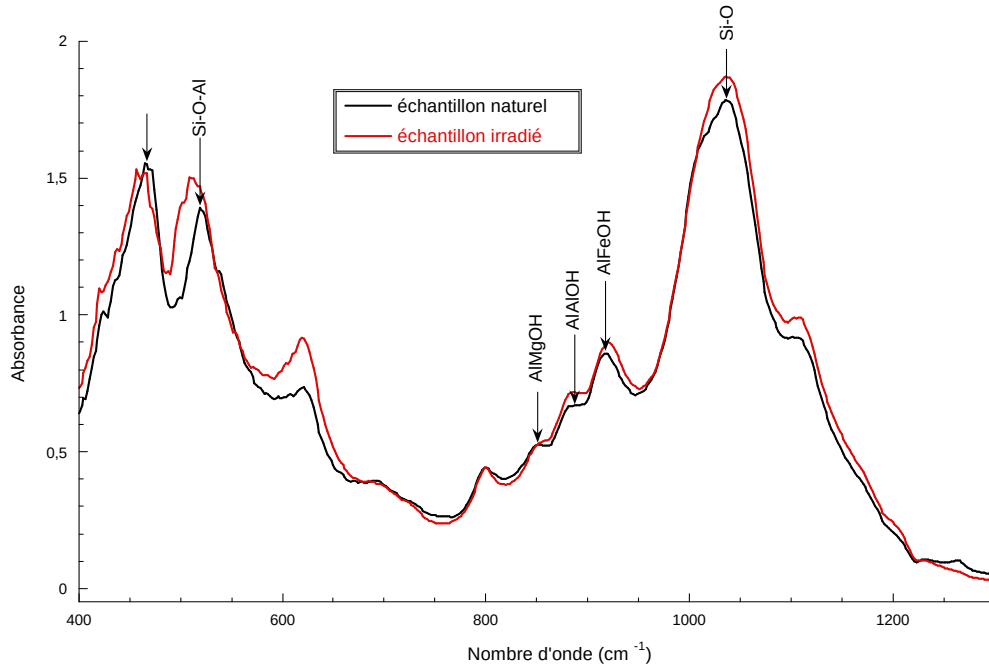


Fig.IV.3 : Spectre Infrarouge en réflexion diffuse de la montmorillonite sodique non irradiée et irradiée. Zone de vibration des liaisons Si-O et AlMOH (M : Mg, Al, Fe).

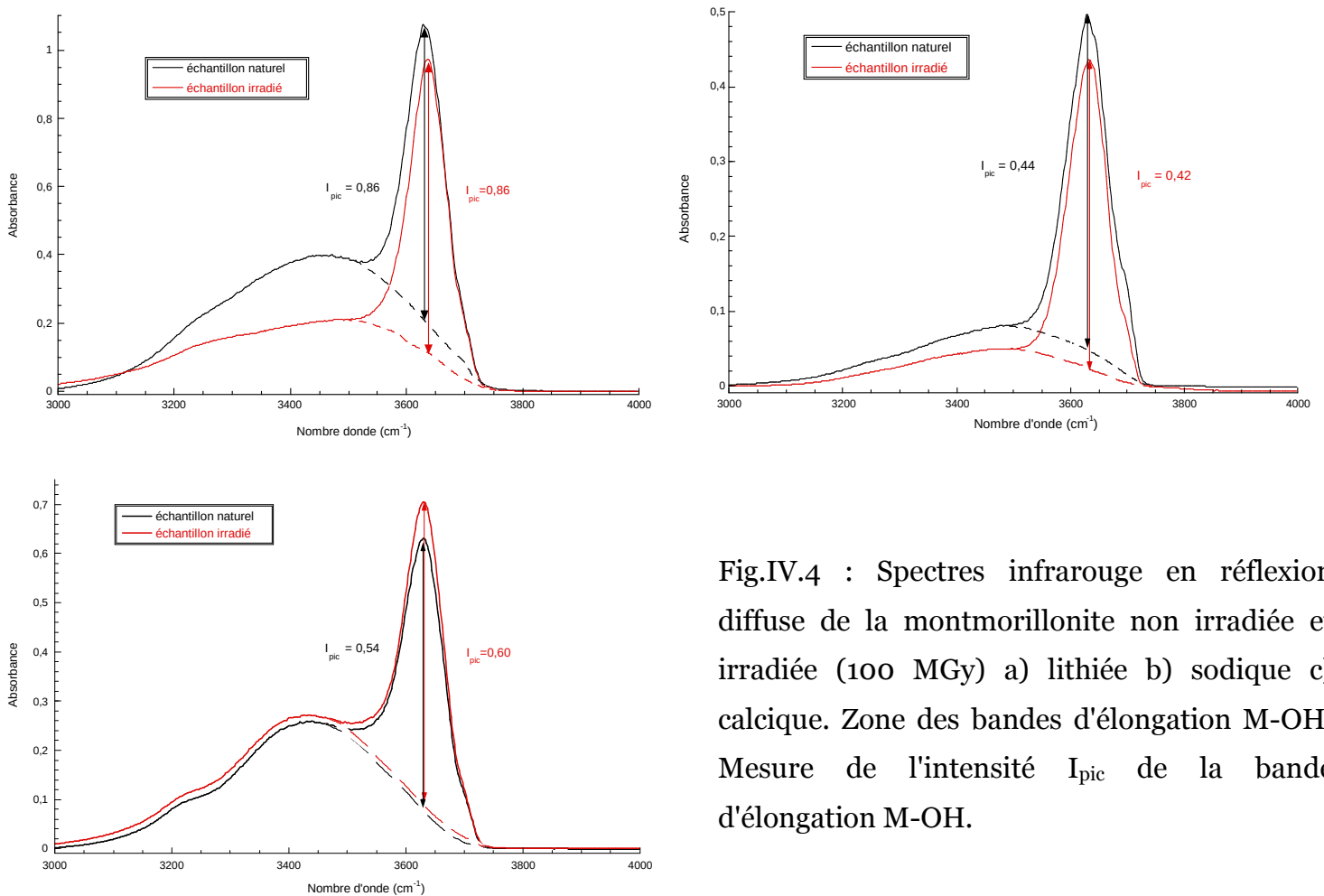


Fig.IV.4 : Spectres infrarouge en réflexion diffuse de la montmorillonite non irradiée et irradiée (100 MGy) a) lithiée b) sodique c) calcique. Zone des bandes d'élongation M-OH. Mesure de l'intensité I_{pic} de la bande d'élongation M-OH.

A.3. Conclusions

Tout d'abord, il apparaît clairement que l'effet des irradiations peut varier avec la nature du cation interfoliaire. De façon générale, les irradiations n'induisent pas de modifications structurales notables de la structure des montmorillonites.

Seul le lithium, en raison de sa forte mobilité, migre partiellement dans le feuillet c'est-à-dire qu'il va se placer dans les cavités hexagonales. L'argile lithiée subit des effets radiolytiques mesurables notamment sur les bandes de vibration des tétraèdres SiO_4 .

L'irradiation provoque également la perte d'une faible fraction des groupements OH des montmorillonites sodique et calcique. Mais l'imprécision sur la mesure de la fraction de groupement OH affectés par les irradiations ne permet pas de conclure dans une réelle deshydroxylation des échantillons.

En résumé, les effets d'irradiations restent localisés à l'échelle du feuillet.

B. LES DÉFAUTS D'IRRADIATION

La première observation de défauts d'irradiation dans les smectites par spectroscopie RPE date des années 70 (Wauchope & Haque 1971). Leur spectre se présente alors sous la forme d'un doublet localisé dans la zone $g = 2$ (3000 Gauss). Des études RPE plus récentes mentionnent la production de défauts paramagnétiques par irradiation dans une smectite géorgienne (irradiations β , Pushkareva *et al.* 2002) et dans une smectite de Nopal provenant du Mexique (irradiation α , Allard 1994). Cependant, aucune description précise de ces défauts n'a encore été proposée.

B.1. Les défauts naturels

A ce jour, on connaît seulement deux échantillons de smectites des défauts naturels stables. Ces argiles sont la smectite de El Berrocal (Espagne, Allard *et al.* 2003) et la montmorillonite de Liaoning qui fait partie des échantillons utilisés au-cours de cette thèse.

B.1.1. Observation et caractérisation par spectroscopie RPE

B.1.1.1. Description des spectres enregistrés en bande X et en bande Q

Le signal en bande X du défaut natif est localisé dans la zone des hauts champs (3000-3400 Gauss, $g = 2$). Il prend la forme d'un doublet avec deux composantes appelées $g_{N//}$ ($= 2,073 \pm 0,003$) et $g_{N\perp}$ ($= 2,005 \pm 0,003$) qui révèlent une distorsion axiale du champ cristallin autour du centre paramagnétique (Fig.IV.5). L'utilisation de la bande Q et de la basse température n'apporte pas d'informations complémentaires. Le spectre enregistré garde une symétrie axiale avec deux composantes caractéristiques $g_{N//}$ ($= 2,04 \pm 0,003$) et $g_{N\perp}$ ($= 2,008 \pm 0,003$) (Fig.IV.□).

B.1.1.2. Simulation du spectre en bande X

La simulation du spectre de défauts en bande X ne peut être réalisée à l'aide d'un unique doublet. Pour rendre compte de la forme du spectre, l'addition d'un signal supplémentaire de forme isotrope ($g_{N_2} = 2,00 \pm 0,002$) est nécessaire (Fig.IV.5). Ceci signifie que le spectre du défaut natif est en fait composé de deux signaux, l'un axial et l'autre isotrope, associés à deux défauts distincts que nous appellerons défauts natifs 1 (N_1) et 2 (N_2).

B.1.1.3. Influence de la puissance micro-onde

Connaître le comportement des défauts en fonction de la puissance permet souvent de les dissocier car ils ne se comportent pas forcément de la même façon. Cette technique a déjà été utilisée pour distinguer différents défauts d'irradiation notamment dans le quartz (Ikeya 1993).

Répartition de la population électronique

Si on considère un système avec un grand nombre d'électrons libres, la répartition des populations de spin électronique suivant les deux différents sous-niveaux d'énergie obéit à la loi de Boltzmann :

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \text{ avec } \Delta E = g\mu_B H$$

D'après cette loi, il y a légèrement plus d'électrons dans l'état de plus basse énergie ($M_s = -1/2$).

Effet de la puissance micro-onde

La puissance micro-onde (P) est un paramètre important car elle peut être à l'origine d'un phénomène de saturation du signal. En effet, sous l'effet d'une puissance suffisamment grande, les populations de spin des états fondamental et excité s'égalisent. Les processus de relaxation spin-réseau deviennent alors inefficaces pour restaurer le retour à l'équilibre. La relaxation est le phénomène par lequel les électrons excités par la radiation retournent à leur état stable en cédant cette énergie, soit au réseau (relaxation spin-réseau) soit aux spins des autres électrons (relaxation spin-spin). Avant saturation, l'amplitude augmente linéairement en fonction de la racine carrée de la puissance. Puis l'intensité du signal diminue et sa largeur augmente.

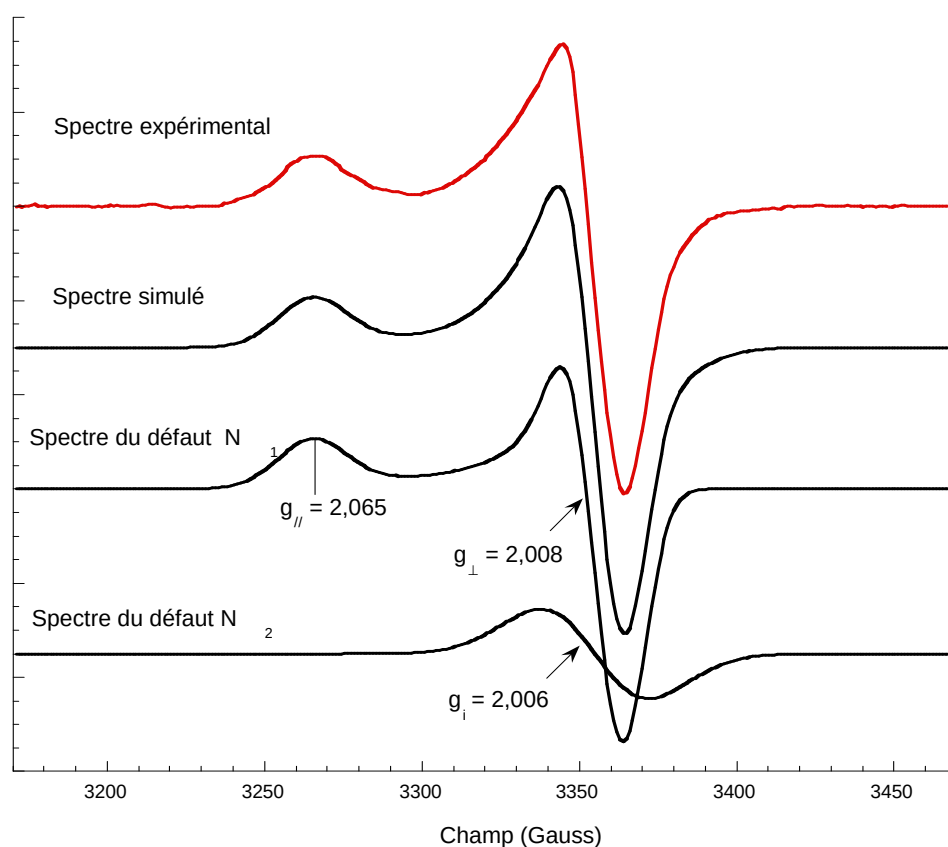


Fig.IV.5 : Décomposition du spectre normalisé en bande X de la montmorillonite CHI de référence.

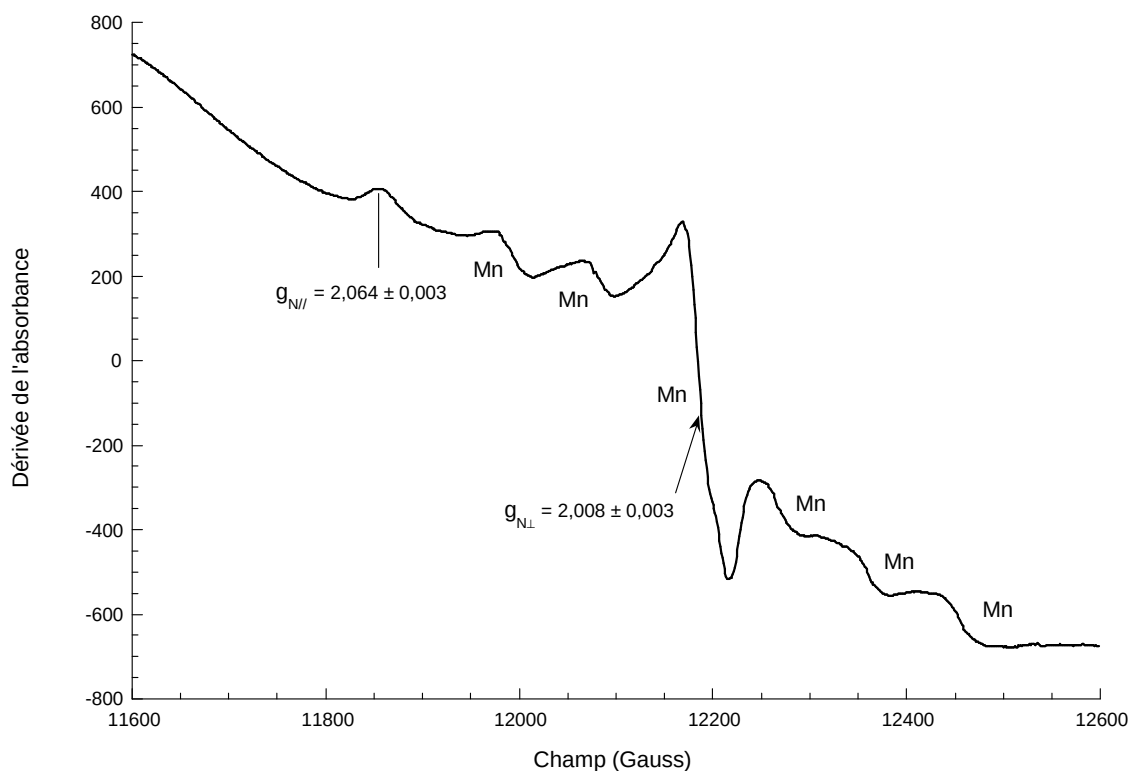


Fig.IV.6: Spectre normalisé en bande Q et basse température de la montmorillonite CHI de référence.

Variations de l'intensité avec la puissance micro-onde

En bande X et à température ambiante, les variations en fonction de la puissance dans la gamme 1-200 mW n'ont pas d'effets sur la forme du signal, seule l'intensité augmente. Pour les hautes puissances, un début de saturation est visible (Fig.IV.7). La puissance a été fixée à 40 mW pour les spectres en bande X, ce qui semble être un assez bon compromis entre une intensité suffisamment forte et la saturation. En bande Q, la puissance est de 3,5 mW par analogie avec la mesure du centre A de la kaolinite (Clozel *et al.* 1994).

B.1.1.4. Orientation du défaut N₁ dans la structure

La mesure du signal RPE sur des échantillons orientés permet de déterminer l'orientation des axes principaux du tenseur [g] du centre considéré. Dans le cas des argiles, on peut orienter l'échantillon par compression ou par dépôt grâce à la forme aplatie des particules.

Principes de l'orientation d'un échantillon

Pour comprendre l'effet de l'orientation, il faut se rappeler la représentation d'un centre de symétrie axial. On peut le décrire comme un ellipsoïde d'axe de révolution $g_{//}$ et d'axe perpendiculaire $g_{\perp}$. Dans l'échantillon désorienté, les ellipsoïdes sont orientées dans toutes les directions. En comprimant l'échantillon, l'orientation des particules entraîne l'orientation des ellipsoïdes qui ont une disposition donnée dans la structure. Si, par exemple, la composante $g_{//}$ du signal est plus importante que la composante $g_{\perp}$ quand la plaquette est placée perpendiculairement au champ, c'est que l'axe $g_{//}$ de l'ellipsoïde du centre paramagnétique est colinéaire à la direction du champ donc à la normale à la particule argileuse.

Préparation de l'échantillon et montage expérimental

L'orientation de l'argile naturelle suivant le plan basal (001) est obtenue par sédimentation. L'argile est diluée dans l'eau ultra-pure puis l'eau est aspirée sous Büchner. Le gel ainsi obtenu est séché à l'air pour donner un film argileux mince. Un goniomètre permet d'aligner le film orienté par rapport au champ magnétique $\vec{B}$ puis de faire varier θ , θ étant l'angle entre le plan (001) et le champ $\vec{B}$.

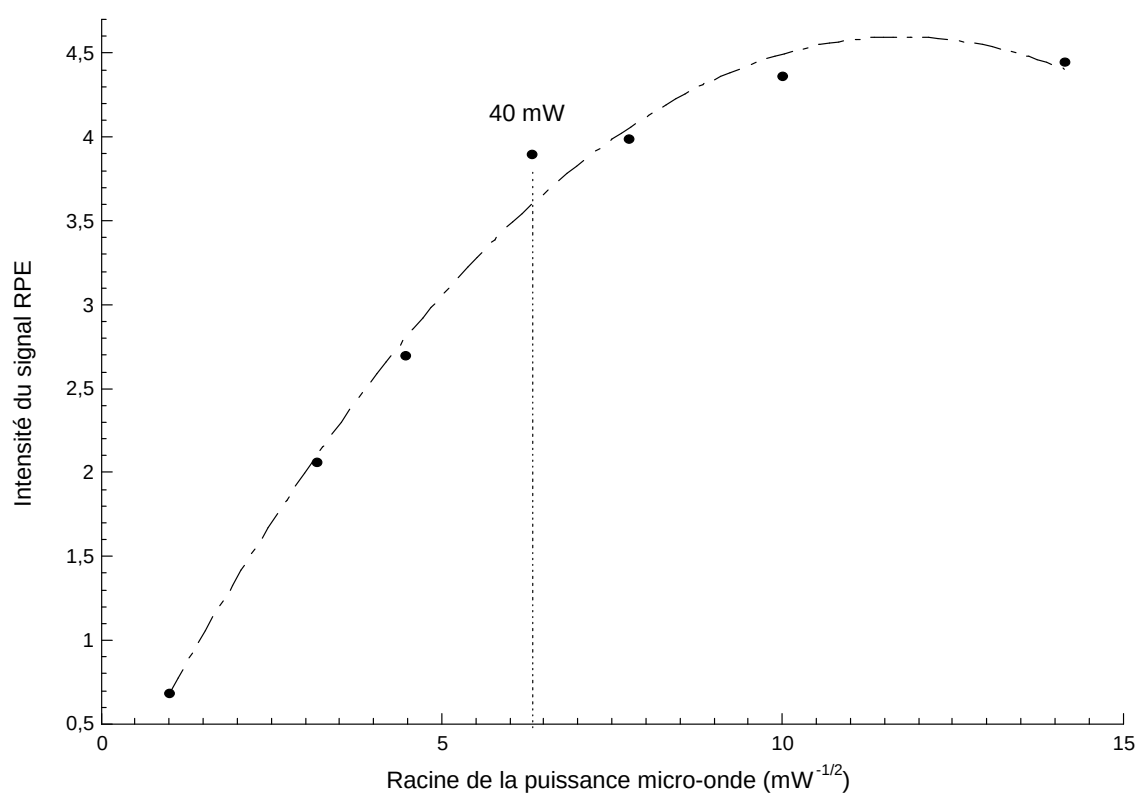


Fig.IV.7 : Variations de l'intensité du spectre de défauts en fonction de la racine de la puissance micro-onde pour la montmorillonite CHI de référence.

Orientation du centre N_1

Comme l'environnement du défaut N_2 est symétrique sur les trois axes principaux $\bar{a}$, $\bar{b}$ et $\bar{c}$, ce qui est suggéré par la forme isotrope de son signal RPE, l'étude d'orientation ne concerne que le défaut N_1 .

La dépendance angulaire se traduit par les variations de l'intensité des deux composantes $g_{//}$ et $g_{\perp}$ en fonction de θ (Fig.IV.8). L'intensité de $g_{\perp}$ est maximale quand le champ $\vec{B}$ est parallèle au plan (001) alors que l'intensité de $g_{//}$ est maximale quand le champ $\vec{B}$ est perpendiculaire au plan (001). Ces évolutions angulaires nous permettent de conclure que le défaut N_1 possède une orientation proche de celle des axes cristallographiques du cristal de la montmorillonite. La composante $g_{//}$ est confondue avec l'axe $\bar{c}$ et la composante $g_{\perp}$ appartient au plan (001).

B.1.2. Origine et nature des défauts naturels

B.1.2.1. Origine

Le spectre RPE des défauts naturels est enregistré en bande X pour la montmorillonite CHI irradiée puis chauffée plusieurs jours à 50 °C (Fig.IV.9). Une partie des défauts d'irradiation sont éliminés sous l'action de la température et le signal restant est caractéristique des défauts natifs. Cependant, la concentration en défauts est plus importante dans l'échantillon irradié puis chauffé que dans la montmorillonite de référence (cf. le facteur d'échelle entre les deux spectres) ce qui indique une production des défauts naturels grâce aux irradiations. Les défauts naturels sont donc des défauts d'irradiation. Une représentation schématique de la création d'une paire électron-trou par irradiation est présentée en figure IV.10.

Compte-tenu de la forme particulière du signal associé au défaut N_2 , on pourrait penser que ce signal est plus dû à une orientation préférentielle de l'argile dans le tube RPE, en raison de la forme aplatie des particules argileuses, qu'à un défaut d'irradiation. Néanmoins, la simulation de spectres pour les études de stabilité (recuits isochrones et isothermes, § B.1.3.1) ou de dosimétrie (v.§ B.2.2) a toujours nécessité de tenir compte de ce signal.

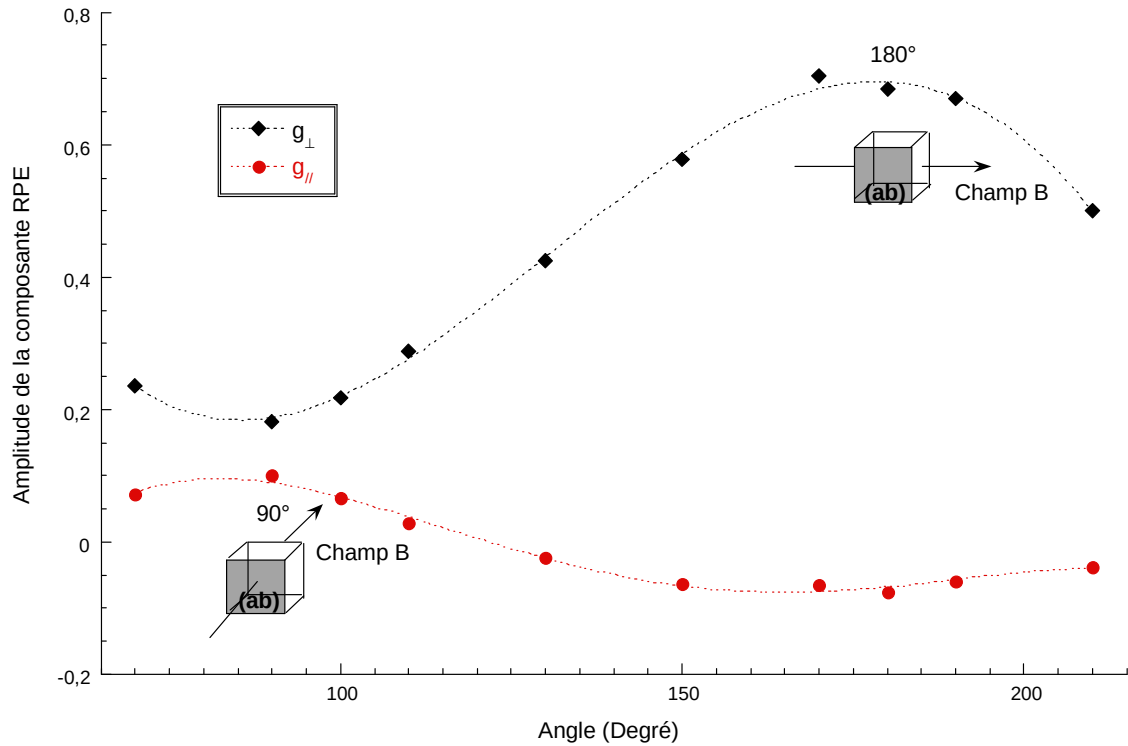


Fig.IV.8 : Variations de l'intensité des composantes $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ en fonction de l'angle θ entre le champ magnétique $\vec{B}$ et le plan basal (001).

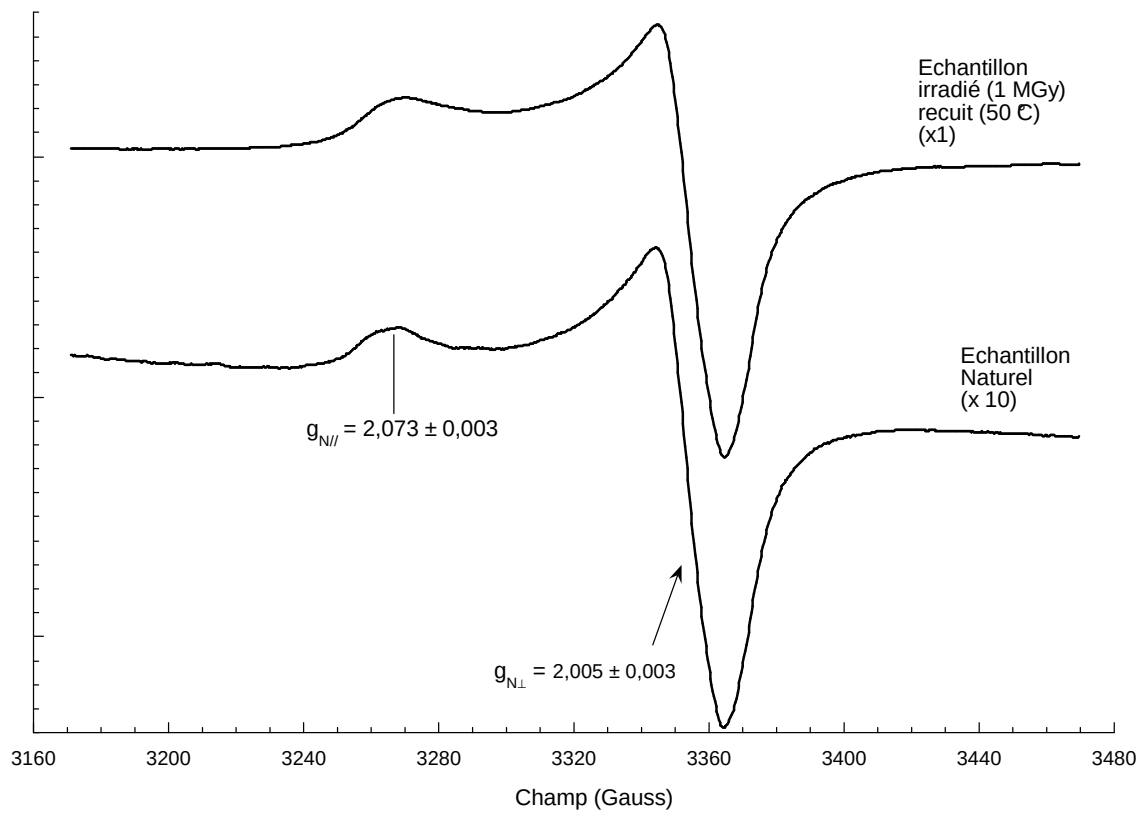


Fig.IV.9 : Spectres normalisés en bande X de la montmorillonite CHI de référence non irradiée, irradiée (3,37 G Gy), irradiée puis chauffée (50°C).

De plus, il est possible de suivre l'évolution de l'intensité de ce signal avec la température, avec la dose d'irradiation ou avec le temps écoulé après l'irradiation. Ceci laisse penser que nous sommes bien en présence d'un deuxième défaut d'irradiation.

D'après les analyses chimiques effectuées pour cet échantillon (v. Chap.I.B.1), les défauts naturels n'ont probablement pas été générés par la désintégration d'actinides comme ^{235}U . En revanche, il est plus probable qu'ils sont dus à la désintégration du ^{40}K . En effet, la montmorillonite CHI brute est riche en feldspaths potassiques (Fig.I.5), ce qui suggère la présence d'un environnement riche en ^{40}K autour de cette argile. D'où la présence de défauts naturels dans ce matériau.

B.1.2.2. Nature

Description des défauts

À partir des spectres RPE, plusieurs informations structurales peuvent être extraites sur les défauts naturels. Les composantes principales du tenseur $[g]$ des défauts N_1 et N_2 sont supérieures au facteur g_e de l'électron libre ($g_e = 2,0023$). Ces défauts sont donc tous deux des centres à trous (Hall 1980). Le centre à trou correspond à une orbitale atomique, moléculaire ou hybride qui aurait perdu un électron sous l'action de rayonnements ionisants. L'électron restant présente alors des propriétés paramagnétiques. D'autre part, les spectres des défauts enregistrés en bande X et en bande Q ne présentent pas de structures hyperfines ou superhyperfines résolues. Les défauts N_1 et N_2 ne sont donc pas en relation étroite avec un ion de spin nucléaire non nul comme l'aluminium ($I = 7/2$).

Dans les minéraux et les oxydes en général, le centre à trou correspond souvent à un trou électronique localisé dans une orbitale d'un oxygène lié à un silicium. C'est le modèle du centre $\text{Si-O}^\bullet$ (Marfunin 1974). De tels centres paramagnétiques sont stabilisés par des défauts structuraux qui donnent lieu à un déficit de charge positive comme par exemple les substitutions hétérovalentes, des atomes interstitiels, des lacunes...(Jones *et al.* 1974).

Modèles possibles de défauts

La lecture de la littérature sur les défauts d'irradiation paramagnétiques dans les minéraux nous permet de proposer plusieurs modèles. Leurs composantes RPE sont reportées dans le tableau IV.2.

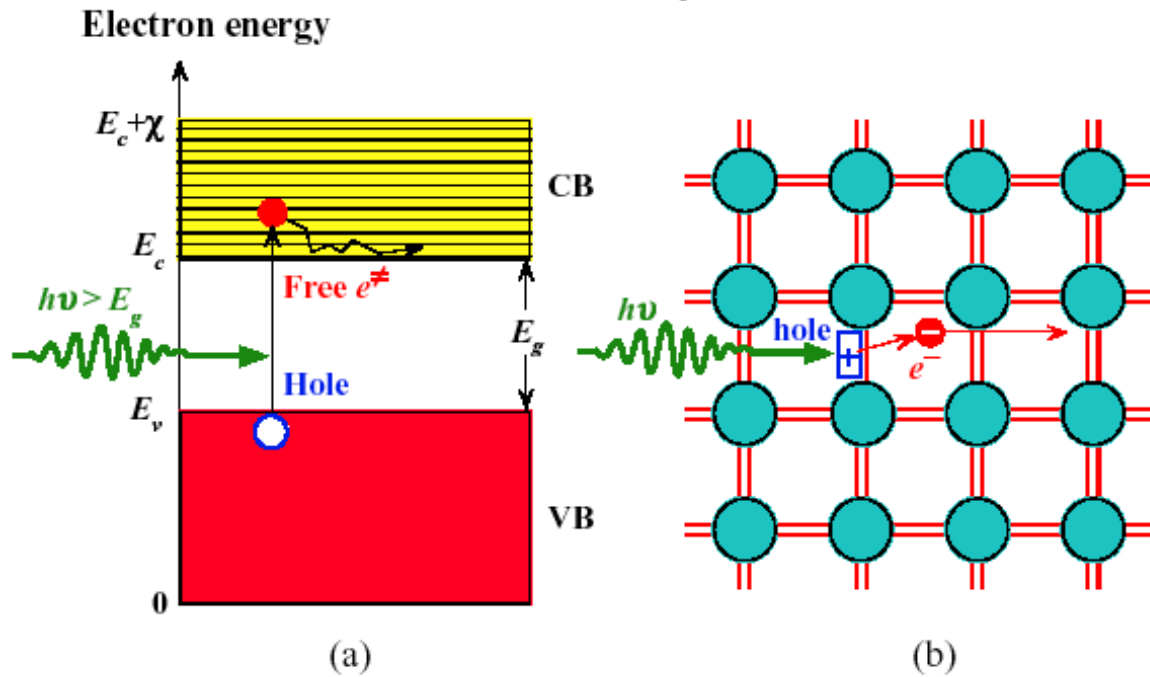


Fig.IV.10 : Création d'une paire électron-trou dans un solide a). Un rayonnement incident arrache un électron de la structure laissant un trou électronique b) (d'après <http://Materials.USask.Ca>).

Défaut	g_z	g_y	g_x	Référence
Défaut N ₁	2,073	2,005	2,005	Cette étude
Défaut N ₂	2,00□	2,00□	2,00□	Cette étude
Si-O...X	2,058	2,012	2,002	Petrov <i>et al.</i> 1989
NBOHC	2,078	2,0095	2,001	Stapelbroek <i>et al.</i> 1979
Centre peroxy	2,0□7	2,0074	2,0014	Stapelbroek <i>et al.</i> 1979
Centre A	2,049 ± 0,001	2,00□± 0,001	2,001 ± 0,001	Clozel <i>et al.</i> 1994
Centre A'	2,039 ± 0,002	2,008 ± 0,001	2,008 ± 0,001	Clozel <i>et al.</i> 1994

Tab.IV.2 : Tableau récapitulatif des données RPE pour les différents défauts paramagnétiques détectés dans les feldspaths, quartz et kaolinites irradiés.

● **Modèle des feldspaths** : un centre à trou noté $\text{Si-O}\cdots\text{X}$ a été détecté dans les feldspaths (Speit & Lehmann 1982) (Petrov *et al.* 1989). Il est décrit comme un trou localisé sur un pont Si-O-M^{2+} , le silicium ou l'aluminium adjacent étant remplacé par un cation divalent M^{2+} de spin nucléaire nul car aucune structure hyperfine ou superhyperfine n'est observée (Speit & Lehmann 1982). Ce centre paramagnétique n'a jamais été observé à température ambiante malgré sa présumée stabilité à l'ambiante assurée par la présence de cations M^{2+} .

● **Modèle du quartz et de la silice** : deux centres à trou de type $\text{Si-O}^\bullet$ sont dénombrés dans SiO_2 (verre, silice amorphe et quartz) : le centre NBOHC et le centre peroxy (Griscom & Friebele 1981) (Serebrennikov *et al.* 1982) (Rink & Odom 1991).

● **Le centre NBOHC** (Non-bonding Oxygen Hole Center) : il est issu de la radiolyse de groupement silanol Si-OH . Un proton du groupement SiOH est relâché sous l'action des irradiations et un trou est piégé sur l'oxygène restant.

● **Le centre peroxy** : il est décrit comme un oxygène interstitiel combiné avec un groupement Si-O et qui perd un électron par irradiation (Stapelbroek *et al.* 1979). Ce modèle implique l'existence d'un oxygène pontant comme précurseur.

● **Modèle des kaolinites**

● **Le centre A** : un déficit de charge est créé par un métal divalent (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) qui substitue un aluminium dans la couche octaédrique. Le trou est piégé sur dans une orbitale 2p de l'oxygène apical du feuillet adjacent au site de substitution par Mg^{2+} (Angel *et al.* 1974) (Jones *et al.* 1974). La liaison étant orientée perpendiculairement au plan (001) (Clozel *et al.* 1994).

● **Le centre A'** : c'est un autre défaut de type $\text{Si-O}^\bullet$. Le trou serait piégé sur un oxygène de la couche tétraédrique, la liaison étant orientée dans le plan (ab) (Muller *et al.* 1990) (Clozel *et al.* 1994). Cependant, aucun modèle définitif n'a encore été proposé en raison du manque d'informations relatives à ce défaut. L'hypothèse est que ce défaut est plus dû à un défaut intrinsèque de type lacune ou atome interstitiel qu'à une substitution cationique comme pour le centre A (Clozel *et al.* 1994).

Modèle proposé pour les défauts naturels

Le centre Si-O...X ne peut servir de modèle pour le défaut N₁ car il impliquerait l'existence de substitutions du silicium de la couche tétraédrique par des cations divalents, ce qui ne peut être envisagé pour les montmorillonites (v. Chap.I.A.1). Les centres NBOHC pourraient être présents dans les argiles, mais uniquement en bordure des couches tétraédriques. Les centres peroxy seraient eux localisés dans la couche tétraédrique car un oxygène peut aisément s'insérer dans un site interstitiel des tétraèdres SiO₄. Pour des raisons d'orientation (v.§ B.1.1.4), les centres NBOHC et peroxy ne peuvent être choisis comme modèle pour le défaut N₁. En effet, en raison de leur processus de formation qui correspond à une cassure de la liaison O-H ou O-Si, le trou appartient à l'orbitale 2p qui assurait la liaison atomique et qui n'est pas orientée perpendiculairement au plan (001) (Fig.IV.11).

D'autre part, le défaut N₁ présente une orientation dans le feuillet argileux et des caractéristiques RPE proches de celles du centre A de la kaolinite (Fig.IV.12). Ceci laisse penser que le défaut N₁ est un centre A. L'écart entre les composantes RPE et notamment les valeurs de g_z entre le défaut N₁ et le centre A peuvent être dû aux différences de structure entre les deux argiles. En effet, les composantes principales du tenseur [g] obéissent à l'équation :

$$g_i = g_e + 2 \frac{\lambda_i}{\Delta E}, i = x, y \text{ ou } z$$

avec λ_i constante de couplage spin-orbital

ΔE différence d'énergie entre les orbitales à demi-remplies et les orbitales remplies.

Par définition (Cohen-Tannoudji 1997), la constante λ_i dépend uniquement de l'orbitale qui est la même pour les deux centres à trou, c'est l'orbitale 2p de l'oxygène. En revanche, ΔE varie d'un système à l'autre, en raison de la géométrie du tétraèdre SiO₄. Dans le cas de la kaolinite et de la montmorillonite, ce sont essentiellement les paramètres structuraux qui varient, comme la distance Si-O, différentes entre les deux argiles (Bish & Von Dreele 1989) (Tsipursky & Drits 1984). On peut donc penser que l'écart entre les deux valeurs de la composantes g_{//} est dû à la variation de la distance Si-O suivant la nature de l'argile.

Pour le défaut N_2 , aucun modèle proposé ci-dessous ne semble correspondre. Le défaut présentant le plus de similitude est le défaut OHC (Oxygen-hole center) détecté dans le quartz et la silice amorphe. Dans la littérature, il est associé à une valeur moyenne de g égale à 2,012. Il est stable à température ambiante et est sensible aux irradiations (Ikeya 1993).

B.1.3. La stabilité thermique des défauts naturels

La faible occurrence de défauts d'irradiation naturels dans les montmorillonites pose la question de leur stabilité au cours du temps. Dans le milieu naturel, la décroissance des centres à trou est fonction de la température et du temps. Elle s'effectue à l'échelle des temps géologiques et pour des températures relativement basses. Nous avons été contraints de travailler dans une gamme de températures permettant un processus de décroissance sur une courte échelle de temps. Les recuits ont été réalisés sur la montmorillonite de Liaoning naturelle sodique. Ils ont été effectués dans un four à moufle. Les échantillons (□0 mg) ont été emballés dans du papier aluminium et placés dans un creuset en céramique préchauffé.

B.1.3.1. Les recuits isochrones

Les recuits isochrones donnent des informations sur les stabilités thermiques des défauts. Ils permettent également d'estimer les températures auxquelles devront être effectués les recuits isothermes.

Spectres RPE et courbe de recuit

Les recuits de l'échantillon de référence ont été effectués pour une gamme de température comprise entre 100°C et 550°C. À chaque température, un spectre RPE est enregistré en bande X et la concentration totale en défaut est calculée. L'analyse des spectres RPE (Fig.IV.13) et des variations de la courbe de concentration totale en défauts (Fig.IV.14) fait apparaître deux tendances :

- Une diminution simultanée de la concentration totale en défauts et de l'amplitude du spectre RPE mais avec conservation de la forme du spectre jusqu'à 300°C. Ces évolutions traduisent la destruction des défauts naturels avec la température.

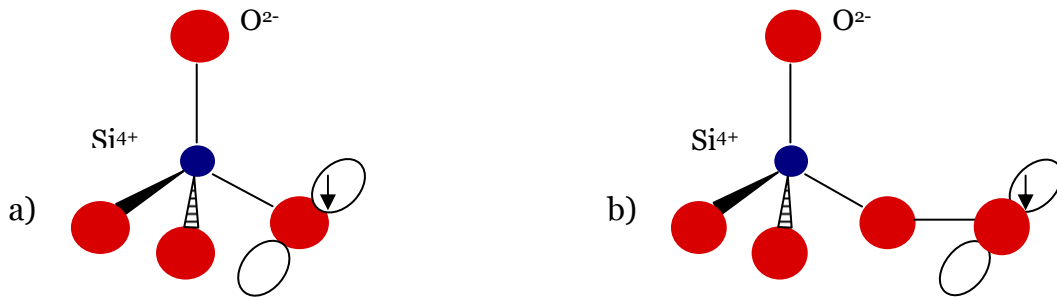


Fig.IV.11 : Modèles a) du centre NBOHC b) du centre peroxy dans les argiles.

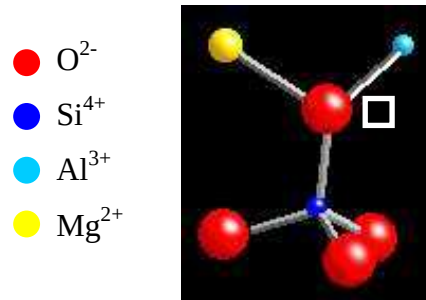


Fig.IV.12 : Modèle du centre A de la kaolinite.

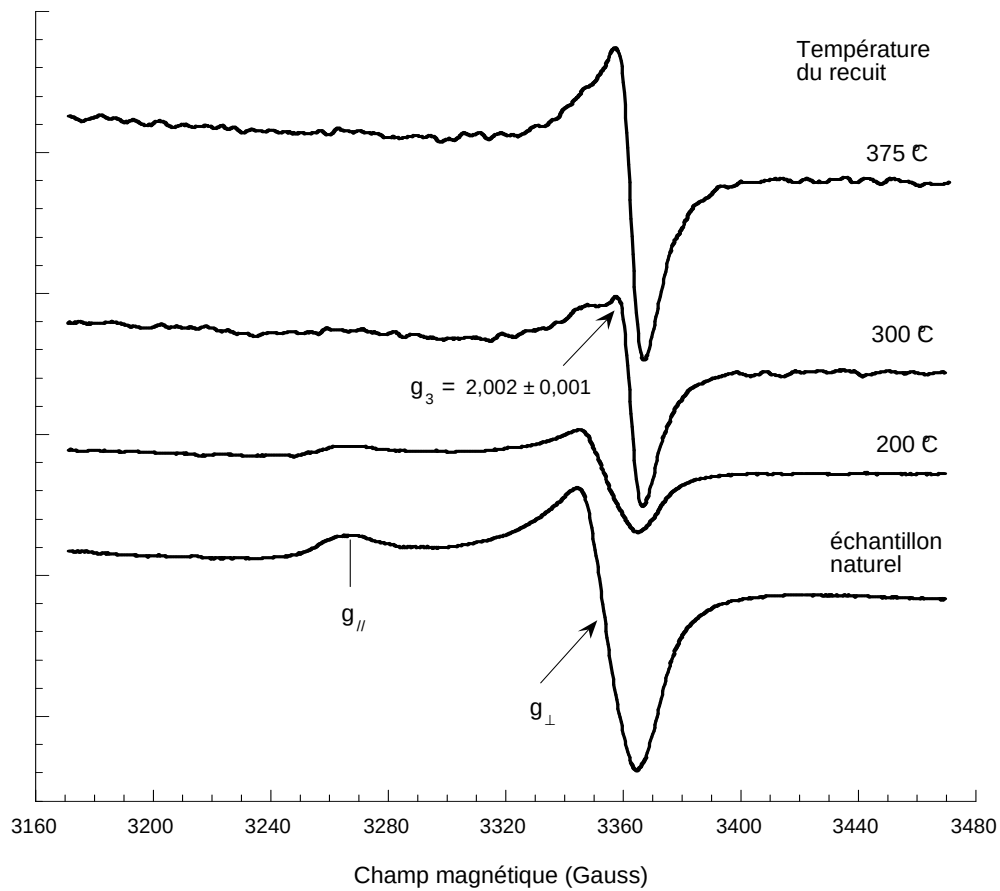


Fig.IV.13 : Spectres normalisés en bande X de la montmorillonite CHI de référence, chauffée à 200, 300 et 375°C.

● À partir de 300°C, on constate l'apparition d'une nouvelle résonance sur le spectre RPE couplée à la rupture dans la décroissance de la courbe de concentration. Puis, au-delà de 300°C, l'intensité de la nouvelle résonance augmente avec la température pour devenir le signal prédominant du spectre RPE. Ces observations suggèrent l'existence d'un troisième défaut, distinct de N₁ et N₂ et appelé défaut 3.

Décomposition des spectres et de la courbe de recuit isochrone

La décomposition des spectres RPE donne la possibilité de mieux décrire le défaut 3. Il apparaît que ce défaut est associé à un signal isotrope de composante $g_3 = 2,002 \pm 0,001$ (Fig.IV.15). En raison de l'incertitude sur la valeur de g , il n'est pas possible de spécifier la nature de ce défaut, c'est-à-dire de savoir si c'est un centre à électron ou à trou. En revanche, le défaut 3 ne semble pas correspondre à un défaut du quartz ou de feldspaths irradiés (Ikeya 1993). Il semble bien être un défaut de la montmorillonite.

La décomposition permet également d'obtenir les courbes de concentrations pour chaque défaut (Fig.IV.14). Leur évolution suggérerait un transfert au détriment des défauts N₁ et N₂ pour produire le défaut 3. Ce transfert correspond à la migration d'un trou piégé qui vient se fixer sur un autre précurseur paramagnétique avec un environnement différent, d'où un signal RPE différent de celui des défauts naturels. La montmorillonite n'est pas la seule argile pour laquelle un transfert de défauts est observé. En effet, dans la kaolinite irradiée, le chauffage induit un transfert entre les centres A' et A (Clozel *et al.* 1994).

La décomposition permet également de constater que la rupture de pente de la courbe de concentration totale n'est pas due à l'apparition du défaut 3 mais plus à une variation atypique de la courbe de concentration du défaut N₂, variation qui reste encore inexpliquée.

Stabilité des défauts naturels

Les recuits montrent que les défauts naturels de la montmorillonite sont relativement peu stables en comparaison avec les défauts d'irradiation détectés dans les minéraux. En effet, la température de disparition complète de ces défauts, vers 200-300°C correspond à celle du moins stable des défauts de la kaolinite, le centre B (Clozel *et al.* 1994).

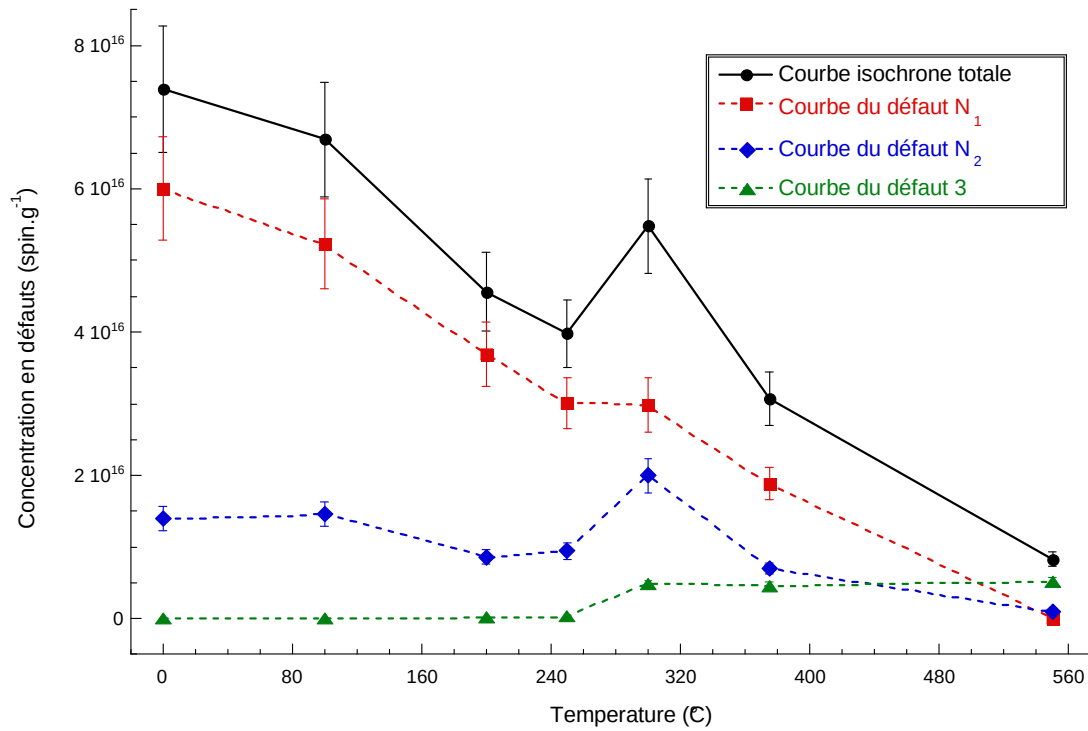


Fig.IV.14 : Variations de la concentration en fonction de la température pour les défauts N₁, N₂ et 3.

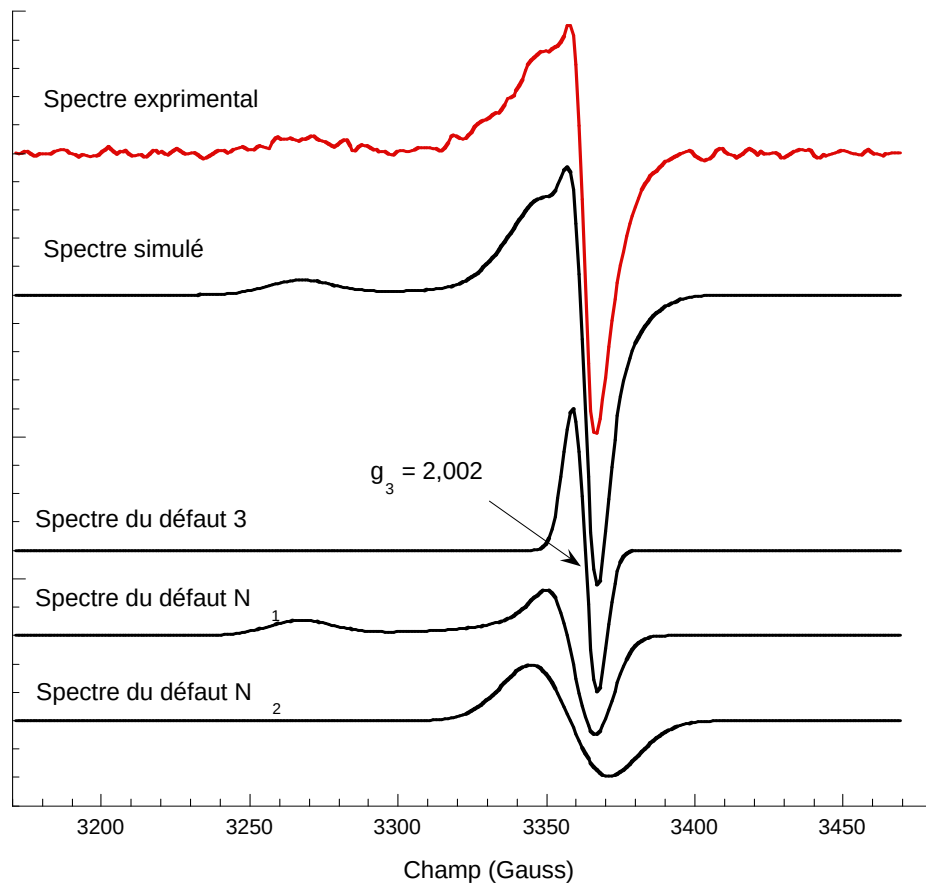


Fig.IV.15 : Spectre normalisé en bande X de la montmorillonite CHI chauffée à 300°C. Décomposition en spectres des défauts N₁, N₂ et 3.

B.1.3.2. Les recuits isothermes

Pour estimer la stabilité des défauts naturels à l'échelle des temps géologiques, il est nécessaire de déterminer la loi qui régit la décroissance de leur concentration en fonction de la température et du temps. Une fois cette loi connue, l'énergie d'activation et le temps de demi-vie pourront être extraits.

Courbes de recuits isothermes

Les recuits isochrones indiquent que vers 200°C, la concentration totale en défauts a diminué de près de la moitié. Les recuits isothermes ont été effectués autour de cette valeur (à 100, 150 et 175°C) ce qui assure une variation notable de la concentration en défauts. Du fait de l'existence de deux défauts, une décomposition de chaque spectre RPE est nécessaire pour établir les courbes de recuits isothermes associés à N_1 et N_2 . Les courbes de concentration ne sont pas exploitables pour le centre N_2 en raison de la forte erreur sur les mesures. Pour le défaut N_1 , la concentration diminue avec le temps de recuit (Fig.IV.1□).

Loi de décroissance : généralités

La décroissance de la concentration d'un composé au cours du temps est en général décrite par une loi du 1^{er} ou du 2^e ordre. Pour une cinétique du 1^{er} ordre, la variation de la concentration en fonction du temps $C(t)$ suit la relation suivante :

$$C(t) = C_0 e^{-kt}$$

où C_0 est la concentration initiale et k est la constante de vitesse du 1^{er} ordre

Le temps de demi-vie est le temps au bout duquel la moitié du composé a disparu. Il s'obtient par l'expression :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

La loi de décroissance de 2^e ordre en revanche s'exprime sous la forme :

$$\frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C_0} = kt$$

et le temps de demi-vie s'obtient par l'expression :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

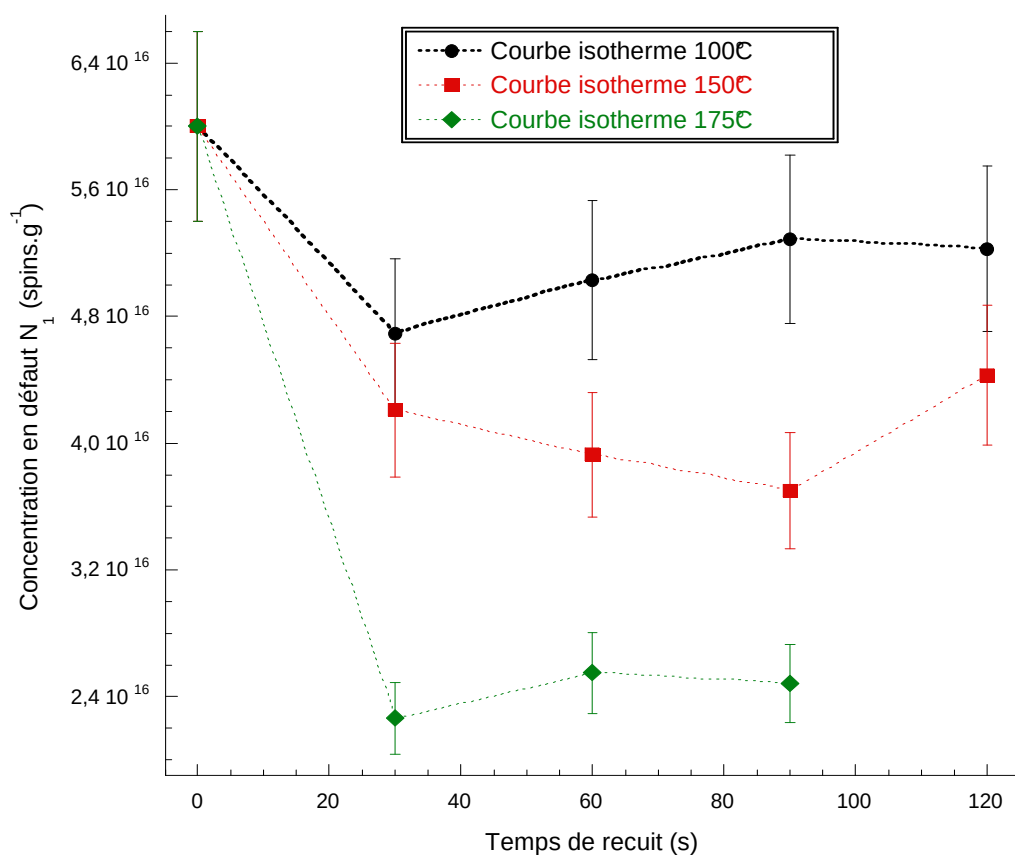


Fig.IV.1□: Décroissance de la concentration en centres N_1 au cours de différents recuits isothermes (100, 150 et 175°C).

Chapitre IV : Les défauts d'irradiation

Pour ces deux cinétiques, l'énergie d'activation E_a s'obtient grâce à la relation suivante :

$$k = n e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$$

avec k constante de vitesse de la réaction du second ordre

n facteur de fréquence. En 1 seconde, l'atome franchit n fois la barrière d'énergie.

k_b constante de Boltzmann ($8,6 \times 10^{-5}$ eV.K⁻¹)

T température (en Kelvin).

Stabilité du centre N_1 : temps de demi-vie et énergie d'activation

En raison des fortes erreurs sur les mesures, il n'est pas possible de choisir entre les deux lois de décroissance. Les calculs de temps de demi-vie et d'énergie d'activation pour les deux mécanismes possibles donnent des valeurs proches à savoir une énergie d'activation d'environ 0,4 eV et un temps de demi-vie estimé à 3000 ans. L'énergie d'activation a une valeur très éloignée de celle des défauts dans les argiles et notamment du centre A dans la kaolinite ($E_a \approx 2$ eV) (Clozel *et al.* 1994). Il se rapproche plus de celle du centre peroxyde du quartz en impureté dans une montmorillonite irradiée (Bensimon *et al.* 2000). La faible valeur de l'énergie d'activation du défaut N_1 reflète sa stabilité thermique amoindrie par rapport au centre A. En effet, le défaut N_1 est recuit vers 200°C alors que le centre A est stable jusqu'à 400 °C (v. § B.1.3.1). Par ailleurs, le temps de demi-vie du défaut N_1 est plus faible que celui des défauts détectés dans les minéraux utilisés comme dosimètre naturel (Clozel *et al.* 1994) (Henning & Grün 1983). Ceci pourrait être à l'origine du faible nombre de montmorillonites contenant des défauts d'irradiation naturels.

Chapitre IV : Les défauts d'irradiation

B.2. Les défauts d'irradiation artificiels

Outre les défauts d'irradiation naturels, les irradiations avec des électrons de 2,5 MeV produisent également des défauts paramagnétiques qui se distinguent des défauts naturels par leurs caractéristiques RPE.

B.2.1. Étude des spectres enregistrés en bande X et en bande Q

B.2.1.1. Observations en bande X

Les irradiations induisent une augmentation significative de l'amplitude et une évolution constante de la forme du signal pour la montmorillonite CHI (Fig.IV.17.a). Plus la dose absorbée est grande et plus le signal tend à devenir isotrope et large. Le signal s'élargit également, même si un épaulement reste visible vers 3350 Gauss correspondant probablement à la composante perpendiculaire du signal des défauts natifs. En revanche, pour la montmorillonite MX, le signal isotrope apparaît dès 10 MGy (Fig.IV.17.b). Son intensité augmente avec la dose jusqu'à saturation vers 100 MGy. Au-delà, l'intensité commence à diminuer. En plus du signal caractéristique des défauts, un autre signal apparaît pour la montmorillonite MX irradiée à faible dose (1 et 10 MGy). Au regard de ces résultats, les irradiations favorisent la formation d'un ou plusieurs défauts, autres que les défauts naturels d'irradiation.

B.2.1.2. Observations en bande Q

L'enregistrement en bande Q et basse température (34 GHz, 140 K) permet souvent de mieux définir les différents signaux qui composent un spectre RPE. En effet, de telles conditions provoquent généralement une augmentation de l'intensité des résonances et parfois une séparation des transitions qui se superposent à plus basse fréquence (en bande X).

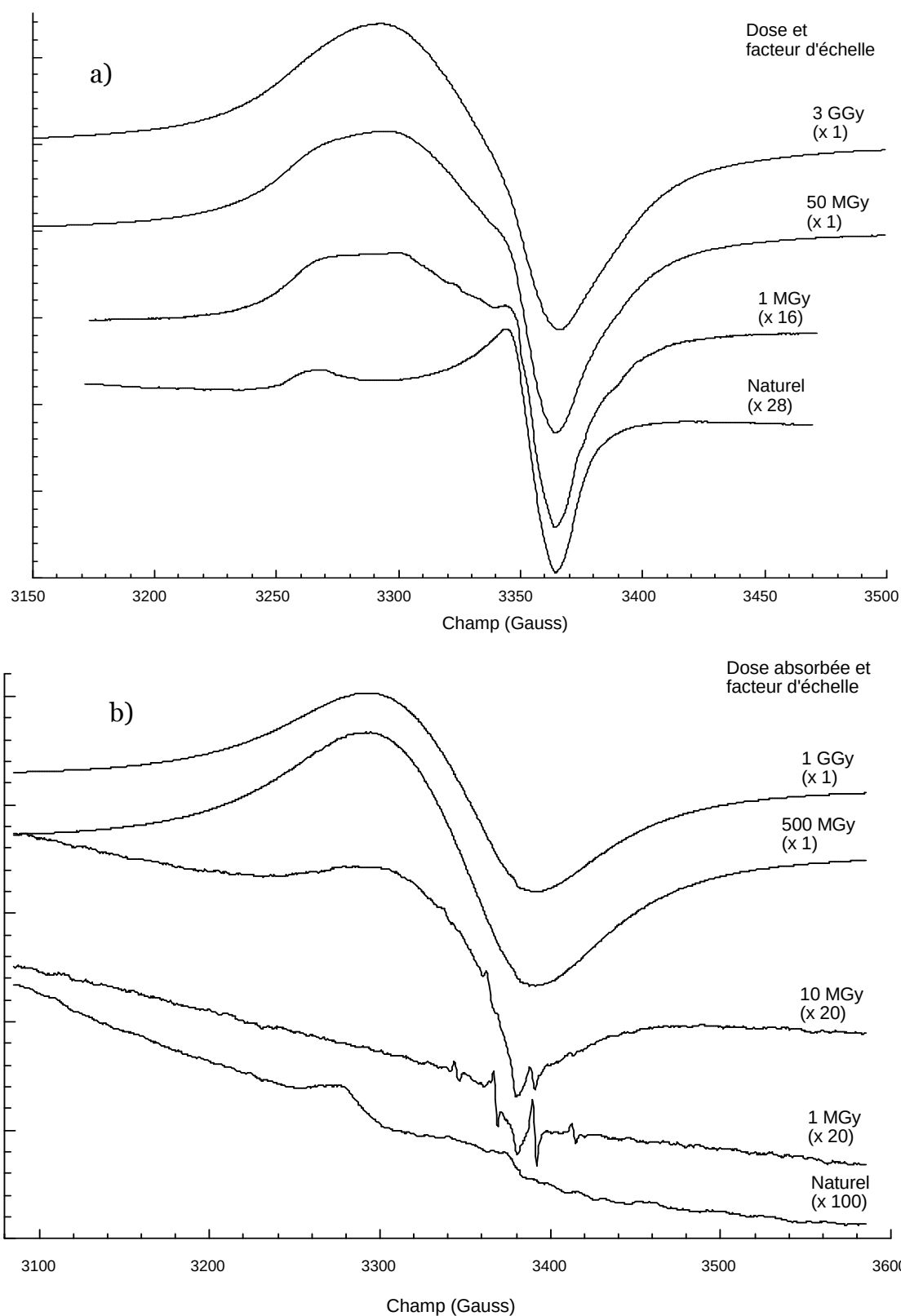


Fig.IV.17 : Spectres normalisés en bande X de a) de la montmorillonite CHI non irradiée et irradiée avec des électrons (2,5 MeV) à 1 MGy, 50 MGy et 3 GGy. b) la montmorillonite MX non irradiée et irradiée avec des électrons (2,5 MeV) à 1 MGy, 500 MGy et 1 GGy.

Les défauts d'irradiation artificiels

● Identification des défauts créés artificiellement.

Le doublet caractéristique des défauts naturels ($g_{N//} = 2,004$; $g_{N\perp} = 2,008$) est visible sur le spectre de la montmorillonite CHI de référence (Fig.IV.18). Ce signal évolue avec l'irradiation, mais il reste reconnaissable sur les spectres des montmorillonites irradiées. D'autre part, deux résonances g_1 et g_2 apparaissent également avec les irradiations sur le spectre de la montmorillonite CHI. Elles se devinent seulement sur le spectre de la montmorillonite MX irradiée. Cette différence entre les deux montmorillonites sera abordée au § B.2.1.3. Afin de pouvoir étudier ces nouvelles résonances, la montmorillonite CHI irradiée a été chauffée à 200°C pendant deux heures, ce qui permet d'éliminer les défauts d'irradiations les moins stables thermiquement et de faciliter la simulation. Le spectre en bande Q de cet échantillon est ensuite simulé. Il se décompose en cinq signaux de forme et de composantes RPE variées (Fig.IV.19). Deux signaux sont relatifs aux défauts N_1 et N_2 déjà présents dans la montmorillonite de référence. Un signal se rapporte au Manganèse. Enfin deux signaux qui n'ont jamais été jusque-là mis en évidence correspondent à deux nouveaux défauts d'irradiation notés respectivement défaut I_1 et I_2 . Le défaut I_1 présente une symétrie orthorhombique ($g_{I1x} = 2,007$; $g_{I1y} = 2,008$; $g_{I1z} = 2,055$) et le défaut I_2 prend la forme d'un doublet de symétrie axiale ($g_{I2//} = 2,001$; $g_{I2\perp} = 2,037$). La décomposition montre que la transition g_1 correspond à la composante g_z du défaut I_1 alors que la transition g_2 est due au défaut N_2 . L'augmentation de l'intensité de la résonance g_2 avec la dose absorbée confirme la nature de défaut d'irradiation associée au centre N_2 (v. § B.1.2.2.).

● Nature et modèle des défauts d'irradiation artificiels.

D'après la valeur de leurs composantes RPE, les défauts I_1 et I_2 sont deux centres à trou. Par analogie avec les défauts N_1 et N_2 , ce sont probablement des centres de type Si-O $\cdot$. Plusieurs modèles sont envisageables pour le défaut I_1 . Il est possible que se soit un défaut de type peroxy, NBOHC ou centre A' qui ont été décrits au § B.1.2.2. Mais il peut être également un défaut similaire au centre A et donc au défaut N_1 . On pourrait alors penser que ce qui différencie le défaut N_1 du défaut I_1 c'est la nature de l'orbitale occupée par le trou.

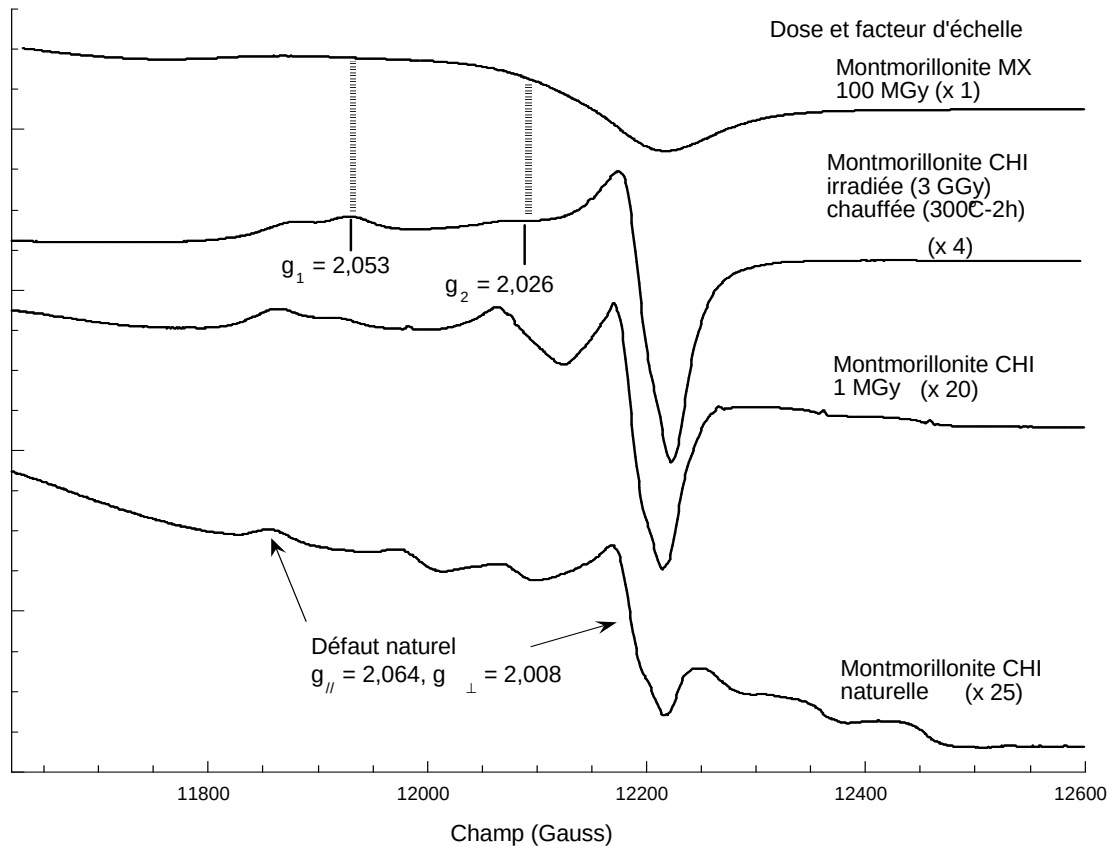


Fig.IV.18 : Spectres normalisés en bande Q et basse température de la montmorillonite CHI non irradiée, irradiée à 1 MGy, irradiée (3 GGy) et chauffée et de la montmorillonite MX irradiée (100 MGy).

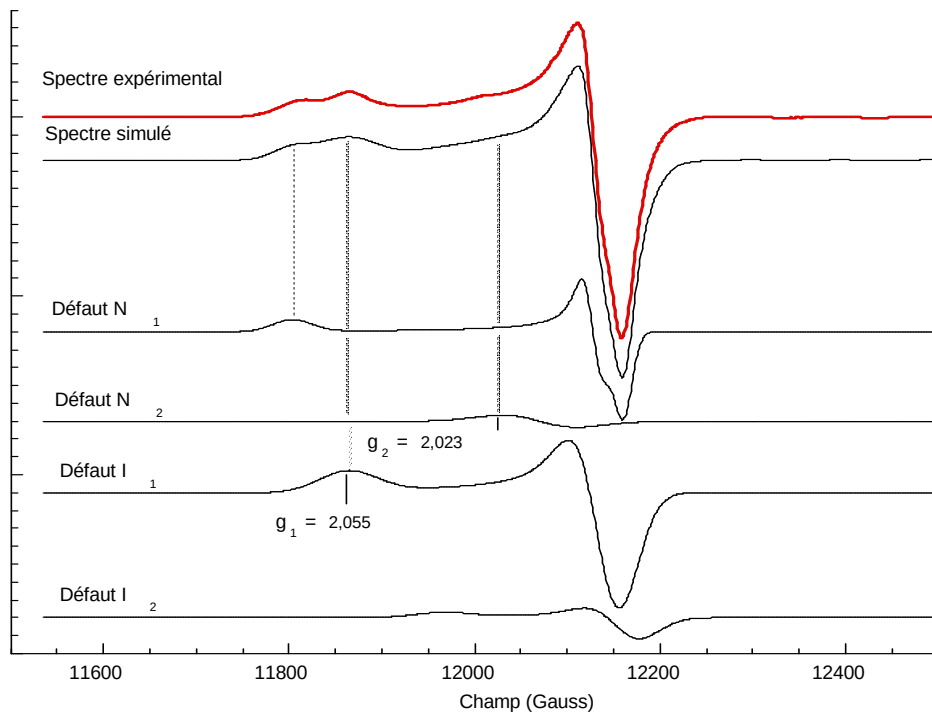


Fig.IV.19 : Décomposition du spectre normalisé en bande Q de la montmorillonite CHI irradiée (3 GGy) et chauffée (300°C-2h).

Pour le défaut N₁, le trou est localisé sur l'orbitale 2p_z qui assure la liaison entre l'oxygène et le silicium (Fig.IV.20). En raison de l'absence de structures hyperfines ou superhyperfines résolues, le trou ne "voit" pas l'atome d'aluminium donc il ne peut se situer dans l'orbitale 2p qui lie l'oxygène à l'aluminium. Pour le défaut I₁, le trou pourrait être alors localisé dans l'orbitale 2p assurant la liaison O-Mg. La variation de la composante g_z ne traduirait que le changement d'orbitale occupée par le trou électronique. Pour le défaut I₂, les composantes RPE sont proches de celles du centre A' de la kaolinite.

Des informations complémentaires sont nécessaires pour pouvoir établir un modèle définitif des défauts d'irradiation artificiels. Il pourrait être envisagé, par exemple, de doper les échantillons avec l'isotope radioactif ¹⁷O afin de localiser les différents centres à trou dans le feuillet argileux comme cela a été auparavant fait pour les défauts d'irradiation dans les verres (Griscom & Friebele 1981). Ensuite, la modélisation des défauts à partir des spectres RPE permettrait de finaliser l'identification des défauts d'irradiation dans les montmorillonites.

Identification du signal de la montmorillonite MX irradiée à faible dose

Le spectre en bande Q du signal observé pour la montmorillonite irradiée à 1 MGy est présenté en figure IV.21. Le passage de la bande X à la bande Q n'ayant pas modifié l'écartement des résonances centrales, on peut en conclure que les transitions ① à ④ sont le résultat d'un couplage hyperfin. La mesure de la distance entre deux raies consécutives ($\Delta H_M = 23$ Gauss) et les valeurs des composantes RPE indiquent que le signal correspond à des radicaux méthyles (Fessenden & Schuler 1963). Ces radicaux ont déjà été détectés auparavant dans une montmorillonite de Wyoming artificiellement irradiée (Gournis *et al.* 2001). Le fait que le signal sature très vite et soit de faible intensité par rapport aux autres défauts implique que ces espèces organiques sont en impuretés dans l'argile.

Des transitions du spectre de bande Q restent non identifiées car leur forme et la constante de couplage ($\Delta H = 100$ Gauss) ne correspondent, à notre connaissance, à aucune espèce connue dans la littérature.

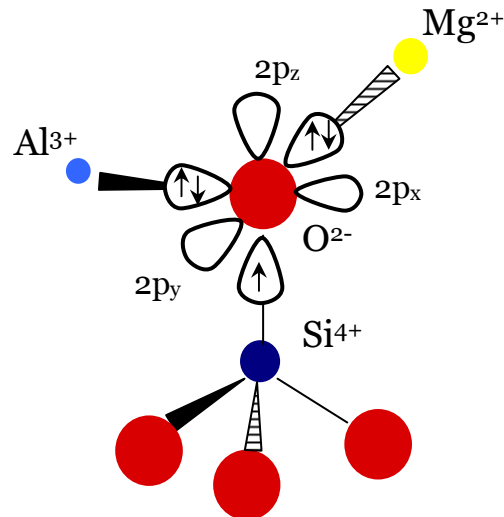


Fig.IV.20 : Représentation schématique des orbitales 2p assurant les liaisons de l'oxygène apical avec ses voisins proches.

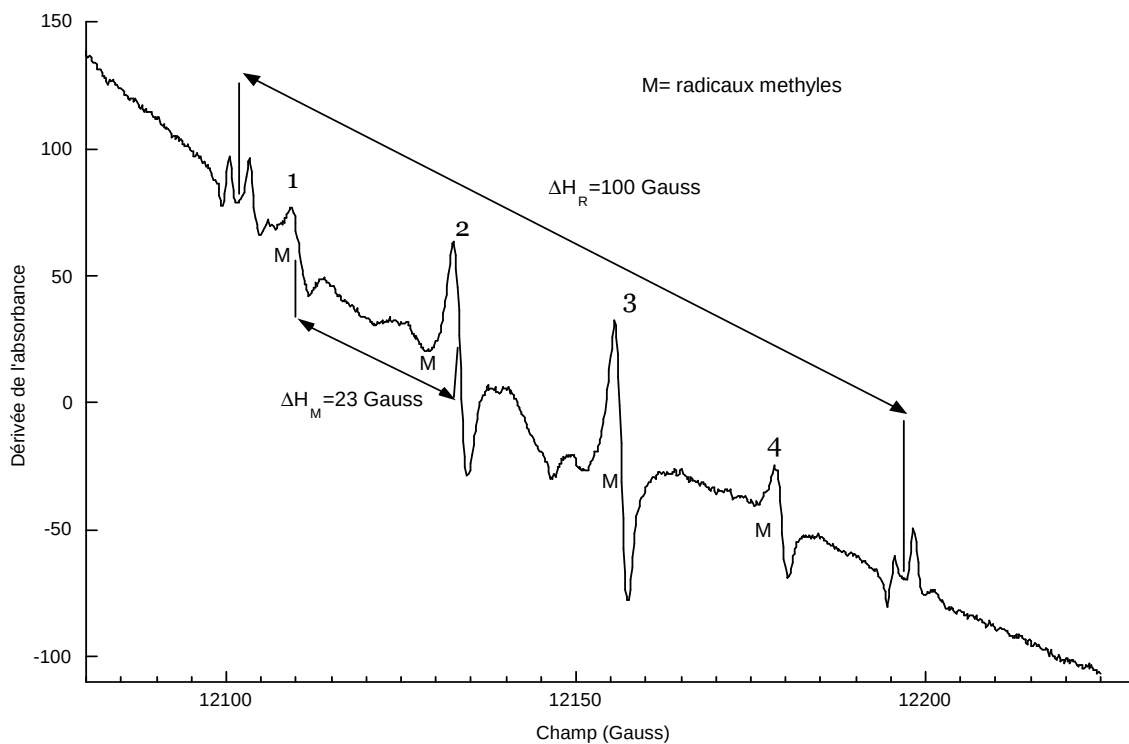


Fig.IV.21 : Spectre en bande Q et basse température de la montmorillonite MX irradiée aux électrons (2,5 MeV) à 1 MGy.

B.2.1.3. Influence de la nature de l'échantillon

La comparaison des spectres RPE pour les deux échantillons permet de conclure en l'existence des mêmes défauts dans les deux montmorillonites (Fig.IV.17.a et b). Toutefois, on remarque des différences de largeur et d'intensité des résonances entre les deux échantillons. Celles-ci peuvent être le résultat d'une proportion différente de défauts produits au cours de l'irradiation. En effet, la montmorillonite de référence CHI a la particularité de contenir des défauts naturels d'irradiation, dont la population va croître sous rayonnements. Pour une même dose, il y a donc un "excès" de défauts natifs dans cette argile par rapport à la montmorillonite MX, modifiant ainsi les rapports d'intensité et de largeur des résonances dans le spectre RPE.

Une autre possibilité pour expliquer la différence de spectres entre les deux échantillons est l'existence de couplage voire de clusters de défauts, ce qui conduirait à un élargissement des transitions RPE.

B.2.2. La dosimétrie

La concentration totale en défauts a été extraite des spectres RPE normalisés des deux montmorillonites CHI et MX, et reportée en fonction de la dose (Fig.IV.22). La courbe de dosimétrie ainsi obtenue montre une augmentation de la concentration avec la dose jusqu'à saturation au-delà de 100 MGy, pour les deux argiles. Cependant, à dose équivalente, la concentration de défauts semble être plus forte ce qui doit être en partie dû à la présence de défauts naturels dans la montmorillonite CHI. De plus, la saturation est atteinte moins vite pour la montmorillonite CHI.

La création de centres à trou dans les argiles est généralement assimilée à une décoration de précurseurs structuraux comme les substitutions hétérovalentes, les lacunes ou les atomes interstitiels (Jones *et al.* 1974). Nos résultats mettent en évidence une différence dans le stock des précurseurs entre les deux montmorillonites. Les cations divalents de la couche octaédrique sont de possibles précurseurs de centres paramagnétiques (Jones *et al.* 1974). Leur quantité varie suivant la montmorillonite, ainsi, la montmorillonite de Chine est plus riche en magnésium que la montmorillonite MX (v. Chap.I.B.1.3). Leur concentration peut également varier pendant l'irradiation comme c'est le cas pour le fer divalent. Il est produit dans la montmorillonite de Chine et détruit pour la montmorillonite MX (v. Chap.V.A.1.2.2).

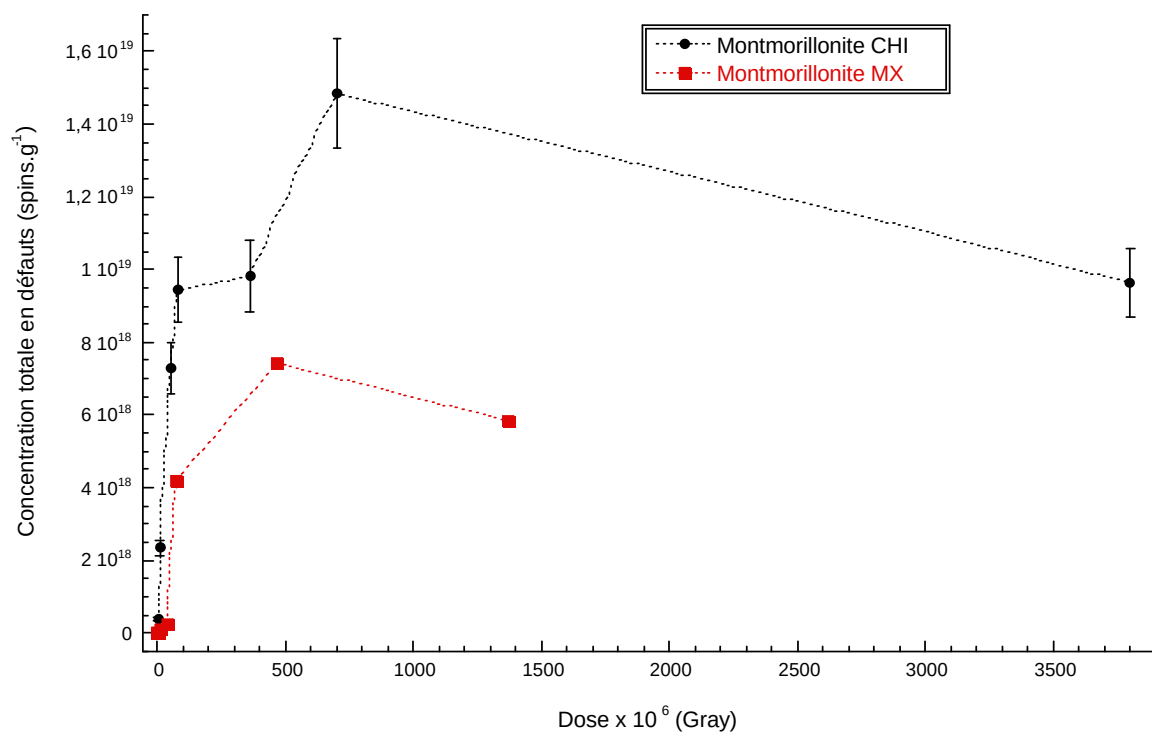


Fig.IV.22 : Courbes de dosimétrie pour les montmorillonites irradiées aux électrons (2,5 MeV).

Il est possible que l'oxydation du fer au cours de l'irradiation supprime des précurseurs potentiels de défauts d'irradiation pour la montmorillonite MX ce qui aurait pour conséquence d'accélérer la saturation.

B.2.3. Influence de la nature de l'irradiation et de la composition de l'espace interfoliaire

B.2.3.1. Influence du rayonnement

La montmorillonite MX a été irradiée avec des électrons et des ions He^+ . Même si ces deux rayonnements sont considérés comme étant tous deux ionisants (v. Chap.II.B.1 et B.2.1.1), ils n'induisent pas forcément les mêmes endommagements de la structure.

Sur la nature des défauts

Tout comme pour les irradiations avec des électrons (2,5 MeV), des défauts paramagnétiques sont produits par les irradiations avec des ions He^+ . De plus, la forme des spectres RPE en bande X est la même pour les irradiations avec des électrons (2,5 MeV) et avec des ions He^+ . Donc il est envisageable que les mêmes défauts sont produits et en proportions semblables pour les deux irradiations (Fig.IV.23).

Sur la courbe de dosimétrie

La courbe de dosimétrie est tracée pour la série d'irradiations de la montmorillonite MX sodique avec des ions He^+ et comparée à celle qui est obtenue pour l'irradiation avec des électrons (2,5 MeV) (Fig.IV.24.a). La concentration totale en défauts croît avec la dose pour atteindre une valeur de saturation puis décroît de nouveau. Les seules modifications par rapport aux irradiations avec des électrons de 2,5 MeV est qu'à dose équivalente, les défauts sont produits en plus grande quantité et que la saturation est atteinte plus rapidement. Ces différences se traduisent par un maximum à 75 MGy (au lieu de 500 MGy pour les électrons) et une pente de la courbe de dosimétrie plus forte. Cette différence de pentes est clairement visible lorsque l'on divise les courbes de dosimétrie avec les concentrations maximales en défauts N_{el} et N_{He} (Fig.IV.24.b). Mais, il est possible que la saturation ne soit pas réellement atteinte pour les ions He^+ , le dernier point de la courbe ne faisant que suggérer la saturation.

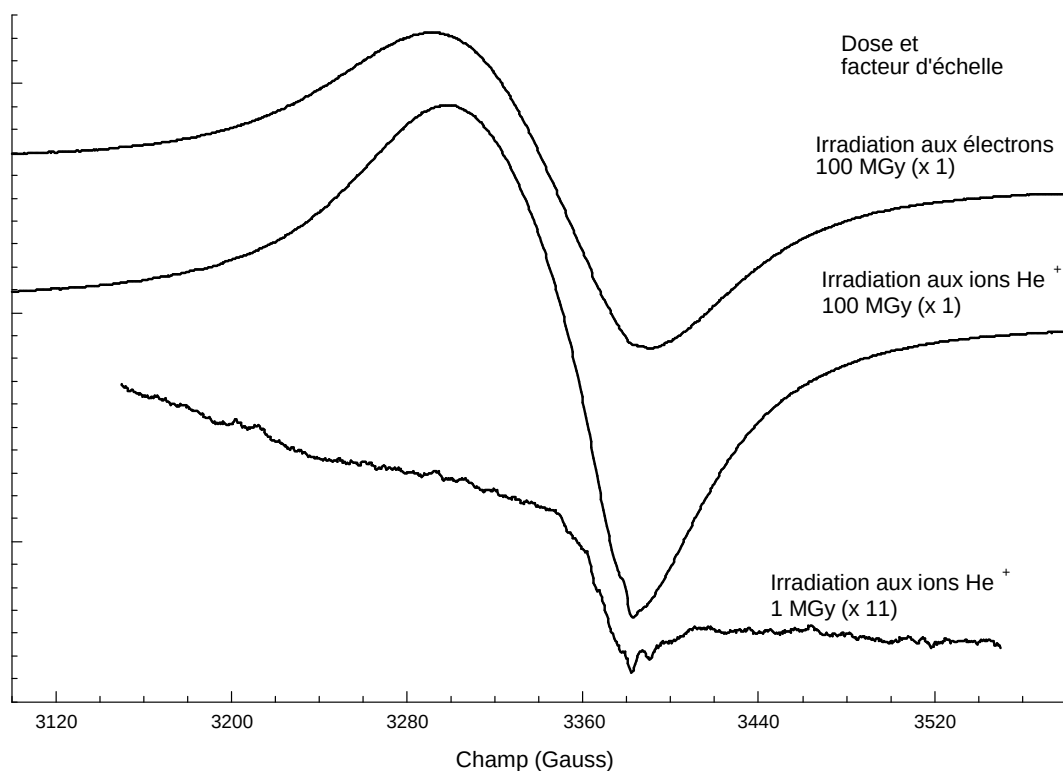


Fig.IV.23 : Spectres normalisés en bande X de la montmorillonite MX de référence irradiée avec des ions He^+ (à 1 et 100 MGy) et des électrons à 2,5 MeV (100 MGy).

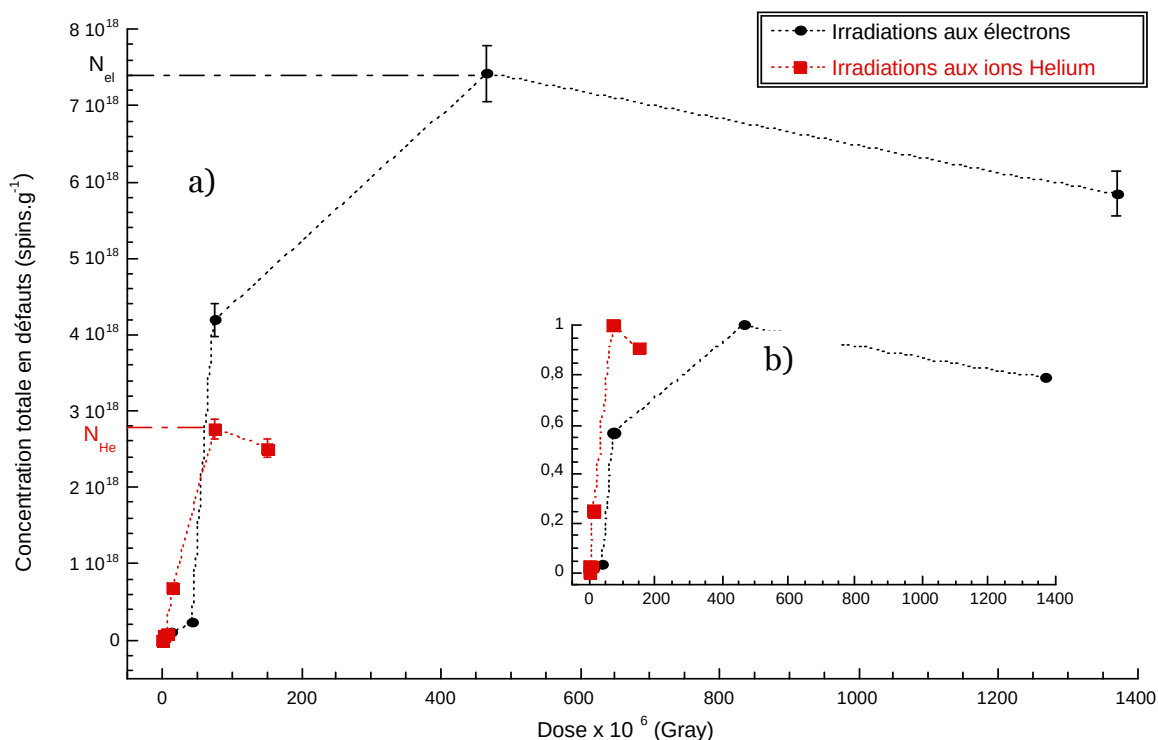


Fig.IV.24 : Courbes de dosimétrie pour la montmorillonite MX sodique de référence irradiée aux électrons (2,5 MeV) et aux ions He^+ . a) Courbes non normalisées par rapport à N_{el} et N_{He} concentration maximale pour les irradiations aux électrons et aux ions b) Courbes normalisées.

Un prolongement de la série d'irradiation avec des doses plus fortes serait nécessaire pour mettre réellement en évidence le palier de saturation.

B.2.3.2. Influence du cation et de la teneur en eau interfoliaire

La nature et la quantité de défauts d'irradiation varient suivant le minéral irradié et donc suivant la composition du matériau cible (Pushkareva *et al.* 2002). Il était donc intéressant de faire varier la composition de notre échantillon pour vérifier cette dépendance. Nous avons choisi de faire varier la composition de l'espace interfoliaire de la montmorillonite MX et plus particulièrement sur la nature du cation compensateur et la quantité d'eau interfoliaire. De plus, il était intéressant de voir si l'espace interfoliaire participe à la production des défauts paramagnétiques.

Effets du cation interfoliaire

La série d'échantillons saturés avec différents cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) est irradiée à une dose de 7,5 MGy (fluence de 10^{14} ions. cm^{-2}) avec des ions He^+ . Le spectre en bande X est enregistré (Fig.IV.25) et la concentration totale en défauts est calculée pour chaque cation. Avant irradiation, le spectre dans la zone des défauts est plat, le signal des défauts n'apparaissant qu'avec les irradiations dans le cas de la montmorillonite MX. La forme du spectre de défauts se retrouve d'un cation à l'autre ce qui signifie que la nature des défauts d'irradiation et leurs proportions entre eux sont conservées. En revanche, la concentration totale en défauts varie avec le cation compensateur suivant la séquence $\text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ \geq \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$ (non traitée par CBD) $> \text{Na}^+$ (traitée par CBD). Le traitement CBD diminue la sensibilité de la montmorillonite sodique aux irradiations.

Il semblait intéressant de tracer la courbe de concentration en fonction du potentiel ionique du cation interfoliaire (Fig.IV.26). Tout d'abord, on remarque une grande différence de concentration en défauts entre les irradiations avec des ions He^+ et des électrons (2,5 MeV), indifféremment de la nature du cation interfoliaire. Mais le fait que les concentrations ne soient pas mesurées pour les mêmes valeurs de dose empêche toute conclusion à ce sujet. Aucune relation n'existe entre la concentration en défaut et le potentiel ionique pour les irradiations avec des ions He^+ .

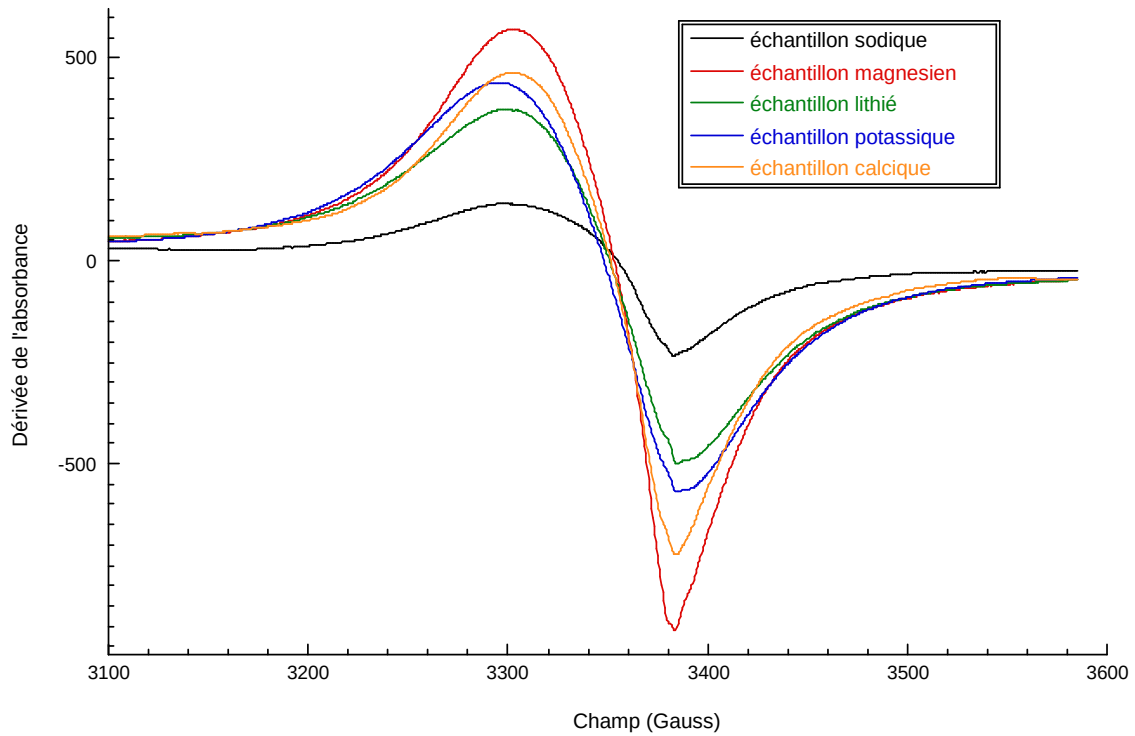


Fig.IV.25: Spectres normalisés de la montmorillonite MX irradiée aux ions He^+ (7,5 MGy) et saturée en Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

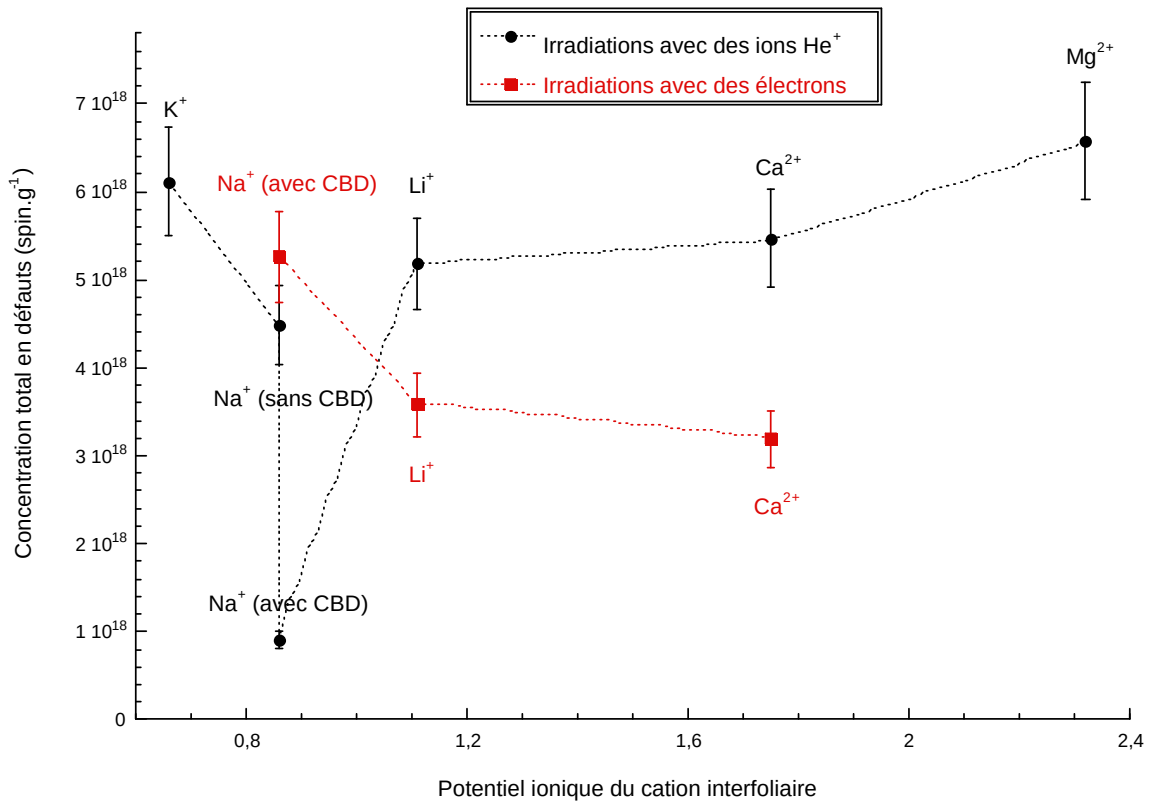


Fig.IV.26: Variations de la concentration totale en défauts pour la montmorillonite Mx irradiée aux ions He^+ (7,5 MGy) et aux électrons (2,5 MeV) (100MGy) et saturée en Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} en fonction du potentiel ionique du cation interfoliaire.

En revanche, une tendance se dessine pour les irradiations avec les électrons, qui devra être confirmée en complétant les données acquises par les concentrations en défauts correspondant aux montmorillonites potassique, magnésienne et sodique non déferriées.

Effets de la déshydratation

Les montmorillonites lithiée, sodique et calcique préalablement chauffées (300°C pendant 2 heures) ont été irradiées aux électrons (2,5 MeV) pour une dose de 100 MGy. Les spectres RPE en bande X des échantillons irradiés et déshydratés/irradiés montrent que la teneur en eau n'a pas d'influence détectable sur le type de défauts d'irradiation (Fig.IV.27.a, b et c). En effet, la forme du spectre est conservée malgré le traitement thermique. Par contre, son intensité varie ce qui se traduit par une variation de la concentration en défauts (Fig.IV.28). Ainsi, dans le cas des échantillons lithié et sodique, le signal est plus intense pour la montmorillonite hydratée. La montmorillonite calcique constitue un cas à part car l'évolution de l'intensité du signal est inversée. Les conditions de chauffage choisies permettent d'éliminer au mieux l'eau interfoliaire et de faire partiellement migrer le cation compensateur, tout en évitant un début de destruction du réseau silicaté par deshydroxylation.

Lorsque que le cation migre dans le feuillet, il vient compenser localement le déficit de charge créé par les substitutions hétérovalentes dans la couche octaédrique. Or, la stabilisation des centres paramagnétiques créés par irradiation est possible grâce à cette substitution (Jones *et al.* 1974). Par conséquent le chauffage de l'argile avant irradiation défavorise la production de défauts dans la montmorillonite. Cet effet diffère d'un cation à l'autre. En effet, le lithium étant plus mobile que le sodium, il peut plus facilement compenser le déficit de charge et ainsi empêcher plus fortement la formation d'un trou. Ce serait donc plus un effet dû à la migration possible du cation interfoliaire qu'un effet du chauffage. Pour pouvoir réellement trancher, il faudrait pouvoir déshydrater la montmorillonite sans chauffer. Ce raisonnement ne semble pas pouvoir s'appliquer à la montmorillonite calcique. S'il est raisonnable de penser que la totalité de l'eau est éliminée au cours du chauffage pour les argiles lithiées et sodiques, il est possible que le chauffage n'ait pas été assez efficace pour l'argile calcique.

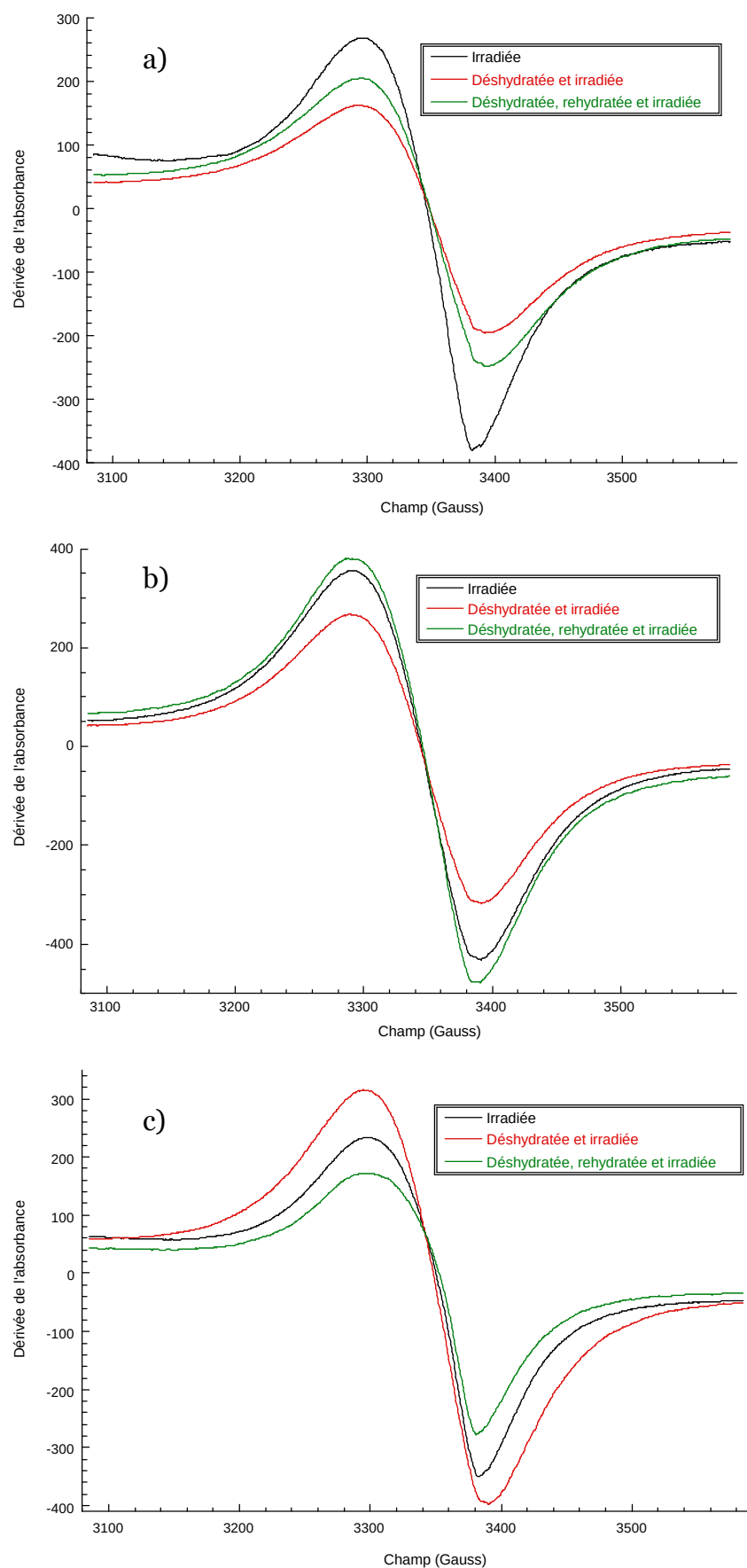


Fig.IV.27 : Spectres normalisés des défauts de la montmorillonite MX irradiée avec des électrons (2,5 MeV), déshydratée/irradiée et déshydratée/réhydratée/irradiée et saturée en a) lithium b) sodium c) calcium.

En effet, en raison d'un plus fort potentiel ionique et de l'existence de deux couches d'hydratation, il est probable que le chauffage n'a pas été assez efficace pour totalement déshydrater l'échantillon calcique. L'augmentation de la concentration en défaut avec le chauffage de l'argile calcique suggère un possible effet inhibiteur de l'eau sur la production de défauts d'irradiation.

Réversibilité de la déshydratation

Afin de vérifier que le chauffage n'induit pas d'effets structuraux susceptibles de modifier la production de défauts, les montmorillonites lithiées, sodiques et calciques chauffées sont réhydratées puis irradiées avec des électrons. Le cycle de déshydratation/réhydratation a pour effet d'augmenter l'intensité des spectres des défauts pour le lithium et le sodium et de diminuer ce signal pour le calcium par rapport à l'échantillon déshydraté/irradié (Fig.IV.27). Pour Na^+ et Li^+ , la restauration du signal est complète par rapport à l'échantillon non chauffé. Pour l'argile calcique, l'intensité du spectre correspondant au cycle de déshydratation/réhydratation est la plus faible. Contrairement à l'argile sodique, une seule déshydratation est suffisante pour modifier de façon considérable le comportement hydrique des smectites calciques (Tessier, 1984). L'irréversibilité de la réhydratation pour les montmorillonites calciques pourrait être une des causes de son comportement atypique, par rapport aux deux autres montmorillonites.

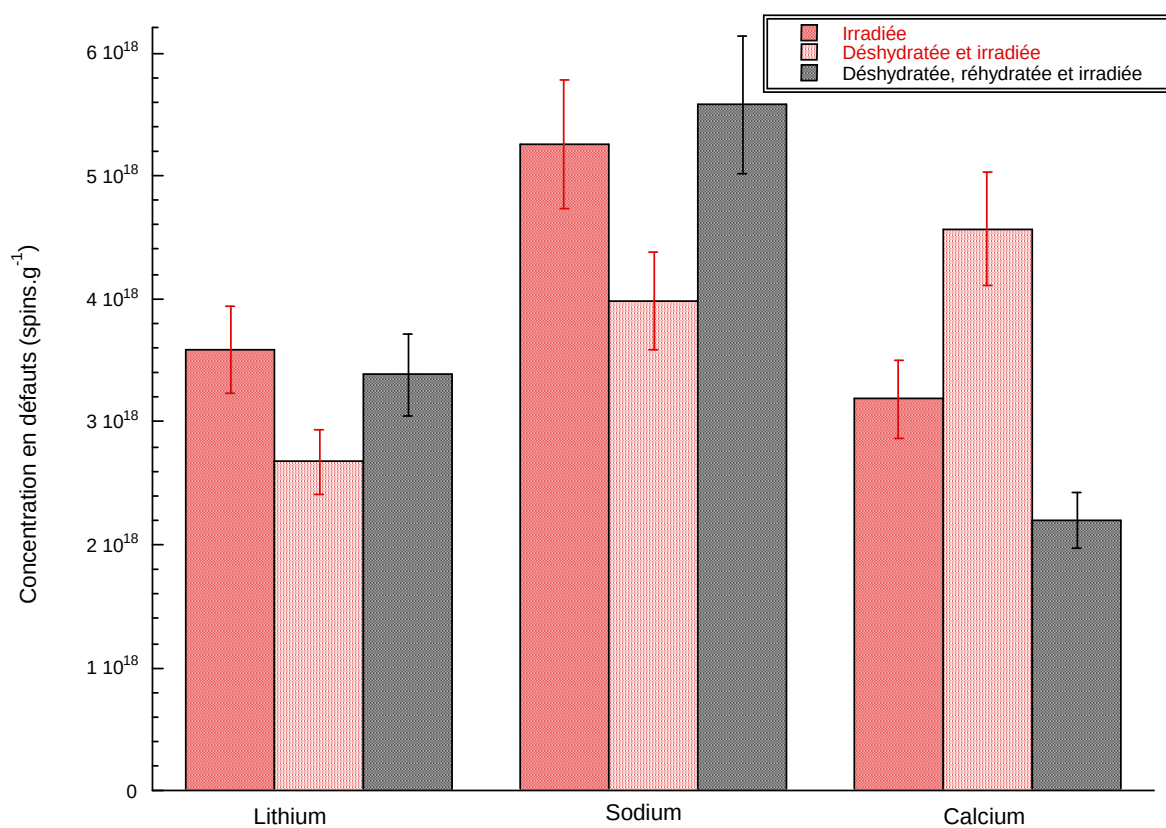


Fig.IV.28 : Histogramme des concentrations en défauts pour la montmorillonite MX irradiée, déshydratée/irradiée, déshydratée/réhydratée/irradiée et saturée en Li⁺, Na⁺, Ca²⁺

B.3. Conclusions

La spectroscopie RPE a été utilisée pour identifier et caractériser les défauts d'irradiation naturels et artificiels dans les montmorillonites.

La décomposition du spectre RPE des défauts naturels a mis en évidence l'existence de 2 défauts appelés N_1 et N_2 . Une étude de l'orientation du défaut N_1 montre que l'axe de symétrie est colinéaire à la normale du plan (001) du feuillet argileux. L'analyse des caractéristiques RPE suggère que les défauts N_1 et N_2 sont tous deux des centres à trous localisés sur une orbitale d'un oxygène lié à un silicium. Une série de modèles de défauts est étudiée pour déterminer la nature des deux défauts naturels. L'orientation du défaut N_1 implique qu'il présente une structure proche du centre A. Le défaut N_2 pourrait s'apparenter au centre OHC.

La stabilité thermique a été établie à partir de recuits isochrones et isothermes. La comparaison avec les stabilités des centres A, A' et B de la kaolinite montre que la stabilité des défauts naturels de la montmorillonite est relativement plus faible que celle des défauts d'irradiation dans les kaolinites. Enfin, les recuits isochrones ont mis en évidence l'existence d'un transfert activé thermiquement qui donne lieu à l'apparition d'un troisième centre à trou (défaut 3). Ses composantes RPE sont déduites par décomposition des spectres enregistrés en bande X.

L'irradiation provoque également la production de défauts d'irradiation dont les défauts I_1 et I_2 , différents des défauts naturels. La décomposition du spectre enregistré en bande Q et à basse température de la montmorillonite irradiée et chauffée a permis d'extraire les signaux respectifs des centres I_1 et I_2 . D'après leurs caractéristiques RPE, ces défauts sont également des centres à trou. Mais aucun modèle ne peut être proposé en raison du manque d'informations sur ces défauts.

La production de défauts ponctuels est sensible notamment aux types de rayonnements et à la composition de l'échantillon (composition de l'espace interfoliaire, population de précurseurs). Mais seule la quantité de défauts produits varie avec ces paramètres. Aucune logique n'est trouvée pour expliquer les variations de production de défauts en fonction des cations. Aucun défaut n'est favorisé par le changement du cation compensateur, de la population en précurseurs.

C. RÉFÉRENCES

Abbas A., Serruys Y., Ghaleb D., Delaye J.M., Boizot B., Reynard B., Calas G. (2000) Evolution of nuclear glass structure under α -irradiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **Vol**(111-117): pp. 445-450.

Allard T. (1994) La kaolinite : un dosimètre des rayonnements naturels. application au traçage de migration anciennes de radioéléments dans la géosphère. Thèse en Géochimie fondamentale, Université Paris VII.

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 the past occurrence of the natural radioelements. European Journal of Mineralogy, **Vol**(15): pp. 29-40.

Angel B.R., Jones J.P.E., Hall P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite. Clay Minerals, **Vol**(10): pp. 247-255.

Bensimon A., Deroide B., Dijoux F., Martineau M. (2000) Nature and thermal stability of paramagnetic defects in natural clay: a study by electron spin resonance. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **Vol**(61): pp. 123-132.

Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Reynard B., Calas G. (1999) Raman study of β -irradiated glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, **Vol**(243): pp. 23-272.

Brown G. et Brindley G.W. (1980) Diffraction Procedures for Clay minerals Identification. Dans: Crystal Structure of Clay Minerals and their X-rays Identification. Brindley, Brown (Eds.), pp.348-355.

Bish D.L et Von Dreele R.B (1989) Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. Clays and Clay Minerals, **Vol**(37): pp. 289-294

Clozel B., Allard T., Muller J.-P. (1994) Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites: new results and a reappraisal of published works. Clays and Clay Minerals, **Vol**(42): pp. 57-66

Cohen-Tannoudji C. (1997) Mécanique Quantique. Enseignement des sciences n°1 Hermann (Ed.).

Drits V.-A. et Manceau A. (2000) A model for the mechanism of Fe^{3+} to Fe^{2+} reduction in dioctahedral smectites. Clays and Clay Minerals, **Vol**(48): pp. 185-195.

- Emmerich K., Madsen F.T., Kahr G. (1999)** Dehydroxylation behaviour of heat-treated and steam-treated homoionic *cis*-vacant montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(47): pp. 591-604.
- Ewing R.C., Weber W.J., Clinard Jr F.W. (1995)** Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy*, **Vol**(29): pp. 13-127.
- Fessenden R.W. et Schuler R.H. (1963)** Electron spin resonance studies of transient alkyl radicals. *Journal of Chemical Physics*, **Vol**(39): pp. 2147-2195.
- Gan H., Stucki J.W., Bailey G.W. (1992)** Reduction of structural iron in ferruginous smectite by free radicals. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(40): pp. 159-165.
- Gournis D., Mantaka-Marketou A.E., Karakassides M.A., Petridis D. (2001)** Ionizing radiation-induced defects in smectite clays. *Physics and Chemistry of Minerals*, **Vol**(28): pp. 285-290.
- Greene-Kelly R. (1955)** Dehydration of the montmorillonite minerals. *Clay Minerals Bulletin*, **Vol**(5).
- Griscom D.L. et Friebele E.J. (1981)** Fundamental defect centers in glass: ^{29}Si hyperfine structure of the non-bridging oxygen hole center and the peroxy radical in $\alpha\text{-SiO}_2$. *Physical Review B*, **Vol**(24): pp. 489-4898.
- Hall P.L. (1980)** The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals: I . Isomorphous substitutions and external surface properties. *Clay Minerals*, **Vol**(15): pp. 321-335.
- Heller-Kallai L. et Rozenson I. (1980)** Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(28): pp. 355-368.
- Ikeya M. (1993)** New applications of electron spin resonance. Dating, dosimetry and microscopy, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong.
- Jones J.P.E., Angel B.R., Hall P.L. (1974)** Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite II. *Clay Minerals*, **Vol**(10): pp. 257-270.
- Madejova J., Komadel P., Cicel B. (1994)** Infrared study of octahedral site populations in smectites. *Clay Minerals*, **Vol**(29): pp. 319-324.
- Madejova J., Arvaiova B., Komadel P. (1999)** FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Li^{+} montmorillonites. *Spectrochimica Acta Part A*, **Vol**(55): pp. 2417-2424.

- Madejova J., Bujdak J., Petit S., Komadel P. (2000)** Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites. II: Near-infrared region. *Clay Minerals*, **Vol(35)**: pp. 753-761.
- Marfunin A.S. (1979)** Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in minerals. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 218-229.
- Muller J.-P. et Calas G. (1993)** Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites. *Dans: Kaolin genesis and utilization*. Murray, Bundy, Harvey (Eds.).
- Muller J.P., Ildefonse P. and Calas G. (1990)** Paramagnetic defect centers in hydrothermal kaolinite from altered tuff in the Nopal uranium deposit, Chihuahua, Mexico. *Clays Clay Minerals*, **Vol(38)**: pp. 100-108.
- Petrov I., Agel A., Hafner S.S. (1989)** Distinct defect centers at oxygen positions in albite. *American Mineralogist*, **Vol(74)**: pp. 1130-1141.
- Pushkareva R., Kalinichenko E., Lytovchenko A., Pushkarev A., Kadochnikov V., Plastynina M. (2002)** Irradiation effects on physico-chemical properties of clay minerals. *Applied Clay Science*, **Vol(21)**: pp. 117-123.
- Rink W.J. and Odom A.L. (1991)** Natural alpha recoil particle radiation and ionizing radiation sensitivities in quartz detected with EPR: implications for geochronometry. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **Vol(18)**: pp. 163-173.
- Schrempel F., Jager C., Fabian D., Dorschner J., Henning T., Wesch W. (2002)** Study of the amorphization process of MgSiO_3 by ion irradiation as a form of dust processing in astrophysical environments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **Vol(191)**: pp. 411-415.
- Serebrennikov A.I., Valter A.A., Mashkovtsev R.I., Scherbakova M.Ya (1982)** The investigations of defects in shock-metamorphosed quartz. *Physic and Chemistry of Minerals*, **Vol(8)**: pp. 153-157.
- Speit B. et Lehmann G. (1982)** Radiation defects in Feldspars. *Physic and Chemistry of Minerals*, **Vol(8)**: pp. 77-82.
- Stapelbroek M., Griscom D.L., Friebele E.J., Weeks R.A. (1979)** Physical Review Letter, **Vol(42)**: pp. 1341-1349.
- Tsipursky S.I et Drits V.A. (1984)** *Clay Minerals*, **Vol(19)**: pp. 177-193.
- Tessier D (1984)** Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la rehumectation. Thèse de l'Université Paris VII, 101-114.
- Wauchope R.D. et Haque R. (1971)** ESR in clay minerals. *Nature*, **Vol(233)**.

Chapitre IV : Références

CHAPITRE V : RÉSULTATS

MODIFICATIONS CRISTALLOCHIMIQUES

DU FER STRUCTURAL

A. MODIFICATIONS CRISTALLOCHIMIQUES DU FER STRUCTURAL

Le fer analysé par RPE est le fer trivalent dilué magnétiquement dans la structure. Il peut être utilisé comme sonde indicatrice des effets d'irradiations. En effet, les irradiations ionisantes provoquent dans les argiles des modifications structurales pour des éléments de transition comme le fer. En particulier dans les kaolinites irradiées, une forte perturbation de l'environnement autour du fer structural a été observée au travers de l'évolution des spectres RPE et d'un indice de désordre E (Gaite *et al.* 1997). Dans le cas des montmorillonites, l'irradiation gamma à faible dose (maximum 1 MGy) provoque une réduction du fer trivalent dans de nombreuses argiles de référence comme la montmorillonite du Wyoming (SWy1), du Texas (STx1) ou la bentonite MX80 brute (Gournis *et al.* 2000) (Plötze *et al.* 2003).

A.1. Étude par spectroscopie RPE

Les irradiations conduisent à une évolution de la forme et de l'intensité du spectre RPE du fer trivalent.

A.1.1. Évolution de la forme du spectre du fer

Le signal du fer structural devient plus rhombique, il s'élargit légèrement et la résonance peu intense à $g = 4$ disparaît (Fig.V.1.a et b) avec l'irradiation. Cette évolution a déjà été constatée dans le cas de l'irradiation γ (84,4 kGy) d'une montmorillonite du Wyoming (Gournis *et al.* 2000). Par analogie avec l'effet de la déshydratation des montmorillonites sur le spectre RPE du fer (McBride *et al.* 1975a, b) la disparition de cette résonance a été interprétée comme un effet de migration des cations hydratés dans le feuillet argileux. Mais, d'après l'étude des spectres infrarouges de la montmorillonite MX (v. Chap.IV.1.2) les irradiations ne sont pas assez efficaces pour entraîner la migration des cations interfoliaires tout du moins pour l'échantillon sodique.

Une autre explication possible est que l'accumulation de centres à trou dans la structure est responsable du changement de forme du spectre RPE (Gaite *et al.* 1997). En effet, sous l'effet d'irradiations avec des ions He^+ et γ , le spectre du fer de la kaolinite s'élargit sans que les transitions se déplacent et un composante rhombique apparaît. Le chauffage de l'échantillon permet de restaurer la forme initiale du signal. D'après Gaite *et al.* (1997), l'accumulation des défauts produits par l'irradiation provoque une modification du champ cristallin du fer via des interactions dipolaires entre les centres à trou et le fer. Dans les cas des montmorillonites irradiées, on observe une évolution similaire du spectre RPE du fer et nous savons que des défauts d'irradiations paramagnétiques sont produits. Il est donc envisageable que leur accumulation soit responsable du changement de forme du spectre RPE.

A.1.2. Variations de la concentration en fer visible par RPE

A.1.2.1. Évolution de l'intensité du spectre

Les irradiations avec des électrons (~ 5 MeV) provoquent également une modification de l'intensité du signal du fer qui diffère suivant l'échantillon irradié (Fig.V.1.a et b). Ainsi, pour la montmorillonite de Chine, l'intensité du signal diminue avec la dose alors que pour la montmorillonite MX, l'intensité du signal croît. La réduction du fer trivalent dans la montmorillonite de Chine est en accord avec les travaux Gournis *et al.* (2000) et Plötze *et al.* (2003). En revanche, le cas de la montmorillonite MX sodique est contradictoire. Lorsque que la montmorillonite MX sodique non déferriée est irradiée, une réduction est observée (Fig.V.2). Le traitement CBD a changé le comportement redox de la montmorillonite MX, il s'agirait donc d'un artefact de préparation. Il est possible que les lavages successifs après traitement CBD n'aient pas été assez efficaces pour éliminer les espèces réactives du traitement. Par radiolyse, des radicaux au fort pouvoir oxydant pourraient être formés, comme les radicaux carbonates issus des ions bicarbonates, ce qui entraînerait une oxydation de l'argile. Il est également envisageable que les deux traitements CBD successifs aient transformé la réactivité de l'argile en modifiant l'état d'oxydation du fer structural.

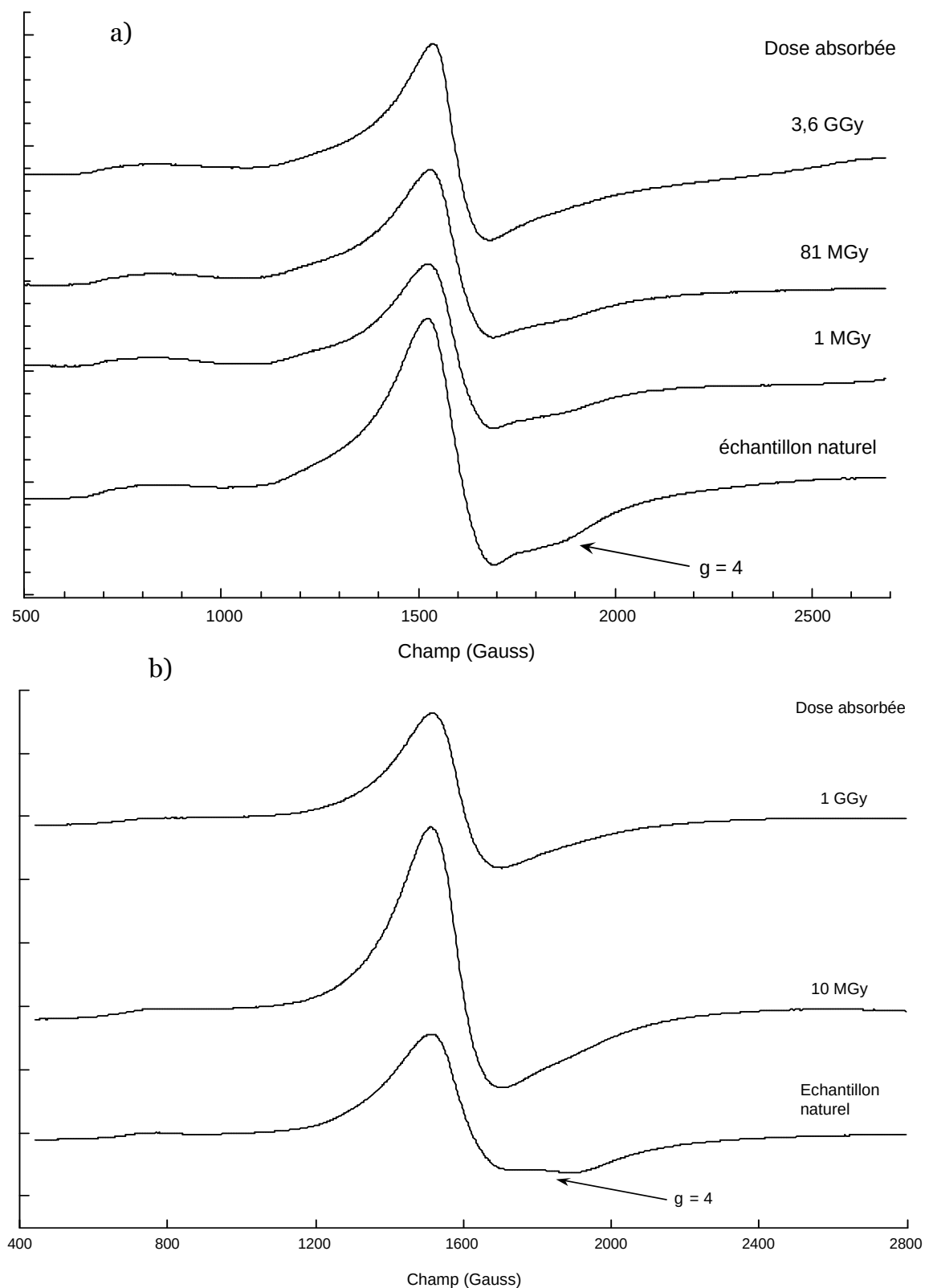


Fig.V.1 : Spectre RPE du fer a) de la montmorillonite CHI sodique non irradiée et irradiée avec des électrons (0,5 MeV) à 1 MGy, 81 MGy et 3,6 GGy b) de la montmorillonite MX sodique non irradiée et irradiée avec des électrons (0,5 MeV) à 10 MGy et 1 GGy.

A.1.2.2. Variations de la concentration en fer avec la dose

Les spectres RPE sont normalisés et les concentrations sont calculées pour les deux montmorillonites (Fig.V.3). Pour la montmorillonite de Chine, la concentration en fer diminue avec la dose puis reste constante au-delà de 10 MGy. Ainsi, l'argile est de plus en plus réduite jusqu'à atteindre un niveau de réduction limite (~35 % de fer visible en RPE est réduit), une partie du fer ne pouvant changer d'état d'oxydation pour des raisons de stabilité de la structure. En effet, dans l'hypothèse où la charge du feuillet argileux diminue, les cations compensateurs sont de moins en moins nécessaires pour stabiliser la structure argileuse qui tend vers une structure typique des pyrophyllites. D'où une limitation de la réduction en raison de critères de stabilité de l'argile.

Pour la montmorillonite MX, la concentration augmente avec la dose pour atteindre un maximum vers 50 MGy puis diminue à nouveau. La comparaison de cette courbe avec la concentration en fer trivalent de la montmorillonite MX de référence, sodique et non traitée par CBD met en évidence la forte réduction liée au traitement de déferrification. L'irradiation consisterait alors à restaurer l'état redox initial de la montmorillonite en créant des espèces radicalaires oxydantes. Une fois le stock de radicaux consommé, la réduction qui a lieu habituellement sous irradiations deviendrait alors le processus dominant.

A.2. Étude par spectroscopie Mössbauer

Cette spectroscopie chimiquement sélective et quantitative a un grand nombre d'applications en minéralogie pour la détermination des états de valence du fer et de l'occupation des sites dans les minéraux. La spectroscopie Mössbauer utilisée pour la montmorillonite MX non irradiée et irradiée avec des électrons (0,5 MeV) (50 MGy) a permis de mieux définir les modifications cristallochimiques qui étaient mises en évidence par spectroscopie RPE.

A.2.1. Spectre caractéristique des montmorillonites

Le spectre Mössbauer de la montmorillonite se compose au maximum de 3 doublets (Rozenson & Heller-Hallai 1977) Les deux premiers correspondent au fer trivalent octaédrique et le troisième doublet est représentatif du fer divalent également en site octaédrique dans le feuillet argileux.

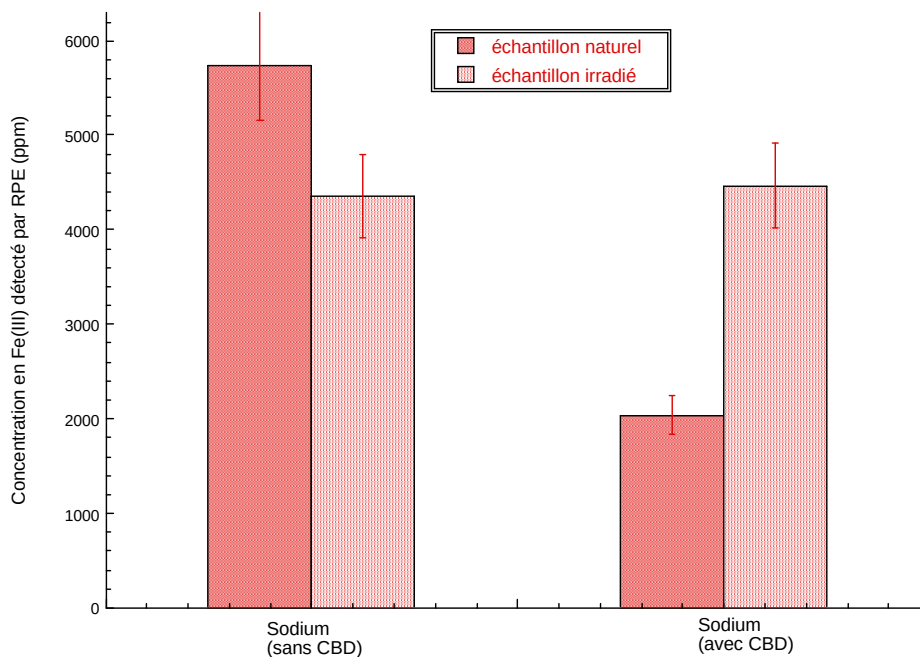


Fig.V.□ : Histogramme de concentration en Fe(III) extraite des spectres RPE de la montmorillonite MX sodique purifiée avec ou sans traitement CBD non irradiée et irradiée aux ions He^+ (7,5 MGy).

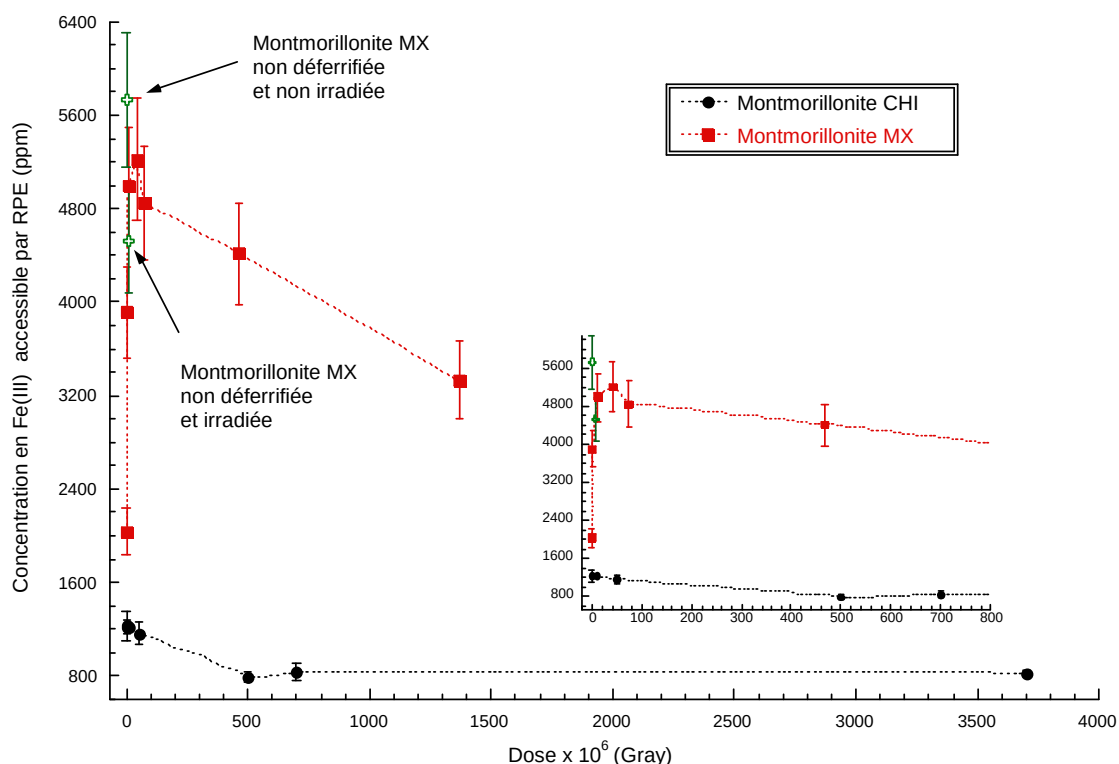


Fig.V.3 : Variations de la concentration en fer trivalent en fonction de la dose d'irradiation pour les montmorillonites sodiques CHI et MX de référence (avec et sans traitement CBD).

L'attribution des doublets relatifs au fer trivalent n'a pas été encore clairement définie. Ces transitions ont été initialement attribuées aux deux sites octaédriques *trans* et *cis* correspondant aux arrangements cristallographiques des groupements hydroxyles. Plus récemment, Cardile & Johnston (1986) et Cardile (1986, 1987) suggèrent que la différenciation de deux spectres de fer (III) provient des légères variations de l'environnement chimique du fer et non de l'arrangement des groupements hydroxyles. L'attribution du site occupé par le fer divalent est également controversée. Rozenson & Heller (1977) propose un site de symétrie *cis* alors que Goodman *et al.* (1976) supposent que le fer occupe un site de symétrie *trans*. Dans la suite de ce chapitre, nous adopterons les notations M (pour Fe^{II}), M₁ et M₂ (pour Fe^{III}) sans préjuger de la symétrie des sites occupés. Dans le cas des montmorillonites du Wyoming (dont la montmorillonite MX fait partie), une étude récente a mis en évidence que la distribution des cations octaédriques était ordonnée contrairement aux autres montmorillonites de référence (Vantelon *et al.* 2001) (Vantelon *et al.* 2003). En première approximation, nous supposerons que les doublets M₁ et M₂ correspondent à deux sites cristallographiques.

A.2.2. Spectres de la montmorillonite MX non irradiée et irradiée

A.2.2.1. Décomposition et description des spectres Mössbauer

Les spectres Mössbauer de la montmorillonite MX non irradiée et irradiée à 50 MGy sont enregistrés à température ambiante (v. annexe) puis décomposés en fonctions Lorentziennes (Fig.V.4 a et b). Il est nécessaire de tenir compte au cours de la simulation d'un sextuplet non résolu. Celui-ci peut correspondre aussi bien aux oxydes et oxyhydroxydes de fer, généralement associés aux smectites (Comadel *et al.* 1990) (Goodman *et al.* 1988) qu'au fer "non dilué" ou "concentré" (par opposition au fer "dilué" visible en RPE). Ces clusters de fer sont formés par un ensemble des ions Fe proches les uns des autres définissant des domaines de quelques angströms riches en fer (Goodman & Hall 1994) (Muller & Calas 1993) (Hall 1980). D'après l'enregistrement à basse température (T = 77 K) du spectre Mössbauer de la montmorillonite de référence MX (Tournassat *et al.* 2003), le large signal serait composé d'une composante magnétique attribuée à des oxydes de fer non éliminés par CBD, et d'un singulet mal défini correspondant à du fer trivalent superparamagnétique peut-être sous forme de clusters (C. Tournassat, communication personnelle).

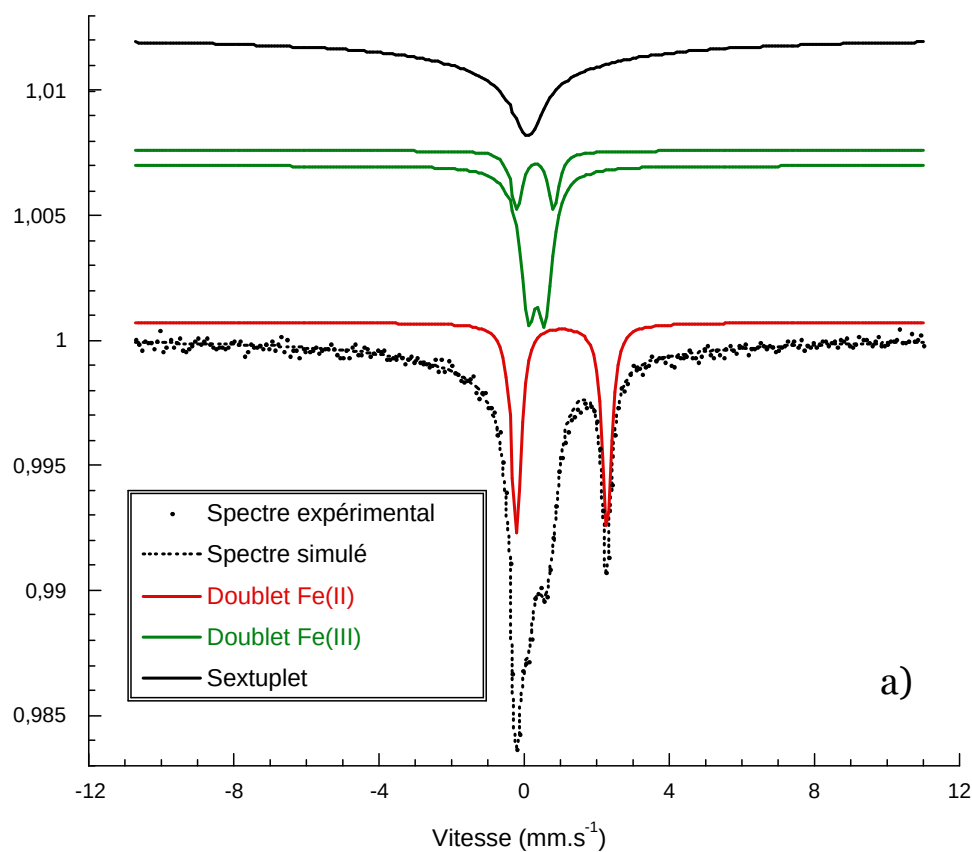
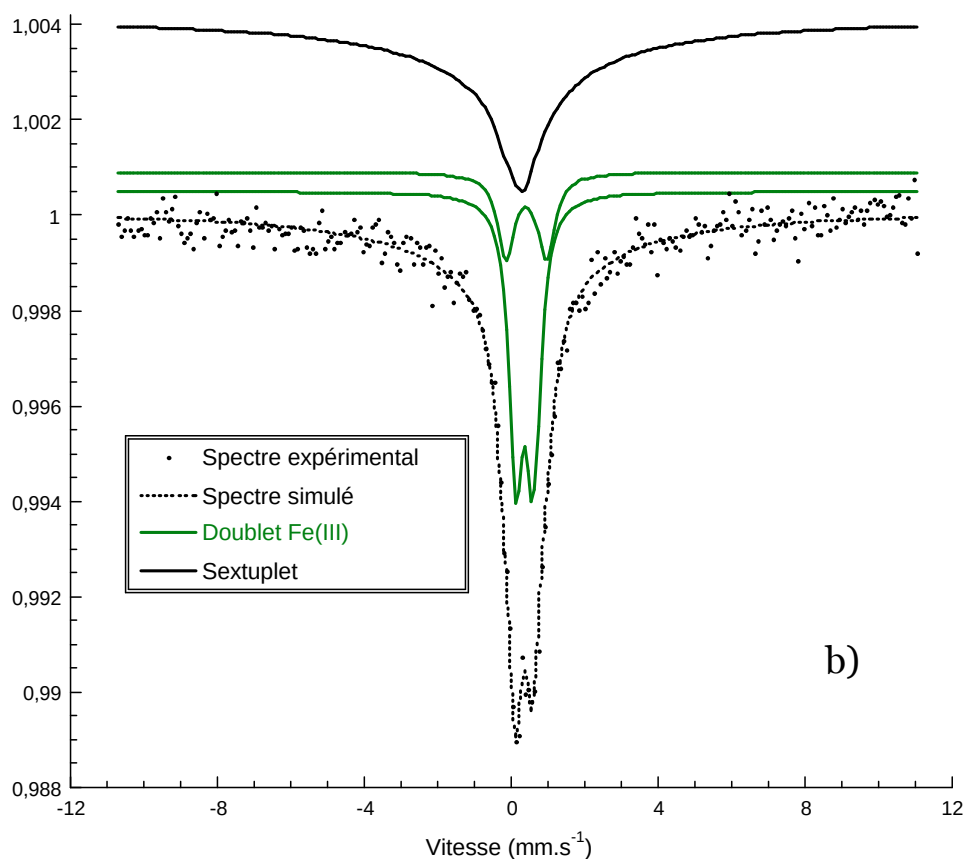


Fig.V.4 : Spectres Mössbauer de la montmorillonite MX sodique a) non irradiée. b) irradiée avec des électrons (0.5 MeV) à 50 MGy. Enregistrement à température ambiante.



Description des spectres

Le spectre de la montmorillonite MX peut se décomposer en trois doublets et un sextuplet, tous caractéristiques du fer divalent et trivalent en substitution dans la couche octaédrique (Fig.V.4.a). Par contre, aucun doublet Fe^{II} n'est nécessaire pour simuler le spectre Mössbauer de l'échantillon irradié. Les deux doublets correspondant au fer trivalent suffisent (Fig.V.4.b). Donc, pour une dose de 50 MGy, une oxydation a lieu sous l'effet des irradiations avec des électrons. D'après l'analyse des contributions de chaque espèce, le fer oxydé par irradiation (15% de la population totale en fer) se répartit de façon homogène entre le fer structural (+ 11% de la population totale en fer structural) et le fer représenté par le sextuplet (+ 13%).

Paramètres Mössbauer

Les paramètres extraits par simulation des spectres Mössbauer sont regroupés dans le tableau V.1. Les valeurs de δ (déplacement isomérique) et QS (écartement quadrupolaire) sont cohérentes avec les données proposées dans la littérature. Il est possible de relier le paramètre Δ au paramètre cristallin b (Heller & Hallai & Rozenson 1981). D'après la courbe ainsi obtenue, les valeurs de QS pour l'échantillon non irradié et irradié correspondent à une même valeur du paramètre cristallin b. Donc les irradiations n'entraînent pas de modifications majeures sur la structure de l'argile ce qui confirme les observations faites par spectroscopie Infrarouge en réflexion diffuse (v. Chap.IV.1.1) et par spectroscopie RPE.

A.2.2.2. Modifications structurales du fer

Modifications structurales dues à l'oxydation

Si le fer oxydé par irradiation semble occuper les deux sites M_1 et M_2 (d'après l'augmentation des pourcentages en poids de $\text{Fe}^{\text{III}}_{(1)}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}_{(2)}$), l'oxydation n'induit pas les mêmes modifications de leurs paramètres Mössbauer. En effet, le déplacement isomérique augmente et la largeur diminue pour $\text{Fe}^{\text{III}}_{(2)}$, alors que pour $\text{Fe}^{\text{III}}_{(1)}$, le déplacement isomérique, le couplage quadrupolaire et la largeur du doublet augmentent. Pour le fer trivalent, la valeur du paramètre QS est directement liée à la symétrie du champ cristallin. Plus le paramètre QS est important et plus la symétrie du site s'éloigne de la symétrie cubique O_h . Ainsi, l'augmentation de ce paramètre pour le site M_1 indique une distorsion du site sous irradiations.

		Fe ^{III} (₁) M ₁				Fe ^{III} (₂) M ₂			
		δ	QS	Γ	%	δ	QS	Γ	%
Gournis <i>et al.</i> (1990) SWy1	Non irradiée	0,46	1,54	0,58	15	0,43	0,60	0,66	78
	Irradiée	0,46	1,51	0,51	13	0,41	0,64	0,66	77
Montmorillonite MX (ce travail)	Non irradiée	0,33	1,01	0,37	8	0,34	0,47	0,51	15
	Irradiée	0,39	1,087	0,56	11	0,36	0,47	0,46	31

		Fe(II) M				Sextuplet			
		δ	QS	Γ	%	δ	QS	Γ	%
Gournis <i>et al.</i> (1990) SWy1	Non irradiée	1,41	1,54	0,44	7	1,11	1,11	1,11	1,11
	Irradiée	1,44	1,55	0,44	10	1,11	1,11	1,11	1,11
Montmorillonite MX (ce travail)	Non irradiée	1,03	1,50	0,31	15	0,09	0,003	0,55	41
	Irradiée	1,11	1,11	1,11	1,11	0,14	0,44	0,51	55

Tab.V.1: Paramètres Mössbauer de la montmorillonite de Wyoming naturelle et irradiée avec des rayons γ (84 keV), de la montmorillonite MX non irradiée et irradiée avec des électrons (0,5 MeV) (50 MGy).

De plus, l'augmentation du paramètre δ traduit une diminution de la covalence entre le fer et ses proches voisins. Et, l'augmentation de la largeur Γ du doublet indique une augmentation de la distribution de l'environnement du fer. L'oxydation entraîne une forte désorganisation de l'environnement du site M_1 . Pour le site M_2 une diminution de la distribution des proches voisins est observée (diminution de la largeur du doublet sous irradiation). L'étude EX γ FS de biotites plus ou moins oxydées a mis en évidence une augmentation du désordre structural autour des sites octaédriques du fer en fonction de la quantité de fer oxydé ainsi que l'existence de deux sites distincts occupés par le fer (Heald *et al.* 1995). L'un des sites est occupé par le fer divalent. L'autre site, occupé par le fer oxydé, présente une distorsion de symétrie et une distance Fe^{III}O plus courte que la distance Fe^{II}O. L'oxydation entraîne une réorganisation de l'environnement autour du fer oxydé. Dans le cas de la montmorillonite MX oxydé par irradiation, l'évolution des paramètres Mössbauer relatifs aux sites M_1 et M_2 traduisent également ce réarrangement de symétrie. Du fait de l'absence d'un nouveau doublet caractéristique du fer divalent, ce réarrangement est tel que le fer oxydé occupe un site de symétrie proche de celles des sites M_1 et M_2 . Si pour le site M_2 la réorganisation est relativement peu importante, pour le site M_1 , le désordre ainsi créé est nettement plus fort, compte tenu de la variation des paramètres Mössbauer. Le taux d'occupation $\frac{\%Fe_2^{III}}{\%Fe_1^{III}}$ augmente avec l'irradiation. Il est probable que la symétrie du site M du fer divalent est proche de celle du site M_2 .

Comparaison avec la réduction

Les paramètres Mössbauer calculés pour la montmorillonite de Wyoming réduite sous irradiations sont reportés dans le tableau III. On constate que leurs variations sont moins importantes que pour la montmorillonite MX. Ceci s'explique par la faible dose choisie pour l'expérimentation (84 kGy pour la réduction, 50 MGy pour l'oxydation) ce qui entraîne un niveau de réduction relativement faible donc des modifications structurales limitées. D'autre part, le fer occupant le site M_1 semble plus affecté par les irradiations que Fe^{III}. Il semble donc que comme l'oxydation, la réduction induit des plus fortes modifications structurales de l'environnement du fer occupant le site M_1 que celui occupant le site M_2 . Cependant, les variations des paramètres Mössbauer sont différentes de celles constatées pour l'oxydation. D'après Gournis *et al.* (2000), ces variations sont dues à l'accumulation de défauts de structure (réduction, radiolyse de liaisons FeO, SiO ou AlO...).

A.2.2.3. Les effets d'irradiation sur le fer correspondant au sextuplet

Outre l'augmentation de la population en fer trivalent structural, les irradiations induisent également un transfert d'une partie du fer oxydé dans les oxydes et/ou une augmentation de la formation des clusters de fer. Le transfert du fer dans les oxydes impliquerait une migration du fer structural hors du feuillet et sa précipitation sous forme d'oxydes. L'étude des micas altérés montre que l'altération entraîne non seulement l'oxydation d'une partie du fer présent dans la structure des micas mais également la migration hors du feuillet de fer structural (Farmer *et al.* 1971). Vers la fin du processus d'oxydation, les groupes $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_2^{2-}]^{4+}$ seraient convertis en $[\text{Fe}_3^{3+}\text{O}_2^{2-}]^{5+}$. Mais la concentration locale en charge positive étant instable, le groupe $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_2^{2-}]^+$ serait éjecté dans l'espace interfoliaire. Le groupe résiduel $[\text{Fe}_2^{3+}\text{O}^{2-}]^{4+}$ pourrait alors se réhydrater pour devenir $[\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2]^{4+}$. À l'oxydation viendrait alors s'ajouter une perte irréversible de cations octaédriques (Farmer *et al.* 1971). L'augmentation de la population en fer du sextuplet peut également traduire une augmentation de la formation de clusters de fer. D'après Manceau *et al.* (1990), la formation d'agrégats de fer nécessite la migration du fer trivalent dans le feuillet argileux. Or cette migration serait impossible en raison du caractère *cis*-vacante des montmorillonites (Drits & Manceau 1990). Visiblement, l'enregistrement à basse température des spectres Mössbauer de nos échantillons irradiés est nécessaire pour pouvoir confirmer l'existence d'une migration du fer dans le feuillet (clusterisation) ou hors du feuillet (formation d'oxydes de fer). De premières indications sont données par spectroscopie RPE, où des spectres du fer ont été enregistrés en bande Q et basse température. Une augmentation de la contribution du fer (non structural) et un comportement magnétique accru par l'irradiation sont observés (Fig.V.5). Ces observations suggéreraient une augmentation de la population en oxydes de fer.

A.3. Facteurs influençant les processus redox

A.3.1. La stabilité de l'oxydation au cours du temps

Afin d'étudier la stabilité de l'oxydation au cours du temps, les spectres RPE des échantillons irradiés sont enregistrés à intervalles différents. Entre chaque enregistrement de spectres, les échantillons sont stockés à l'abri de la poussière et à température ambiante mais ils restent au contact de l'air donc les conditions de stockage sont globalement oxydantes.

A.3.1.1. Évolution des concentrations en fonction du temps

Lorsque les concentrations en fer sont reportées en fonction du temps écoulé après les irradiations, deux tendances se dégagent (Fig.V.6). Pour les doses comprises entre 1 et 500 MGy, la concentration en fer trivalent diminue avec le temps ce qui traduit une restauration du fer divalent. Mais cette restauration reste partielle car la concentration en fer trivalent mesurée dans l'échantillon non irradié n'est pas atteinte. Ceci pourrait être due aux conditions de stockage oxydantes qui viendrait ralentir la restauration du fer divalent. En revanche, pour l'échantillon irradié à 1 GGy, la concentration en fer augmente brusquement dans les deux premiers mois après l'irradiation puis reste constante. On observe cependant de fortes fluctuations des concentrations.

A.3.1.2. Simulation des variations de la concentration

La simulation des variations de la concentration en fer permet de déterminer le temps de demi-vie et donc la stabilité du changement redox au cours du temps. Pour les doses comprises entre 1 et 500 MGy, les variations de la concentration peuvent être indifféremment simulées avec une exponentielle décroissante d'équation $y = ae^{-kt}$ ou une courbe d'équation $y = \frac{C_0}{1 + kC_0t}$ en raison des fortes fluctuations des concentration. En revanche, pour l'échantillon irradié à 1 GGy, une exponentielle croissante d'équation $y = a(1 - e^{-bt})$ est choisie.

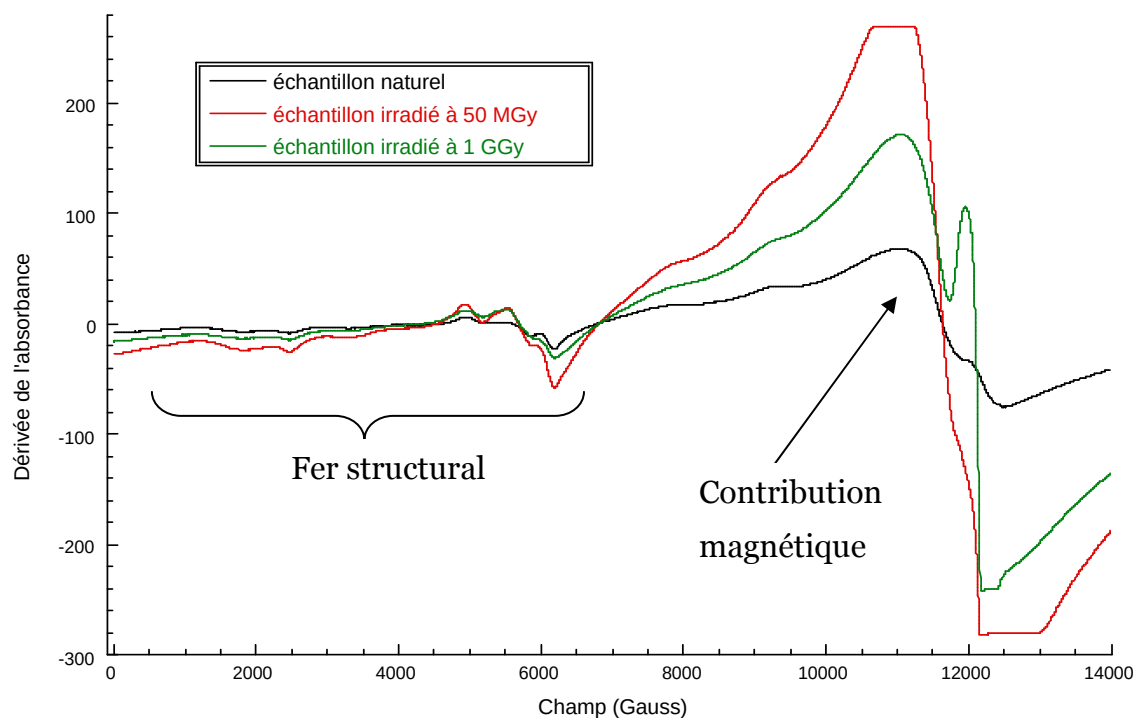


Fig.V.5: Spectres totaux de la montmorillonite sodique MX de référence non irradiée, et irradiée avec des électrons (0.5 MeV) à 50 MGy et 1 GGy. Enregistrement en bande Q et basse température (140 K).

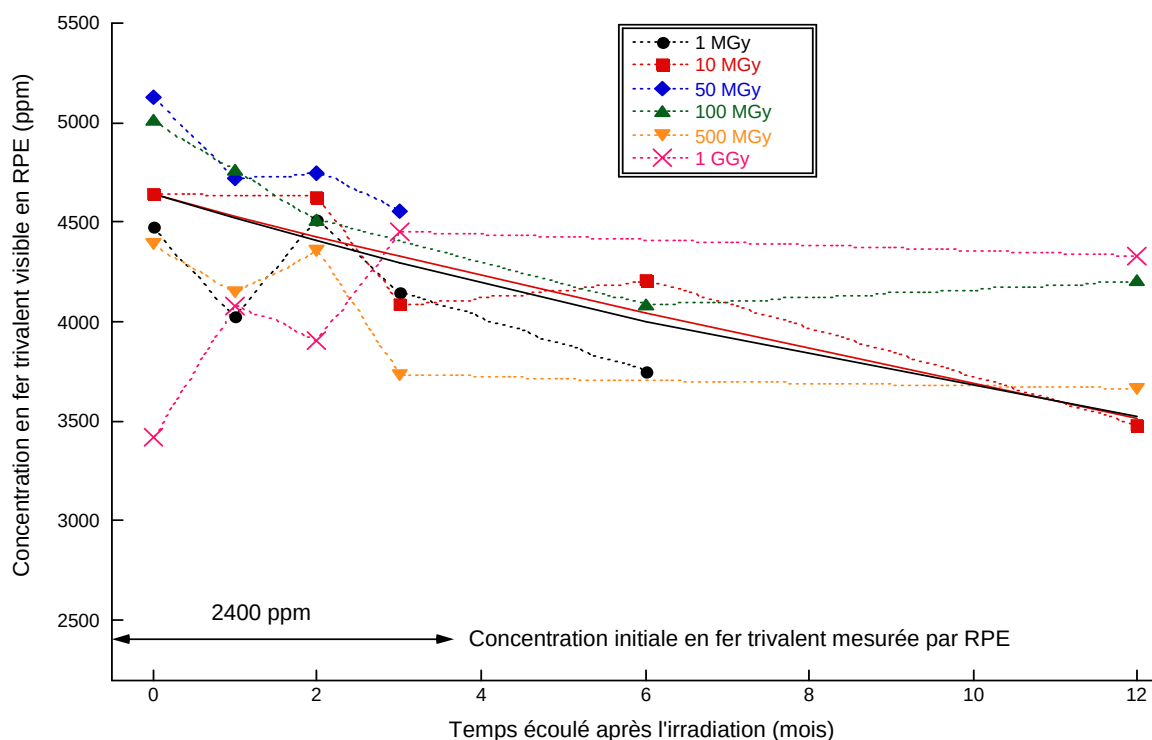


Fig.V.6 : Variations de la concentration en fer trivalent en fonction de la dose et du temps écoulé après les irradiations avec des électrons (0.5 MeV). Courbe de décroissance du premier ordre (traits pleins, rouge) et du second ordre (traits pleins, noir) pour la dose à 10 MGy.

Le tableau V.3 rassemble le temps de demi-vie $\tau_{1/2}$ déduit des courbes de 1^{er} et 2^d ordre pour chaque dose et chaque valeur de concentration en fer mesurée juste après l'irradiation. Le temps de demi-vie varie fortement avec la dose et par extension avec la concentration en fer de l'échantillon. On distingue deux tendances : pour des doses d'irradiation comprises entre 1 MGy et 50 MGy, le temps de demi-vie diminue lorsque la concentration en fer augmente ; au-delà de 50 MGy, le temps de demi-vie croît avec la concentration. Ces deux tendances correspondent respectivement à l'oxydation et au début de la réduction du fer pour la montmorillonite MX de référence (Fig.V.6).

A.3.2. Influence de la nature du rayonnement

Les concentrations en fer sont extraites des spectres RPE du fer enregistrés pour la montmorillonite MX irradiée avec des ions He^+ (Fig.V.7). On observe les mêmes effets pour les irradiations avec des ions He^+ que pour les irradiations avec des électrons de 0,5 MeV c'est-à-dire une oxydation du fer divalent et une modification de l'environnement local du fer trivalent (modifications de l'aire et la forme des spectres RPE). Les courbes de concentration associées aux ions He^+ et aux irradiations avec des électrons présentent la même évolution, mais la courbe relative aux irradiations avec des ions He^+ est décalée vers les plus faibles valeurs de dose. De plus, le maximum atteint par le niveau d'oxydation est plus bas pour les ions He^+ que pour les électrons. Ces différences pourraient provenir des différences de conditionnement et de conditions d'irradiations (v. Chap.II.B.1 et B.2). En effet, les irradiations aux ions He^+ nécessitent la mise en suspension puis la sédimentation de la montmorillonite sur une plaque métallique. Ce conditionnement pourrait modifier les populations en fer dans l'argile par réoxydation du fer par exemple (Rozenson & Heller 1978). La mesure par RPE de la concentration en fer indique cependant que la teneur initiale avant irradiation est la même, que la montmorillonite soit conditionnée ou non. La sédimentation ne semble donc pas être à l'origine des différences observées. Les irradiations aux ions He^+ a également été faite sous vide (10^{-6} Torr) ce qui implique un dégazage de la montmorillonite. Cependant l'eau n'est pas un élément nécessaire aux processus redox (voir les paragraphes suivants). La différence remarquable entre les électrons et les ions hélium est la quantité d'énergie que ces particules déposent par unité de parcours dans le matériau (TEL). En effet, on sait que le TEL des ions He^+ est plus élevé que celui des électrons.

Dose	Concentration	k	Co	k	$\tau_{1/2}$	$\tau_{1/2}$
	en fer III [ppm]	1 ^{er} ordre	2 nd ordre	2 nd ordre	1 ^{er} ordre	2 nd ordre
1 MGy	4480 ± 300	$0,006 \pm 0,006$	4300 ± 170	$4 \times 10^{13} \pm 10^{13}$	58 ± 30	54 ± 15
10 MGy	4640 ± 100	$0,003 \pm 0,005$	4670 ± 150	$6 \times 10^{13} \pm 10^{13}$	30 ± 6	37 ± 8
50 MGy	5100 ± 100	$0,035 \pm 0,01$	5050 ± 100	$7 \times 10^{13} \pm 1 \times 10^{13}$	10 ± 5	17 ± 8
100 MGy	5010 ± 100	$0,036 \pm 0,01$	4930 ± 140	$8 \times 10^{13} \pm 4 \times 10^{13}$	19 ± 8	16 ± 13
500 MGy	4390 ± 350	$0,0003 \pm 6 \times 10^{-4}$	4440 ± 100	$10^{13} \pm 10^{13}$	16	1
1 GGy	4480 ± 300	□□	4351 ± 80	$0,7 \pm 0,4$	□□	□□

Tab.V.3 : Dose, concentration en fer trivalent mesurée juste après l'irradiation avec des électrons (0,5 MeV), constantes de vitesse et temps de demi-vie pour une cinétique de 1^{er} ordre et de 2nd ordre.

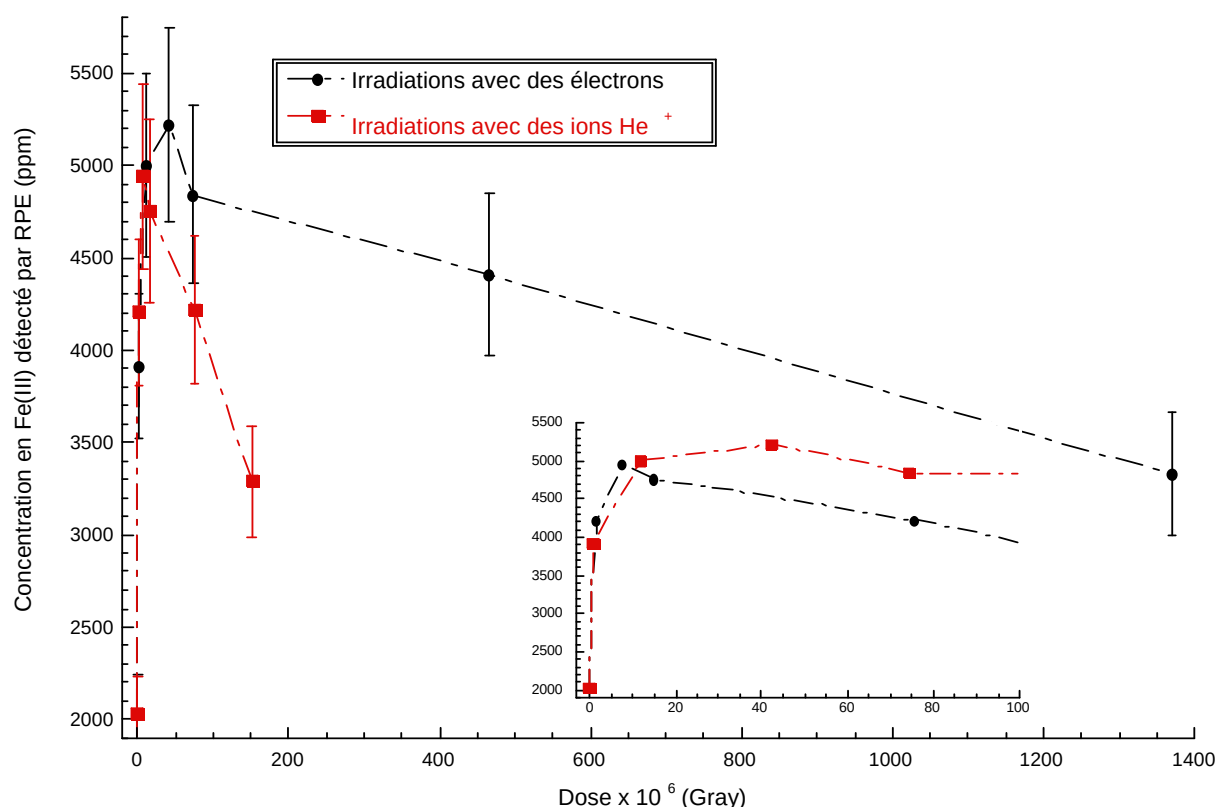


Fig.V.7 : Variations de la concentration en fer trivalent en fonction de la dose pour la montmorillonite MX sodique, irradiée avec des électrons et des ions He⁺.

On peut envisager que localement, les ions hélium permettent d'atteindre plus vite la saturation des effets d'irradiation, ce qui a pour effet de diminuer la dose d'irradiation et de faciliter les processus d'oxydoréduction. Afin de pouvoir vérifier cette hypothèse, il faudrait alors calculer la dose locale pour les ions He^+ .

A.3.3. Influence de la nature du cation interfoliaire

Le spectre de fer pour la montmorillonite irradiée avec des ions He^+ et saturée avec différents cations a été enregistré et la concentration en fer en a été déduite. L'ensemble des teneurs en fer est regroupé dans un histogramme (Fig.V.8). De manière générale, l'irradiation α provoque une réduction du fer structural exception faite de l'argile sodique traitée au CBD. Donc le cation interfoliaire n'influence pas le comportement redox de la montmorillonite. Par ailleurs, le niveau de réduction du fer est différent suivant la nature du cation. Celui-ci croît suivant la séquence $\text{Mg}^{2+} \geq \text{Na}^+ (\text{non CBD}) \geq \text{Ca}^{2+} \geq \text{K}^+ > \text{Li}^+$. Il est toutefois important de noter que la totalité du fer trivalent n'est pas visible en spectroscopie RPE c'est-à-dire que l'on aura accès à au mieux 50 % de la population en ions ferrique dans l'argile (Balan *et al.* 2000). Ainsi, l'importance de la réduction que l'on peut observer par spectroscopie RPE ne rend pas forcément compte du niveau réel de réduction du fer dans la montmorillonite. Afin de pouvoir confirmer cette éventuelle influence du cation interfoliaire sur le niveau de réduction du fer dans l'argile, il serait nécessaire de faire appel à la spectroscopie Mössbauer.

A.3.4. Influence de la teneur en eau

Le mécanisme proposé par Gournis *et al.* (2000) pour expliquer la réduction du fer dans les montmorillonites sous irradiations fait intervenir l'eau interfoliaire comme principale source d'agents réducteurs. Le chauffage des argiles donne la possibilité de tester cette hypothèse. Les montmorillonites lithiées, sodiques et calciques préalablement chauffées (300°C pendant 2 heures) ont été irradiées aux électrons. Les concentrations en fer sont extraites des spectres RPE enregistrés en bande X (Fig.V.9).

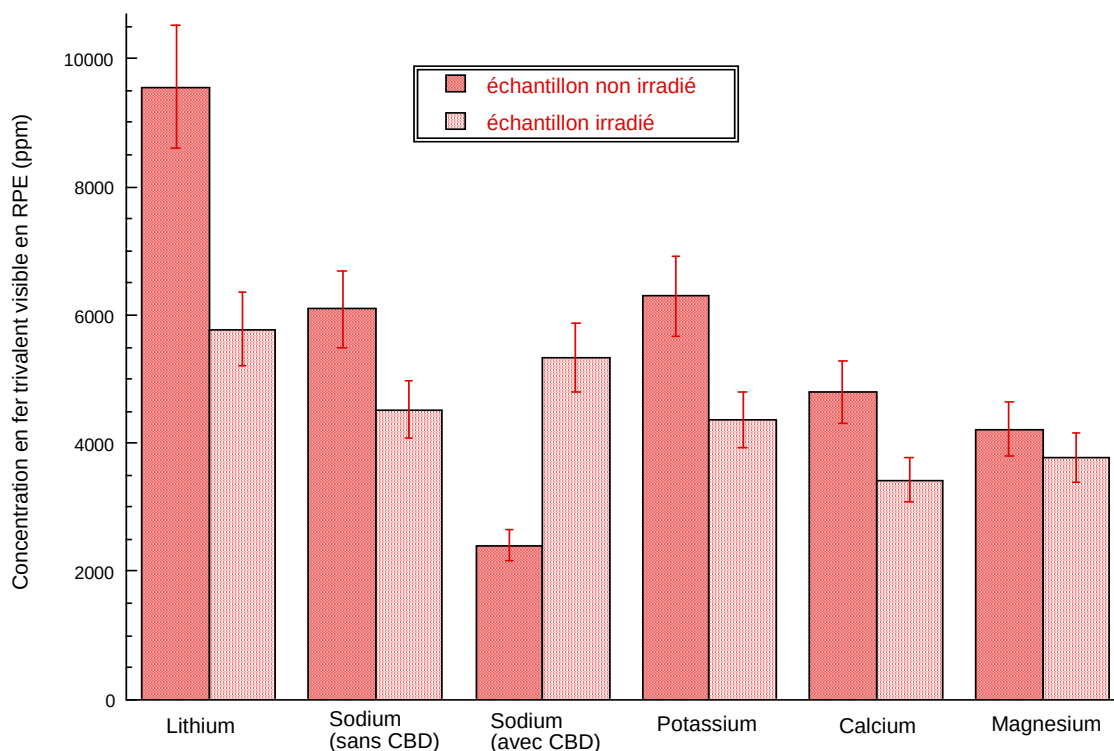


Fig.V.8 : Histogramme des concentrations en fer trivalent de la montmorillonite MX purifiée (avec le traitement CBD sauf indication) saturée en Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, non irradiée et irradiée avec des ions He⁺ (7,5 MGy).

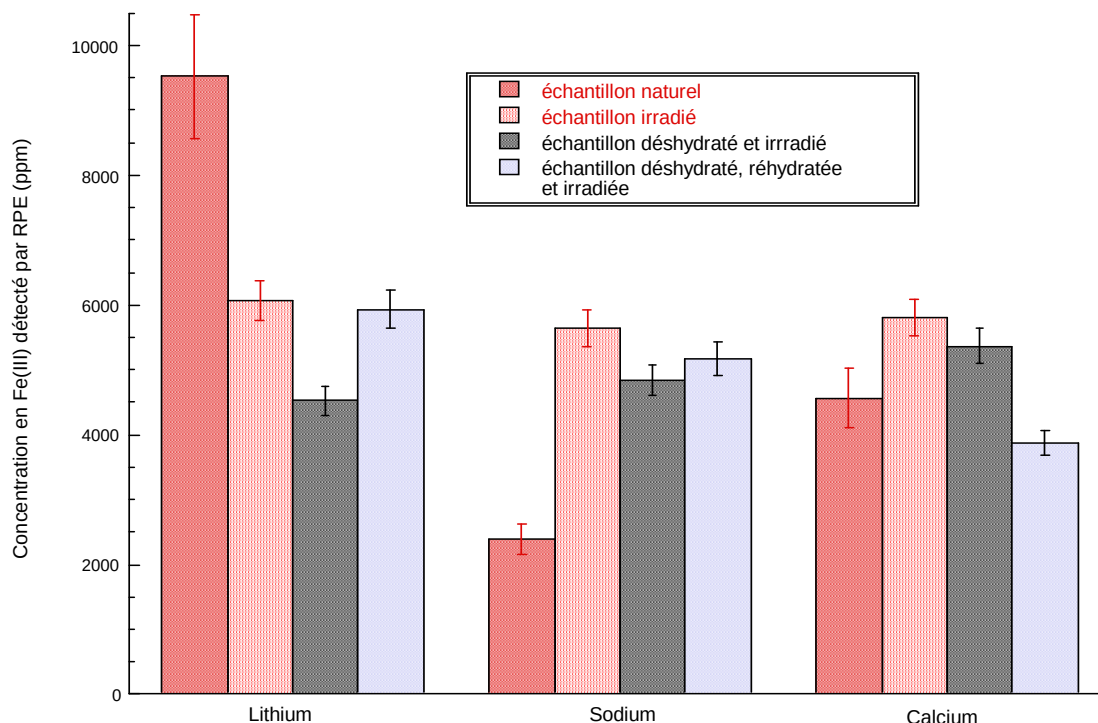


Fig.V.9 : Histogramme des concentrations en fer trivalent de la montmorillonite MX saturée en Li⁺, Na⁺, et Ca²⁺ non irradiée, irradiée (50 MGy), déshydratée/irradiée (50 MGy), déshydratée/réhydratée/irradiée (50 MGy).

A.3.4.1. Effet de déshydratation

Compte tenu de l'erreur faite sur le calcul de concentration, aucune différence notable n'existe entre les spectres de l'échantillon irradié et déshydraté/irradié pour les montmorillonites sodique et calcique. En revanche, une légère différence est constatée pour la montmorillonite lithiée, comme si la déshydratation de l'échantillon avant l'irradiation favorisait un peu plus la réduction du fer dans l'argile. Le fait qu'une réduction ait lieu dans la montmorillonite lithiée quelle que soit la teneur en eau interfoliaire montre que l'eau interfoliaire ne joue pas de rôle direct dans le processus de réduction contrairement à ce qui avait été proposé par Gournis *et al.* (1990). De même, à partir l'analyse des résultats pour la montmorillonite sodique, on peut dire que l'eau interfoliaire n'intervient pas dans le processus d'oxydation.

A.3.4.2. Réversibilité de la déshydratation

Afin de vérifier que le chauffage n'induit pas d'effets structuraux susceptibles de modifier le comportement redox de nos échantillons, les montmorillonites lithiée, sodique et calcique chauffées sont réhydratées avant d'être irradiées. D'après la figure V.31, le chauffage avant l'irradiation n'induit pas de modifications notables dans le comportement redox des échantillons lithié et sodique pour lesquels on observe toujours respectivement une réduction et une oxydation du fer. Par contre, pour la montmorillonite calcique, une légère oxydation du fer est observée.

A.4. Discussion : les mécanismes d'oxydoréduction dans les montmorillonites

A.4.1. La réduction

La réduction des smectites riches en fer a été intensivement étudiée au cours de ces vingt dernières années (Stucki 1987 et références incluses) (Gan *et al.* 1991) (Manceau *et al.* 1990) (Drits & Manceau 1990). Le premier modèle proposé par Roth et Tullock (1969) n'a cessé d'être amélioré, par Stucki et Roth (1976) puis par Gan *et al.* (1991) afin de tenir compte des nouvelles expériences menées sur les nontronites. Dernièrement, Drits & Manceau (1990) ont pu élaborer un mécanisme complet de réduction, à partir de l'analyse EXAFS de la nontronite de Garfield.

L'unique mécanisme concernant la réduction par irradiation a été proposé pour les vermiculites par Drago et al. (1977) puis repris par Gournis et al. (2000) pour l'appliquer aux montmorillonites.

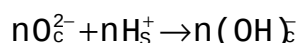
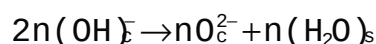
A.4.1.1. La radiolyse de l'eau

Le mécanisme proposé pour expliquer la réduction dans les smectites met en jeu la radiolyse de l'eau interfoliaire (Gournis *et al.* 2000). Un hydrogène issu de la radiolyse de l'eau pourrait facilement migrer dans le feuillet argileux pour venir réduire le fer. Or, d'après nos résultats, l'eau interfoliaire n'est pas nécessaire au processus de réduction. En effet, l'argile lithiée déshydratée subit une réduction notable sous irradiation. Ce mécanisme ne peut donc pas s'appliquer à nos expériences.

A.4.1.2. La réduction des smectites ferrifères

Modèle de la réduction des nontronites

Le mécanisme de réduction proposé par Gan *et al.* 1991 est :



Où Z est un donneur d'électron non identifié de charge électrique $-q$ localisé dans la structure de la nontronite.

m, n et α sont des coefficients stœchiométriques

À ce mécanisme est associé un modèle qui suppose l'existence d'une relation entre l'énergie des électrons réducteurs, la teneur en $\text{Fe}^\square$ structural et la progression du processus redox. Trois étapes sont alors définies. Tout d'abord, des agents réducteurs au faible pouvoir redox réagissent sur une petite quantité de fer, le déficit de charge ainsi créé entraîne une augmentation de la charge du feuillet. Ensuite, la réduction des ions Fe^{3+} par l'agent chimique au fort pouvoir réducteur provoque une déshydroxylation partielle de la structure argileuse. Enfin, des électrons internes de la structure de la nontronite sont délocalisés et viennent augmenter un peu plus le niveau de réduction.

Dans le cas des montmorillonites, Gan et ses coauteurs supposent que la dernière étape (la délocalisation des électrons de la structure argileuse) ne peut pas se produire. Suivant ce modèle, la réduction entraîne une élimination de groupement OH structuraux et l'éventuelle incorporation de protons de la solution pour compenser la charge négative du feuillet qui résulte de la réduction. D'après l'analyse EXFS de la structure de nontronites réduites (Manceau *et al.* 2000) (Drits & Manceau 2000), chaque paire de groupements OH pontants et coordonnés au Fe²⁺ nouvellement formé reçoivent deux protons pour former deux molécules d'eau. Cette réaction est accompagnée de la migration d'ion ferreux des sites *cis* vers les proches sites *trans* suivant la direction cristallographique [010]. Ceci conduit à une configuration instable avec des ions Fe²⁺ de coordination 5 et des ions oxygènes insaturés. Les molécules d'eau seraient alors sorbées et dissociées pour restaurer les groupements OH. Selon Drits & Manceau (2000), le caractère *cis*-vacant des montmorillonites pauvres en fer, les empêcheraient de subir la même transformation structurale que les nontronites. La deshydroxylation nécessiterait la migration de trois cations Fe²⁺ voisins dans trois directions cristallographiques différentes ce qui conduirait à une trop forte valeur d'énergie d'activation pour que la transformation ait lieu.

Application aux montmorillonites irradiées

L'étude des spectres DRIFT de la montmorillonite lithiée montre que le massif d'élongation OH centré à 3600 cm⁻¹ ne subit aucun changement avec l'irradiation (v Chap.IV.1.4) confirmer l'absence de deshydroxylation au cours de la réduction comme le supposent Drits & Manceau (2000). Pourtant, aucun résultat ne nous permet à ce jour de s'assurer de la validité du modèle de réduction des smectites ferrières lors de l'irradiation. Les électrons peuvent avoir deux origines, ils peuvent être issus d'un agent réducteur présent dans la structure de l'argile ou adsorbés à la surface des feuillets argileux ou provenir d'atomes de la structure auxquels l'irradiation aurait arraché un électron. Dans ce dernier cas, les défauts paramagnétiques sont un bon indicateur de la quantité d'électrons arrachés par irradiation. Dans le cas de la montmorillonite de Chine, la concentration en défauts varie de 10¹⁸ à 1,5×10¹⁹ spins/g pour une réduction nécessitant au maximum 8×10¹⁹ électrons.

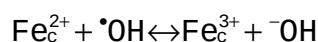
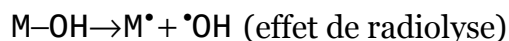
Il est donc clair que la quantité de défauts produits et donc la quantité d'électrons associés ne suffit pas à la réduction de la montmorillonite de Chine. Il faut donc envisager l'existence d'un autre agent redox.

A.4.2. L'oxydation

Les smectites dioctaédriques sont oxydées par contact avec l'eau, des solutions salines ou par simple chauffage (Rozenon & Heller 1978). Mais très peu d'information existe concernant les réactions spécifiques du processus d'oxydation. Le meilleur modèle disponible est probablement celui proposé pour les saponites riches en fer (Ohyama *et al.* 1973) qui est basé sur le mécanisme de Newman & Brown (1966). La plupart des hypothèses sur l'oxydation du fer divalent dans les phyllosilicates sont des variations de ce dernier mécanisme et ils se rapportent aux micas altérés (Farmer *et al.* 1971). En ce qui concerne l'oxydation sous l'effet des irradiations, l'unique modèle ne concerne que les micas (Drago *et al.* 1977).

A.4.2.1. Oxydation par radiolyse

D'après Drago *et al.* (1977), l'irradiation peut casser des liaisons M-OH (M : cations en site octaédriques) par radiolyse. Les radicaux OH ainsi créés iraient oxyder le fer structural sous condition qu'ils puissent migrer dans la structure.

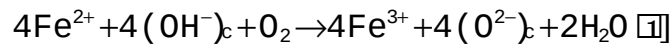


D'après ce modèle, la radiolyse des liaisons M-OH devrait apparaître sur les spectres infrarouges des montmorillonites irradiées, se traduisant en outre par une forte diminution de l'intensité du massif d'élongation des groupements OH (3600 cm⁻¹). Or l'analyse des spectres DRIFT de la montmorillonite sodique indique une diminution d'environ 4 % de l'intensité de la bande d'élongation M-OH. On est donc loin de la radiolyse massive des liaisons M-OH pour oxyder la quasi-totalité du fer divalent du feuillet argileux. La radiolyse n'est probablement pas la responsable de l'oxydation de la montmorillonite.

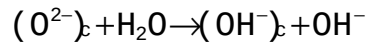
A.4.2.2. Oxydation par agents chimiques

Modèle des micas altérés

Le modèle de l'oxydation pour les silicates hydroxylés est basé sur l'entrée des agents oxydants (Oxygène, peroxyde d'hydrogène...) dans l'espace interfoliaire. Le transfert d'électron entre le fer structural et l'accepteur d'électrons s'effectuerait alors par l'intermédiaire d'ion hydroxyle ou d'ion oxyde. L'étape initiale serait constituée d'un transfert d'un atome d'hydrogène venant d'un groupement hydroxyle vers l'oxydant (Brindley & Youell 1953) (Ogden & Sharp 1963). Dans le cas des biotites oxydées, l'agent oxydant est l'oxygène :



En raison de la discordance entre le niveau d'oxydation et la perte de la charge négative du feuillet (la perte ne correspondrait pas au niveau d'oxydation), l'altération de la charge totale de la biotite ne serait pas nécessairement la conséquence de l'oxydation. Les processus d'oxydation et d'altération de la charge seraient alors dissociés. Ainsi l'équation [2] a été introduite :



Les réactions [1] et [2] peuvent alors rendre compte de tous les états possibles de degré d'oxydation et de perte de la charge (Newman & Brown 1966).

Application aux montmorillonites irradiées

Le modèle de l'oxydation décrit par l'équation [1] pourrait s'appliquer aux smectites. En effet, la validité de ce modèle a été vérifiée pour des saponites et des nontronites oxydées (Ohyama *et al.* 1973) (Ogden & Sharp 1963). De plus, ce modèle présente l'avantage de corréler l'oxydation à la deshydroxylation. La deshydroxylation des smectites dioctaédriques entraîne généralement une oxydation du fer structural (Heller & Allai & Rozenson 1980) et d'après Heller & Allai et Rozenson (1980), l'oxydation entraînerait une deshydroxylation du feuillet argileux. Il est possible que la faible variation de l'intensité du massif d'élongation OH traduise la deshydroxylation induite par l'oxydation de l'échantillon. La différence entre la quantité de fer oxydé (3%) et la quantité de groupement OH éliminé par deshydroxylation peut alors s'expliquer par la réaction [2]. Dans le cas précis de la montmorillonite MX, l'oxydation est le résultat direct du traitement de purification de l'argile par CBD.

Dans l'hypothèse que les irradiations créent des radicaux oxydants tels que les radicaux carbonates, il n'est pas nécessaire de faire intervenir les groupements hydroxyles structuraux dans l'équation d'oxydation (réaction [1]). Si au contraire, le traitement CBD a pour conséquences de perturber la structure et la réactivité de l'argile, on peut envisager que l'oxydation se déroule selon un processus proche de celui proposé pour les micas altérés. Il semble évident que la compréhension du mécanisme d'oxydation pour les montmorillonites irradiées passe par la connaissance de l'effet réel du traitement CBD dans les argiles.

A.5. Évolution de la capacité d'échange cationique sous irradiation

La substitution du fer par d'autres ions dans la structure de la smectite et l'altération *in situ* de l'état d'oxydation du fer sont suffisantes à elles-seules pour provoquer de nombreux changements des propriétés des smectites. Les propriétés connues pour être affectées par le fer structural sont nombreuses (par exemple le gonflement, la charge du feuillet, la surface spécifique, la couleur ...) ((Stucki 1987) et références incluses). Des réactions redox ont été mises en évidence dans des montmorillonites irradiées (Gournis *et al.* 2000) (Plötze *et al.* 2003) et parallèlement des modifications de propriétés ont été observées. Ainsi, une augmentation de 9 % de la surface spécifique a été mesurée pour une bentonite du dépôt de Cherkassy (Ukraine) irradiée aux rayons γ (30 MGy) (Pushkareva *et al.* 2004). De même, la capacité d'échange cationique d'une montmorillonite a augmenté de 16 % après son irradiation aux rayons γ (1 GGy) (Nikiforov *et al.* 1991). On peut donc s'attendre à une évolution des propriétés de nos échantillons en raison des fortes évolutions de l'état redox du fer structural. Pour le vérifier, nous avons mesuré la capacité d'échange cationique pour la montmorillonite MX sodique et irradiée avec des ions He^+ et sur une gamme de dose comprise entre 1 MGy et 1 GGy.

A.5.1. Protocole expérimental de mesure de la CEC

La mesure de la CEC est opérée par déplacement des cations échangeables par le complexe cobalthexamine $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. L'appareillage utilisé pour la mesure de la concentration de ce complexe après échange est un spectrophotomètre UV-visible. La concentration est déterminée par mesure de l'amplitude de la bande d'absorption du cobalt à 473 nm.

A.5.1.1. Préparation de la solution mère et des solutions argileuses

Le réactif est le chlorure de cobalthexamine de masse molaire 475 g.Mol^{-1} . La solution mère est constituée de 4,458 g du sel dilué dans un litre d'eau ultrapure, ce qui représente $0,05 \text{ eq.L}^{-1}$. Cette solution est agitée pendant une nuit avant utilisation. La quantité d'argile introduite est déterminée de telle façon que la charge apportée par l'argile soit comprise entre un dixième et un tiers de la charge apportée par la solution mère. Dans un tube à centrifuger, 100 mg d'argile sont dilués dans un volume de solution mère égale à de 10 mL. La solution est agitée pendant 1 heure puis centrifugée 1 heure à 30000 tours.min⁻¹. La concentration en ions cobalthexamine est dosée par colorimétrie en se référant à une droite d'étalonnage, établie à partir de solution étalons (Fig.V.10).

A.5.1.2. Calcul de la CEC

La formule reliant l'absorbance mesurée au maximum de la bande d'absorption et la CEC est la suivante :

$$\text{CEC} = \frac{100 \times V \times (C_i - C_f)}{m}$$

avec C_i concentration initiale (de la solution mère en eq.L^{-1})

C_f concentration finale déduite par la loi de Beer-Lambert

V volume de la solution mère en mL

m masse de l'échantillon en g

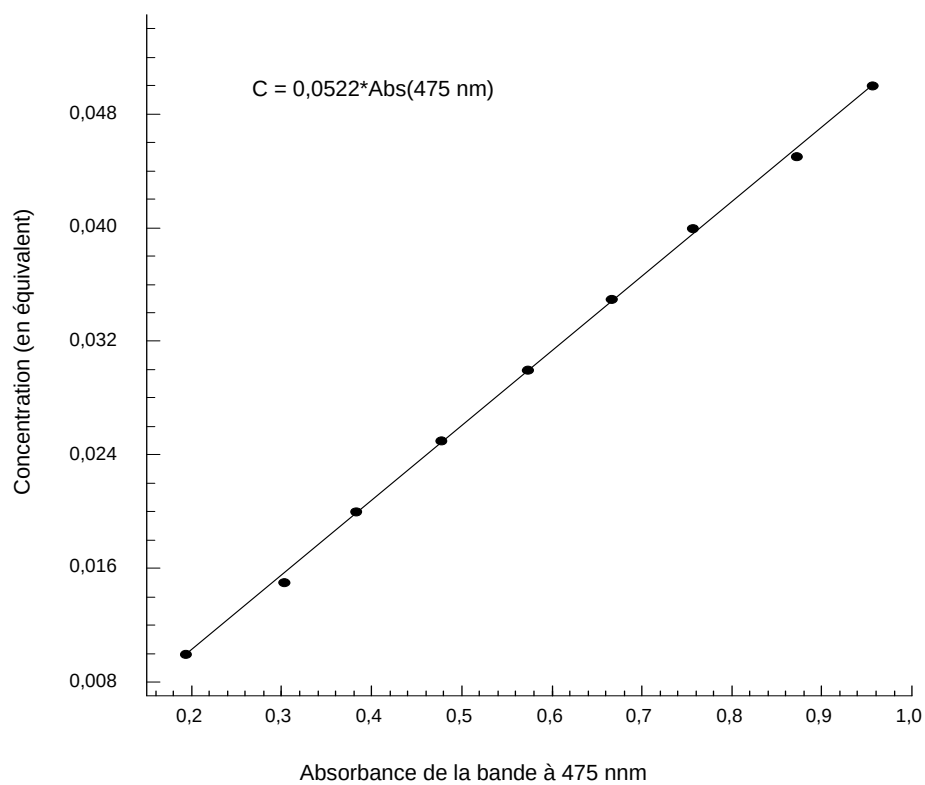


Fig.V.10 : Courbe d'étalonnage pour la mesure de la CEC.

A.5.2. Résultats et discussion

A.5.2.1. Évolution de la capacité d'échange cationique avec la dose

L'histogramme de la figure V.17 présente les valeurs de la CEC mesurée pour la série d'échantillons. L'évolution de la CEC avec la dose reflète bien les variations de la concentration en fer structural (Fig.V.11). En effet, lorsque que la concentration en fer augmente, la CEC diminue jusqu'à 10% de sa valeur initiale puis, au-delà de 7,5 MGy, la CEC augmente alors que la concentration en fer diminue. D'après la spectroscopie Mössbauer, tout le fer divalent est oxydé ce qui correspond à une diminution de la charge du feuillet d'environ 10 % (d'après la formule structurale de la montmorillonite sodique, v. Chap.I.B.1.3).

A.5.2.2. Implications pour l'utilisation de la bentonite MX-80 comme barrière ouvragée

Le choix des smectites comme barrière ouvragée repose en grande partie sur ses propriétés physico-chimiques particulières (rétention, plasticité...). Le fait qu'elles puissent évoluer sous irradiation peut devenir problématique. Il est toutefois nécessaire de situer les différents résultats obtenus au cours de ce travail dans la réalité du stockage de déchets nucléaires. En fait, l'argile retenue par l'ANDR pour le rôle de barrière ouvragée est la bentonite MX-80 brute. Au contact du colis, la bentonite sera réduite comme le suggèrent les études précédentes de montmorillonites irradiées (Gournis *et al.* 2000) (Plötze *et al.* 2003). La réduction des smectites entraîne généralement une augmentation de la CEC (Roth *et al.* 1969) (Stucki *et al.* 1984b) (Nikiforov *et al.* 1991), une diminution du gonflement (Stucki *et al.* 1984a) (Gates *et al.* 1993), une diminution de la surface spécifique (Lear & Stucki 1989)... Mais, en raison des forts débits de dose utilisés au cours des irradiations β , la réduction sera sans doute nettement moins importante que ce qui est observé dans cette étude. Et les évolutions de propriétés sous irradiations seront plus faibles.

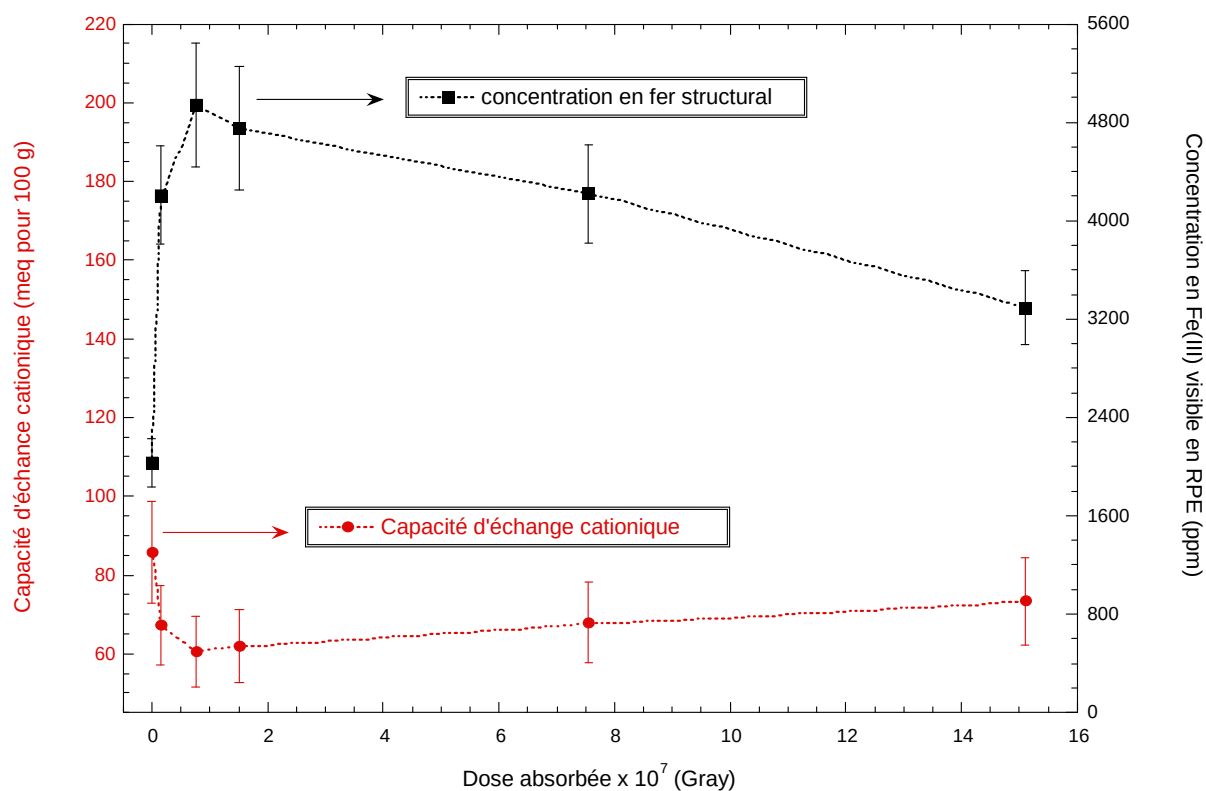


Fig.V.11: Variations de la capacité d'échange cationique de la montmorillonite MX sodique en fonction de la dose (en rouge) et de la concentration en fer trivalent mesurée par spectroscopie RPE (en noir).

A.6. Conclusions

Les irradiations provoquent une modification de l'environnement local du fer mais également un changement d'état d'oxydation du fer qui dépend principalement de la dose absorbée par la montmorillonite.

Les modifications cristallochimiques sont traduites par la disparition d'une résonance ($g = 4$) du spectre RPE du fer et par des modifications des paramètres Mössbauer. Ces variations indiquent que le changement de l'état d'oxydation a provoqué la réorganisation de l'environnement du Fe(II) pour se rapprocher de la symétrie des sites M_1 et M_2 .

Pour la montmorillonite de Chine et la montmorillonite MX qui n'a pas suivi de traitement CBD, le fer(III) est réduit, ce qui confirme les précédentes études de montmorillonites irradiées. Au contraire pour la montmorillonite MX de référence, l'oxydation est le processus préférentiellement choisi. Cette étude a également mis en évidence la réelle complexité des processus intervenants au cours de l'irradiation, avec une possible influence de la nature du cation sur l'intensité du processus redox. En revanche, l'influence de l'eau interfoliaire semble être secondaire. Enfin, l'oxydation n'est pas stable au cours du temps, le temps de demi-vie estimé varie de 13 à 56 mois suivant la dose d'irradiation.

L'analyse des résultats a permis de discuter les modèles de changement d'état d'oxydation du fer induit par les irradiations, proposés dans la littérature. En particulier, les modèles basés sur la radiolyse de l'eau interfoliaire pour la réduction et sur la radiolyse de la structure du feuillet pour l'oxydation ne sont pas confirmés par nos données. Un mécanisme pour la réduction et pour l'oxydation est proposé. Ces mécanismes font intervenir des agents comme les défauts paramagnétiques pour la réduction et des radicaux créés par les irradiations pour l'oxydation. Mais une connaissance plus précise des donneurs et accepteurs d'électrons potentiels ainsi que l'établissement de la structure des montmorillonites réduites et oxydées seront nécessaires pour pouvoir élaborer des mécanismes définitifs.

Enfin, à travers l'étude de la variation de la CEC avec la dose d'irradiation, nous avons eu la confirmation de la relation entre le changement de l'état d'oxydation du fer structural et des changements dans les propriétés chimiques de la smectite comme la CEC. □insi, lorsque la quantité de fer trivalent augmente, la charge du feuillet diminue et la capacité d'échange de l'échantillon diminue également.

B. RÉFÉRENCES

- Abbas A., Serruys Y., Ghaleb D., Delaye J.M., Boizot B., Reynard B., Calas G.** [2000] Evolution of nuclear glass structure under α -radiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **Vol**(166-167): pp. 445-450.
- Addison W.E. et Sharp J.H.** [1962] Clay Minerals Bulletin, **Vol**(5): pp. 73.
- Addison W.E. et Sharp J.H.** [1963] Clays and Clay Minerals, **Vol**(11): pp. 95.
- Balan E., Allard T., Boizot B., Morin G., Muller J-P** [2000] Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite. Clays and Clay Minerals, **Vol**(48): pp.439-445.
- Brindley G.W. et Youell R.** [1953] Ferrous chamosite and ferric chamosite. Mineralogical Magazine, **Vol**(37): pp. 57-70.
- Brown G. et Brindley G.W.** [1980] Diffraction Procedures for Clay minerals Identification. Dans: Crystal Structure of Clay Minerals and their X-Rays Identification. Brindley, Brown (Eds.), pp.348-355.
- Cardile C.M.** [1987] Structural studies of montmorillonites by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. Clay Minerals, **Vol**(22): pp. 387-394.
- Cardile C.M. et Johnston J.H.** [1986] ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy of montmorillonites: a new interpretation. Clays and Clay Minerals, **Vol**(34): pp. 307-313.
- Drago V., Baggio Saitovitch E., Danon J.** [1977] Mössbauer spectroscopy of electron irradiated natural layered silicates. Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, **Vol**(39): pp. 973-979.
- Drits V.-A. et Manceau A.** [2000] A model for the mechanism of Fe³⁺ to Fe²⁺ reduction in dioctahedral smectites. Clays and Clay Minerals, **Vol**(48): pp. 185-195.
- Ewing R.C., Weber W.J., Clinard Jr W.** [1995] Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. Progress in Nuclear Energy, **Vol**(29): pp. 63-77.
- Farmer V.C., Russel J.D., McHardy W.J., Newman A.C.D., Ahlrichs J.L., Rimsaite J.Y.H.** [1971] Evidence for loss of protons and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites. Mineralogical Magazine, **Vol**(38): pp. 1-37.

Gaite J.-M., Ermakoff P., Allard T., Muller J.-P. [1997] Paramagnetic Fe³⁺: a sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(45): pp. 496-505.

Gan H., Stucki J.W., Bailey G.W. [1992] Reduction of structural iron in ferruginous smectite by free radicals. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(40): pp. 659-665.

Gates W.P., Wilkinson H.T., Stucki J.W. [1993] Swelling properties of microbially reduced ferruginous smectite. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(41): pp. 360-364.

Goodman B.A. et Hall P.L. [1994] Electron paramagnetic spectroscopy. *Dans: Clay mineralogy : spectroscopic and chemical determinative methods*. Wilson (Ed.), Londres, pp. 173-185.

Goodman B.A., Nadeau P.H., Chadwick J. [1988] Evidence for the multiphase nature of bentonites from Mössbauer and EPR spectroscopy. *Clay Minerals*, **Vol**(23): pp. 147-159.

Goodman B.A., Russel J.D., Fraser A.R., Woodhams W.D. [1976] Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(24): pp. 53-59.

Gournis D., Mantaka-Marketou A.E., Karakassides M.A., Petridis D. [2000] Effect of γ -radiation on clays and organoclays: a Mössbauer and XRD study. *Physics and Chemistry of Minerals*, **Vol**(27): pp. 514-521.

Gournis D., Mantaka-Marketou A.E., Karakassides M.A., Petridis D. [2001] Ionizing radiation-induced defects in smectite clays. *Physics and Chemistry of Minerals*, **Vol**(28): pp. 85-90.

Heald S.M., Amonette J.E., Turner G.D., Scott A.D. [1995] An XPS study of oxidation of structural iron in biotite mica by solutions containing Br₂ or H₂O₂. *Physica B*, **Vol**(198-199): pp. 604-606.

Heller-Kallai L. et Rozenson I. [1980] Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(28): pp. 355-368.

Heller-Kallai L. et Rozenson I. [1981] The use of Mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. *Physics and Chemistry of Minerals*, **Vol**(7): pp. 13-18.

Kohyama N., Shimoda S., Sudo T. [1973] Iron-rich saponite (ferrous and ferric forms). *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(21): pp. 19-27.

Lear P.R. et Stucki J.W. [1989] Effects of iron oxidation state on the specific surface area of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **Vol**(37): pp. 547-551.

- Manceau A., Drits V.-A., Lanson B., Chateigner D., Wu J., Huo D., Gates W.P., Stucki J.W. (2000)** Oxidation-Reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: II Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite. *American Mineralogist*, **Vol(85)**: pp. 153-170.
- McBride M.B., Mortland M.M., Pinnavia T.J. (1975a)** Exchange ion positions in smectite: effects on electron spin resonance of structural iron. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(23)**: pp. 16-164.
- McBride M.B., Pinnavia T.J., Mortland M.M. (1975b)** Perturbation of structural Fe³⁺ in smectites by exchange ions. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(23)**: pp. 103-107.
- Newman A.C.D. et Brown G. (1966)** Chemical changes during the alteration of micas. *Clay Minerals*, **Vol(6)**: pp. 97-110.
- Nikiforov A.S., Kosareva I.M., Savushkina M.K. (1991)** The radiation-thermal stability of aluminosilicate minerals. *Russian Journal of Physical Chemistry*, **Vol(65)**: pp. 1169-1171.
- Plötze M., Kahr G., Hermanns Stengele R. (2003)** Alteration of clay minerals- gamma-irradiation effects on physicochemical properties. *Applied Clay Science*, sous presse.
- Pushkareva R., Kalinichenko E., Lytovchenko A., Pushkarev A., Kadochnikov V., Plastynina M. (2002)** Irradiation effects on physico-chemical properties of clay minerals. *Applied Clay Science*, **Vol(17)**: pp. 117-133.
- Roth C.B., Jackson M.L., Syers J.K. (1969)** Deferration effect on structural ferrous-ferrous iron ratio and CEC of vermiculites and soils. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(17)**: pp. 53-64.
- Rozenson I. et Heller-Kallai L. (1977)** Mössbauer spectra of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(25)**: pp. 94-101.
- Rozenson I. et Heller-Kallai L. (1978)** Reduction and oxidation of Fe³⁺ in dioctahedral smectites-3: Oxidation of octahedral iron in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(26)**: pp. 88-90.
- Stucki J.W. (1987)** Structural iron in smectites. Dans: Iron in Soils and clays minerals. Stucki, Goodman, Schwertmann (Eds.), pp.63-75.
- Stucki J.W. et Roth C.B. (1976)** Interpretation of infrared spectra of oxidized and reduced nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(24)**: pp. 93-96.

Stucki J.W., Golden D.C., Roth C.B. [1984a] Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and the dissolution of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(32)**: pp. 350-356.

Stucki J.W., Low P., Roth C.B., Golden D.C. [1984b] Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling. *Clays and Clay Minerals*, **Vol(32)**: pp. 357-364

Tournassat C., Greneche J-M, Tisserand D., Charlet L. [2003] The titration of clay minerals. Part I : Discontinuous backtitration technique combined to CEC measurements. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, *soumis*).

CHAPITRE VI : RÉSULTATS

AMORPHISATION DES MONTMORILLONITES

A. AMORPHISATION DES MONTMORILLONITES

Au cours de l'entreposage des déchets nucléaires, l'argile de la barrière ouvragée peut être éventuellement soumise aux rayonnements issus de la désintégration naturelle des actinides lors de leur relâchement par le colis. L'effet des rayonnements est alors à la fois ionisant (particules α) et non ionisant (noyaux de recul). Dans le but de simuler les effets des noyaux de recul dans les argiles, des expériences d'amorphisation avec un faisceau électronique et un faisceau d'ions lourds ont été effectuées à l'université du Michigan avec l'équipe du professeur R. Ewing.

A.1. Principes de l'amorphisation par des ions lourds

A.1.1. Mécanisme de l'amorphisation

L'étape initiale est la production d'un noyau de recul primaire (PKA). Ce PKA perd son énergie en excitant les électrons de la cible tout au long de sa trajectoire (effets ionisants) ou par interactions élastiques avec la cible (cascade de collisions). Si le PKA a assez d'énergie cinétique E_c , il apporte suffisamment d'énergie aux atomes de la cible pour causer des déplacements atomiques. Une succession d'interactions élastiques résulte alors dans une cascade étendue d'atomes déplacés. Les dimensions de la cascade de déplacement dépendent non seulement d' E_d ($E_{\text{déplacement}}$) mais aussi de l'énergie et de la masse de la particule incidente. L'énergie du PKA initial est dissipée après quelques picosecondes, ayant pour résultat des déplacements atomiques, des excitations d'électrons et de la chaleur. La plupart de ces défauts sont instables et se réarrangent rapidement. Les défauts isolés peuvent former des paires de Frenkel, des agrégats, des cascades de collision isolées ou se recouvrant. L'étape de relaxation s'étend de 10^{-12} à 1 seconde et conduit à la microstructure finale responsable des effets d'irradiations macroscopiques.

D'autres effets accompagnent les interactions à l'échelle atomique comme des modifications chimiques dues à des ruptures de liaisons par radiolyse

(particulièrement pour les phases hydratées) ou comme la formation de bulles dues à l'accumulation de gaz (Ewing *et al.* 2000).

A.1.2. Dépendance de la dose d'amorphisation avec la température

La dose requise pour l'amorphisation dépend de la cinétique de processus simultanés de guérison. Généralement, le processus de guérison est accéléré à haute température et dans beaucoup de cas, il est fortement augmenté par la migration des défauts induits par irradiations. Pour la majorité des solides cristallins, on définit une température critique, T_c , au-delà de laquelle le taux d'amorphisation est inférieur au taux de guérison et donc l'amorphisation ne peut se produire. Cependant, la valeur T_c dépend également de l'énergie et de la masse de la particule incidente, ainsi que du débit de dose (Ewing *et al.* 2000). L'étude de la stabilité thermique sous irradiation d'une montmorillonite potassique de référence (Arizona) a donné une courbe de température " en forme de cloche " avec un maximum autour de 350°C (Gu *et al.* 2001). D'après les auteurs, la température du maximum correspond à la température de déshydratation complète de la montmorillonite. Dans la partie croissante de la courbe de température, l'effet thermique est concurrent de l'amorphisation, par recuit des défauts donc il est de plus en plus difficile d'amorphiser en augmentant la température. Dans la partie décroissante, la montmorillonite commence à perdre des groupements hydroxyles sous l'effet du chauffage (v. Chap.I.B.3) ce qui facilite l'amorphisation par irradiations.

A.2. Résultats

A.2.1. Pour les électrons

A.2.1.1. Description des courbes d'amorphisation

La forme des courbes obtenues (Fig.VI.1) pour chaque cation correspond à ce qui a déjà été observé par Gu *et al.* (2001). D'après S.X Wang *et al.* (2000) et les valeurs de dpa et de dose absorbée à température ambiante, le processus prédominant d'amorphisation s'effectue par ionisation et excitation électronique.

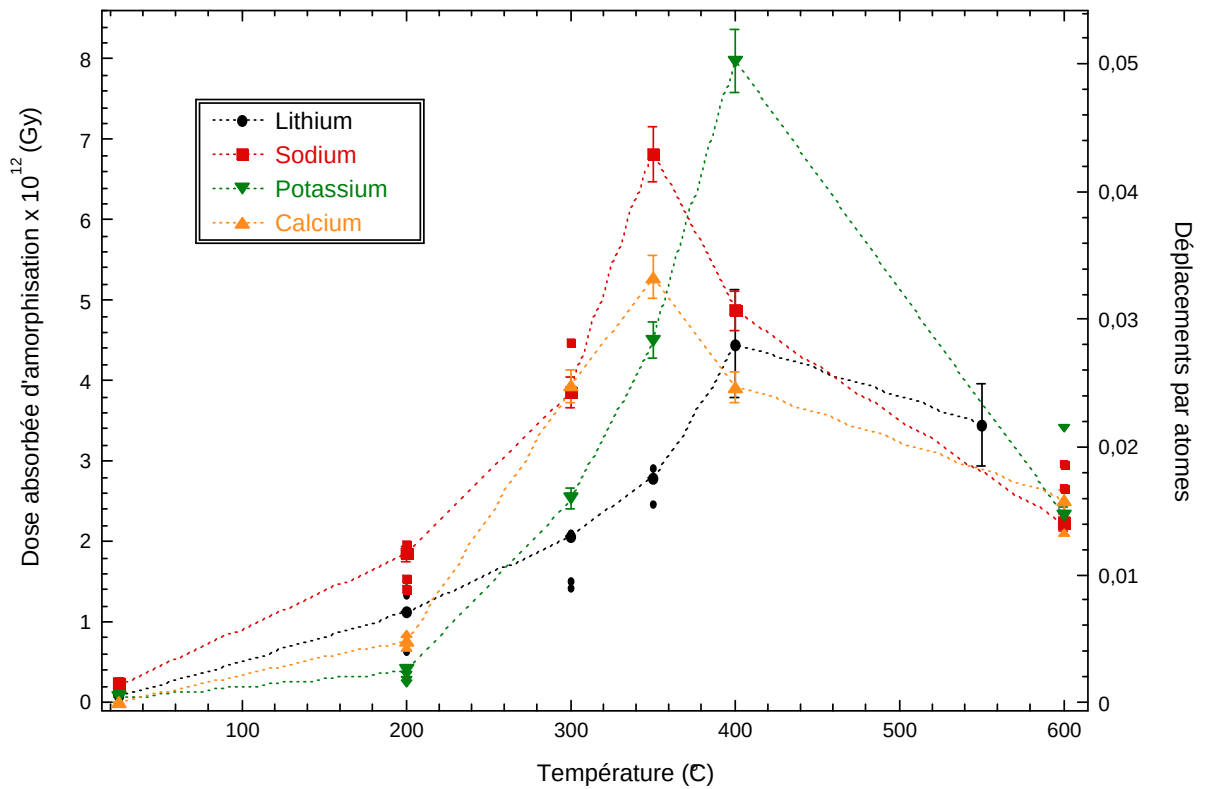


Fig.VI.1 : Courbe d'amorphisation de la montmorillonite MX irradiée avec le faisceau électronique d'un MET et saturée en lithium, sodium, potassium et calcium. Variations de la dose absorbée d'amorphisation en fonction de la température de l'échantillon.

La double échelle des ordonnées permet de suivre l'augmentation de la dose absorbée d'amorphisation et du dpa en fonction de la température de chauffage qui traduisent les différents endommagements possibles du matériau. On s'aperçoit que l'augmentation de la température induit une forte augmentation de la dose absorbée d'amorphisation et des dpa. Entre la température ambiante et la température de maximum d'amorphisation et pour l'échantillon sodique, on enregistre une augmentation d'un facteur 30 de la dose absorbée pour une augmentation d'un facteur 400 pour les dpa. Ceci peut être dû à la guérison plus ou moins rapide avec la température des endommagements dus à l'ionisation et l'excitation électronique. Si l'on considère la première partie de la courbe, qui correspond directement au phénomène de l'amorphisation, il apparaît que les montmorillonites sodique et calcique sont plus difficiles à amorphiser en chauffant (la dose absorbée d'amorphisation et les dpa augmentent plus rapidement avec la température) que pour les montmorillonites lithiée et potassique. La position du maximum de la courbe d'amorphisation diffère suivant le cation. Il se situe vers 350°C pour les montmorillonites sodique et calcique vers 400-450°C pour les montmorillonites lithiée et potassique. Au-delà de la gamme de température correspondant au maximum de la courbe d'amorphisation (vers 550 - 600°C), la dose absorbée nécessaire à l'amorphisation et les dpa sont globalement proches quel que soit le cation interfoliaire. Cette gamme de température correspond à la destruction de la structure cristalline de la montmorillonite par deshydroxylation.

A.2.1.2. Pic de maximum d'amorphisation

D'après la littérature, la température du pic d'amorphisation correspond à la température de déshydratation de l'argile. Les analyses thermiques donnent la possibilité de pouvoir vérifier cette hypothèse. L'étude des courbes d'ATD et ATG a permis de corréler la température de déshydratation avec le pouvoir polarisant du cation (v. Chap.I.B.3). Plus le pouvoir polarisant est fort et plus la température de déshydratation est élevée. Ainsi, la température de déshydratation est plus forte pour la montmorillonite lithiée et calcique que pour les montmorillonites sodique et potassique. Or la position des maximums ne reflète pas cette tendance suivant la température de déshydratation (Tab.VI.1).

Cation	Potentiel Ionique	T_{deshydratation} (en °C)	T_{deshydroxylation} (en °C)	T_{max} (en °C)
Lithium	1,11	110	- -	400
Sodium	0,86	- -	330	350
Potassium	0,66	- -	- -	400
Calcium	1,75	125	315	350

Tab.VI.1 : Température de déshydratation, de deshydroxylation, de maximum d'amorphisation pour la montmorillonite MX de référence échangée au lithium, sodium, potassium et magnésium. Potentiel ionique des cation interfoliaire.

En revanche, on sait que la deshydroxylation commence vers 300-350°C pour les montmorillonites sodique et calcique, ce qui se traduit par un point d'inflexion au milieu du plateau de la courbe ATG (v. Chap.I.B.3). Les courbes relatives aux montmorillonites lithiées et potassiques ne présentent pas ce point d'inflexion. La deshydroxylation commence donc pour des températures plus hautes (vers 400-500°C). Il y a donc une distinction entre les montmorillonites sodiques et calciques d'une part et les montmorillonites lithiées et potassiques d'autre part, que l'on retrouve également pour les courbes d'amorphisation. La deshydroxylation est généralement associée à une destruction du réseau cristallin qui mène à une amorphisation. À partir de 350°C, les montmorillonites sodiques et calciques subissent sous l'effet du chauffage une deshydroxylation qui facilite l'amorphisation par l'irradiation. Ce phénomène explique le décalage du pic de maximum d'amorphisation vers les basses températures.

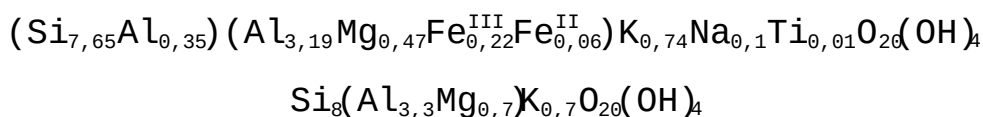
A.2.1.3. Sensibilité des montmorillonites à l'amorphisation

Suivant la nature du cation interfoliaire

La sensibilité des montmorillonites à l'amorphisation est indiquée par la partie croissante de la courbe d'amorphisation. En effet, au cours de cette première étape, une compétition s'établit entre l'effet des irradiations et l'effet de recuit de la température. L'analyse des courbes d'amorphisation montre que les montmorillonites sodiques et calciques sont moins sensibles aux irradiations que les montmorillonites lithiées et potassiques entre 300 et 350°C. Il est possible que l'origine de la sensibilité des montmorillonites lithiées et potassiques provienne de la structure rigide qu'elles adoptent au cours du chauffage. En effet, le lithium migre dans le feuillet et vient directement stabiliser le déficit de charge créé par la substitution de l'aluminium par des cations divalents. Cette migration a pour effet de fermer l'espace interfoliaire et de rendre la structure suffisamment stable pour que la transformation ne soit pas réversible. La montmorillonite potassique emprunte une structure anhydre proche de celles des micas. La rigidité de la structure pourrait empêcher les montmorillonites de compenser la création massive de défauts par des réorganisations structurales. Ainsi l'accumulation de défauts conduisant à l'amorphisation de l'argile serait plus rapide et la dose absorbée d'amorphisation serait plus faible.

Suivant la nature de l'échantillon

La figure VI.2 représente les courbes d'amorphisation pour des montmorillonites avec le même cation interfoliaire (le potassium) mais avec une composition différente. Les doses absorbées nécessaires pour amorphiser la montmorillonite MX sont plus importantes que pour la montmorillonite d'Arizona (Az). Les raisons de cette différence peuvent provenir de la structure de l'argile, et en particulier de la densité de charge du feuillet. En effet, l'endommagement de différents phyllosilicates a été étudié par Ma *et al.* 1998. La sensibilité des minéraux étudiés suit la séquence kaolinites > smectites > micas > pyrophyllites, la kaolinite étant l'argile la plus sensible à l'irradiation, c'est-à-dire la moins résistante à l'amorphisation. D'après les auteurs de cette étude, la sensibilité dépendrait de la densité de charge du feuillet. Les formules structurales de la montmorillonite MX potassique et de la montmorillonite Az sont reportées ci-dessous :



La montmorillonite Az possède une charge de feuillet plus faible que la montmorillonite MX ce qui est en accord avec sa plus grande sensibilité aux rayonnements.

A.2.2. Pour les ions

A.2.2.1. Comparaison avec les irradiations aux électrons

Les courbes d'amorphisation pour les irradiations avec des ions Kr^+ sont présentées en figure VI.3. La double échelle des ordonnées indique des valeurs de doses absorbées faibles comparer aux irradiations avec les électrons de 100 keV (Fig.VI.2) et des valeurs de dpa fortes. Ceci indique que le processus d'amorphisation s'effectue principalement par déplacements atomiques. Les courbes d'amorphisation sont similaires à celles qui sont obtenues pour les irradiations avec les électrons. On retrouve la même distinction entre les couples Na^+ , Ca^{2+} d'une part et Li^+ , K^+ d'autre part. Il existe donc une même logique dans le comportement de la montmorillonite vis-à-vis de la deshydroxylation et de l'amorphisation malgré les différences entre les processus mis en jeu au cours de l'amorphisation.

En contrepartie de ces différences de processus, l'allure des courbes et les échelles de doses absorbées d'amorphisation et de dpa ne sont pas comparables entre les ions Kr^+ et les électrons (Fig.VI.2). La dose absorbée nécessaire pour amorphiser la montmorillonite est nettement plus faible pour les ions Krypton que pour les électrons alors que la valeurs des dpa est nettement plus forte.

A.2.2.2. Influence du cation interfoliaire

L'analyse des comportements thermiques des échantillons ne suffit pas pour expliciter pleinement les allures des courbes d'amorphisation et leur positionnement sur l'échelle des doses suivant le cation interfoliaire. Il est néanmoins intéressant d'étudier l'influence de la masse de l'échantillon sur les valeurs des dpa et de la dose d'amorphisation critique D_c . En effet, de nombreuses études menées sur l'amorphisation de matériaux complexes ont mis en évidence une dépendance de la sensibilité du matériau aux irradiations en fonction de sa masse (Utsunomiya *et al.* 2002; 2003a, b) (Wang S.X. *et al.* 2000) (Wang L.M. *et al.* 1999). Dans le cas de nos échantillons, la dose absorbée D_c et les dpa décroissent lorsque la masse atomique du cation interfoliaire augmente (Fig.VI.4). Des considérations basées sur la section efficace des atomes du matériau-cible et sur l'énergie maximale transférée au cours du choc atomique sont généralement utilisées pour expliquer cette dépendance. En effet, pour de "petits" atomes comme le lithium, l'énergie transférée par l'ion incident sera plus faible que pour de "gros" atomes comme le calcium. Ainsi, pour un matériau dont seule varie la nature du cation interfoliaire (en première approximation), l'énergie transférée par collisions élastiques sera plus importante pour un "gros" cation interfoliaire que pour un "petit" cation interfoliaire. Il est généralement admis que cette efficacité agit sur la fluence et donc la valeur de dpa qui lui est directement proportionnelle. Plus l'efficacité du transfert d'énergie est grande, plus la fluence nécessaire pour amorphiser le matériau est faible et donc plus les dpa sont faibles.

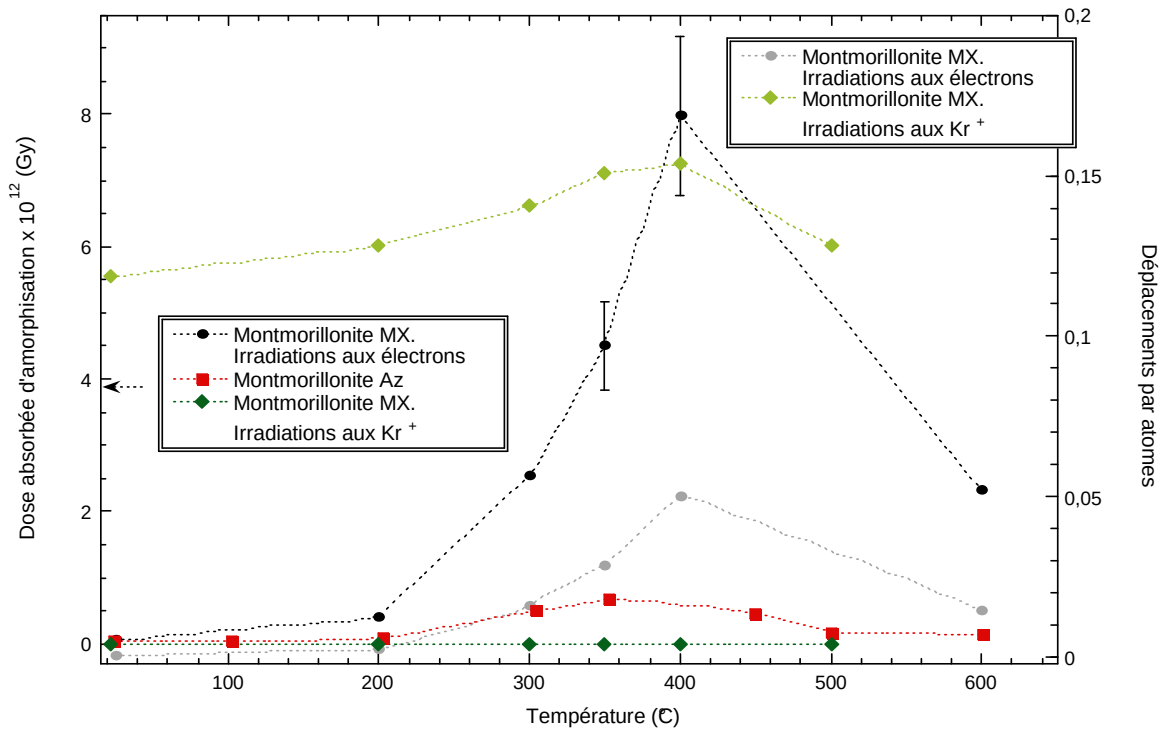


Fig.VI.2 : Courbe d'amorphisation de la montmorillonite MX potassique irradiée avec des ions Kr^+ et sous faisceau électronique d'un MET. Comparaisons avec la courbe d'amorphisation de la montmorillonite d'Arizona (d'après Gu *et al.* 2001).

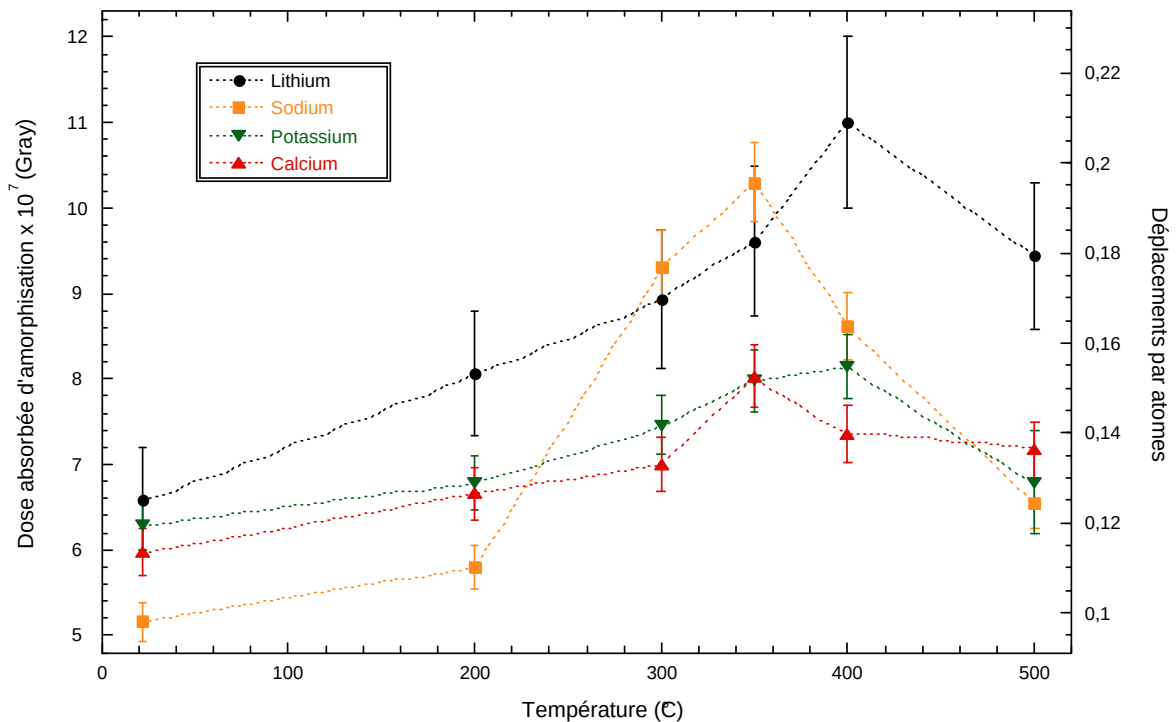


Fig.VI.3 : Courbe d'amorphisation de la montmorillonite MX irradiée avec des ions Krypton et saturée en lithium, sodium, potassium et calcium. Variations de la dose et des dpa (déplacement par atomes) en fonction de la température de l'échantillon.

A.3. Conclusion

Les montmorillonites deviennent amorphes pour des doses absorbées comprises entre 1000 et 10000 GGy pour les électrons et vers 80-100 MGy pour les ions. La gamme de dpa est de 5×10^{-5} à 0,05 pour les électrons et de 0,09 à 0,2 pour les ions Kr^{+} . L'évolution de la dose d'amorphisation avec la température est cohérente avec ce qui a déjà été observé pour la montmorillonite de l'Arizona. Deux catégories d'échantillons ont été distinguées à partir de la position du maximum de la courbe d'amorphisation : les smectites qui subissent une deshydroxylation pendant la déshydratation et dont le pic d'amorphisation maximum se situe vers 300-350 °C (montmorillonite sodique et calcique) et les smectites pour lesquelles le processus de deshydroxylation débute plus tardivement (montmorillonite lithiée et potassique). Le comportement des montmorillonites sous faisceau électronique (dose d'amorphisation et température au maximum d'amorphisation) dépend à la fois de la nature du cation interfoliaire et de la charge du feuillet.

Les échantillons présentent la même courbe d'amorphisation pour les électrons et pour les ions. Seules les échelles de valeurs de doses absorbées et de dpa changent. Ces différences proviennent de la nature du processus préférentiel d'amorphisation qui varie suivant l'irradiation. En effet, l'amorphisation se fera essentiellement par accumulation de défauts ponctuels au cours de l'irradiation avec les électrons et par endommagement de la structure pour l'irradiation avec les ions Kr^{+} .

Pour l'amorphisation avec des ions Kr^{+} , les valeurs de dpa et de dose absorbée d'amorphisation critique D_c varient avec la masse du cation interfoliaire. Cette variation est interprétée comme étant due à la variation de la section efficace du cation.

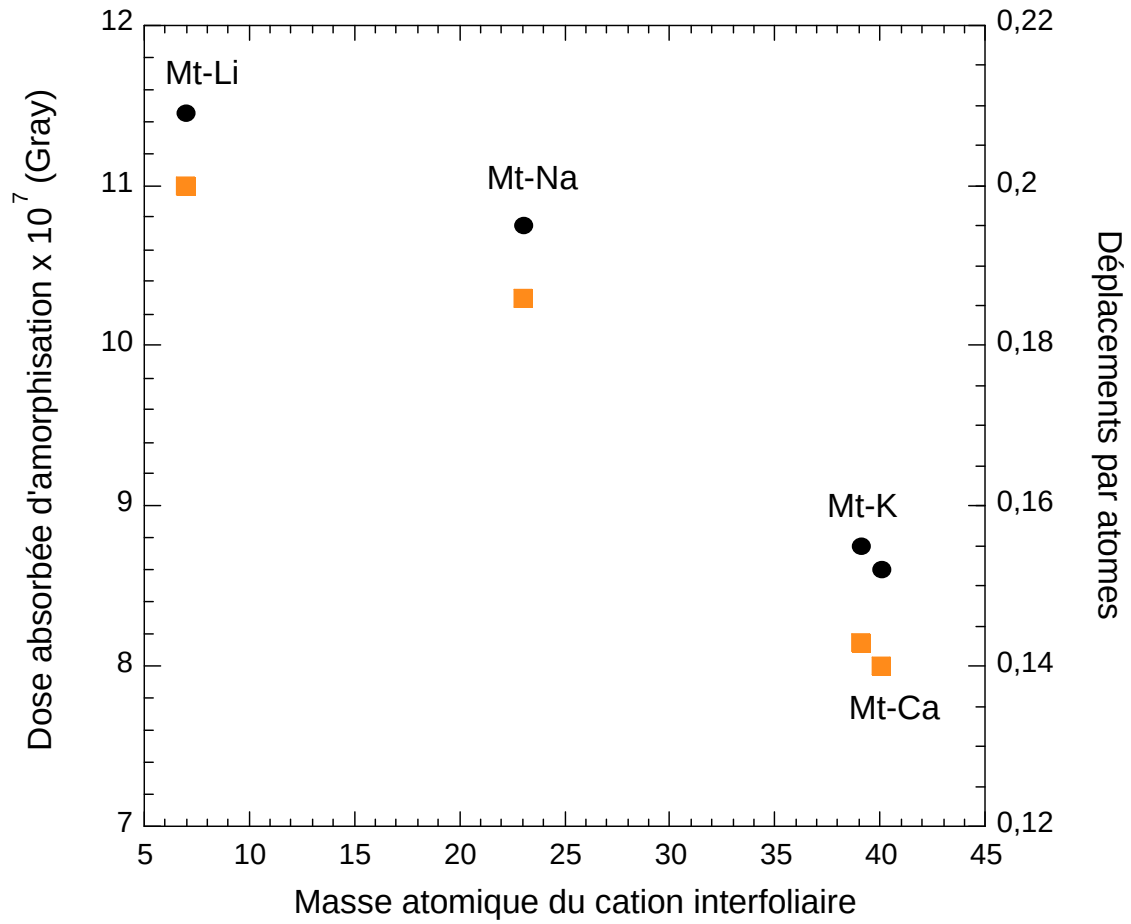


Fig.VI.4 : Variation de la dose absorbée d'amorphisation critique D_c (rond noir) et des dpa (carré orange) en fonction de la masse du cation interfoliaire.

B. RÉFÉRENCES

Ewing R.C., Weber W.J., Clinard Jr F.W. (1995) Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. Progress in Nuclear Energy, **Vol**(29): pp. 63-127.

Ewing R.C., Meldrum A., Wang L.M., Wang S.X. (2000) Radiation-Induced amorphization. Dans: Transformation Processes in Minerals. **Vol** (39), Ribbe (Ed.), Washington DC.

Gu B.X., Wang L.M., Minc L.D., Ewing R.C. (2001) Temperature effects on the radiation stability and ion exchange capacity of smectite. Journal of Nuclear Materials, **Vol**(297): pp. 345-354.

Ma C., Fitzgerald J.D., Eggleton R.A., Llewellyn D.J. (1998) Analytical electron microscopy in clays and other phyllosilicates: loss of elements from a 90-nm stationary beam of 300 keV electrons. Clays and Clay Minerals, **Vol**(46): pp. 301-316.

Utsunomiya S., Wang L.M., Yudintsev S., Ewing R.C. (2002) Ion irradiation-induced amorphization and nano-crystal formation in garnets. Journal of Nuclear Materials, **Vol**(303): pp. 177-187.

Utsunomiya S., Yudintsev S., Wang L.M., Ewing R.C. (2003a) Ion-beam and electron-beam irradiation of synthetic britholite. Journal of Nuclear Materials, *sous presse*.

Utsunomiya S., Wang L.M., Douglas M., Clark S.B., Ewing R.C. (2003b) The effect of ionizing radiation on uranophane. American Mineralogist, **Vol**(88), *sous presse*.

Wang L.M., Gong W.L., Wang S.X., Ewing R.C. (1999). Journal of American Ceramic Society, **Vol**(82): pp. 3321.

Wang S.X., Wang L.M., Ewing R.C. (2000). Physical Review B, **Vol**(63): pp. 24105-24111..

SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

A. MODÈLE D'ENDOMMAGEMENT DE L'ARGILE EN CONTEXTE DE STOCKAGE DE DÉCHETS RADIOACTIFS

Au contact du colis, la barrière ouvragée sera soumise, entre autres, à un flux continu de radiations ionisantes. Dans l'optique d'une barrière ouvragée argileuse, il était nécessaire de connaître la sensibilité des smectites aux irradiations. L'ensemble des expériences menées au cours de ces trois ans et leurs analyses avec des outils spectroscopiques variés permet de discuter le comportement des montmorillonites en contexte de stockage. Ainsi, une création de défauts ponctuels dont une partie est visible en RPE et un changement de degré d'oxydation du fer structural ont été constatés. La limite de stabilité des montmorillonites sous irradiation (dose absorbée d'amorphisation) a également été établie.

● Effets d'irradiation en fonction de la dose absorbée: relation avec le temps de stockage

Les figures SY.1 a et b rendent compte de l'évolution de la concentration en défauts et en fer trivalent en fonction de la dose absorbée pour les deux échantillons irradiés avec des électrons (2,5 MeV) et des ions hélium. L'étude des défauts d'irradiations nous a contraint à rechercher la meilleure purification possible pour nos échantillons. Cette purification a cependant perturbé le comportement redox de la montmorillonite ce qui a entraîné une oxydation sous irradiation. D'après la littérature et les résultats obtenus pour les montmorillonites CHI et MX non déferriifiée, il faut s'attendre à ce que la bentonite MX-80 soit réduite. Le débit de dose moyen au contact d'un colis de déchet a été estimé par Ewing *et al.* (1995). Cette valeur est du même ordre de grandeur que le débit moyen estimé par l'ANDRA au contact d'un colis de déchets vitrifiés sans surcolisage (surcontainer métallique). Ce débit est variable au cours du temps car il dépend de la radioactivité naturelle issue du colis mais il est possible d'estimer des valeurs de dose absorbée accumulée au cours de 1 an, 10 ans...

Ces valeurs sont reportées sur l'échelle des ordonnées des figures SY.1a et 1b ce qui permet de replacer les effets d'irradiations dans le contexte du stockage. Les effets mesurés sont compatibles avec une période d'activité du stockage de l'ordre du million d'années. En revanche, la dose absorbée d'amorphisation mesurée pour la montmorillonite MX se situe bien au-delà des doses estimées pour le stockage. Donc l'argile subira des modifications structurales et physico-chimiques mais sans jamais être amorphisée.

Stabilité des effets d'irradiation dans les conditions de stockage

Les défauts d'irradiation artificiellement produits présentent une faible stabilité. En effet, une bonne partie de ces défauts est guérie à température ambiante après une période de 1 an. La stabilité de l'oxydation a été également étudiée au cours de ce travail ce qui a permis d'estimer un temps de demi-vie maximum de 56 mois. Par ailleurs, trois semaines suffisent pour la restauration du fer réduit dans la montmorillonite de Wyoming irradiée (Gournis *et al.* 2000). Les défauts produits par irradiation et les changements d'état d'oxydation du fer structural sont donc relativement instables à l'échelle du temps de stockage. L'étude des analogues naturels montre que le milieu autour du colis devient progressivement réducteur (Curtis & Gancarz 1983) (Savary & Pagel 1997) ce qui pourrait favoriser la stabilité de la montmorillonite sous forme réduite.

La stabilité de la réduction est importante dans la mesure où nous avons pu établir un lien entre les variations de la concentration en fer sous irradiation et la variation d'une propriété physico-chimique de la montmorillonite, la CEC. Si la montmorillonite est stable sous forme réduite cela implique que le changement de la CEC le sera également et par extension que l'évolution de l'ensemble des propriétés dues à la charge du feuillet sera stable au cours d'un stockage de déchets radioactifs.

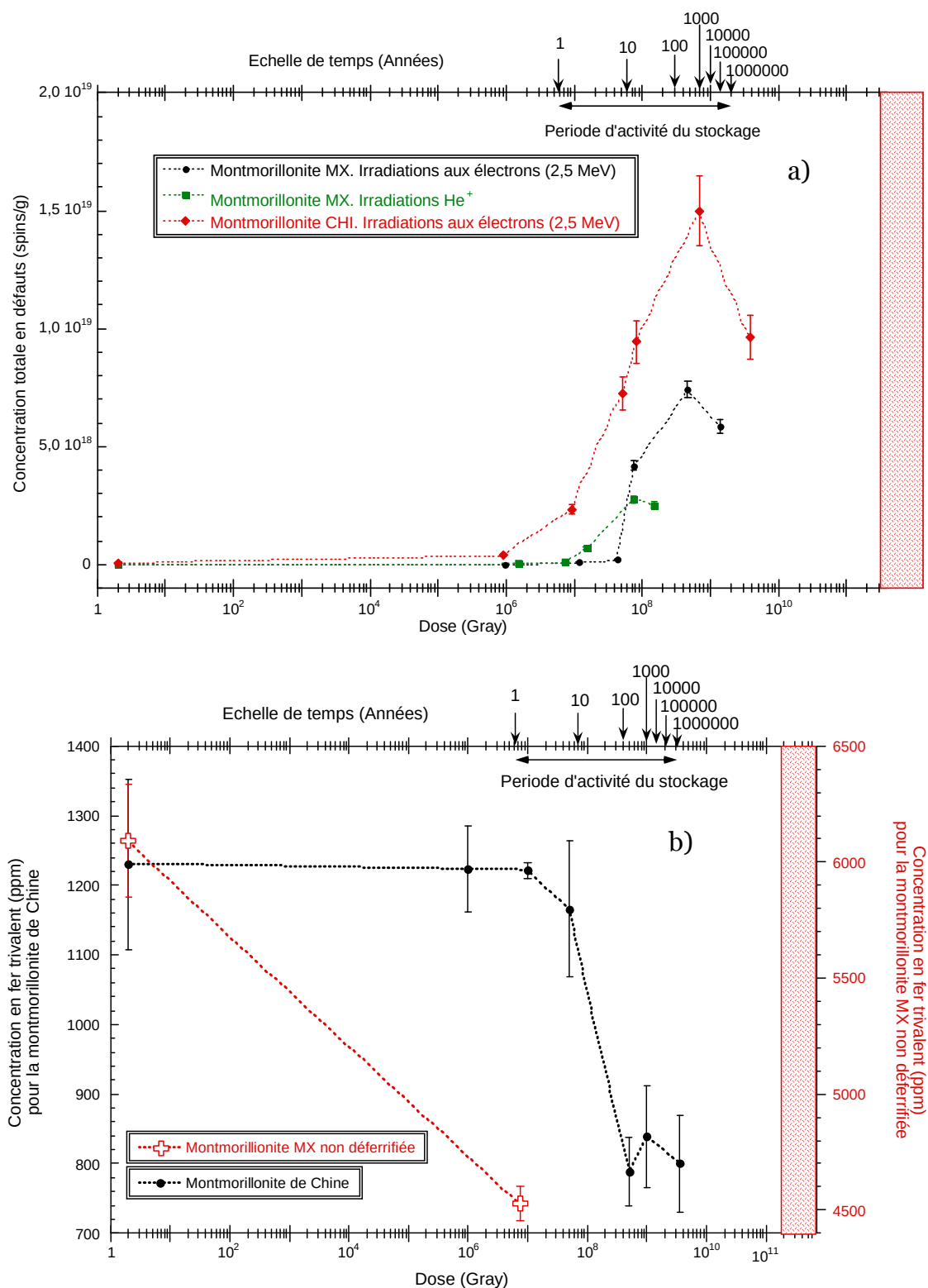


Fig.SY.1 : Principaux effets ionisants des irradiations pour les montmorillonites MX (avec ou sans traitement CBD) et CHI sodique, irradiées avec des électrons (2,5 MeV) et des ions He^+ . a) Courbes de dosimétrie b) Variations de la concentration en fer trivalent visible en RPE en fonction de la dose absorbée. Corrélation entre la dose absorbée et le temps de stockage.

● Influence du débit de dose

Le débit de dose moyen pour les irradiations α est de l'ordre de $0,025 \text{ mGy.s}^{-1}$. Pour les irradiations β et γ , il est de l'ordre de $0,032 \text{ mGy.s}^{-1}$ (Ewing *et al.* 1995). Afin de pouvoir simuler des effets d'irradiations qui s'accumulent sur des périodes de temps très longues, nous avons été contraints d'augmenter le débit de dose à une valeur non réaliste (de 10 à 20 millions de fois) mais qui permet de pouvoir cumuler la même dose absorbée sur un temps relativement plus court. L'influence du débit de dose sur le comportement des argiles n'a jamais été réellement étudiée. On ne dispose pour l'instant que de deux expériences pour estimer l'effet du débit de dose sur l'importance des dégâts d'irradiation. Pour un débit de dose de $10\text{-}20 \text{ kGy.s}^{-1}$, une réduction de 25 % du fer est constatée en RPE pour la montmorillonite MX non déferriifiée et irradiée à une dose absorbée de 50 MGy. D'autre part, une montmorillonite irradiée à 1 GGy subit une réduction de 25 % pour un débit de dose de 80 Gy.s^{-1} (Nikiforov *et al.* 1991). On peut supposer qu'à dose absorbée équivalente, l'importance des effets d'irradiations sera diminuée avec le débit de dose. Il serait toutefois nécessaire d'acquérir d'autres données pour connaître la loi de variations des effets d'irradiation en fonction du débit de dose. Il serait alors possible de pouvoir extrapoler nos résultats aux conditions de stockage.

B. RÉFÉRENCES

Curtis D.B. & Gancarz A.J. (1983) Radiolysis in nature: evidence from Oklo natural reactors. Rapport TR 83-10, SKB.

Ewing R.C., Weber W.J., Clinard Jr F.W. (1995) Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. Progress in Nuclear Energy, **Vol(29)**: pp. 63-127.

Gournis D., Mantaka-Marketou A.E., Karakassides M.A., Petridis D. (2000) Effect of γ -irradiation on clays and organoclays: a Mössbauer and XRD study. Physics and Chemistry of Minerals, **Vol(27)**: pp. 514-521.

Nikiforov A.S., Kosareva I.M., Savushkina M.K. (1991) The radiation-thermal stability of aluminosilicate minerals. Russian Journal of Physical Chemistry, **Vol(65)**: pp. 1169-1171.

Savary V. et Pagel M. (1997) The effects of water radiolysis on local redox conditions in the Oklo, Gabon, natural fission reactors 10 and 16. Geochimica et Cosmochimica Acta, **Vol(61)**: pp. 4479-4494.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSIONS

Les smectites sont des matériaux envisagés pour le stockage des déchets radioactifs (barrière ouvragée et encaissant géologique) en raison de leurs propriétés physiques et chimiques particulières. Dans ce contexte, il est important de connaître leur comportement sous irradiations afin de pouvoir estimer la sûreté et la durabilité de l'ouvrage de stockage. L'objectif de ce travail était de définir le comportement des montmorillonites sous irradiation à l'aide d'outils spectroscopiques variés (spectroscopie infrarouge, RPE et Mössbauer). Ainsi, nous avons étudié les effets des irradiations ionisantes et non ionisantes sur deux montmorillonites de référence et pour une gamme de dose absorbée compatible avec le stockage de déchets nucléaires à haute activité. Deux principaux effets ont pu être mis en évidence : la production de défauts ponctuels et le changement de l'état d'oxydation du fer structural accompagné d'une perturbation de la structure autour du fer.

L'emploi de la spectroscopie RPE a permis d'identifier plusieurs défauts d'irradiation qui se distinguent par leur stabilité thermique et leurs paramètres RPE. Ces défauts sont des trous électroniques piégés sur une orbitale d'un oxygène lié à un silicium dans le feuillet argileux. Deux de ces centres paramagnétiques (notés $N_{\square}$ et $N_{\square}$) sont naturellement présents dans la montmorillonite de Chine et ont été identifiés par la simulation du spectre RPE. Le défaut $N_{\square}$ est associé à un signal axial de composantes $g_{\parallel} = 2,005 \pm 0,001$; $g_{\perp} = 2,008 \pm 0,001$ et le défaut $N_{\square}$ est associé à un signal isotrope de composante $g_{\text{iso}} = 2,001 \pm 0,001$. L'orientation du défaut $N_{\square}$ dans la structure de la montmorillonite est proche de celle du centre A des kaolinites. De plus, la stabilité thermique des défauts de la montmorillonite, déterminée par des recuits isochrones, est beaucoup plus faible que celle de centres A de la kaolinite. Les recuits isothermes ont permis d'estimer le temps de demi-vie du défaut $N_{\square}$ à environ 3000 ans. La quantité de défauts créés par irradiations dans une large gamme de dose est suffisante pour envisager d'utiliser la montmorillonite comme dosimètre.

Cependant, leur faible stabilité limiterait l'utilisation des smectites dans le milieu géologique à des périodes de temps relativement courtes. L'utilisation de la spectroscopie RPE indique également une production de défauts en fonction de la dose absorbée. Deux autres défauts notés $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ produits par irradiation ont été identifiés. Ils sont associés à un signal axial respectivement de composantes $g_{\parallel} = 2,055 \pm 0,001$; $g_{\perp} = 2,008 \pm 0,001$ et $g_{\parallel} = 2,037 \pm 0,001$; $g_{\perp} = 2,001 \pm 0,001$. Leur stabilité relative est plus faible que celle des défauts $N_{\parallel}$ et $N_{\perp}$. Ils sont partiellement éliminés à température ambiante au bout de d'un an de stockage des échantillons. Les courbes de dosimétrie montrent une saturation dans la gamme de dose utilisée. Elles diffèrent pour les deux montmorillonites de référence en termes de concentration de défauts et de dose absorbée à saturation. Ces différences sont probablement dues à la quantité de précurseurs de défauts paramagnétiques comme par exemple les substitutions cationiques dans le feuillet octaédrique qui peut être variable selon la composition de la montmorillonite. La production de défauts d'irradiation est également sensible au type de rayonnements et à la composition de l'espace interfoliaire (nature du cation compensateur, quantité d'eau interfoliaire). Mais les raisons de ces influences ne sont pas encore toutes clairement élucidées. *Dans le cadre de l'étude des défauts d'irradiation dans les smectites, il semblerait approprié de poursuivre cette étude par la modélisation de la structure des défauts à partir des spectres RPE.*

L'utilisation conjuguée de la RPE et de la spectroscopie Mössbauer a permis d'étudier les effets d'irradiation au travers de la cristalochimie du fer. Les perturbations de l'environnement local du fer structural, qui se traduisent par un changement de la forme du spectre RPE, peuvent être dues à l'accumulation de défauts ponctuels dans l'environnement du fer. De plus, les montmorillonites CHI et MX non déferriées subissent une réduction maximale du fer structural de l'ordre de 35% à 45% respectivement. Au contraire, la montmorillonite MX de référence est oxydée par irradiation, ce qui constitue un artefact de préparation lié au traitement de déferriification par le citrate-bicarbonate-dithionite (CBD). La spectroscopie Mössbauer a mis en évidence l'existence de réorganisations structurales autour du fer en raison de l'oxydation. Cette étude a également mis en évidence la réelle complexité des processus intervenants au cours de l'irradiation, avec une possible influence du cation interfoliaire sur l'intensité du processus redox.

En revanche, l'influence de l'eau interfoliaire semble être secondaire. L'analyse des résultats a permis de discuter les modèles de changement d'état d'oxydation du fer induit par les irradiations. En particulier, les modèles basés sur la radiolyse de l'eau interfoliaire pour la réduction et de la radiolyse de la structure du feuillet pour l'oxydation ne peuvent être confirmés. D'autres mécanismes pour la réduction et pour l'oxydation ont été envisagés. Ainsi, la réduction serait en partie due aux électrons arrachés à la structure par les irradiations et détectables indirectement grâce aux centres à trous présents dans la montmorillonite. Une ou plusieurs autres espèces au pouvoir réducteur seraient également impliquées dans le processus de réduction. L'oxydation pourrait être due à la formation par irradiation de radicaux issus d'espèces chimiques utilisées pour le traitement C $\square$ D. Après la complète consommation de ces radicaux, le processus de réduction deviendrait alors prédominant. La connaissance des espèces pouvant jouer un rôle dans les processus d'oxydoréduction reste toutefois incomplète. *Dans l'hypothèse où les agents redox sont des impuretés ou des sites structuraux spécifiques, une éventuelle identification des espèces redox pourrait être faite en irradiant une série de smectites de composition variées. D'autre part, la caractérisation des montmorillonites réduites par spectroscopie Mössbauer et par des techniques d'absorption X comme l'EXAFS, le XANES (sous condition que l'exploitation des spectres d'absorption X soit possible) permettraient de préciser l'environnement local du fer structural afin de pouvoir mettre en évidence le mécanisme de réduction.* Les changements d'état d'oxydation du fer ont pu être reliés à l'évolution de la CEC. Quand l'argile est oxydée, la CEC diminue. À l'inverse dans le cas de la réduction, la CEC augmente. Ces modifications sont en accord avec les variations de charge du feuillet liées à l'état d'oxydation du fer structural. *Dans l'optique d'utiliser les smectites en tant que barrière ouvragée, il peut être envisagé d'étendre l'étude de l'évolution des propriétés physico-chimiques des smectites réduites sous irradiation à d'autres propriétés clés comme la surface spécifique, le gonflement...*

Des irradiations à haute dose par des électrons et des ions Krypton (simulant l'effet des noyaux de recul alpha) ont été effectuées pour étudier l'amorphisation de la montmorillonite. Les montmorillonites deviennent amorphes pour des doses absorbées comprises entre 1000 et 10000 GGy et une gamme de dpa comprise entre 5×10^{-5} et 0,05 lorsqu'elles sont irradiées avec le faisceau électronique d'un MET. Pour les irradiations avec des ions krypton, la gamme de dpa est comprise entre 0,09 et 0,1

et la gamme de dose absorbée est de 80-100 MGy. L'évolution croissante puis décroissante de la dose absorbée d'amorphisation avec la température est cohérente avec ce qui est rapporté dans la littérature. Deux catégories d'échantillons ont été distinguées à partir de la position du maximum de la courbe d'amorphisation : d'une part les smectites sodique et calcique qui subissent une déshydroxylation pendant la déshydratation et dont le pic d'amorphisation maximum se situe vers 300-350°C ; d'autre part les smectites lithiée et potassique pour lesquelles le processus de déshydroxylation débute plus tardivement et dont l'amorphisation se produit à plus haute température. L'amorphisation des montmorillonites irradiées avec des électrons dépend à la fois de la nature du cation interfoliaire et de la charge du feuillet. Les mêmes courbes d'amorphisation sont obtenues pour l'irradiation avec des électrons de 100 keV et des ions lourds. Seules les échelles de valeurs de doses absorbées et de dpa changent. Ces différences proviennent de la nature du processus préférentiel d'amorphisation qui varie suivant l'irradiation. Pour l'amorphisation avec des ions Kr^+ , les valeurs de dpa et de dose absorbée d'amorphisation critique D_c varient avec la masse du cation interfoliaire. Les processus physiques de transfert d'énergie (section efficace) lors de la collision de l'ion lourd incident et du matériau-cible pourraient être à l'origine de cette dépendance. Cependant, le comportement des échantillons sous l'amorphisation n'a pu être totalement explicité.

Dans le cadre de l'utilisation des smectites comme barrière ouvragée pour les sites de stockage de déchets radioactifs, on s'attend à une production de défauts ponctuels et à une réduction du fer structural. En raison de l'influence directe du fer sur les propriétés physico-chimiques des montmorillonites, la charge du feuillet et la capacité d'échange cationique devraient augmenter. La faible stabilité à température ambiante de la réduction devrait minimiser les effets d'irradiation liés au fer structural même s'il est possible qu'elle soit renforcée par les conditions réductrices entourant les colis de déchets. En raison des très faibles débits de dose calculés au contact d'un colis de déchets vitrifiés, les effets d'irradiations devraient rester modérés. Afin de valider cette hypothèse, il semble nécessaire d'étudier précisément l'influence du débit de dose sur les effets d'irradiations et plus particulièrement sur les variations des propriétés des smectites.

ANNEXE 1:

OUTILS SPECTROSCOPIQUES

A. OUTILS SPECTROSCOPIQUES

A.1. La spectroscopie Mössbauer

Cette spectroscopie chimiquement sélective et quantitative a eu un grand nombre d'application en minéralogie pour la détermination des états de valence du fer et l'occupation des sites dans les minéraux et en particulier dans les smectites (Goodman *et al.* 1988) (Heller-Kallai & Rozenson 1981) (Cardile 1987).

A.1.1. Principes

A.1.1.1. Description de l'effet Mössbauer

Le principe de l'effet Mössbauer est l'absorption résonnante par un noyau spécifique de rayonnement γ émis par un noyau source de même nature, lors de transitions nucléaires. Grâce à la largeur des raies de ce rayonnement, l'effet Mössbauer permet l'étude des interactions hyperfines entre noyau et électrons. Parmi la vingtaine d'éléments potentiellement capable de l'effet Mössbauer, seul le fer a donné lieu à une spectroscopie très développée. Pour celui-ci, le noyau stable est le ^{57}Fe (abondance 2.245 %) et la source radioactive associée est ^{57}Co , dont le temps de demi-vie est de 270 jours. Par ailleurs, l'énergie des photons γ émis est basse donc la fraction du rayonnement absorbée est élevée, même à température ambiante. La source de rayonnement est obtenue par effet Doppler : la source monochromatique (^{57}Co) se déplace à une vitesse variable contrôlée. Classiquement les spectres Mössbauer sont présentés avec une abscisse exprimée en mm/s, unité relative à la vitesse de déplacement source/absorbant.

A.1.1.2. Source Mössbauer

L'émission spontanée des rayons γ résulte de la transition d'un isotope radioactif (état excité) vers un noyau stable (état fondamental). Dans le cas du Mössbauer du fer, le ^{57}Fe est excité par la capture d'un électron émis par le ^{57}Co . Le retour spontané de l'état excité à l'état fondamental du ^{57}Fe provoque l'émission de trois rayonnements γ , mais seul celui qui est à 14,4 keV est utilisé (Fig.A1.1).

La grande résolution de la spectroscopie Mössbauer est permise par la grande durée de vie de l'état excité ($I = 3/2$) du ^{57}Fe ($\tau = 10^{-7}$ s) qui donne une largeur naturelle de raie de 0.095 mm/s. Ceci donne une résolution d'environ 10^{-13} qui va permettre d'apprécier les variations de l'énergie de la transition nucléaire en fonction de l'environnement du noyau.

A.1.1.3. Émission et absorption sans recul

L'émission d'un photon de grande énergie E_γ provoque le recul du noyau source. Ainsi E_γ est inférieure à l'énergie de transition E_0 . L'absorption du photon γ par le noyau cible s'effectue aussi avec un recul de ce dernier. Pour qu'il y ait absorption, l'énergie incidente doit être égale à la somme $E_0 + E'_r$ où E'_r est l'énergie de recul du noyau cible. Il en résulte que l'absorption du photon est impossible dans les gaz et les liquides non visqueux. Dans les solides, en revanche, l'énergie des liaisons chimiques étant très supérieure à l'énergie de recul du noyau libre, cette dernière est donc transférée à toute la structure. L'absorption résonante est alors possible, c'est l'effet Mössbauer. La probabilité f pour que l'énergie de recul du noyau soit nulle est appelée fraction sans recul (recoil-free-fraction) ou facteur de Lamb-Mössbauer. Pour un même élément chimique, la fraction sans recul est d'autant plus grande que les liaisons sont rigides (covalence) et que le volume du site diminue.

A.1.1.4. Acquisition des données

L'investigation des niveaux d'énergie du noyau Mössbauer nécessite de modifier l'énergie des photons émis par l'émetteur (source ^{57}Co). Cette modulation est obtenue en déplaçant la source à une vitesse relative V par rapport à l'absorbant. Par effet Doppler, l'énergie émise est $E_{\text{émise}} = E_s \left(1 + \frac{V}{c}\right)$ où V est la vitesse de la source parallèlement à la direction source-échantillon. La source vibre avec une accélération constante de telle sorte que la vitesse V_s varie linéairement de V_{max} à $-V_{\text{max}}$ (~ 12 mm/s). Ainsi, l'énergie émise varie linéairement entre $E_s - \Delta E$ (pour $V_s = -V_{\text{max}}$) et $E_s + \Delta E$ avec $\Delta E = E_s \frac{V}{c}$. La grande résolution de la spectroscopie Mössbauer est permise par la grande durée de vie de l'état excité ($I = 3/2$) du ^{57}Fe ($\tau = 10^{-7}$ s) qui donne une largeur naturelle de raie de 0,095 mm/s. Ceci donne une résolution d'environ 10^{-13} qui va permettre d'apprécier les variations de l'énergie de la transition nucléaire en fonction de l'environnement du noyau.

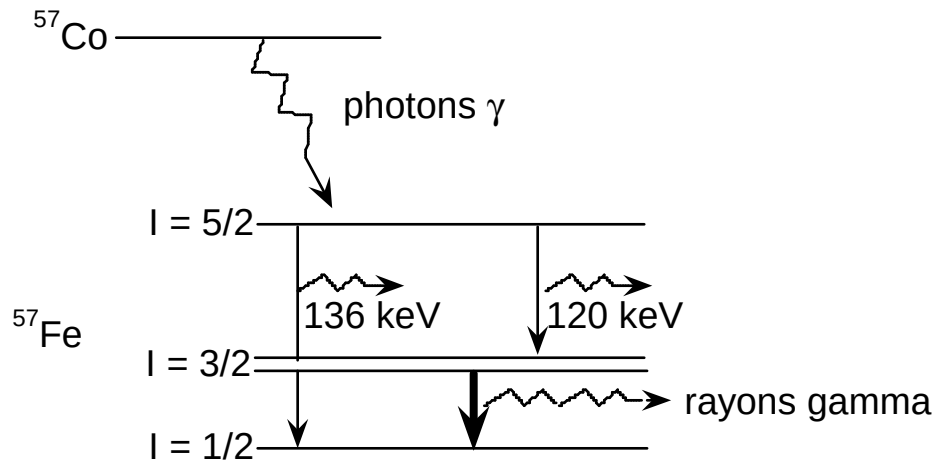


Fig.A1.1: Émission d'un photon par la source ^{57}Co et absorption par un noyau de ^{57}Fe : création du rayonnement Mössbauer par désexcitation du fer.

A.1.2. Interactions du noyau avec son environnement : paramètres Mössbauer

Les informations contenues dans un spectre Mössbauer sont liées aux modifications des énergies de ces niveaux nucléaires sous l'influence de champs électriques et/ou magnétiques. Les paramètres Mössbauer traduisent les différentes interactions subies par le noyau de l'échantillon : des interactions électrostatiques (déplacement isomérique, écartement quadrupolaire) et magnétiques (champ). De façon analogue aux transitions électroniques, les électrons et noyaux autres que le noyau résonant créent au sein de celui-ci un champ électrique, ce qui produit deux effets sur le spectre.

A.1.2.1. Le déplacement isomérique

Il est issu de l'interaction électrostatique entre le noyau et son cortège électronique (électrons s). La probabilité de présence des électrons s au noyau est sensible à la valence de l'élément et à la nature des liaisons chimiques avec les ligands environnants. Le déplacement isomérique provoque une élévation des niveaux d'énergie nucléaire d'une quantité ΔE qui dépend du rayon du noyau et de la densité des électrons S au noyau, il est observé comme un déplacement en énergie par rapport à la raie d'émission (Fig.A1.2).

A.1.2.2. La séparation quadrupolaire

C'est un terme de structure fine qui traduit l'interaction entre le moment quadrupolaire nucléaire Q et le gradient de champ électrique crée par l'environnement électronique du noyau. Dans le cas du fer, le gradient de champ électrique est la somme de deux contributions : l'inégale occupation des orbitales 3d et la répartition des charges autour du noyau de fer (c'est-à-dire la symétrie du réseau ionique autour du noyau actif). Il dépend de l'écart à la symétrie cubique de l'environnement électronique autour du noyau. Cette interaction lève partiellement la dégénérescence du niveau excité qui se sépare en deux sous niveaux. Ceci se manifeste sur le spectre par un doublet dont la séparation est indicatrice de la symétrie du champ cristallin (Géométrie du site, charges des ligands, nature et distributions des voisins) (Fig.A1.2).

A.1.2.3. Les interactions magnétiques

L'existence de moments magnétiques attachés aux noyaux et à chaque électron de leur cortège peut induire des interactions magnétiques sur les noyaux de Fer.

L'effet Zeeman

Le noyau ^{57}Fe possède un moment magnétique nucléaire qui peut être perturbé par un champ magnétique local. Il en résulte une levée de dégénérescence des niveaux nucléaires en 6 sous niveaux par effet Zeeman. L'énergie des niveaux hyperfins du noyau est donnée par l'expression :

$$E = -g_N \mu_N M_I H$$

avec g_N facteur gyromagnétique nucléaire

μ_N magnéton de Bohr nucléaire ($5,0509 \times 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$)

M_I nombre quantique nucléaire

En accord avec la règle de sélection ($\Delta M_i = \pm 1, 0$), on observe un sextuplet.

La structure superparamagnétique

La contribution principale au champ hyperfin résulte du couplage direct du noyau avec des électrons s non appariés. La condition principale pour voir apparaître une interaction magnétique hyperfine est que le champ interne soit suffisamment important pour qu'il y ait existence d'un ordre magnétique, c'est-à-dire que le matériau soit à une température théoriquement inférieure à sa température de transition magnétique (point de Curie ou de Néel). Il arrive cependant dans certains cas que l'on n'observe pas de sextuplet bien que le matériau soit à une température suffisamment basse. Ce type de phénomène apparaît notamment quand les dimensions des phases sont très faibles (quelques centaines d'Angströms), ou bien pour les composés riches en fer comme l'hématite ou la goethite dont une partie du fer est substitué par de l'aluminium. En abaissant la température, on retrouve l'ordre magnétique, c'est le **superparamagnétisme**.

Quelles que soient les interactions, le déplacement isomérique ne fait que traduire le spectre. Dans le cas d'un mélange des interactions quadrupolaires et magnétiques, la forme du spectre dépendra de l'importance relative de ces deux termes et de la symétrie du gradient de champ électrique (Fig.A1.3).

A.1.3. Conditions expérimentales et acquisition

A.1.3.1. Conditionnement des échantillons

Les échantillons se présentent sous forme de poudres très fines afin d'éviter tout alignement cristallographique des grains. L'épaisseur de l'échantillon ne doit pas être ni trop fine (aucune absorption) ni trop épaisse (aucune transmission).

Elle est égale à environ 0,5 mm. L'échantillon doit contenir un taux minimum de fer de l'ordre de 5 % pour avoir des temps de comptage raisonnables. Le spectromètre est calibré par rapport au sextuplet du fer.

A.1.3.2. Montage expérimental

Une source ^{57}Co est montée sur un vibreur animé d'un mouvement alternatif à accélération constante. L'échantillon est interposé entre le vibreur et un détecteur de rayonnements γ relié à une chaîne électronique de comptage. Les enregistrements ont été effectués à température ambiante, au Laboratoire de Physique Quantique (ESPCI, Paris).

A.1.3.3. Simulation des spectres Mössbauer

Les spectres expérimentaux sont décomposés en sommes de doublets élémentaires à l'aide d'un programme d'ajustement par la méthode des moindres carrés (programme MosOrt élaboré par D. Bonnin); chaque raie a un profil lorentzien. Pour chaque doublet, les paramètres ajustables sont le déplacement isomérique (δ), l'écart quadrupolaire (Δ), la largeur de raie (Γ), l'intensité (I) et le champ magnétique (E). L'aire des doublets est considérée comme proportionnel au nombre d'atomes de fer occupant le site cristallographique correspondant.

A.2. La spectroscopie Infrarouge

Le spectre infrarouge est caractéristique d'un minéral ce qui permet son identification directe. Les bandes d'absorption proviennent des vibrations des liaisons qui dépendent de la masse des atomes, de la force des liaisons et de la géométrie de la structure. Ainsi, le spectre IR d'un minéral est sensible aux substitutions isomorphiques dans sa structure car elles affectent à la fois la force des liaisons et la masse des atomes. La symétrie et la régularité de la structure joue également un rôle important dans la définition de l'intensité et de la fréquence des vibrations, c'est pourquoi l'infrarouge est un indicateur sensible du degré de l'ordre cristallin dans le minéral. Les structures amorphes absorbent les rayonnements infrarouge aussi fortement que les structures cristallines, mais les bandes d'absorption sont élargies.

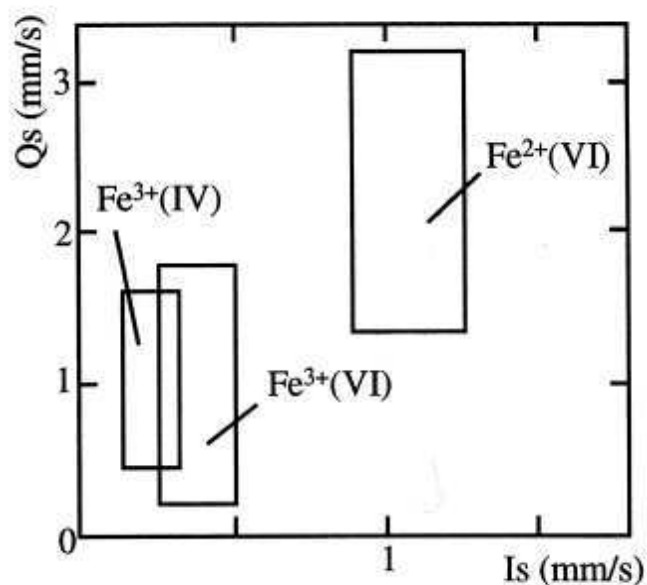


Fig.A1.2 : Domaine de variations de l'écart quadrupolaire et du déplacement isomérique dans les silicates (295 K) (d'après Besson *et al.* 1990).

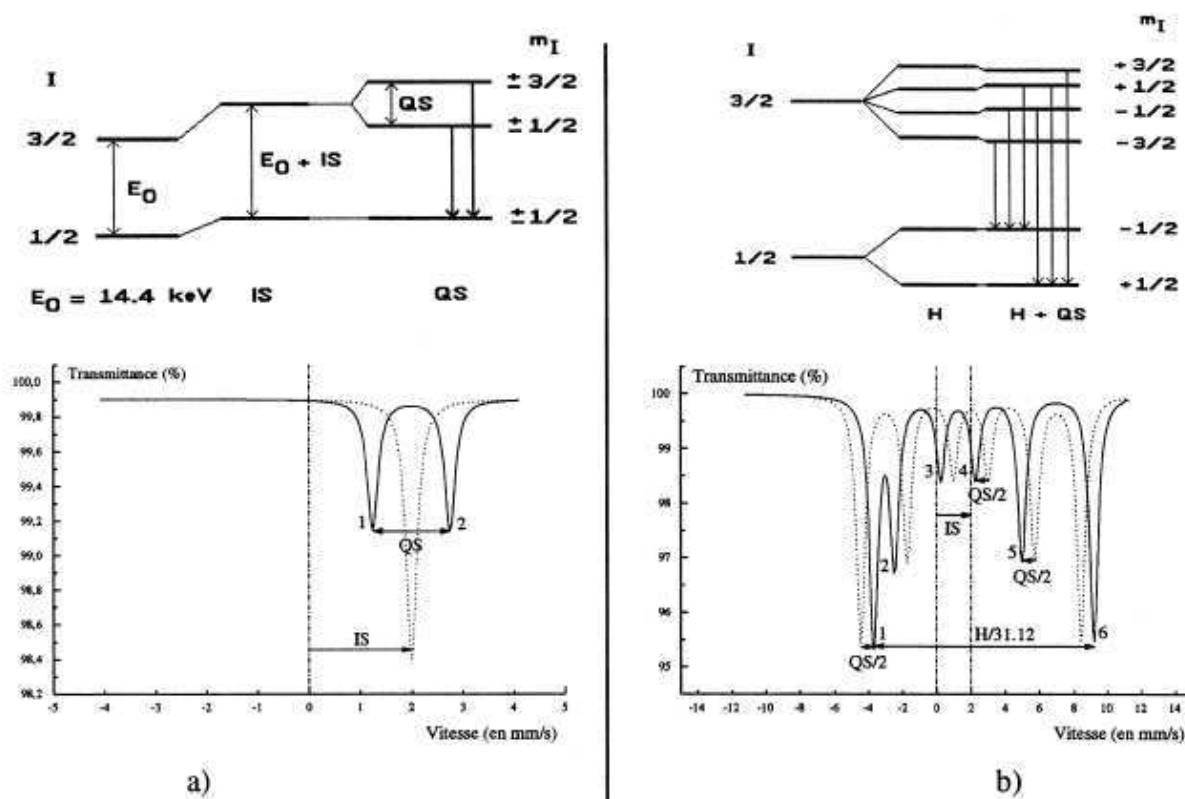


Fig.A1.3 : Déplacement isomérique, écart quadrupolaire, interactions hyperfines pour le noyau ^{57}Fe et spectres Mössbauer correspondants : a) effets combinés du déplacement isomérique et de l'interaction quadrupolaire. b) effets combinés de l'interaction quadrupolaire et de l'interaction magnétique.

A.2.1. Principes

A.2.1.1. Description

Le principe de cette spectroscopie est basé sur l'excitation des modes vibrationnelles des atomes et des molécules et a pour conséquence la **déformation** (bending) ou **l'allongement** (stretching) des liaisons. La théorie des groupes nous montre que seules les transitions vibrationnelles au cours desquelles il y a variation du moment dipolaire de la molécule peuvent faire apparaître un pic d'absorption en IR.

A.2.1.2. Spectrophotomètre IR à transformée de Fourier (FTIR)

Principes de la transmission et de la réflexion diffuse

Dans les spectrophotomètres IR à transformée de Fourier, ce n'est pas par un balayage d'une onde monochromatique que se construit le spectre mais un paquet d'onde contenant les ondes du domaine IR émis et c'est par analyse de Fourier que les signaux sont séparés et interprétés. Les deux principaux modes de mesure couramment utilisés pour l'étude des minéraux argileux sont la transmission et la réflexion diffuse. Le principe de la réflexion diffuse est le suivant : au contact de l'échantillon, le rayonnement va subir des phénomènes complexes de réfraction et de réflexion et va ré-émerger dans toutes les directions. Les rayons sont collectés pour donner le spectre IR.

Utilisation de la transmission et de la réflexion diffuse

Pour les mesures de transmission, l'échantillon est dilué dans une matrice absorbante (KBr). Mais, un échange est parfois possible entre le potassium de KBr et le cation compensateur de certains phyllosilicates. De plus, le pastillage impose de chauffer l'argile pour minimiser la quantité d'eau dans la préparation, ce qui risque de guérir certains défauts produits par irradiations. C'est pourquoi, la réflexion diffuse (DRIFT) a été choisie pour l'analyse des échantillons irradiés.

A.2.2. Conditions expérimentales et appareillage

Les enregistrements sont effectués à température ambiante sur un spectromètre infrarouge Nicolet 5DX à transformée de Fourier en transmission, sur le domaine 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Pour le mode transmission, les échantillons sont dilués dans du bromure de potassium (1 mg d'argile pour 200 mg de KBr). Après broyage et homogénéisation, le mélange est pastillé une première fois. La pastille est mise à l'étuve (200°C, 30 min) puis pressée une seconde fois pour éliminer toute opacité due à la présence d'eau. Pour le mode réflexion diffuse, 1 mg d'argile est dilué dans 100 mg de KBr et déposé dans une coupelle servant de porte-échantillon.

La comparaison des spectres irradiés entre eux est possible en normalisant chaque spectre par rapport à la raie de la cristobalite (795 cm⁻¹) que l'on suppose non affectée par les divers traitements subis par l'échantillon.

A.3. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive qui permet d'identifier les phases minérales cristallisées d'un échantillon. C'est un outil de choix pour l'étude des minéraux, l'ouvrage de référence qui regroupe l'ensemble des diffractogrammes des minéraux est le Brindley & Brown (1980).

A.3.1. Principes

Lorsque les rayons X frappent un échantillon, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible et ils interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent), destructives dans d'autres (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction : 2 rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs deux chemins parcourus est égale à n fois leur longueur d'onde. Elle s'écrit :

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

où d la distance entre les plans atomiques qui diffractent (distance interréticulaire), θ est la moitié de l'angle de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X (Fig.A1.4).

A.3.2. Acquisition et échantillons

Les échantillons sont des poudres finement broyées de telle sorte que toutes les orientations sont possibles. Pratiquement, on place l'échantillon sur un porte-échantillon métallique dans le diffractomètre qui est constitué d'une source à rayons X, d'un goniomètre et d'un détecteur.

L'acquisition des diffractogrammes a été effectuée avec un goniomètre PW 1710 Philips en utilisant la raie K_{α} du cobalt ($\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$). La plage d'angle balayée va de 3 à 90° par pas de $0,04^{\circ}$ avec un temps d'acquisition de $10'$ par pas. La puissance utilisée est de 40 KV et l'intensité est de 30 mA .

A.4. Les analyses thermiques

A.4.1. L'Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle d'une substance dans un domaine de température donné consiste à caractériser la thermicité des transformations et réactions qu'elle subit, en mesurant la différence de température entre un échantillon de cette substance et une référence thermiquement inerte. L'ensemble échantillon + référence est placé dans un four dont la température varie linéairement au cours du temps dans le domaine de température considéré. L'ATD est très souvent pratiquée simultanément à l'analyse thermogravimétrique (ATG) dans des appareils appropriés.

En l'absence de toute transformation ou réaction, la température de l'échantillon s'élève à la même vitesse que celle de la référence : le signal reste nul. Dans le cas contraire, un pic indique l'existence de transformations ou réactions endothermiques ($T = T_{\text{échantillon}} - T_{\text{référence}} < 0$) ou exothermiques ($T > 0$).

On distingue cinq classes de transformations ou réactions impliquant des changements énergétiques et apparaissant sur les courbes d'ATD : transitions de phase, réactions à l'état solide, transitions du second ordre (variation d'entropie sans variation d'enthalpie, se traduisant par un décalage de la ligne de base), décompositions (généralement endothermiques), réactions avec un gaz actif (endothermiques ou exothermiques suivant le cas). On montre que la surface du pic d'ATD est liée à la quantité d'énergie libérée ou absorbée, mais qu'elle dépend beaucoup des conditions expérimentales et des caractéristiques de l'appareillage.

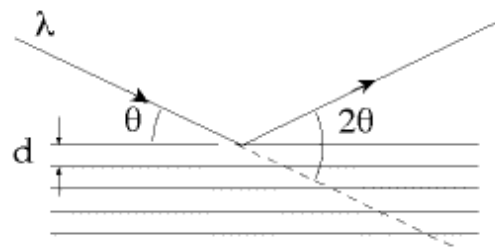


Fig.A1.4 : Schéma descriptif des principaux paramètres intervenant dans la loi de Bragg.

A.4.2. L'Analyse Thermogravimétrique (ATG)

C'est l'association de la pesée continue de substances participant à une ou des réactions chimiques avec une variation linéaire de la température de ces substances en fonction du temps.

L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température.

Les analyses thermiques (ATD et ATG) ont été faites de 30°C à 800°C avec une vitesse de chauffe de 2,5 °C/min sous atmosphère Argon U et dans des creusets d'alumines.

B. RÉFÉRENCES

Besson G., Decarreau A., Manceau A., Sanz A., Suquet H. (1990) Spectroscopie Mössbauer. Dans : Matériaux argileux, structure, propriétés et application. Decarreau (Ed.), pp. 115-129.

Brown G. et Brindley G.W. (1980) Diffraction Procedures for Clay minerals Identification. Dans : Crystal Structure of Clay Minerals and their X-rays Identification. Brindley, Brown (Eds.), pp. 348-355.

Cardile C.M. (1987) Structural studies of montmorillonites by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. Clay Minerals, **Vol**(22): pp. 387-394.

Goodman B.A., Nadeau P.H., Chadwick J. (1988) Evidence for the multiphase nature of bentonites from Mössbauer and EPR spectroscopy. Clay Minerals, **Vol**(23): pp. 147-159.

Heller-Kallai L. et Rozenson I. (1981) The use of Mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. Physics and Chemistry of Minerals, **Vol**(7): pp. 223-238.

ANNEXE 2 :

LA RADIOLYSE DE L'EAU ARGILEUSE

A. RADIOLYSE DE L'EAU ARGILEUSE

Les propriétés des smectites font de l'eau un paramètre important à prendre en compte dans l'étude des effets des irradiations sur les argiles. En effet, l'eau joue un rôle par son effet absorbant mais aussi par les conséquences éventuelles de la radiolyse sur la structure de l'argile, et de la production d'espèces chimiquement réactives. L'objectif de cette annexe est de donner un comportement général de l'eau argileuse sous irradiations à travers l'évolution de la concentration des espèces intéressantes dans le contexte du stockage des déchets en fonction de la dose et du débit de dose.

A.1. La radiolyse de l'eau. Principes.

La radiolyse est la décomposition de l'eau sous rayonnements. Son mécanisme peut être décrit en termes de chimie des radicaux formés par dissociation ou ionisation de molécules d'eau excitées.

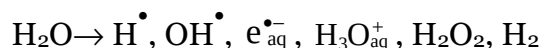
A.1.1. La radiolyse de l'eau pure

A.1.1.1. Bilan chimique

La radiolyse commence par le bombardement de la solution et se termine avec le rétablissement de l'équilibre chimique. Elle se divise en trois étapes :

- L'étape physique qui pendant laquelle un transfert de l'énergie au système a lieu ainsi qu'une ionisation et une excitation des molécules d'eau.
- L'étape physico-chimique au cours de laquelle s'effectue l'établissement de l'équilibre thermique. L'électron éjecté par ionisation se thermalise e_{th}^- puis s'hydrate $e_{aq}^{\bullet-}$
- L'étape chimique qui définit le point d'origine des réactions chimiques et la fin de la radiolyse proprement dite.

Le bilan de l'eau après le passage des radiations est donc Fig.A2.1



Ces espèces radiolytiques sont dites **primaires** car elles sont directement issues de la radiolyse. N.B. Un radical est une espèce chimique possédant un électron en périphérie du noyau non apparié

Le **rendement** et le **transfert d'énergie linéique** sont les deux paramètres permettant de décrire les processus radiolytiques. Le rendement rend compte de l'aspect chimique de la radiolyse et le transfert d'énergie linéique TEL est relatif aux caractéristiques du rayonnement utilisé.

A.1.1.2. Formation des zones réactives et TEL

Le parcours du rayonnement dans la solution engendre des **zones réactives** qui se regroupent différemment suivant les valeurs des énergies échangées. Au sein d'une même trajectoire d'un rayonnement cohabitent deux zones coaxiales. L'une, de forte densité en événements et où s'élaborent les produits moléculaires, est appelée le **cœur**. L'autre est une zone annulaire dite **pénombre** où s'absorbent les électrons secondaires qui y forment majoritairement des produits radicalaires. Le paramètre qui reflète l'hétérogénéité des zones réactives est le transfert d'énergie linéique TEL ou pouvoir d'arrêt. Il traduit la densité des actes primaires [ionisation, excitation]e long de la trajectoire du rayonnement.

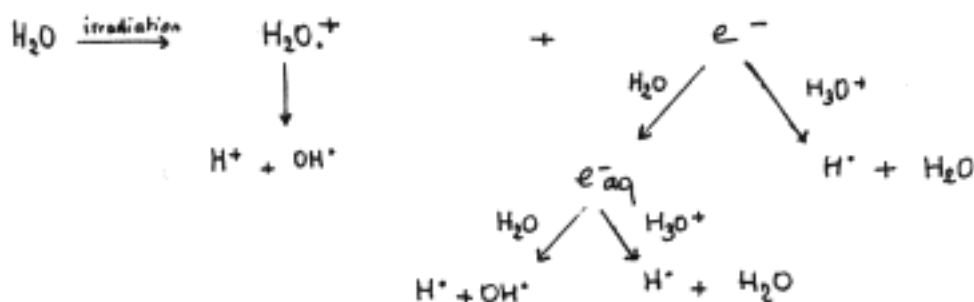


Fig.A1.1: Espèces produites au cours de la radiolyse de l'eau.

A.1.1.3. Rendement radiolytique

Définition du rendement radiolytique

Pour rendre les études de radiolyse quantitatives, la notion de rendement a été définie. Le rendement radicalaire et moléculaire G_{RMM} ou **rendement primaire** est la quantité d'espèce S consommée ou produite pour 100 eV absorbés par la solution. Il est noté G_s et ne doit pas être confondu avec G_P qui est le rendement final mesuré pour le produit P. Les rendements sont calculés d'après les données expérimentales [concentration, débit de dose, réactions chimiques...] Ils dépendent principalement du TEL, du débit de dose, de la nature et de l'énergie du rayonnement.

Influence du TEL et du débit de dose

Le TEL et le débit de dose affectent la distribution spatiale des espèces primaires. Plus la quantité d'énergie déposée est grande dans un volume donné et pour un temps donné [i.e. grand TEL ou fort débit de dose] plus les molécules ionisées ou excitées sont proches et par extension les espèces originaires de ces molécules. Il y a donc une plus grande probabilité que certaines réactions soient plus favorisées que d'autres ce qui a pour conséquences de modifier le rendement des espèces présentes. Avec des irradiations X, γ et β [faible TEL] les espèces majoritairement produites sont des intermédiaires radicalaires. Alors que pour des rayonnements à ionisations denses [α , noyaux de recul] les produits formés sont essentiellement moléculaires. En effet, les zones réactives se recoupent du fait de la grande densité d'énergie, les radicaux $H^\bullet$ et $OH^\bullet$ se recombinent pour donner respectivement de l'hydrogène H_2 et du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . En fait, les radicaux réagissent plus rapidement entre eux qu'ils ne diffusent dans la solution pour réagir avec les espèces dissoutes, ainsi une décomposition chimique de l'eau succède à la décomposition par radiolyse.

Influence de la température

Une augmentation importante de la température peut conduire à une plus large distribution des espèces primaires et donc à une augmentation globale des rendements. En effet, les constantes de vitesse des réactions dépendent de la température.

A.1.2. La radiolyse de l'eau argileuse

Une eau argileuse contient typiquement de nombreux ions ; des anions Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- ainsi que des cations Na^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} et K^+ .

A.1.2.1. Les espèces radiolytiques stables

Les espèces radiolytiques importantes dans le cadre de l'étude sur le stockage des déchets nucléaires à long terme sont les produits moléculaires stables comme le peroxyde d'hydrogène, l'hydrogène et l'oxygène moléculaire. La disparition du peroxyde d'hydrogène et d'hydrogène moléculaire provient essentiellement de leurs réactions avec les radicaux $\text{OH}^\bullet$:



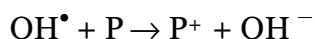
Or, les ions solvatés Fe^{2+} , HCO_3^- dans l'eau argileuse peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles, ce qui va influencer sur les réactions de disparition du peroxyde d'hydrogène et d'hydrogène et peut conduire à une accumulation de ces derniers.

Afin de connaître l'importance de ces effets, deux systèmes d'études sont envisageables. Le système eau argileuse permet de déterminer quelles espèces sont formées ou détruites au cours de la radiolyse et ainsi de connaître l'évolution des propriétés chimiques de l'eau argileuse. Le second est le système eau-argile faisant intervenir les interactions entre l'eau décomposée par radiolyse et l'argile solide ainsi que les changements structuraux induits par irradiations. Ces deux systèmes seront évoqués lors du récapitulatif des données de radiolyse issues de la littérature.

A.1.2.2. Évolution de l'eau oxygénée avec la dose

Des irradiations γ [débits entre 12 et 100 $\text{Gy} \cdot \text{h}^{-1}$] de l'eau extraite de la FoCa7 ont pour résultat une production de H_2O_2 pour atteindre une valeur de saturation $[4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$. Pour une concentration initiale en H_2O_2 non nulle, l'irradiation induit une disparition d' H_2O_2 avec un rendement qui dépend de la concentration initiale. La concentration en H_2O_2 diminue et atteint un palier de saturation vers 15 kGy. La valeur au palier est la même quelle que soit la concentration initiale en H_2O_2 [Ettahi *et al.* 1992 ; 1993]

Un schéma réactionnel simplifié est proposé pour simuler l'évolution du peroxyde d'hydrogène au cours de la radiolyse. Il apparaît que la destruction d'H₂O₂ n'est pas due au radical hydroxyle contrairement au cas de l'eau pure. En fait, le radical OH• réagit préférentiellement avec plusieurs espèces dissoutes dans l'eau [Fe³⁺, HCO₃⁻, Cl⁻...]. Elles sont schématisées par P dans le mécanisme réactionnel :



A.1.2.3. Production d'hydrogène

L'irradiation de la MX-80 saturée avec une eau argileuse synthétique $\rho = 2,1 \text{ kg.dm}^{-3}$ conduit à une production et une diffusion d'hydrogène hors du volume irradié et ce, quel que soit le type de rayonnements utilisés. La concentration en gaz H₂ dissous dans l'eau capillaire augmente après l'irradiation pour atteindre un palier correspondant à un état d'équilibre dans le matériau. Pour des rayonnements jugés équivalents en termes d'effets β et γ on s'aperçoit que la concentration en H₂ augmente avec le débit de dose [Tab.A2.1]. La création d'H₂ est corrélée aux concentrations en Fe²⁺ et en HCO₃⁻ dissous dans l'eau des pores. Dans le cas d'irradiations γ et β [respectivement débit de 0,5 Gy.h⁻¹ et 220 Gy.h⁻¹] les deux ions "protègent" H₂ en interagissant avec OH•, l'empêchant ainsi de consommer l'hydrogène [Eriksen & Jacobsson 1983]. Par conséquent, plus la concentration des capteurs de OH• est grande, plus le rendement d'H₂ est important. Dans les cas d'irradiations α [débit 2,6×10³ Gy.h⁻¹] l'influence du couple Fe²⁺/HCO₃⁻ est différente [Eriksen *et al.* 1986]. En effet, pour les forts TEL, les produits moléculaires sont préférentiellement formés. Ainsi, le Fe²⁺ va consommer H₂O₂ en excès plutôt que de réagir avec les radicaux OH•. Ceux-ci peuvent donc décomposer le H₂ ce qui entraîne une diminution du rendement en H₂.

A.2. Simulation de la radiolyse de l'eau argileuse

A.2.1. Le programme CHEMSIMUL

Les simulations de radiolyse de l'eau argileuse sont réalisées à l'aide du programme de cinétique chimique nommé CHEMSIMUL, conçu au RISØ National Laboratory pour traiter spécialement de l'irradiation des solutions, de la formation des espèces radiolytiques, et de leurs réactions avec les espèces chimiques présentes dans la solution [Kirkegaard & Bjerbakke 1999]. Dans ce programme, un système d'équations différentielles est établi à partir des réactions chimiques et de leur constante de vitesse. Puis, ce système est résolu à chaque pas de temps. L'évolution des espèces formées ou détruites est alors calculée en fonction du temps.

A.2.2. Composition d'une eau argileuse

A.2.2.1. Concentration en ions

L'eau dite argileuse est obtenue par lixiviation de l'argile [mise en suspension, réaction avec le solvant puis centrifugation pour récupérer le surnageant]. Elle contient typiquement des anions Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- ainsi que des cations Na^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} et K^+ . Le tableau A2.2 donne un exemple de la composition d'une eau mise en contact avec une bentonite.

A.2.2.2. Teneur en oxygène dissout

Les solutions étudiées sont supposées aérées. Il est donc nécessaire de tenir compte d'une concentration en oxygène dissous dans la simulation. On sait que la fraction molaire d'oxygène dissous dans l'eau liquide est de $0,2298 \times 10^{-4}$ dans les conditions naturelles de température et de pression [NTP]. Compte tenu de la pression partielle de l'oxygène dans l'air, qui est de 20%, et de la concentration de l'eau $C_{\text{eau}} = 55 \text{ mol. L}^{-1}$, la concentration en oxygène dans les solutions est donnée égale à :

$$[\text{O}_2] = 0,2298 \times 10^{-4} \times 55 \times 0,2 = 2,52 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

Source	Débit de dose $[Gy.h^{-1}]$	$[H_2]_{\text{équilibre}} [mol.dm^{-3}]$
α	$2,6 \times 10^3$	$2,5 \times 10^{-4}$
β	$2,2 \times 10^2$	$1,8 \times 10^{-5}$
γ	$5,0 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-7}$

Tab.A2.1 : Concentrations en H_2 dissous dans l'eau capillaire.

Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Si
$7,3 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$8,6 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-2}$	$9,9 \times 10^{-5}$

Tab.A2.2 : Composition [en mol. kg^{-1}] de l'eau argileuse pour la MX-80 [pH = 7,27]

[Simulation numérique par PHREEQC]

A.2.2.3. Concentration en ions hydroxyle et hydronium

De plus, le pH de l'eau argileuse est de 7,27, on peut en déduire les concentrations en ions hydroxyle et hydronium :

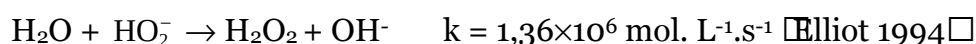
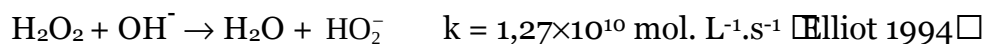
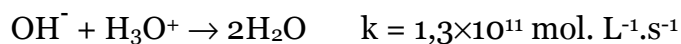
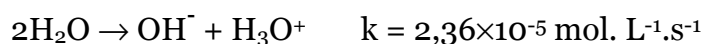
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,27} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-6,73} \text{ mol. L}^{-1}$$

A.2.3. Réactions mises en jeu dans la radiolyse de l'eau argileuse

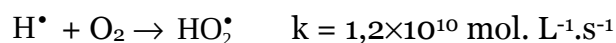
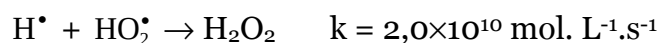
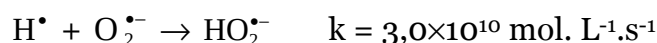
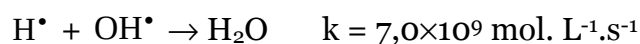
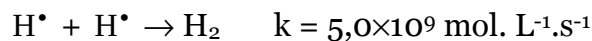
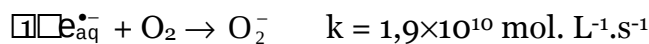
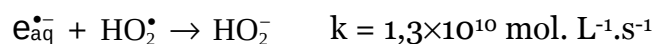
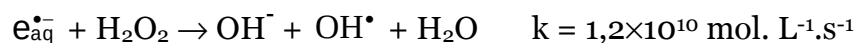
Les premiers groupes de réactions qui constituent la principale part du schéma réactionnel décrivent la radiolyse de l'eau pure aérée. Les réactions et leurs constantes de vitesse proviennent de la compilation RATES <http://www.rcdc.nd.edu/> quand aucune indication n'est mentionnée.

A.2.3.1. Réactions avec l'eau

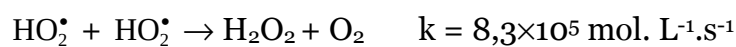
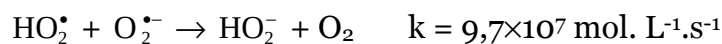
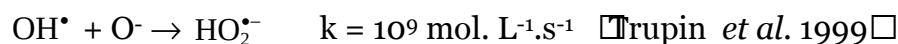
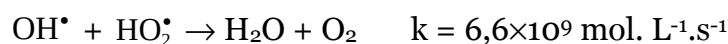
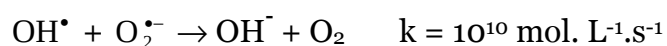
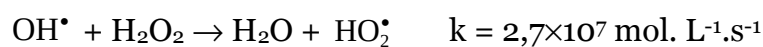
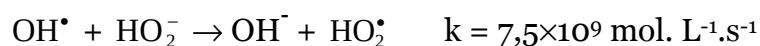
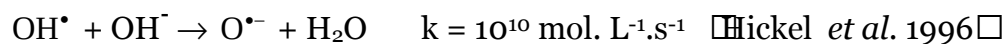
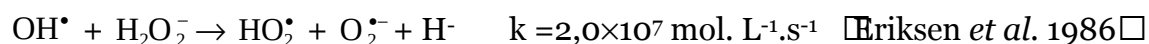


A.2.3.2. Réactions avec l'électron hydraté et radical H•

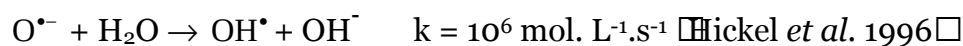


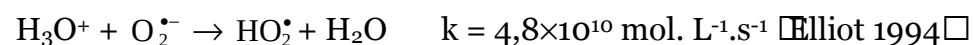
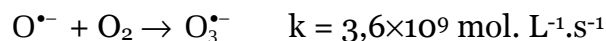
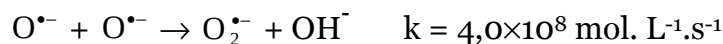
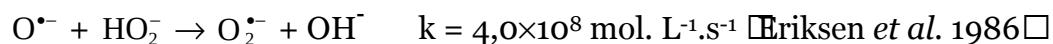


A.2.3.3. Réactions avec les radicaux hydroxyle et hydroperoxyde



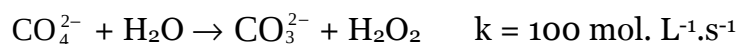
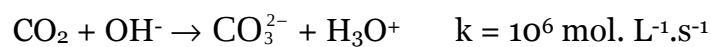
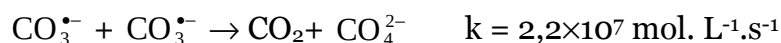
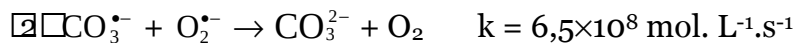
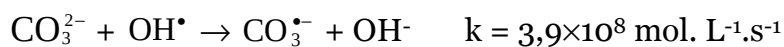
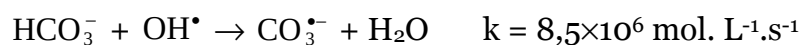
A.2.3.4. Réactions avec les radicaux $O^{\bullet-}$ et $O_2^{\bullet-}$





La composition d'une eau argileuse au contact avec la MX-80 fait état de la présence d'ions dissous comme HCO_3^- , SO_4^{2-} , Fe^{3+} ... Ces ions peuvent interagir avec les différentes espèces issues de la radiolyse ou subir elles-mêmes une décomposition sous rayonnements, c'est pourquoi il est important de prendre également ses réactions en compte lors de la simulation.

A.2.3.5. Réactions avec les ions hydrogénocarbonates, carbonates et radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$

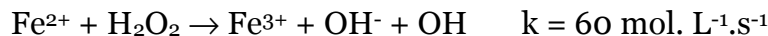
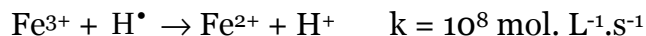
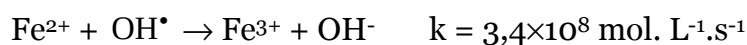


A.2.3.6. Réactions avec les ions sulfates, sodium, potassium



A.2.3.7. Réactions avec les ions ferreux et ferriques

D'après Eriksen *et al.* 1986



Pour rendre compte du comportement stationnaire de H_2 et H_2O_2 observé pour les eaux argileuses, un artifice du programme Chemsimul appelé « DUMMY » a été utilisé. Il permet de traduire l'ensemble des réactions de radiolyse non encore établies pour l'eau argileuse et intervenant dans le bilan d'équation de H_2 et H_2O_2 .

A.2.4. Rendements radiolytiques

Les rendements permettent de calculer les concentrations en espèces formées ou détruites pour une dose donnée. Les valeurs des rendements pour l'eau argileuse irradiée ne sont pas connues à ce jour, c'est pourquoi il est commun, dans les simulation de radiolyse de l'eau argileuse, de prendre les rendements de l'eau pure. Les rendements ont été déterminés pour des photons d'énergie comprise entre 0,1 et 20 MeV et pour une gamme de pH s'étendant de 3 à 13, ce qui est en accord avec nos conditions expérimentales d'irradiations. Les irradiations γ sont proches des β de par leur densité d'énergie déposée [Tab.A2.3]

A.3. Résultats

Après simulation d'une irradiation β , les produits stables que l'on retrouve dans l'eau argileuse sont les produits moléculaires $[H_2, O_2, \dots]$ et les cations initialement présents dans la solution argileuse $[Fe^{3+}, Fe^{2+}, \dots]$

A.3.1. Évolution de la concentration en produits moléculaires

A.3.1.1. H_2 , O_2 et H_2O_2

Que ce soit pour l'hydrogène, l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène, la courbe de concentration présente le même comportement avec la dose et le débit de dose. En effet, la concentration augmente avec la dose pour atteindre un état stationnaire qui correspond à un état d'équilibre [autant d'espèces créées sont détruites]. L'état stationnaire est atteint plus vite à mesure que le débit croît mais la concentration à l'état d'équilibre augmente également avec celui-ci [Fig.A2.2]

A.3.1.2. CO_2

La différence entre le CO_2 et les autres espèces moléculaires est l'influence du débit de dose sur la courbe de concentration. Pour un débit qui correspond aux irradiations β de la montmorillonite MX [5 kGy.s⁻¹] la concentration augmente quasi instantanément avec la dose et atteint un état stationnaire. Mais si le débit varie, la forme de la courbe de concentration évolue également.

H_2O	H_2	$\text{H}^\bullet$	e_{aq}^-	H_2O_2	$\text{HO}_2^\bullet$	$\text{OH}^\bullet$	H_3O^+
-4,15	0,45	0,55	2,63	0,68	0,026	2,72	2,63

Tab.A2.3 : Rendements en molécules pour 100 eV des radicaux et produits moléculaires créés par le passage de photons [Spinks & Woods 1990]

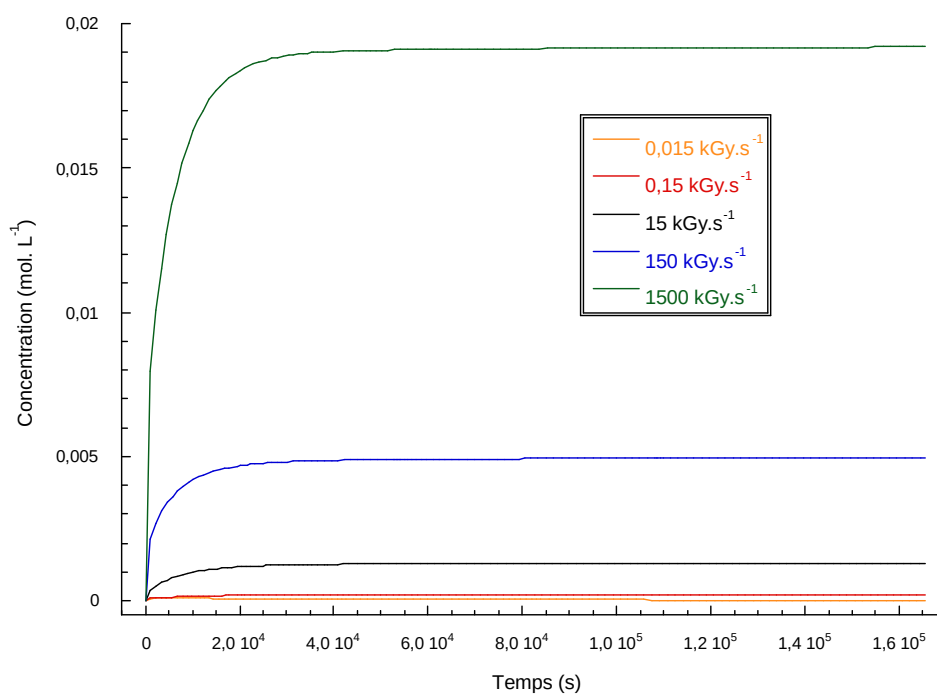


Fig.A2.2 : Courbes de concentration de H_2 pour différents débits de dose.

Pour les faibles débits de dose $1,5$ et $0,15 \text{ kGy.s}^{-1}$ le temps et donc la dose nécessaire pour atteindre l'état stationnaire diminuent quand le débit augmente. Cela signifie qu'il faudra plus de temps pour atteindre l'état stationnaire pour $1,5$ que pour 15 kGy.s^{-1} . Au-delà de ces valeurs de débits de dose, l'augmentation de la concentration est la même quel que soit le débit. La concentration à saturation augmente avec le débit jusqu'à 15 kGy.s^{-1} , puis au-delà de cette valeur, elle diminue quand le débit augmente (Fig.A2.3)

A.3.2. Évolution de la concentration des ions dissous

La simulation des irradiations β de la montmorillonite MX montre que les anions et cations dissous ne sont que peu perturbés par les irradiations. En effet, exception faite des ions HCO_3^- dont la concentration diminue de 10%, les concentrations varient peu avec la dose. En revanche, le débit de dose influence nettement la réactivité des ions. Trois comportements ont été distingués :

- La disparition de l'espèce est accentuée avec le débit (cas des ions SO_4^{2-} , Na^+ et K^+) (Fig.A2.4)
- La consommation de l'espèce varie avec le débit, mais aucun comportement évident ne peut être dégagé (cas des ions HCO_3^- et Fe^{2+}) (Fig.A2.5)
- Aucune influence du débit (cas des ions Fe^{3+})

A.3.3. Discussion

La simulation met en évidence une production des espèces moléculaires et une stabilité de la concentration des ions dissous dans l'eau argileuse. La quantité d'espèces chimiquement actives comme O_2 , H_2O_2 ou qui risquent de s'accumuler dans la matrice argileuse (H_2 , CO_2) est relativement importante, mais ramené dans le contexte du stockage de déchets, cet état de fait n'est pas problématique. En effet, d'une part, les débits de dose seront nettement plus faibles que ceux qui sont choisis pour la simulation, le débit est estimé à 4.2 Gy.h^{-1} pour les 50 premières années de stockage et à $0.14 \times 10^{-3} \text{ Gy.h}^{-1}$ pour 10000 ans au contact d'un colis de déchets vitrifiés avec surcolisage (Données Andra). Or, d'après cette simulation, il est clair que pour des débits très faibles, les effets radiolytiques seront négligeables en matière de quantités d'espèces produites.

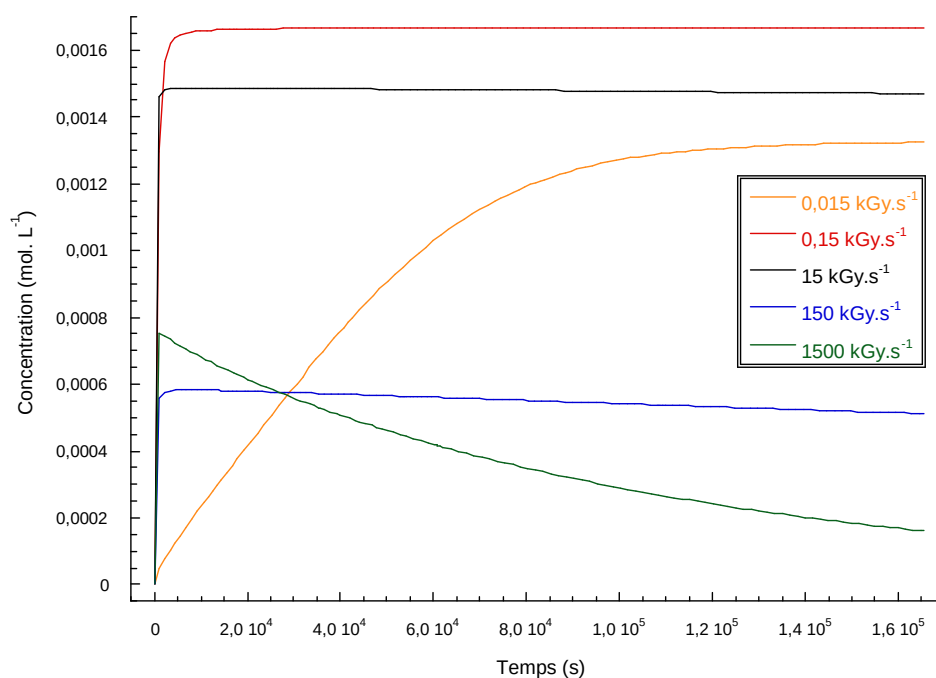


Fig.A2.3 : Courbes de concentrations de CO_2 pour différents débits de dose.

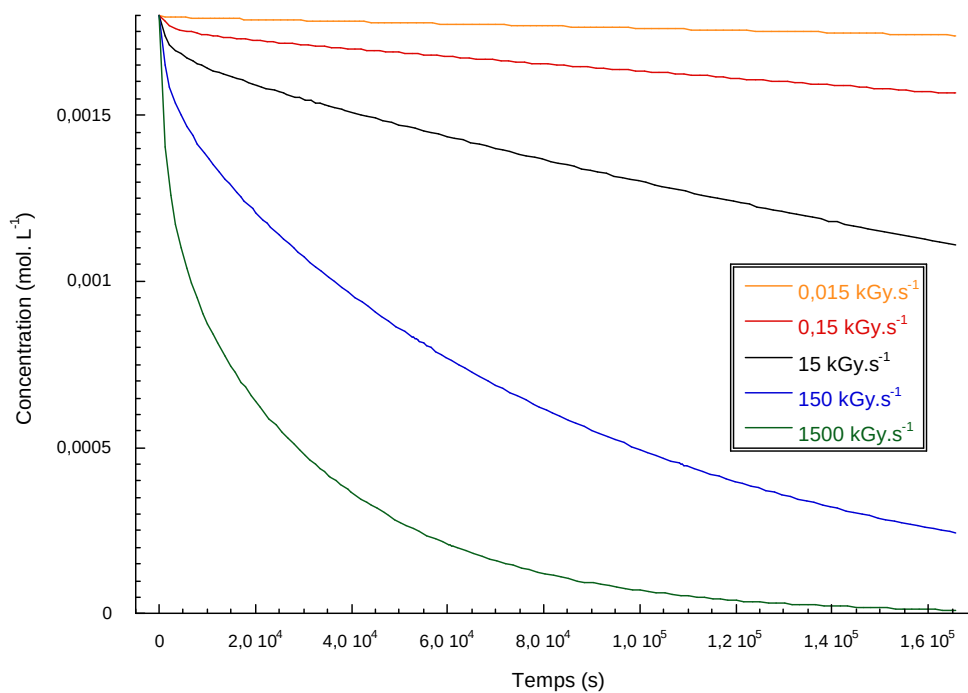


Fig.A2.4 : Courbes de concentration de SO_4^{2-} pour différents débits de dose.

Les précédentes expériences de radiolyse de l'eau argileuse font état de concentrations relativement faibles [par ex. 10^{-3} mol.dm⁻³ pour H₂, Eriksen & Lind 1979] pour de faibles débits, ce qui ne peut pas suffire pour perturber l'argile.

A.4. Conclusion

Des simulations de la radiolyse de l'eau argileuse ont été faites grâce au programme CHEMSIMUL. La concentration des espèces gazeuses susceptibles de s'accumuler au cours du stockage de déchets radioactifs comme O₂, H₂ ou CO₂ augmente rapidement avec la dose pour atteindre un palier de saturation. Mais compte tenu du faible débit de dose estimé pour le stockage, l'accumulation de ses espèces restera suffisamment faible pour ne pas entraîner les problèmes de gonflements du matériau. De plus, la production d'espèces chimiquement réactives comme O₂ reste faible dans le contexte du stockage. Par conséquent l'effet de la radiolyse de l'eau argileuse reste faible.

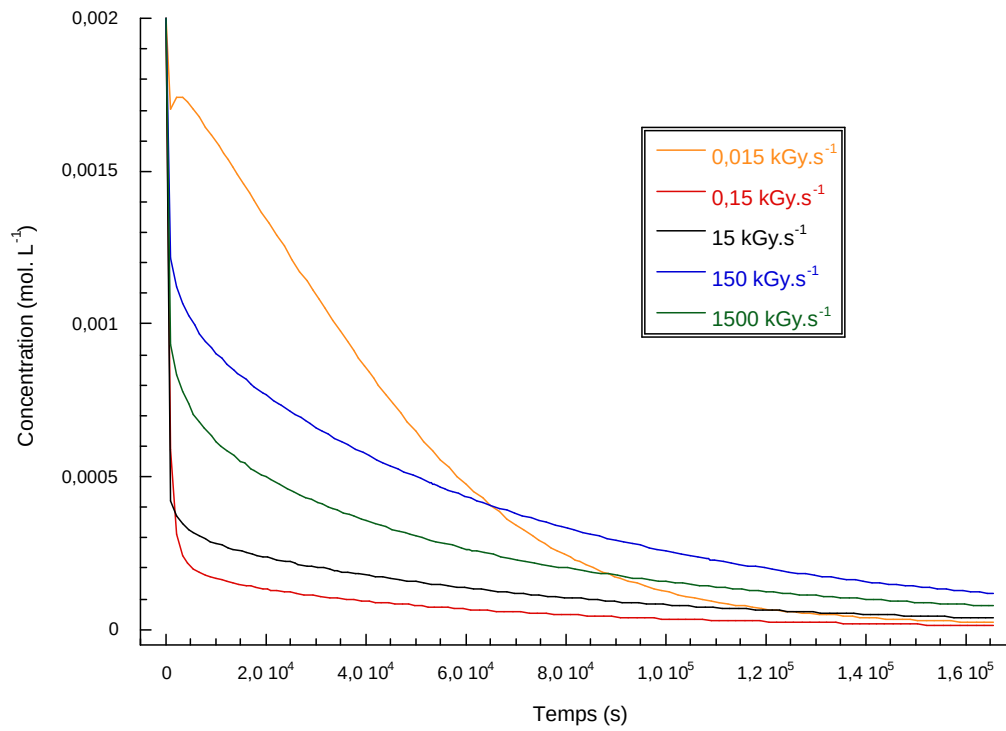


Fig.A2.5 : Courbes de concentration de HCO_3^- pour différents débits de dose.

B. RÉFÉRENCES

Burns W.G. et Sims H.E. (1981) Effect of radiation type in water radiolysis. Journal of Chemical Society Faraday Transaction 1, **Vol**77 pp. 2803-2813.

Chatterjee A. et Magee J.L. (1980). Journal of Physical Chemistry, **Vol**84 pp. 3537.

Draganic I.D. et Draganic Z.D. (1971) The radiation chemistry of water, New York.

Elliot A.J. (1994) Rate constants and G-values for the simulation of the radiolysis of light water over the range 0-300°C. Rapport AECL-11073 COG-94-167 .

Eriksen T. et Lind J. (1979) Formation of free hydrogen during radiolysis in a bed of clay. Rapport TR 1979-03-28, SKB.

Eriksen T. et Jacobsson A. (1983) Radiation effects on the chemical environment in a radioactive waste repository. Rapport TR 83-27, SKB.

Eriksen T., Christensen H., Bjerbakke E. (1986) Hydrogen production in α -irradiated bentonite. Rapport TR 86-04, SKB

Fattahi M., Houée-Levin C., Ferradini C., Jacquier P. (1992) Hydrogen peroxide formation and decay in γ -irradiated clay water. Radiation Physical Chemistry, **Vol**40 pp. 167-173.

Fattahi M., Eglem A., Houée-Levin C., Ferradini C., Jacquier P. (1993) Radiolyse des systèmes eau-argile. Application au stockage des déchets radioactifs. Journal of Chemical Physics, **Vol**90 pp. 767-775.

Ferradini C. et Jay-Gerin J.-P. (1999) La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses: historique et actualité. Canadian Journal of Chemistry, **Vol**77 pp. 1542-1575.

Hickel B., Corfitzen H., Sehested K. (1996) Measurement of rate constant of the reaction $\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{OD} + \text{OD}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{D}_2\text{O}$ in forward and reverse directions. Kinetics determination of the pK's of OH and OD radicals. Journal of Physical Chemistry, **Vol**100 pp. 17186-17190.

Kirkegaard P. et Bjerbakke E. (1999) Chemsimul : a simulator for chemical kinetics. Rapport RISO-R-1085.

Magee J.L. et Chatterjee A. (1980). Journal of Physical Chemistry, **Vol**84□pp. 3529.

Magee J.L. et Chatterjee A. (1987) Kinetics of nonhomogeneous processes, New York.

Spinks J.W.T. et Woods R.J. (1990) An introduction to radiation chemistry, New York.

Swallow (1973) Radiation chemistry.

Trupin V., Frongillo Y., Baldacchino G., LeParc D., Hickel B. (1999)
Détermination de constantes de vitesse de réactions de recombinaison de radicaux.
Journal of Chemical Physics, **Vol**96□pp. 30-34.

C. FICHER D'ENTRÉE DU PROGRAMME

CHEMSIMUL

CASE: Simulation de la radiolyse de l'eau argileuse de la MX80

RE1:H[+]+OH[-]=H2O;A=1.3D11
RE3:H[+]+HO2[-]=H2O2;A=2.0D10
RE5:HO2=H[+]+O2[-];A=7.14D5
RE6:H[+]+O2[-]=HO2;A=4.78D10
RE7:E[-]+H[+]=H+H2O;A=2.3D10
RE8:H+OH[-]=E[-];A=2.2D7
RE9:OH+OH[-]=O[-]+H2O;A=1.0D10
RE10:O[-]+H2O=OH+OH[-];A=1.0D6
RE11:HO2[-]+H2O=H2O2+OH[-];A=1.36D10
RE12:H2O2+OH[-]=HO2[-]+H2O;A=1.27D10
RE13:E[-]+E[-]=H2+OH[-]+OH[-];A=5.5D9
RE14:E[-]+H=H2+OH[-];A=2.5D10
RE15:E[-]+O[-]=OH[-]+OH[-];A=2.2D10
RE16:E[-]+HO2[-]=OH[-]+O[-]+H2O;A=3.5D9
RE17:E[-]+OH=OH[-]+H2O;A=3.0D10
RE18:E[-]+H2O2=OH+OH[-]+H2O;A=1.2D10
RE19:E[-]+O2[-]=HO2[-]+OH[-];A=1.3D10
RE20:E[-]+HO2=HO2[-]+H2O;A=1.3D10
RE21:E[-]+O2=O2[-]+H2O;A=1.9D10
RE22:H+H=H2;A=5.0D9
RE24:H+O[-]=OH[-];A=1.0D10
RE25:H+OH=H2O;A=7.0D9
RE26:H+H2O2=H2O+OH;A=9.0D7
RE27:H+O2[-]=HO2[-];A=3.0D10
RE28:H+HO2=H2O2;A=2.0D10
RE29:H+O2=HO2;A=1.2D10
RE30:OH+H2=H+H2O;A=6.0D7
RE31:OH+OH=H2O2;A=5.5D9
RE32:OH+HO2[-]=OH[-]+HO2;A=7.5D9
RE33:OH+H2O2=H2O+HO2;A=2.7D7
RE34:OH+O2[-]=O2+OH[-];A=1.0D10
RE35:OH+HO2=O2+H2O;A=6.6D9
RE36:OH+O[-]=HO2[-];A=1.0D9
RE37:HO2+O2[-]=HO2[-]+O2;A=9.7D7
RE38:HO2+HO2=H2O2+O2;A=8.3D5
RE39:O[-]+H2=H+OH[-];A=1.0D8
RE40:O[-]+O[-]=O2[-];A=1.0D8
RE41:O[-]+HO2[-]=O2[-]+OH[-];A=4.0D8
RE42:O[-]+H2O2=O2[-]+H2O;A=5.5D8

RE43:O[-]+O2=O3[-];A=3.6D9
 RE50:O2[-]+H[+]=HO2[-];A=1.0D15
 RE51:HCO3[-]+OH=CO3[-]+H2O;A=8.5D6
 RE52:HCO3[-]+H=P[-];A=4.4D4
 RE53:HCO3[-]+E[-]=PP1;A=1.0D6
 RE54:CO3[-]+OH=CO3[-]+OH[-];A=3.9D8
 RE55:CO3[-]+E[-]=PP2;A=3.9D5
 RE56:CO3[-]+O2[-]=CO3[-]+O2;A=6.5D8
 RE57:CO3[-]+H2O2=HCO3[-]+HO2;A=4.3D5
 RE58:CO3[-]+HO2[-]=HCO3[-]+O2[-];A=3.0D7
 RE59:CO3[-]+CO3[-]=CO4[-]+CO2;A=6D6
 RE61:CO2+OH[-]=CO3[-]+H[+];A=1.0D6
 RE98:SO4[-]+E[-]=PP3;A=1.0D6
 RE99:SO4[-]+CL=SO4[-]+Cl[-];A=2.5D8
 RE100:Na[+]+E[-]=Na+H2O;A=2.0D4
 RE101:K[+]+E[-]=PP4;A=5.0D5
 RE102:CO3[-]+Fe[+]=CO3[-]+Fe[+];A=1.0D8
 RE103:Fe[+]+OH=Fe[+]+OH[-];A=3.4D8
 RE104:Fe[+]+E[-]=Fe[+]+OH[-]+H[-];A=1.2D8
 RE105:Fe[+]+E[-]=Fe[+]+H2O;A=2.0D10
 RE106:Fe[+]+H=Fe[+]+H[-];A=1.3D7
 RE107:Fe[+]+H=Fe[+]+H[+];A=1.0D8
 RE108:Fe[+]+OH[-]=FeOH;A=1.0D6
 RE109:Fe[+]+O2[-]=H2O2+Fe[+];A=1.0D7
 RE110:OH+H2O2[-]=H2O+O2[-]+H[+];A=2.2D7
 RE111:H+OH[-]=E[-];A=2.0D7
 RE112:H2O+O2[-]=OH[-]+HO2[-];A=10.0D0
 RE113:CO4[-]+H2O=CO3[-]+H2O2;A=1.0D2
 RE114:Fe[+]+O2[-]=O2+Fe[+];A=4.0D8
 RE115:Fe[+]+H2O2=Fe[+]+OH[-]+OH;A=6.0D1
 RE116:H[-]+H2O=H2+OH[-];A=10.0D0
 RE117:O2[-]+H2O=HO2[-]+OH[-];A=10.0D0
 RE118:H2=DUMMY 1;A=6.0D-1
 RE119:O2=DUMMY 2;A=2.5D-1
 RE120:H2O2=DUMMY 3;A=1.2D-1
 RE121:DUMMY 1=H2;A=1.6D-2
 RE122:DUMMY 2=O2;A=7.0D-3
 RE123:DUMMY 3=H2O2;A=3.3D-3
 RE124:DUMMY 1=DUMMY 1A;A=4.0D-4
 RE125:DUMMY 2=DUMMY 2A;A=1.6D-4
 RE126:DUMMY 3=DUMMY 3A;A=1.2D-4
 RE127:Fe[+]=DUMMY 4;A=1.2D-1
 RE128:DUMMY 4=Fe[+];A=3.4D-3
 RE129:DUMMY 4=DUMMY 4A;A=8.1D-5
 RE130:DUMMY 4A=DUMMY 4;A=4.9D-7
 RE131:Fe[+]+H2O=DUMMY 5+H[+];A=2.2D-3
 RE132:DUMMY 5=Fe[+]+OH[-];A=3.4D-3
 RE133:DUMMY 5=DUMMY 5A;A=8.1D-5
 RE134:DUMMY 3+DUMMY 4=DUMMY 5+A;A=17.0D-1
 RE135:DUMMY 4+A=DUMMY 5;A=1.0D6
 RE136:DUMMY 3A+DUMMY 4A=DUMMY 5A+A;B=1.0D-2

Annexe 2 : Fichier d'entrée du programme CHEMSIMUL

RE137:B+DUMMY 4A=DUMMY 5;A=1.0D6
RE138:DUMMY 5A=DUMMY 5;A=4.9D-7

G(H[+])=2.63
G(H2O)=-4.15
G(H2)=0.45
G(H)=0.55
G(OH)=2.72
G(E[-])=2.63
G(H2O2)=0.68
G(HO2)=0.026

CON(Na[+])=7.3E-3
CON(K[+])=2.5E-3
CON(Fe[+++])=3.0E-4
CON(SO4[--])=1.8E-3
CON(HCO3[-])=2.0E-3
CON(O2)=2.52E-4
CON(H[+])=1.0E-8
CON(OH[-])=1.0E-6
CON(H2O)=55.5

TOTALDOSE=137000000
RADTIME=165600

PRINTS=30
RADPRS=30
TEND=165600
HMAX=1656
FSTSTP=1.0E-8
EPS=0.001
ENDDATA

ANNEXE 3 :

CALCUL DU TEL ÉLECTRONIQUE

CALCUL DU TEL ÉLECTRONIQUE

La perte d'énergie cédée aux électrons des noyaux de la cible le long du parcours d'une particule chargée est appelée pouvoir d'arrêt ou transfert d'énergie linéique. Pour des électrons, le TEL est la somme des contributions radiatives et de collisions. Dans le cas d'une irradiation par faisceau issu d'un microscope électronique, l'énergie des électrons est bien inférieure à 1 MeV et la contribution radiative peut être négligée, par comparaison avec l'énergie perdue par ionisation et excitation électronique (collisions entre les électrons incidents et les électrons des atomes de la cible). La perte d'énergie est alors donnée par l'équation de Bethe :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{5,09 \times 10^{-25} n}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{3,61 \times 10^5 \tau \sqrt{\tau+2}}{I_{ev}} \right) + F(\beta) \right] \text{ (en MeV/cm)}$$

$$\text{où } F(\beta) = \frac{1-\beta^2}{2} + \frac{1}{2(\tau+1)^2} \left[\frac{\tau^2}{8} - (2\tau+1) \ln 2 \right]$$

avec $\tau = \frac{T}{m_e c^2}$ l'énergie cinétique T de l'électron (NB $m_e c^2 = 0,511 \text{ MeV}$)

$\beta = \frac{v}{c}$ la vitesse de l'électron qui peut être calculée à l'aide de l'expression

$$T = m_e c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right)$$

Annexe 3 : Calcul du TEL électronique

Le TEL dépend également des caractéristiques de la cible traduite par les termes I_{ev} , l'énergie d'excitation, et n , la densité d'électrons par unité de volume. On donne :

$$n \ln I_{ev} = \sum_i N_i Z_i \ln I_i$$

avec :

$$n = \sum_i N_i Z_i$$

où N_i le nombre densité de l'atome i de numéro atomique Z_i . Pour un composé Z de formule $X_m Y_n$, on a $N_x = m N_z$, $N_y = n N_z$ et $N_z = \frac{\rho_z N_a}{M_z}$

Des formules empiriques sont utilisées pour avoir une estimation de I_i (en eV) pour un élément Z_i

$$I_i \begin{cases} 19,0 \text{ si } Z = 1 \\ 11,2 + 11,7 Z \text{ si } 2 \leq Z \leq 13 \\ 52,8 + 8,17 Z \text{ si } Z > 13 \end{cases}$$